

**XXX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E
TECNOLÓGICA DA UFRN - eCICT 2019**

30° eCICT

ANAIS

Ciências Exatas, da Terra e Engenharias

EXPEDIENTE

APRESENTAÇÃO

O Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica (eCICT) é um evento aberto à comunidade no qual todos os aproximadamente 1.500 alunos de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN (bolsistas e voluntários) apresentam os resultados de suas pesquisas desenvolvidas ao longo de um ano, como cumprimento de um plano de trabalho elaborado e orientado por um professor/pesquisador do quadro permanente da Instituição.

O eCICT está entre as ações inseridas no âmbito do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, que possui entre seus objetivos: a) Contribuir para a formação e engajamento de recursos humanos em atividades de pesquisa, desenvolvimento tecnológico e inovação; b) Contribuir para a formação científica de recursos humanos que se dedicarão a qualquer atividade profissional; e c) Contribuir para a formação de recursos humanos que se dedicarão ao fortalecimento da capacidade inovadora das empresas no País. Em 2019, a Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Federal do Rio Grande do Norte realizou a 30ª edição do Congresso, abarcando uma etapa inicial digital seguida de uma etapa presencial, no formato de apresentações em Sessões de Apresentações Orais. Na fase inicial (Online), as apresentações dos trabalhos pelos discentes se deram na forma de arquivos digitais (trabalho completo e vídeo) submetidos via Sistemas da UFRN e disponibilizados amplamente para visitantes do site do evento (www.cic.propesq.ufrn.br), avaliadores da UFRN e comitê externo PIBIC-CNPq. Durante a fase presencial do evento, os 90 melhores trabalhos, selecionados a partir da etapa anterior, seguiram para as apresentações orais.

A 30ª edição do Congresso teve como tema “Bioeconomia: Diversidade e Riqueza para o Desenvolvimento Sustentável”, estando alinhada aos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 da ONU. Ao submeter os trabalhos ao Congresso, os alunos indicaram os objetivos da Agenda 2030 aos quais suas pesquisas estavam relacionadas. Essa iniciativa visa estimular a pesquisa científica e tecnológica voltada para a busca por soluções para os desafios sociais contemporâneos.

O evento cumpriu três funções valiosas para o desenvolvimento da ciência na instituição: inserção dos discentes em um ambiente acadêmico de publicação e apresentação dos resultados da pesquisa; divulgação científica por meio dos vídeos que utilizam uma linguagem científica, porém acessível a todos; e, por fim, a popularização da ciência.

Os alunos concorreram ao 3ª Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, que foi instituído pela Pró-Reitoria de Pesquisa em 2017 para reforçar as ações dos programas institucionais de iniciação científica e tecnológica. O prêmio contemplou duas categorias: Trabalho Destaque de Iniciação Científica e Tecnológica e Vídeo Destaque de Divulgação Científica. Os premiados foram contemplados com bolsas mensais de até R\$ 800,00 (oitocentos reais) durante o período de um ano. Os orientadores dos alunos premiados adquiriram precedência em relação aos demais para efeitos de concorrência no Edital de Bolsas de Pesquisa da UFRN em 2020.

Em 2019, a Pró-Reitoria de Pesquisa instituiu o Prêmio Pesquisador Destaque da UFRN, com o objetivo premiar os pesquisadores da instituição que tenham apresentado relevantes contribuições para o desenvolvimento da ciência em cada uma das três grandes áreas do conhecimento: Ciências da Vida; Ciências Exatas, da Terra e Engenharias; e Ciências Humanas e Sociais, Letras e Artes. Foram escolhidos 03 pesquisadores, um em cada grande área do conhecimento. Todos os premiados receberão auxílio no valor de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais) para custear passagens aéreas, diárias ou taxa de inscrição para apresentar trabalho em evento científico, certificado de premiação e troféu.

Os pesquisadores premiados participam na condição de conferencista do XXX Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica, apresentando a contribuição científica oriunda de sua pesquisa.

SUMÁRIO

PROGRAMAÇÃO	6
ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA	7

PROGRAMAÇÃO

SETEMBRO	
16 a 20/09	Fase Online do eCICT 2019
OUTUBRO	
11/10	Divulgação dos selecionados para apresentação na Fase Presencial
21 a 25/10	Fase Presencial do eCICT 2019
21/10	Credenciamento
21/10	Palestra de Abertura
22 a 24/10	Sessões de Apresentações Orais
22 a 24/10	Palestras de Pesquisadores Destaques da UFRN
25/10	Solenidade de Encerramento e Premiação

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CÓDIGO: ET0061

AUTOR: JULIA VIEIRA DA SILVA BERNARDO

ORIENTADOR: MARIA GORETTE CAVALCANTE

TÍTULO: Estudo da Perda de Massa em Cupons de Aço 1018 protegidos com precursores de Tungstênio.

Resumo

A corrosão dos metais é um processo espontâneo que ocorre frequentemente na natureza por ação de diversos fatores. Entretanto, do ponto de vista eletroquímico, o fenômeno é originado de processos de oxidação de elementos metálicos. A pesquisa na prevenção à corrosão em metais tem se intensificado devido à enorme necessidade de se solucionar problemas na indústria automobilística, na construção civil, em dutos petrolíferos, entre outros (WOLYNEC, 2003).

As técnicas de monitoração da corrosão são, geralmente, classificadas em métodos que utilizam: massa de referência e eletroquímicos. Outras formas de monitoração da corrosão envolvem métodos indiretos, através dos quais se estima ou controla-se a corrosão por meio de parâmetros operacionais. Inibidores de corrosão são compostos orgânicos (carboxilatos, fosfatos, sulfonatos) ou íons inorgânicos (molibdatos, cromatos, nitritos, terras raras) que formam uma camada protetora in situ por reações entre o eletrólito e a superfície corrosível (BLIN et al., 2006; TICIANNELLI et al., 2005).

Esse trabalho tem como objetivo investigar a proteção de superfícies metálicas, corpos de prova (cupons), com um precursor de tungstênio em diferentes concentrações. A caracterização do material de interesse se faz necessária uma vez que esse sistema pode ser indicado para aplicações na indústria automobilística, na construção civil, em dutos petrolíferos, entre outras.

Palavras-chave: Inibidor de corrosão, tungstênio, perda de massa, aço 1018.

TITLE: Corrosion Study on 1018 Steel Protected with Tungsten Precursors.

Abstract

Corrosion of metals is a spontaneous process that often occurs in nature through the action of several factors. However, from an electrochemical point of view, the phenomenon originates from oxidation processes of metallic elements. Research on corrosion prevention in metals has intensified due to the huge need to solve problems in the automobile industry, construction, oil pipelines, among others (WOLYNEC, 2003).

Corrosion monitoring techniques are generally classified into methods using reference mass and electrochemicals. Other forms of corrosion monitoring involve indirect methods whereby corrosion is estimated or controlled by operating parameters.

Corrosion inhibitors are organic compounds (carboxylates, phosphates, sulfonates) or inorganic ions (molybdates, chromates, nitrites, rare earths) that form an in situ protective layer by reactions between the electrolyte and the corrosive surface (BLIN et al., 2006; TICIANNELLI et al., 2005).

This work aims to investigate the protection of metallic surfaces, specimens (coupons), with a tungsten precursor in different concentrations. The characterization of the material of interest is necessary since this system can be indicated for applications in the automobile industry, construction, oil pipelines, among others.

Keywords: Corrosion inhibitor, tungsten, mass loss, steel 1018.

Introdução

A corrosão dos metais é um processo espontâneo que ocorre frequentemente na natureza por ação de diversos fatores. Entretanto, do ponto de vista eletroquímico, o fenômeno é originado de processos de oxidação de elementos metálicos. A pesquisa na prevenção à corrosão em metais tem se intensificado devido à enorme necessidade de se solucionar problemas na indústria automobilística, na construção civil, em dutos petrolíferos, entre outros (WOLYNEC, 2003).

As técnicas de monitoração da corrosão são, geralmente, classificadas em métodos baseados em: massa de referência e métodos eletroquímicos. Outras formas de monitoração da corrosão envolvem métodos indiretos, através dos quais se estima ou controla-se a corrosão por meio de parâmetros operacionais. É importante salientar que, para o cálculo da taxa de corrosão por perda de

massa, algumas premissas são assumidas. A corrosão é suposta uniforme (corrosão em zonas termicamente afetadas em corpos soldados e pites são reportados separadamente) e também é suposto que não houve ataque interno ao metal.

Diferentes inibidores de corrosão foram estudados em diferentes tipos de superfícies metálicas (aços) (OHKO et al., 2001; MOREIRA, 2014) tais como: AISI 1010, AISI 1018, AISI 1020, AISI 1030, SUS304 (304 stainless steel), entre outros, e foram caracterizados através da espectroscopia de impedância, tendo a sua resistência de polarização determinada. Em alguns desses estudos realizados foi observado que a resistência de polarização aumenta com o aumento da concentração do inibidor adicionado, até atingir uma resistência de polarização máxima em uma dada concentração de inibidor (PEREZ, 2004).

Nesse trabalho, usando cupons de metal 1018, será analisado o efeito do inibidor (precursor do tungstênio) proposto, em diferentes concentrações, através do acompanhamento periódico da perda de massa e, então, a taxa de corrosão será determinada para se verificar qual concentração do inibidor apresentará melhor eficiência na proteção do aço 1018. Também, serão analisadas a superfície desses cupons usando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia de força atômica (AFM).

Metodologia

O fenômeno de corrosão pode ser facilmente estudado pela medida de perda de massa. Um espécime do metal, corpo de prova, é pesado antes e após ser exposto ao meio corrosivo. A perda de massa só é uma medida válida para taxa de corrosão se esta for completamente uniforme. Entretanto, pode ser uma boa técnica para o estudo de processos corrosivos. Essa perda é frequentemente expressa em massa por unidade de tempo ou em massa por unidade de área e de tempo.

Nesse trabalho os cupons, corpos de prova, foram confeccionados a partir do aço 1018, com área de 0,71 mm² bem definidas e, então, submetidos a processos de polimento utilizando-se lixas de diversas granulometrias: 400, 600, 1200 mesh. Após esse processo se realizou uma limpeza rigorosa, desengraxando e lavando com água e acetona, seguida da secagem com jato de ar quente a uma distância segura para que não houvesse dilatação.

A solução eletrolítica, na concentração desejada, foi preparada pesando 1,2 g do cloreto de sódio (NaCl) em um 1 L de água destilada sob agitação até a mistura se dissolver completamente. O inibidor de corrosão proposto foi preparado a partir de uma dada massa em gramas do precursor de tungstênio comercial em um volume fixo de água destilada sob agitação.

Para a obtenção do sistema eletrólito-inibidor, se mediu cinco volumes fixos de 150 mL da solução eletrolítica distribuídos em recipientes apropriados (béqueres) com cada um contendo uma concentração diferente do inibidor. Os cupons sendo, então, imersos individualmente nessas soluções eletrólito-inibidor, mantidos em temperatura ambiente, e periodicamente são submetidos a agitação magnética por 10 minutos para potencializar o tempo de observação da perda de massa e determinar as taxas de corrosão.

A limpeza é uma etapa fundamental, pois se não for feita adequadamente, pode causar resultados incorretos. Os procedimentos de limpeza devem remover todo o produto de corrosão e o mínimo do substrato metálico.

Para o controle da perda de massa antes da pesagem de cada corpo de prova estes serão limpos por decapagem alcalina, pois os mesmos não são atingidos em meio alcalino. Será utilizado o EDTA (ácido etilenodiamino tetracético), uma vez que ele consegue solubilizar camadas de ferrugem da superfície de aços porque forma sais complexos de ferro (quelatos) solúveis.

Após a limpeza, a pesagem será realizada rapidamente e os corpos de prova (cupons) deverão voltar para a solução. Estes cupons deverão ser repesados com a mesma precisão da pesagem original. Depois da repesagem, os cupons deverão ser cuidadosamente examinados quanto ao tipo de corrosão e a existência de pontos, assim como sua distribuição e forma, principalmente, profundidade.

Resultados e Discussões

Os testes de perda de massa por imersão estão sendo realizados para o aço 1018 em solução de cloreto de sódio a concentração de 0,021 mol/L, na ausência e presença do inibidor proposto em quatro diferentes concentrações, de acordo com o esquema apresentado abaixo, Figura 1. Se a taxa de corrosão é baixa ou moderada se usa a equação abaixo como primeira aproximação:

$$t \text{ (dias)} = 2,5 \times TC$$

sendo t o tempo e TC a taxa de corrosão estimada em mm/ano. Os melhores resultados, ou seja, os cupons que apresentarem as menores perdas de massa de acordo com a Tabela 1 serão, em uma segunda etapa do trabalho, analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Em relação ao parâmetro de massa medido, serão elaborados gráficos com a variação de massa dos corpos de prova em função do tempo. Outros ensaios variando a temperatura do meio, com o intuito de avaliar o processo de adsorção do inibidor sobre a superfície metálica, poderão ser realizados fazendo uso de isothermas de adsorção, tais como, Langmuir, Frumkin e Temkin (GRANERO et al., 2009; KALAVATHY et al., 2005).

Conclusão

A partir dos resultados obtidos nesse estudo para o comportamento da corrosão do aço 1018, em solução de íons cloreto, na ausência e presença do inibidor proposto em quatro diferentes concentrações, é possível se observar uma mudança na cor da solução. Essa redução na coloração, em presença do inibidor para uma dada concentração, indica que houve um impedimento da passagem de íons ferro para a solução. Essas observações podem estar associadas à formação de um filme protetor na superfície do aço devido à adsorção das moléculas do inibidor.

Referências

BLIN, F.; LEARY, S. G.; DEACON, G. B.; JUNK, P. C. and FORSYTH, M. Corrosion Science 48 (2006) 404-419.

GRANERO, M. F. L.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C., J. Appl. Electrochem., 39 (2009) 1199-1205.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., J. Colloid Interface Sci., 292 (2005) 354-362.

MOREIRA, R. R. Estudo da corrosão e inibição dos aços carbono AISI 1010, inoxidável AISI 316 e duplex UNS S31803 em meio de solução de íons cloretos. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Sergipe, ES, 2014.

NACE standard RP0775. Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations, 2005.

OHKO, Y.; SAITOH, S.; TATSUMA, T. and FUJISHIMA, A. J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 24-28.

PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion Science Kluwer Academic Publishers (2004).

TICIANELLI, E. A. e GONZALEZ, E. R. Eletroquímica - Princípios e Aplicações EDUSP (2005).

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão EDUSP (2003).

Anexos

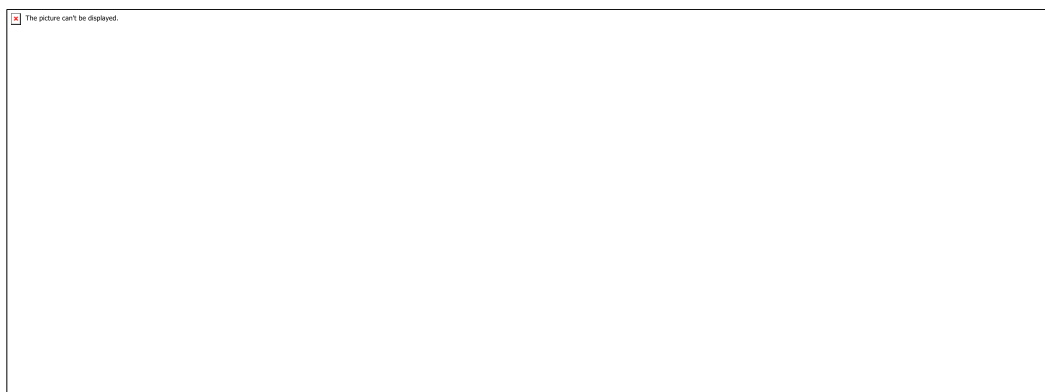


Figura 1 – Esquema do experimento de perda de massa de cupons em diferentes concentrações do inibidor proposto.

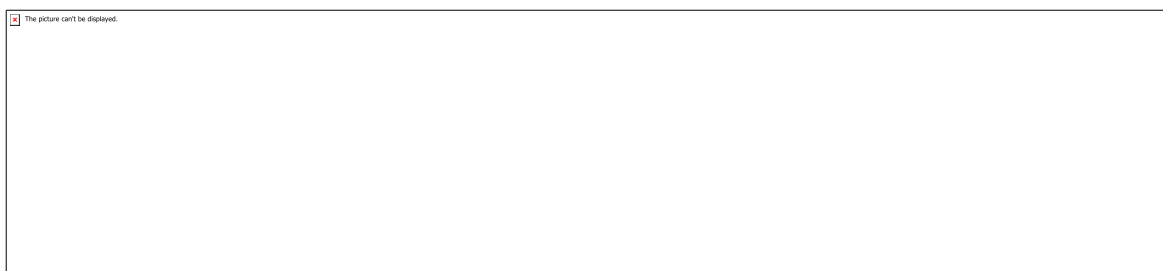


Tabela 1 - Classificação da corrosividade (NACE RP 0775, 2005).

CÓDIGO: ET0074

AUTOR: JOHNATAN DE OLIVEIRA SOARES

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Produção do estireno a partir da desidrogenação do etilbenzeno na presença do CO₂ usando catalisadores resistentes a desativação

Resumo

O método sol-gel protéico com base na gelatina e o método de Pechini foram aplicados para sintetizar catalisadores a base de hexaferritas com formula geral SrFe₁₂O₁₉ sendo eles posteriormente dispersos em sílica mesoporosa, com o objetivo de contribuir para os estudos na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença do CO₂. Os catalisadores após a síntese, foram caracterizados por difração de raios-x (DRX).

Os testes catalíticos foram realizados usando um reator de leito fixo com saturador de vapor. Os resultados indicaram a obtenção da hexaferrita de estrôncio e que a mesoporosidade da suporte SBA-15 foi mantida a partir dos difratogramas obtidos. Estudos futuros serão realizados para confirmar a viabilidade da hexaferrita como catalisador na reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Palavras-chave: Catálise, Hexaferrita de estrôncio, gelatina, sol-gel proteico.

TITLE: Styrene production from ethylbenzene dehydrogenation in the presence of CO₂ using deactivation resistant catalysts

Abstract

The gelatin based protein sol-gel method and the Pechini method were applied to synthesize hexaferrite based catalysts with general formula SrFe₁₂O₁₉ and were later dispersed in mesoporous silica, with the aim of contributing to studies on ethylbenzene dehydrogenation reaction. In the presence of CO₂. Catalysts after synthesis were characterized by x-

ray diffraction (XRD). Catalytic tests were performed using a steam bed fixed bed reactor. The results indicated that strontium hexaferrite was obtained and that the SBA-15 support mesoporosity was maintained from the diffractograms obtained. Future studies will be conducted to confirm the viability of hexaferrite as a catalyst in the ethylbenzene dehydrogenation reaction.

Keywords: Catalysis, Strontium hexaferrite, gelatin, protein sol-gel.

Introdução

O estireno é um importante produto químico industrial empregado na fabricação de borrachas sintéticas, resinas, plásticos, na síntese de vários polímeros e sendo também utilizado como intermediário em síntese orgânica. Atualmente a produção do estireno é conduzida através da desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água.

Os catalisadores mais empregados, neste processo, são constituídos de óxidos de ferro (hematita) contendo óxidos de potássio, de cromo e de cério como promotores. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo, mas sofrem rápida desativação ao longo de sua vida útil, devido à perda de potássio que migra para a saída do reator e é arrastado pela corrente gasosa. Diversas melhorias já foram introduzidas no catalisador e no processo, mas muitos dos problemas da reação, como o alto consumo de energia, baixa conversão, depósito de coque e toxicidade do catalisador ainda não foram solucionados.

Recentemente o dióxido de carbono (CO_2) recebeu muita atenção como gás co-alimentador para a desidrogenação do etilbenzeno em substituição ao vapor de água. A energia necessária para produção de estireno no processo comercial (usando vapor d'água) e do novo processo utilizando CO_2 são de $1,5 \times 10^9$ e $1,9 \times 10^8$ cal por tonelada de estireno, respectivamente. Indicando que o processo com CO_2 o gasto de energia é aproximadamente dez vezes menor em comparação ao processo comercial. Além disso, este processo, também apresenta a vantagem de utilizar o dióxido de carbono, produto de baixo valor comercial e um dos principais causadores do efeito estufa.

Muitos catalisadores já foram testados na desidrogenação do etilbenzeno na presença do CO_2 . Estudos mostram que catalisadores de óxido de ferro suportado em óxido de alumínio ou silício apresentam boa atividade na desidrogenação. Por outro lado, pesquisas ainda

precisam ser conduzidas no sentido de melhorar a capacidade de adsorção do CO₂ por parte do sólido, para deste modo ter um catalisador mais estável, o que possibilita que as operações industriais não sejam interrompidas com muita frequência.

Estudos mostram que para os catalisadores contendo hematita como sítio ativo, durante o procedimento reacional ocorre a redução dos centros ativos levando a formação da magnetita, afetando a conversão e a seletividade para estireno. Pesquisas indicam que materiais com estrutura de espinélio, como as ferritas, são responsáveis pela atividade e estabilidade dos catalisadores na presente reação. Diante deste contexto, o presente trabalho reporta as propriedades catalíticas de hexaferritas, MFe₁₂O₁₉, (M=Sr) na reação de desidrogenação do etilbenzeno para produção do estireno na presença do dióxido de carbono.

Somado a isso os catalisadores utilizados foram sintetizados por via sol-gel proteica que surge como uma alternativa a síntese de Pechini, pois requer menos reagentes, vindos de fontes renovais, menos ofensivos e tóxicos, podendo ser realizado em menos etapas. Essa metodologia segue princípios da química verde que é cada vez mais tendência dentro de diversas áreas da química.

Metodologia

Os catalisadores (hexaferrita de estrôncio e ferrita de estrôncio) foram sintetizados pelo método sol-gel proteico, tendo como precursor orgânico a gelatina de origem suína e como percussos inorgânicos os nitratos de estrôncio e de ferro. Foi usado também o método de Pechini tendo como reagentes os nitratos de ferro e estrôncio, ácido cítrico e etilenoglicol. O material final nos dois casos foi calcinado a 900°C por três horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Após a obtenção dos óxidos puros, 10% do material foi impregnado de forma mecânica ao suporte de sílica conhecido como SBA-15 usando um sonificador. As amostras de óxidos puros e as misturas passaram por teste catalítico, que foram realizados em leito fixo com saturador de vapor usando como reagente para síntese o etilbenzeno, e como padrão interno de análise o heptano.

Foram realizados análises de difração de raios-x (DRX) para determinar a fase formada na síntese e cromatografia gasosa para determinar os produtos formados na reação teste e seus rendimentos.

Resultados e Discussões

Os difratogramas de Raios x obtidos foram analisados de acordo com dois padrões de difração para a hexaferita de estrôncio que foram o PDF: Strontium Iron Oxide 01-079-1412 e o PDF: Strontium iron oxide 01-080-1411 , com base no banco de dados do programa X'Pert HighScore, Figura 1. Houve a formação da fase desejada, nos dois métodos utilizados (Pechini e o Sol-gel proteico) e foi mantida após o processo de impregnação aplicado, como pode ser visto nas Figuras 2 e 3.

A fase desejada que foi obtida pelo método sol-gel proteico como demonstra os resultados do DRX, indicando que essa via se trata de uma rota aceitável para síntese de óxidos metálicos dentro das perspectivas da química verde, pois representa uma rota sintética mais rápida, com um menor uso de reagentes, menor tempo de síntese, sem geração de intermediários e composto nocivos durante as etapas da síntese e isso representa um ganho ambiental e de segurança significativos principalmente em comparação ao método, que é uma via mais utilizada para a síntese desse tipo de material.

O teste catalítico realizado nas amostras de óxido puro e na amostra impregnada mostraram uma baixa atividade e uma pequena formação de estireno, que possivelmente se explica pela grande força dos sítios básicos na hexaferita provenientes dos sítios de estrôncio que se aderem fortemente as moléculas de CO₂ impedindo sua dessorção e impedindo o dessecamento do ciclo catalítico.

Conclusão

O projeto revelou até o momento, uma via aceitável e dentro dos princípios da química verde, o método sol – gel proteico aplicado para a síntese da hexaferita de estrôncio e outros óxidos metálicos, método esse ainda pouco explorado para síntese de materiais para fins catalíticos.

Somado a isso os resultados do teste catalítico para a reação do etilbenzeno, indicam inatividade do catalisador para esse sistema. No entanto, o catalisador ainda possui, teoricamente, um grande potencial catalítico, necessitando de estudos adicionais em condições experimentais mais adequadas para este tipo de sítio ativo.

Sendo assim, as próximas etapas do projeto é replicar novamente os catalisadores no sistema alterando algumas condições para definir se o catalisador é ou não ativo para essa reação. Além disso, fazer mais caracterizações para definir um melhor perfil do catalisador sintetizado tais como espectroscopia Mössbauer e Raman.

Referências

1. E. H. Lee; Catal. Rev. Sci. Eng. 1973, 8, 285.
2. V. Zhyznevskiy, R. Tsybukiv, K. Gumenetskiy; React. Kinet. Catal. Lett. 2000, 2, 71.
3. K. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, 1984, p. 770.
4. S. S. Fortes, J. G. S. Duque, and M. A. Macêdo, "Nanocrystals of BaFe₁₂O₁₉ obtained by the proteic sol-gel process," Physica B: Condensed Matter, vol. 384, no. 1-2, pp. 88–90, 2006.
5. P. C. A. Brito, R. F. Gomes, J. G. S. Duque, and M. A. Macêdo, "SrFe₁₂O₁₉ prepared by the proteic sol-gel process," Physica B: Condensed Matter, vol. 384, no. 1-2, pp. 91–93, 2006.
6. B. F. Dos Santos, R. M. Araujo, M. E. G. Valerio, and M. V. D. S. Rezende, "Optical spectroscopy study of YVO₄:Eu³⁺ nanopowders prepared by the proteic sol-gel route," Solid State Sciences, vol. 42, pp. 45–51, 2015.

Anexos

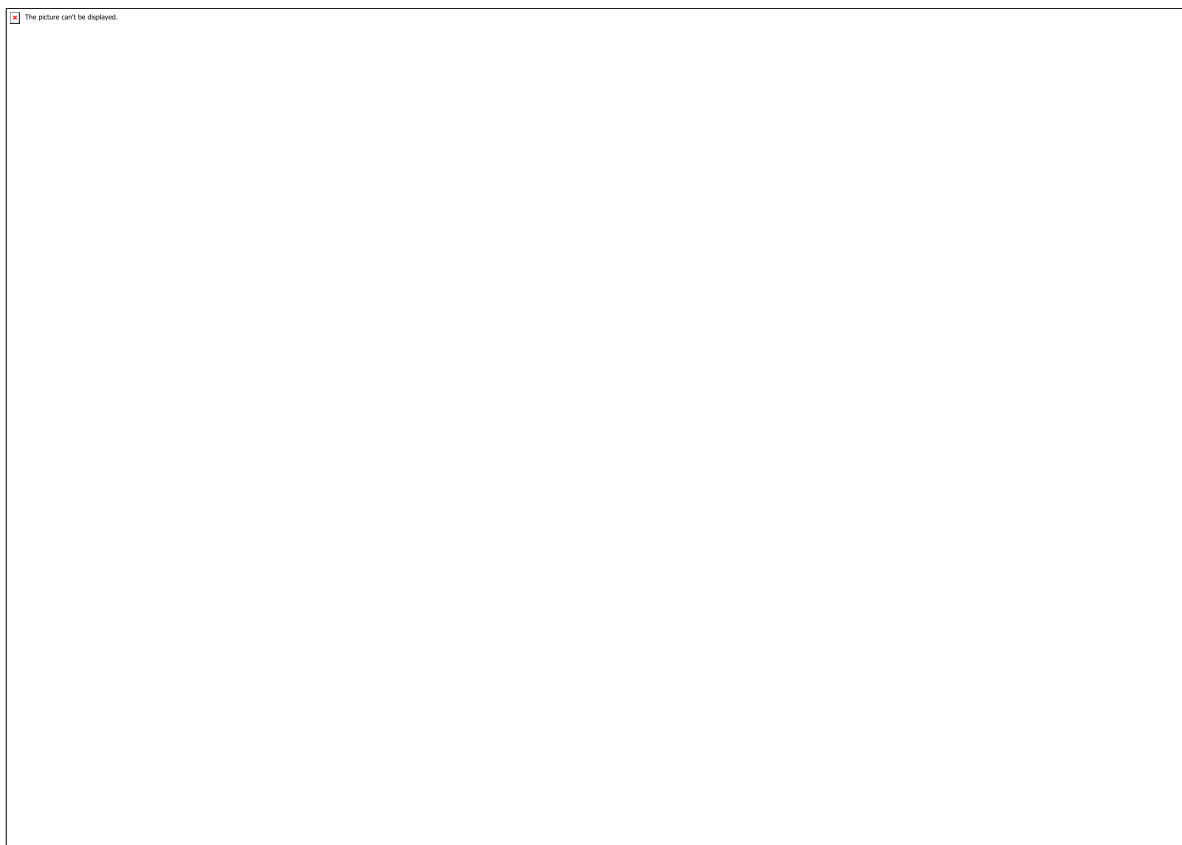


Figura 1

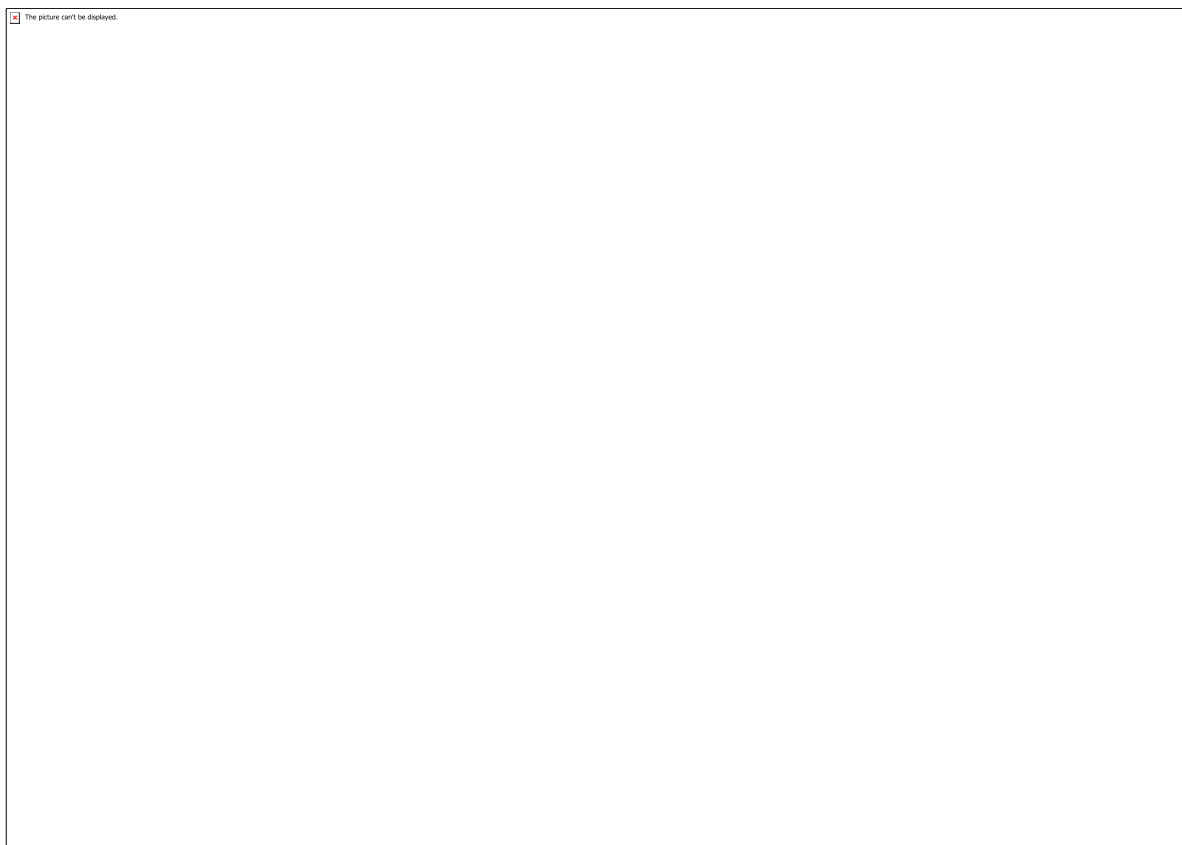


Figura 2

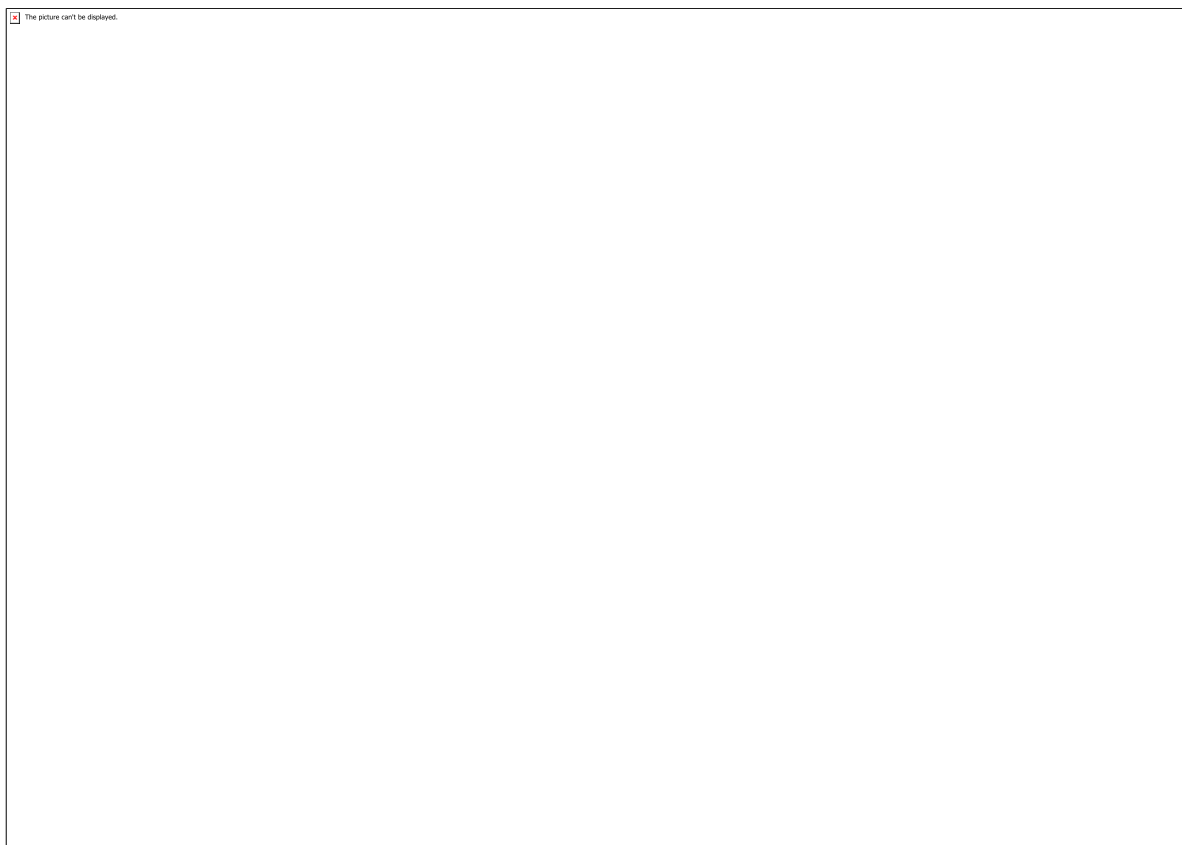


Figura 3

CÓDIGO: ET0109

AUTOR: JANAÍNA ARLETE PRASNISKI

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo da Síntese e Escalonamento de Argilas Pilarizadas para a composição do Banco de Materiais do Labpemol

Resumo

Argilas são materiais naturais lamelares, e podem ser aplicados em adsorção, catálise, e outras aplicações. No intuito de aumentar as suas propriedades, é possível aplicar o processo de pilarização, e com isso obter um melhor espaçamento interlamelar. Neste trabalho, foi utilizado uma argila natural chamada CN Clara para estudar a temperatura do estágio de preparação da solução pilarizante (I) e o tempo de contato entre a suspensão de argila e a solução pilarizante (II). Para o estudo da temperatura foi utilizado os seguintes parâmetros: o procedimento (I) todo em 60 °C; 60 °C somente no estágio (I_I) e o restante do processo em temperatura ambiente (25 °C); todo o processo (I) em temperatura ambiente. Para o estudo do tempo de contato (II) foi usado os seguintes tempos: 0.5h, 1h, 2h e 72h. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e sorção de nitrogênio a 77 K. Sobre os resultados obtidos, a amostra preparada no estágio (I) em temperatura ambiente e com tempo de contato de 2h, obteve-se um espaçamento basal de 1.75 nm e área específica de 226 m²/g. Com este estudo é possível reduzir custos e obter novas aplicações para estes materiais.

Palavras-chave: Argila, Argila Pilarizada

TITLE: Synthesis and Scaling Study of Pillared Clays for the Composition of the Labpemol Material Bank

Abstract

Clays are natural lamellar materials, and can be applied in adsorption, catalysis, among other applications. In order to increase its properties, it is possible to apply the pillarization procedure, thus obtaining a greater interlamellar spacing. In this work, a natural clay named CN Clara was used in order to study the temperature in the preparation stages of the pillaring solution (I) and the contact time between the clay suspension and the pillaring solution (II). For the temperature study the parameters were: the procedure (I) all in 60°C; 60°C only in stage (I_I) and the remaining of the process at room temperature (25°C); the entire procedure (I) at room temperature. For the study of contact time (II) the following times were used: 0.5h, 1h, 2h and 72h. The samples were characterized by X-ray diffraction and nitrogen sorption at 77 K. Among the results obtained, The sample prepared with stage (I) at room temperature and at a contact time of 2h, which presents a basal space of 1.75 nm and a specific area of 226

m²/g. With this study, it is possible to reduce costs and seek new applications for these materials.

Keywords: clay, pillared clay.

Introdução

Os argilominerais, são materiais lamelares que possuem como principais características: fina granulometria ($< 2 \mu\text{m}$), textura terrosa, plasticidade e seu enrijecimento quando em contato de uma fonte de calor. Além dessas propriedades, esse material apresenta uma capacidade de expansão de suas lamelas através da adsorção de água. [1] Para que o espaçamento interlamelar mantenha-se afastado de forma permanente se faz necessário o processo de pilarização que consiste na inserção de oligômeros metálicos que após calcinação tornam-se óxidos fixamente ligados as lamelas, este processo pode ser descrito em três etapas, a primeira é a preparação do agente pilarizante (I); onde uma solução de hidróxido de sódio é gotejada em uma solução de cloreto metálico (podendo ser Zn, Al, Ni, entre outros) (I_I) e depois mantida a solução em envelhecimento (I_II); Intercalação da solução pilarizante na suspensão da argila (II); Formação do pilar através da calcinação em 450 °C (III). Esta distância fixa entre as lamelas, da origem a uma porosidade e aumenta a acidez do material, podendo desta forma serem aplicadas em processos catalíticos. [2] O principal metal utilizado como pilar, é o alumínio, o qual através do processo descrito forma uma estrutura chamada de tipo íon Keggin. Neste trabalho foram testados 3 processos de preparação do agente pilarizante assim como 4 tempos de contato entre argila e a solução pilarizante empregando uma argila natural brasileira, com o objetivo de otimizar parâmetros de síntese para posteriores estudos.

Metodologia

Inicialmente prepara-se a solução pilarizante (I), onde adiciona-se gota a gota 500 mL de uma solução de NaOH 0,2 mol/L em 250 mL de uma solução de cloreto de alumínio, 0,2 mol/L, sob agitação a 60 °C. (I_I) mantém-se a solução sob agitação a 60 °C por 24 horas, sendo este processo o envelhecimento da solução (I_II). [3] Quando atinge-se 22 horas de agitação, paralelamente, se realiza a expansão da argila. Para tal, 3 g de argila são adicionadas a 300 mL de água destilada e mantém-se sob agitação por 2 horas. Posteriormente adiciona-se a solução pilarizante na suspensão de argila, sob agitação por mais 2 horas a temperatura ambiente (25 °C) (II). Finalmente o sólido é separado por filtração, lavado com água destilada até que a água de lavagem fique livre de cloretos. O sólido é seco a 60 °C overnight e calcinado a 450 °C/3h (III). O intuito deste trabalho é estudar a influência da temperatura na preparação do agente pilarizante (etapa I) e a influência do tempo de contato da solução pilarizante com a suspensão de argila (etapa II). Para o estudo na etapa I, utilizou as temperaturas de 25 °C e 60 °C durante o gotejamento da solução de hidróxido na solução de cloreto (etapa I_I) e as mesmas temperaturas para a etapa de envelhecimento da solução pilarizante (etapa I_II), sendo assim as amostras denominadas 25/25, 60/25 e 60/60 (etapa

I_I/etapa I_II). Para o estudo da etapa II foram utilizadas os tempos de 0,5 h, 1 h, 2 h e 72 h.

Resultados e Discussões

Nas figuras (a) e (b), observa-se as difrações de raios X, observa-se que a amostra natural Cn Clara, apresenta um espaçamento basal de 1,57 nm assim como as reflexões características para o argilomineral montmorillonita, percebe-se que tanto com a temperatura a 60 °C quanto a 25 °C, observa-se que o processo de pilarização ocorreu devido ao deslocamento do plano d001 (referente ao espaçamento interlamelar) para valores menores de 2θ , obtendo um espaçamento basal de 1,75 nm (25/25). Para a amostra (60/60) tem-se o espaçamento de 1,71 nm, no experimento (60/25) obteve-se um espaçamento de 1,75 nm, dessa forma adotou-se como padrão a pilarização utilizando a temperatura de 25 °C e estudou-se o tempo de contato entre a argila e a solução pilarizante, observou-se que o tempo padrão de duas horas é o que apresenta um melhor resultado tendo um espaçamento de 1,75 nm e uma reflexão do plano d001 mais intensa, o que demonstra que a argila está mais organizada. O resultado das pilarizações em 0,5 h, 1 h, 72 h, percebe-se que é possível a pilarização, porém com resultados não tão interessantes, já que a reflexão relativa ao plano d001 apresenta uma intensidade menor em relação as demais, demonstrando que não ocorreu uma troca completa dos cátions na região interlamelar, deixando as lamelas de um forma mais desorganizada. Figure 1: Difrátogramas de raios X. (a) Estudo I; (b) Estudo II. A Figura (c) e (d) apresenta as isotermas de sorção de N₂ a 77 K, observa-se que para ambos os estudos as amostras apresentam-se pilarizadas, devido ao aumento do volume adsorvido em relação a amostra natural. Para o estudo I observa-se que a amostra 25/25 apresenta um perfil similar as demais, dessa forma sendo possível reduzir a temperatura. Para o estudo II observa-se que o tempo de intercalação tem uma grande influência na forma como os cátions na região interlamelar vão ser trocados pelo agente pilarizante, observa-se que em tempos menores que 2 h, há um volume adsorvido menor, o que indica que não houve tempo suficiente para que ocorresse a troca completa dos cátions, assim como o tempo de 72 h, que pode indicar que ocorreu uma saturação da argila com agente pilarizante e após determinado tempo o processo de troca do agente pelos cátions começa a ocorrer novamente. Figure 2: Isotermas de sorção de N₂ a 77 K. (c) Estudo I; (d) Estudo II. A Tabela (1) apresenta a análise textural realizada a partir das isotermas presentes na Figuras (c) e (d), onde para área específica (SB.E.T.) metodologia de B.E.T., para volume de microporos (V_o) e área externa (S_{ext}) utilizou-se α s-plot e para volume total de poros (V.T.P.) utilizou-se a regra de Gurvich. A amostra 25/25 apresenta os melhores resultados para área específica (226 m²/g), percebe-se que são valores relativos próximos as demais amostras, mostrando que é possível a pilarização em temperatura de 25 °C, verifica-se que a amostra 1 h obteve um valor de área específica de 213 m²/g, um resultado próximo ao valor da amostra 2 h (226 m²/g), porém, observa-se que o valor de área externa, para a amostra 2 h (S_{ext} 95 m²/g) e para a amostra 1 h (S_{ext} 65 m²/g), indica que a amostra 2 h obteve de fato uma melhor organização (valores menores de S_{ext} indicam que a amostra encontra-se menos pilarizada), em uma hora

as lamelas da argila não conseguiram expandir de forma a que a troca catiônica fosse mais efetiva.

Table 1 – Análise textural.

	S _(B.E.T) (m/g)	Vo (cm ³ /g)	S _{ext} (m ² /g)	VTP (cm ³ /g)
CN Clara	90	0,03	42	0,12
60/60	222	0,07	79	0,14
60/25	224	0,07	79	0,14
25/25	226	0,07	95	0,14
PC 0,5h	168	0,06	46	0,12
PC 1h	213	0,07	65	0,14
PC 2h	226	0,07	95	0,14
PC 72h	184	0,06	52	0,12

Observa-se que para as amostras PC 0,5h e PC 72h o volume de microporos foi de 0,06 cm³/g, o mesmo ocorre para o volume total de poros (VTP), 0,12 cm³/g, comprovando assim que as lamelas estão menos organizadas que para as demais amostras, onde o volume de microporos encontrado foi de 0,07 cm³/g assim como o volume total de poros 0,14 cm³/g.

Conclusão

Através destes resultados, conclui-se que é possível a pilarização em temperatura ambiente (25 °C), com um tempo de conta de 2h sendo o mais atrativo, porém, o estudo de diferentes tempos permite observar que é possível obter uma amostra pilarizada em tempos inferiores e superiores a 2 h, mas com diferenças texturais. Interessante ressaltar que a partir dos dados presentes neste trabalho, poderá ser possível escolher uma metodologia de síntese que se adeque a determinada aplicação, juntamente a este trabalho, outros estudos estão em andamento visando uma complementação de dados para ampliar as escalas de síntese de argilas pilarizadas.

Referências

[1] P. de S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, (1992). [2]F. J. Luna; U. Schuchardt, Quim. Nova, 22, 104-109 (1999). [3]F. Bertella; S. Pergher, Micro Meso Mat, 201, 116-123 (2015)..

Anexos

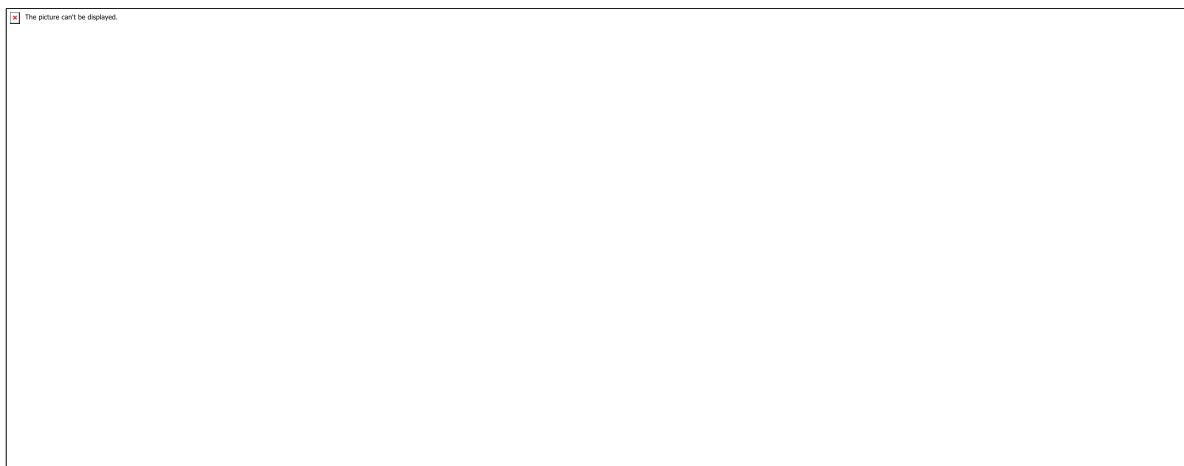


Figura 1

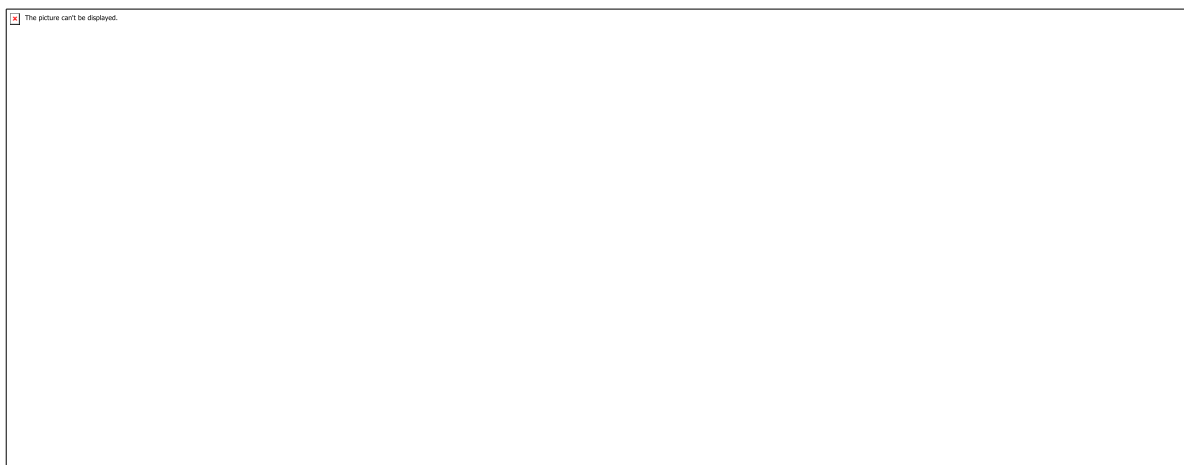


Figura 2

CÓDIGO: ET0111

AUTOR: FRANCIMARA CLEMENTINO DA SILVA SILVESTRE

ORIENTADOR: DAVI SERRADELLA VIEIRA

TÍTULO: Avaliação in silico da interface proteína-proteína em quimeras Xilanase-XBP pela inserção de pontes dissulfeto

Resumo

A melhoria da estabilidade de proteínas é um objetivo importante em muitas aplicações biomédicas e industriais. Ligações dissulfeto são interações covalentes entre os átomos de enxofre dos grupos tiol (-SH) em dois resíduos de cisteína, os grupos tióis são oxidados para a ligação das duas cisteínas e suas respectivas cadeias peptídicas principais pela ligação dissulfeto. As ligações dissulfeto proporcionam estabilidade substancial as proteínas. Neste trabalho investigamos a potencialidade de inserção de resíduos de cisteína para formação de ligações dissulfeto em três quimeras Xilanase-XBP. As visualizações estruturais foram feitas utilizando os programas Swiss-PdbViewer e PyMol, enquanto a avaliação das estruturas quanto aos critérios geométricos para inserção de ligações dissulfeto foi realizada pelo programa Disulfide by Design 2.0. Foram gerados cinco mutantes ao todo, todos na região interfacial Xilanase|XBP. Um filtro adicional, baseado numa dissertação de mestrado recentemente concluída no grupo, foi aplicada para definição de três mutantes com ligações dissulfeto, um mutante para cada quimera. Futuramente esses mutantes serão submetidos às simulações de dinâmica molecular para melhor detalhamento das propriedades interfaciais e, posteriormente serão propostos para testes experimentais de atividade xilanolítica.

Palavras-chave: Quimeras Xilanases-XBP. Interface Protéica. Ligações Dissulfeto.

TITLE: IN SILICO EVALUATION OF PROTEIN-PROTEIN INTERFACE IN XYLANASES-XBP CHIMERAS BY DISULFIDE BOND INSERTION.

Abstract

Improving protein stability is an important goal in many biomedical and industrial applications. Disulfide bonds are covalent interactions between the sulfur atoms of the thiol groups (-SH) in two cysteine residues, the thiol groups are oxidized to the bonding of the two cysteines and their respective major peptide chains by disulfide bonding. Disulfide bonds provide substantial protein stability. In this work we investigate the

potential of cysteine residue insertion for disulfide bond formation in three Xylanase-XBP chimeras. Structural visualizations were made using the Swiss-PdbViewer and PyMol programs, while the structures were evaluated according to the geometric criteria for disulfide insertion by Disulfide by Design 2.0. A total of five mutants were generated, all in the Xylanase | XBP interfacial region. An additional filter, based on a recently completed master's dissertation in the group, was applied to define three disulfide bond mutants, one mutant for each chimera. In the future, these mutants will be subjected to molecular dynamics simulations for better detailing of the interfacial properties and, later, they will be proposed for experimental xylanolytic activity evaluations.

Keywords: Xylanases-XBP chimeras. Protein Interface. Disulfide bonds

Introdução

Recentemente, Ribeiro et al., (2015 e 2016) [1,2] produziram enzimas híbridas/quimeras por uma estratégia semi-racional de fusão de proteínas, resultando na inserção de uma xilanase GH11 da bactéria *Bacillus subtilis* a uma proteína ligadora de xilose (Xilose Binding Protein – XBP) Xilanases GH11 (EC 3.2.1.8), são glicosil hidrolases da família 11, responsáveis pela hidrólise da cadeia da xilana (polímero de xilose), principal polissacarídeo das paredes das células vegetais. São enzimas chave para a sacarificação da biomassa devido à capacidade de hidrolisar as ligações β -1,4 da xilana [3] liberando xilose como produto final da hidrólise. A xilose, por sua vez, conforme é liberada em solução pela ação das xilanases, compete com a xilana pelo sítio ativo da enzima. Portanto a presença de xilose é um fator que atua na redução do poder catalítico das xilanases. Ligando uma xilanase à uma XBP, proteína que captura as moléculas responsáveis pela sua inibição (xilose), verificou-se que as quimeras apresentavam eficiência catalítica melhorada com relação à xilanase isolada. Os melhores resultados foram obtidos pela inserção da xilanase nas posições 209, 262 e 271 da XBP [1,2]. As quimeras apresentaram uma atividade xilanolítica dobrada na presença de xilose em relação à xilanase nativa isolada [1,2]. A presença de xilose também estimulou a eficiência catalítica dessas xilanases de maneira significativa, cerca de 3 a 3.5 vezes comparado à xilanase nativa isolada [1,2].

A ligação da xilose na XBP induz, por efeito alostérico uma mudança conformacional na xilanase que passa a exibir propriedades catalíticas melhoradas mesmo na presença de xilose. As inserções nas posições 209, 262 e 271 da XBP produziram quimeras com diferentes propriedades catalíticas por exemplo, a quimera 271 apresentou um maior poder catalítico do que as demais quimeras e também uma maior ativação por xilose (melhor eficiência catalítica na presença de xilose) [2], seguida pela quimera 262 e 209. Essas diferenças nas propriedades catalíticas ainda não estão compreendidas, pois seria necessária uma abordagem mais apropriada para tratar o sítio catalítico e também o alosterismo, pois o sítio catalítico sente a influência da ligação da xilose na XBP por efeito alostérico. Foi observado, por simulação da dinâmica molecular (DM) que as interfaces proteína-proteína entre as xilanases GH11 e a XBP apresentam diferentes propriedades energéticas e estruturais devido às diferentes posições de inserção da xilanase [1,2].

As estruturas de partidas para as simulações realizadas por Ribeiro et al (2015 e 2016) [1,2] foram obtidas por modelagem molecular e não apresentaram interface protéica estável, as mesmas foram formadas ao longo das simulações num tempo total de 100 a 120ns. A presença da interface protéica foi apontada como fundamental para o efeito alostérico, e consequentemente, para a modulação da função catalítica das xilanases.

O presente trabalho visa avaliar a possibilidade de inserções de ligações dissulfeto nas interfaces protéicas formadas nas quimeras 209, 262 e 271. A avaliação foi realizada pelo programa Disulfide by Design 2.0 [4]. Os mutantes produzidos serão submetidos, futuramente, como um próximo passo do trabalho, às simulações por DM para uma avaliação mais detalhada e completa do efeito produzido pelas ligações dissulfeto inseridas. Sabe-se que ligações dissulfeto (ou pontes dissulfeto) são importantes fatores que causam estabilidade às estruturas terciárias de proteínas conferindo rigidez local, tornando as mesmas mais resistentes à desnaturação [5]. As quimeras mutantes obtidas se apresentarem resultados satisfatórios pela DM (energia de interface melhorada), serão propostas aos parceiros experimentais como mutantes otimizados para futuros estudos e aplicações.

Metodologia

A análise geométrica das interfaces protéicas, assim como a inserção dos possíveis resíduos de cisteína para formação das ligações dissulfeto serão realizadas pelo programa Disulfide by Design 2.0 [4]. O programa usa um critério geométrico de distância e ângulos entre todos os resíduos das duas enzimas para caracterizar a interface e poder avaliar, também por critérios geométricos, quais desses resíduos selecionados como formadores de interface, podem sofrer mutações para formar ligações dissulfetos. As estruturas geradas serão salvas no formato PDB e visualizadas em programas específicos, como o SwissPDB Viewer [6] e Pymol [7].

Resultados e Discussões

Na primeira etapa do plano as quimeras Xilanase-XBP 209, 262 e 271 foram estudadas utilizando as funcionalidades do programa de visualização de proteínas Swiss-PDB Viewer e Pymol. O Swiss-PDB Viewer, permite avaliar várias proteínas ao mesmo tempo, as mesmas podem ser sobrepostas para deduzir alinhamentos estruturais e comparar seus sítios ativos. Também é possível fazer mutações dos aminoácidos, computar ligações de hidrogênio e obter ângulos e distâncias entre os átomos.

Através do PyMol, um programa escrito em linguagem de programação Python, que possui grande aplicação na visualização, interpretação e análise de dados estruturais, como geração de representação gráfica da superfície eletrostática de proteínas e também de Análise de Modo Funcional, ambos usando scripts disponíveis na literatura. Foi possível fazer a mesma análise estrutural realizada no Swiss-PDB Viewer.

Para a estrutura 209, os resíduos de aminoácidos da XBP foram localizados nas sequências 1-208 e 400-497 e da Xilanase 213-396. Na quimera 262 a XBP encontra-se nos resíduos 1-260 e 459-498 e a Xilanase 271-451. A quimera 271 inicia com a XBP, sequência 1-259 e termina na Xilanase sequência 276-478. As estruturas tridimensionais das quimeras estão apresentadas na figura 1.

A avaliação das interfaces protéicas visando a inserção de ligações dissulfeto, via mutação de resíduos da interface por cisteínas, foram realizadas pelo programa Disulfide by Design 2.0 [4]. O referido programa permite que as análises sejam realizadas em webserver, sem a necessidade de baixar e instalar o programa no próprio computador. O programa pode ser executado no endereço: <http://cptweb.cpt.wayne.edu/DbD2/>.

O programa necessita apenas das estruturas PDB de partida para começar a análise, via critérios geométricos, para inserção de ligações dissulfetos. O software estipula o valor das energias para cada ligação dissulfeto, assim como fator-B para os resíduos de cisteína inseridos, e os ângulos de torção χ^3 definido pela rotação de dois átomos de C β sobre a ligação S γ - S γ .

O programa Disulfide by Design 2.0 gera várias possibilidades de inserção de ligações dissulfeto em cada uma das quimeras avaliadas. Isso ocorre porque não é possível selecionar a região de interesse antes de executar o programa, logo ele analisa a estrutura toda. Então, usando o Swiss-PdbViewer 4.1.0 e/ou PyMol, foi possível definir quais os resíduos que definem a interface protéica em cada quimera e a região de interface, e posteriormente filtrar a lista de possíveis mutantes que o programa gera, selecionando apenas os mutantes cujas ligações dissulfeto foram inseridas na região de interface protéica.

Os pares de resíduos selecionadas para a inserção de cisteínas na região de interface foram:

Quimera 209: THR 183 CYS – THR 255 CYS

Quimera 262: GLY 405 CYS – THR 486 CYS

ARG 402 CYS – ASP 485 CYS

Quimera 271: LEU 246 CYS – SER 418 CYS

MET 238 CYS – ASN 459 CYS.

Baseado em estudos realizados no Laboratório de Química Computacional, identificou-se que dentro da região interfacial selecionada, uma região menor define quase que totalmente a energia interfacial [8]. Considerando esses resultados, obtidos da dissertação de mestrado de Eduardo Augusto da Silva Diniz apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UFRN em julho de 2019 [8], selecionamos apenas um dos dois mutantes produzidos pelo programa Disulfide by Design 2.0 para as quimeras 262 e 271. A única ligação dissulfeto inserida no mutante 209 está exatamente na região identificado no trabalho acima [8].

Então, a lista de mutantes, atualizada, que será submetida às simulações por DM futuramente é:

Quimera 209: THR 183 CYS – THR 255 CYS

Quimera 262: ARG 402 CYS – ASP 485 CYS

Quimera 271: LEU 246 CYS – SER 418 CYS

A figura 2 apresenta as estruturas dos mutantes, com destaque para as ligações dissulfeto, que serão testados por estudos in silico antes de serem propostos aos grupos experimentais colaboradores para expressão e avaliação da atividade xilanolítica.

Como continuação dos trabalhos, o programa de simulação molecular Gromacs 5.0 [9] está sendo estudado e testado para os mutantes aqui gerados. Primeiramente foram realizados os tutoriais de simulação proteína-água disponibilizados por Justin A. Lemkul do Departamento de Bioquímica da Virginia Tech - USA[10] e posteriormente os arquivos de entrada (.mdp) foram modificados para as simulações das quimeras mutantes, pois os arquivos fornecidos pelo tutorial são muito gerais e falhos nos aspectos eficiência e parâmetros.

Conclusão

Durante o desenvolvimento das atividades previstas pelo presente plano de trabalho foi possível desenvolver habilidades quanto ao uso de programas usuais em química computacional de sistemas biológicos, bem como a geração de quimeras mutantes pela utilização de um programa mais específico. As quimeras mutantes obtidas apresentam ligações dissulfeto na região de interface Xilanase|XBP. Consultando um trabalho recentemente desenvolvido no grupo foi possível direcionar ainda mais a região de interesse dentro da região interfacial. Assim, estamos propondo 3 mutantes para serem testados por simulações de DM antes de serem propostos para testes experimentais de atividade xilanolítica. As simulações de DM serão realizadas como uma próxima etapa deste plano atual. Atualmente os sistemas (quimeras mutantes) estão sendo montados para execução das simulações por DM no pacote Gromacs.

Referências

[1] Ribeiro, L.F., Nicholes, N., Tullman, J., Ribeiro, L.F.C., Fuzo, C.A., Vieira, D.S., Furtado, G.P., Ostermeier, M., Ward, R.J., Insertion of a xilanase in xilose binding protein results in a xylose stimulated xylanases, *Biotech Biofuel*, 8:118, 1-15, 2015.

- [2] Ribeiro, L.F., Tullman, J., Nicholes, N., Silva S.R.B., Vieira, D.S., Ostermeier, M., Ward, R.J. (2016) A xylose-stimulated xylanase-xylose binding protein chimera created by random nonhomologous recombination. *Biotech Biofuels*, 9:119, 1-12.
- [3] Paes, G., Berrin, J.G., Beaugrand, J., GH11 Xylanases: structure/function/properties relationships and applications. *Biotechnol. Adv*, 30(3), 564-592, 2012.
- [4] Craig, D.B., Dombkowski, A.A., Disulfide by Design 2.0: a web-based tool for disulfide engineering proteins. *BMC Bioinformatics*, 14:346-352 (2003).
- [5] Pechar, P., Arnold, U., The effect of additional disulfide bonds on the stability and folding of ribonuclease A. *Biophys Chem* 141, 21-28, (2009).
- [6] Guex, N., Peitsch, M.C. Swiss-PDB Viewer: A Fast and Easy-to-use PDB Viewer for Macintosh and PC. *Protein Data Bank Quarterly Newsletter* 77:7 (1996).
- [7] DeLano, W.L. The Pymol Molecular Graphics System; DeLano Scientific: San Carlos, CA. (2009).
- [8] Diniz, E. A. S. Estudo da Dinâmica e Caracterização Estrutural da Interface Protéica em Quimeras Xilanase-XBP por Simulação Molecular. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2019).
- [9] Abraham, M.J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J.C., Hess, B., Lindahl, E., (2015) GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *Software X*, 1, 19-25.
- [10] <http://www.mdtutorials.com/gmx/>.

Anexos

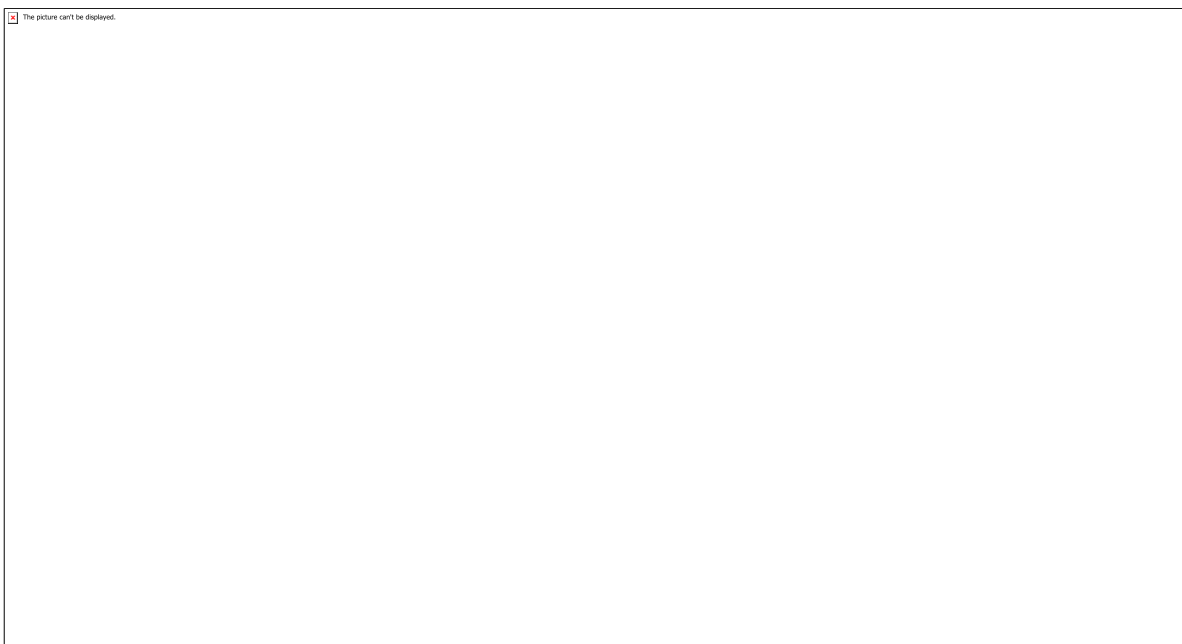


Figura 1: Estrutura tridimensional das interfaces protéicas das quimeras 209, 262 e 271. A xilanase está representada em amarelo enquanto a XBP em branco. As figuras foram geradas no programa Swiss-PDB Viewer.

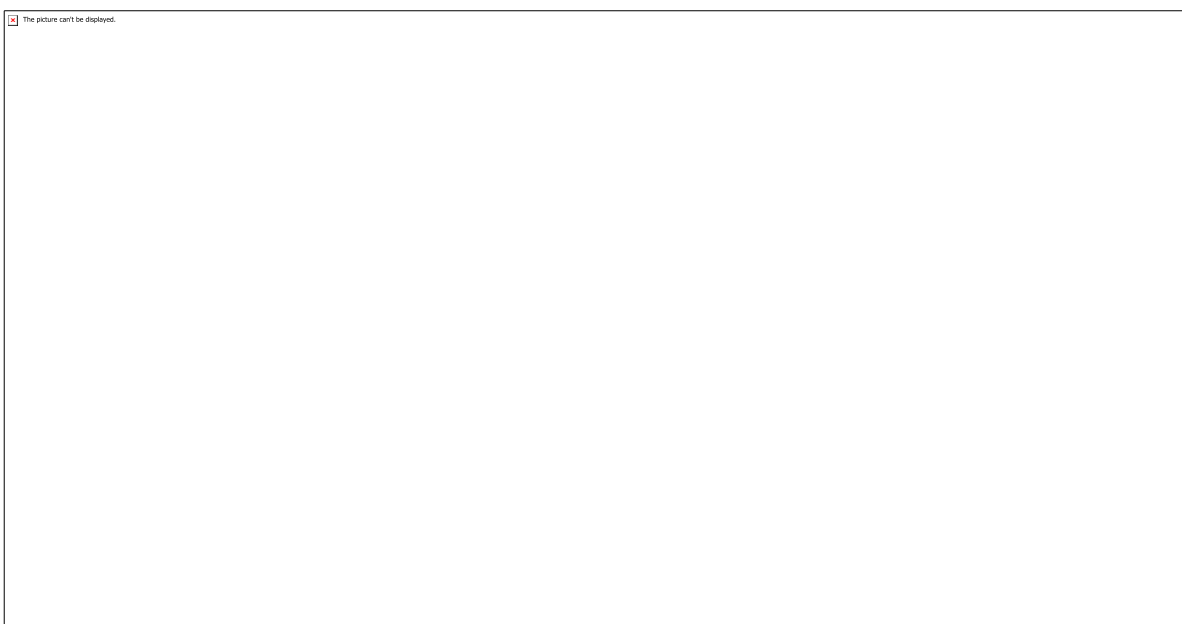


Figura 2: Estrutura tridimensional das quimeras 209, 262 e 271 mutantes. As ligações dissulfeto adicionadas estão em destaque na cor amarelo. As figuras foram geradas no programa Swiss-PDB Viewer.

CÓDIGO: ET0169

AUTOR: THIAGO MEDEIROS CHIANCA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Estudo do processo de polpação do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) para a obtenção de frações lignocelulósicas aplicadas na produção de fármacos e biocombustível de segunda geração (etanol 2G).

Resumo

O aproveitamento sustentável de resíduos decorrente da agroindústria é atualmente foco de pesquisas, com destaque para o bagaço de cana de açúcar (BCA), por ser o resíduo lignocelulósico produzido em maior volume na agroindústria brasileira, onde a biomassa residual tem sido aplicada na produção de energia elétrica e bioprodutos. Neste trabalho, foi produzida celulose com elevada pureza, a partir do (BCA), por polpação soda/antraquinona e, posterior conversão em etanol de segunda geração. Neste trabalho, foi estudado o processo de catálise heterogênea utilizando o material mesoporoso MCM-41. A síntese do suporte mesoporoso foi realizada através do método hidrotérmico. O adsorvente sintetizado, foi caracterizado através das técnicas de difratometria de raios X - DRX, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, e microscopia eletrônica de varredura - MEV com espectroscopia de energia dispersiva - EDS. Os ensaios de catálise heterogênea foram realizados utilizando celulose comercial e celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar (BCA), com variação da proporção do catalisador em relação à massa de celulose de 5% e 10% m/m, a fim de verificar comparativamente a efetividade do processo de conversão em açúcares redutores (AR's) . A avaliação do teor de AR obtidos após o processo de catálise, ocorreu por meio da técnica de Espectrofotometria de UV-Vis, utilizando o método DNS.

Palavras-chave: Resíduos. Bagaço de cana-de-açúcar. Celulose. MCM-41.

TITLE: Study of the sugarcane bagasse pulping process (BCA) to obtain lignocellulosic fractions applied in the production of drugs and second generation biofuel (2G ethanol).

Abstract

Sustainable use of waste resulting from agroindustry is currently the focus of research, especially sugarcane bagasse (BCA), as it is the lignocellulosic residue produced in greater volume in the Brazilian agroindustry, where residual biomass has been applied

in the production of electricity and bioproducts. In this work, high purity cellulose from (BCA) was produced by soda / anthraquinone pulping and further conversion to second generation ethanol. In this work, the heterogeneous catalysis process using the mesoporous material MCM-41 was studied. Support Synthesis mesoporous was performed by the hydrothermal method. The synthesized adsorbent was characterized by X - ray diffractometry - XRD, Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR, and scanning electron microscopy - SEM with dispersive energy spectroscopy - DES. Heterogeneous catalysis assays were performed using commercial cellulose and sugarcane bagasse (BCA) pulp, with a variation of the catalyst to cellulose mass ratio of 5% and 10% w/w in order to verify comparatively the effectiveness of the conversion process into reducing sugars (AR's). The RA content obtained after the catalysis process was evaluated by UV-Vis Spectrophotometry using the DNS method.

Keywords: Waste. Sugarcane bagasse. Cellulose. MCM-41.

Introdução

Nas últimas décadas, tem sido crescente o interesse na obtenção de produtos químicos a partir de recursos renováveis, devido à diminuição das reservas de fontes não renováveis. Diante deste cenário, intensificaram-se iniciativas por produtos que pudessem substituir, total ou parcialmente, estas fontes não renováveis, sejam na obtenção de energia, como na geração de uma grande variedade de insumos químicos. Ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia, e hoje, com o advento da petroquímica, além da grande utilização dos seus derivados, centenas de novos compostos são produzidos e diariamente utilizados, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna. Entretanto, a preocupação com a forte dependência dos combustíveis fósseis, sobretudo do petróleo, vem se acentuando com o passar dos anos, perante o temor da futura escassez deste recurso energético. A evolução na exploração das reservas existentes de petróleo, assim como o descobrimento de novas áreas, com destaque para o pré-sal, resultou em certo alívio, e as previsões negativas foram adiadas para décadas à frente, mas não desapareceram. Diante desse contexto, uma das vertentes atuais está na utilização de resíduos lignocelulósicos, com destaque para o bagaço da cana de açúcar, BCA, que se constitui na maior quantidade de biomassa residual da agroindústria brasileira. Um grande viés de pesquisa com biomassas está nos biocombustíveis, onde no cenário brasileiro uma das maiores fontes de biomassa é o bagaço da cana-de-açúcar, o biocombustível visado é o etanol de segunda geração (etanol 2G). Etanol de segunda geração, ou celulósico, é gerado a partir dos coprodutos da cana-de-açúcar (palha e bagaço) usada no processo tradicional de fabricação de etanol e açúcar. Dessa maneira, permite incrementar a produção anual de etanol, sem precisar aumentar a área cultivada. O açúcar utilizado na produção de etanol de segunda geração é obtido a partir da quebra moléculas de glicose que compõe celulose. Por isso é chamado de etanol celulósico. Existem vários métodos de polpação utilizados para a remoção de lignina das biomassas vegetais, tais como, polpação sulfito, polpação Kraft, polpação organosolv, polpação soda e polpação soda/antraquinona (SÁNCHEZ & CARDONA, 2008). A celulose

pode ainda ser utilizada como matéria-prima de formas farmacêuticas sólidas, semi-sólidas e líquidas. Seus derivados apresentam ampla aplicação na indústria farmacêutica, como aglutinantes, no revestimento de comprimidos e, mais recentemente, como agentes moduladores da liberação na preparação de comprimidos de liberação prolongada dentre outros.

Metodologia

Quanto aos reagentes e equipamentos utilizados no desenvolvimento da pesquisa, ver tabela 1 e tabela 2, respectivamente.

Síntese do suporte MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico conforme Carvalho et al. (2015), utilizando sílica Fumed, hidróxido de Sódio (NaOH), brometo de cetiltrimelamônio (CTMABr) como direcionador de estrutura, e água destilada. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de CTMABr, SiO₂, NaOH e H₂O (1:4:2:200 respectivamente) de modo a se obter um gel com composição molar conhecida e supra citada.

O processo de síntese é feito inicialmente em dois sistemas. O sistema I consiste em um béquer de 250mL no qual foi adicionado 2,8g de NaOH, 8,41g de sílicas e 63mL de água destilada, mantidos sob agitação por 2h a 60°C. Já o sistema II consiste um béquer de 250mL onde adicionou-se 12,9g de CTMABr e 63mL de água destilada, mantidos sob agitação por 1h a temperatura ambiente. Passados os tempos individuais, ambos foram misturados e submetidos a agitação por mais 1h. o gel obtido foi transferido para um copo de teflon e acondicionado em autoclave de aço (reator). O reator ficou sob aquecimento de 100°C por 96h, com correção de pH (entre 9 e 10) a cada 24h utilizando uma solução de ácido acético 30% (v/v).

Passada a síntese e resfriamento, o gel obtido foi lavado com auxílio de um sistema de vácuo com adição de uma solução etanólica de HCl 2% (v/v) e água destilada, para remoção de parte do direcionador. O material sólido obtido foi seco em estufa a 100°C por 2h e, logo após, submetido a calcinação, com taxa de aquecimento de 10°C/min até temperatura de 550°C, permanecendo constante por 5h, em atmosfera de ar. Segue esquema de síntese na figura 1.

Obtenção da celulose através do método de polpação soda/antraquinona

Inicialmente, o bagaço in natura foi lavado com água corrente para remoção de interferentes, posteriormente seco em estufa (100°C) até atingir massa constante. Após seco, o bagaço foi triturado e separado, sendo utilizado no trabalho a fração de 50 mesh.

O procedimento para a obtenção da celulose foi realizado conforme Silva (2014), conhecido como polpação soda/antraquinona (soda/AQ). Em autoclave de teflon encamisada por um sistema de aço inox, colocou-se 10 g de BCA triturado e seco, em seguida, foi adicionada solução aquosa 5,16 mol/L de NaOH e 0,15% de antraquinona,

utilizando-se uma razão: fibra (BCA 50 mesh)/licor (solução soda/antraquinona) de 1/13 (m/v). Posteriormente, a autoclave foi mantida em estufa de circulação forçada de ar pelo período de 1 h à temperatura de 160°C.

Passada a 1h, a autoclave foi retirada da estufa e reservada até resfriamento. Uma vez a temperatura ambiente, o material obtido foi transferido para um sistema de filtração à vácuo (figura 2) sendo utilizado uma solução aquosa de NaOH 1% (m/v) para lavagem. Terminada a filtração, a polpa obtida foi lavada com água destilada até neutralização.

Quando a polpa estiver neutra, a mesma foi submetida a extração em água destilada aquecida (90°C) sob agitação magnética por 90 minutos. Em seguida é repetido o processo de filtração, lavando a polpa até pH neutro. Por fim a polpa obtida foi levada para estufa para secar, em temperatura de 80°C até massa constante.

O branqueamento da polpa celulósica foi realizado através do método clorito de sódio, segundo Silva (2014). Em um béquer de 1L foi adicionado 10g de polpa e 400mL de água destilada, sendo submetido a agitação até completa desintegração dos aglomerados. Em seguida, o sistema com a polpa desintegrada foi mantido a temperatura de 70°C até ser atingido o equilíbrio térmico, em seguida sendo adicionado 3mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por 1h, logo em seguida sendo resfriado em banho de gelo. Posteriormente, a polpa foi filtrada e lavada com água destilada até pH neutro. O material sólido obtido, foi colocado em uma solução de NaOH 0,1 mol/L e colocado sob agitação em temperatura ambiente por 90 minutos. Em seguida, a polpa foi filtrada sob vácuo novamente e lavada com água até pH neutro e posteriormente seco em estufa a 80°C.

Processo de catálise

Para realização dos ensaios catalíticos utilizou-se metodologia adaptada de Silva et al. (2012). As reações ocorreram à temperatura de 200°C, com razão mássica de celulose/água de 1/10 (1 g de celulose e 10 mL de água destilada), com percentual de catalisador de 5% e 10% m/m em relação a massa de celulose, permanecendo a reação sobre aquecimento por 3 h. Os ensaios ocorreram em duplicata. A fração líquida de interesse obtida foi separada da parte sólida, via filtração simples sendo o líquido acondicionado em frascos plásticos conservados sob refrigeração. Por fim, o teor de açúcares redutores foi determinado via Espectrofotometria de UV-Vis, figura 3.

Para a quantificação do teor de açúcares totais foi utilizado o método DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico), baseado na Técnica de Espectrofotometria UV-Vis, que foi otimizado por Maldonado, Carvalho e Ferreira (2013). Para a realização do teste, foram preparadas as seguintes soluções: solução padrão de glicose a 1 g/L; solução reagente DNS, composta por ácido 3,5-dinitrosalicílico (10,6 g), NaOH (19,8 g), água destilada (1416 mL), fenol fundido a 50°C (7,6 mL) e metabissulfito de sódio (8,3 g); e por fim, solução de tartarato duplo de sódio e potássio tetrahidratado (15,1 g/L).

Os valores medidos foram devidamente anotados e utilizados para a construção da curva padrão de açúcar redutor. Para a determinação do teor de açúcares totais após os ensaios

de catálise heterogênea nas amostras obtidas, seguiu-se o mesmo método DNS utilizado para os constituintes da curva de calibração.

Resultados e Discussões

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 4 é apresentado o difratograma de raios X da amostra do suporte mesoporoso MCM-41 sintetizado puro. Analisando-se a Figura 4 é possível observar os resultados obtidos para as amostras MCM-41, na forma calcinada e não calcinada.

É possível observar na Figura 4 a presença de 4 picos com reflexão 2θ em 2.10, 3.64, 4.18 e 5.55, para MCM-41 calcinada, e 2.16, 3.66, 4.21 e 5.6 para MCM-41 não calcinada, onde o pico de elevada intensidade é atribuído a linha de reflexão do plano (100), e os demais picos de menor intensidade, são relativos às reflexões dos planos (110), (200) e (210), característicos da formação de materiais de estrutura hexagonal mesoporosa (MACEDO et al., 2014; LIU; SUN; YANG, 2008; BECK et al., 1992).

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível verificar um aumento de intensidade dos picos analisados, após o processo de calcinação, assim como uma melhor definição do pico de maior ângulo, indicando assim a formação de uma estrutura hexagonal de arranjo ordenado típico de MCM-41 (LIU; SUN; YANG, 2008).

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada para a amostra de MCM-41. A figura 5 apresenta os espectros FTIR das amostras de MCM-41 calcinada e não calcinada com o intuito de avaliar a remoção do direcionador (CTMA+) e a formação do material mesoporoso MCM-41.

No espectro referente a amostra de MCM-41 não calcinada (Figura 5), é possível verificar a ocorrência de bandas associadas à presença do direcionador orgânico, CTMA+ nas faixas de 2923 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos C-H sp^3 (SALAM et al., 2015; FONTES et al., 2016), e um evento situado em 1479 cm^{-1} associado a deformação assimétrica do grupo metil na espécie $\text{CH}_3\text{-N}^+$ (SILVA et al., 2012; FONTES et al., 2016). Os resultados confirmam a remoção do direcionador devido à ausência das bandas em torno de 1479 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} e 2923 cm^{-1} na amostra calcinada. A presença de água pode ser verificada pelas bandas vibracionais em 1641 e 3400 cm^{-1} para o material não calcinado, e em 1635 e 3403 cm^{-1} para o material calcinado (CARVALHO et al., 2015; MACEDO et al., 2014). Verificou-se a existência do estiramento assimétrico das ligações Si-O, correspondente as bandas em 450 cm^{-1} para as duas amostras, não calcinada e calcinada, assim como também ligações simétricas Si-O em 797 cm^{-1} e 801 cm^{-1} , nesta ordem (SILVA et al., 2012). Os eventos situados em 963-965 cm^{-1} , 1051-1059 cm^{-1} e 1233-1235 cm^{-1} , por sua vez,

podem ser relacionados à vibração dos grupos silanol (Si-OH), estiramento assimétrico da ligação Si-OSi e estiramento assimétrico da ligação Si-O, respectivamente (KARAKHANOV et al., 2016; CHU et al., 2016; SILVA et al., 2012), característicos do suporte MCM-41.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A figura 6 apresenta a análise termogravimétrica (curvas TG/DTG) do material sintetizado MCM-41. A partir da análise da figura 6 foi possível observar quatro eventos principais de perda de massa.

O primeiro evento apresenta uma perda de massa relacionada à água fisicamente adsorvida nos poros ou na superfície externa do material (FONTES et al., 2016; MACEDO et al., 2015). O segundo e terceiro eventos são atribuídos, respectivamente, a decomposição do agente direcionador CTMA+ (FONTES et al., 2016; MACEDO et al., 2015) e a liberação de CO₂ e H₂O de compostos orgânicos remanescentes (SOUZA et al., 2004). E, por fim, com um último evento devido a remoção de espécies residuais de carbono e a condensação de grupos silanóis, como observado por Macedo et al. (2015).

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES POR MEIO DE ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS (MÉTODO DNS)

Neste trabalho utilizou-se o método DNS de forma conjunta com a análise espectrofotométrica para determinação do teor de açúcares redutores nas amostras obtidas. Os açúcares redutores são monossacarídeos, como por exemplo, a glicose e a frutose. O teste de DNS (ácido dinitrosalicílico) baseia-se na reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5- dinitrosalicílico (de cor amarela), que é reduzido a um composto colorido avermelhado, o ácido 3-amino-5 nitrosalicílico, oxidando o monossacarídeo redutor (MALDONADE; CARVALHO; FERREIRA, 2013).

Previamente este método foi utilizado para determinação do teor de açúcares redutores das amostras utilizadas para construção da curva de calibração (curva padrão de açúcar redutor, em g/L). Após emprego do método DNS, as amostras submetidas aos ensaios foram analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis, em comprimento de 540 nm. Os valores obtidos foram devidamente anotados e utilizados para construção da curva padrão, onde no eixo Y temos a concentração de glicose em g/L e no eixo X os valores de absorbância, como mostrado na Figura 6.

Aplicando-se a regressão linear aos valores encontrados foi possível obter a equação da reta, e de acordo com os dados: $y = 2,7277x$, com $R^2 = 0,9907$, este último indicativo de uma boa linearidade da curva. Utilizando-se a equação da reta determinou-se a concentração de açúcares em cada um dos ensaios de catálise realizados, onde a Concentração Final da Solução (AR, g/L) = ABS (absorbância medida) / 2,7277. Os valores obtidos para os diferentes ensaios com o catalisador MCM-41 encontram-se nas tabelas 3 e 4, para a celulose comercial e do BCA, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 pode-se observar uma certa diferença tanto entre os valores obtidos para celulose comercial e celulose do BCA,

comparativamente, quanto para a variação do percentual de catalisador utilizado (5% e 10% m/m em relação a massa de celulose). Analisando-se a Tabela 3 verifica-se que o aumento da proporção de catalisador (de 5% para 10%) em relação a massa de celulose comercial para o catalisador MCM-41 praticamente dobra (de 0,416 g/L para 0,820 g/L).

Observando-se os valores obtidos na Tabela 4, referente ao emprego da celulose do BCA, verifica-se comportamento de conversão semelhante aos resultados da Tabela 3, quando analisado o aumento da proporção de catalisador relativo ao emprego do catalisador MCM-41, apresentado aumento de conversão, porém com uma diferença menor obtida entre os ensaios (0,368 g/L para relação de 5% m/m e de 0,387 g/L para relação de 10% m/m).

Observando-se os valores obtidos na Tabela 4, referente ao emprego da celulose do BCA, verifica-se comportamento de conversão semelhante aos resultados da Tabela 3, quando analisado o aumento da proporção de catalisador relativo ao emprego do catalisador MCM-41, apresentado aumento de conversão, porém com uma diferença menor obtida entre os ensaios (0,368 g/L para relação de 5% m/m e de 0,387 g/L para relação de 10% m/m).

Conclusão

O material mesoporoso MCM-41 sintetizado nesse projeto apresentou características típicas deste tipo de peneira molecular de fase hexagonal. O material obtido foi caracterizado por meio das técnicas de DRX, FTIR e análise termogravimétricas (TG/DTG).

A polpação soda/antraquinona apresentou-se como um método rápido e eficiente para obtenção da celulose de qualidade a partir do bagaço de cana-de-açúcar, sendo uma metodologia de fácil manuseio e que comprova os resultados observados na literatura.

Com a realização dos ensaios de catálise heterogênea com o catalisador obtido (MCM-41) foi possível realizar a conversão dos dois tipos de celulose (comercial e do bagaço de cana) em açúcares redutores (AR's). Pelo método DNS utilizado em conjunto com a análise espectrofotométrica na região do UV-Vis pode-se quantificar o teor de AR obtido nos diversos ensaios.

A utilização do catalisador obtido na hidrólise da celulose apresentou resultados consideráveis de conversão em açúcar redutor. Os melhores valores de conversão quando foi utilizado a celulose comercial pode ser explicado ao menor tamanho de partícula e menor cristalinidade quando comparada com a celulose obtida a partir do bagaço de cana. Entretanto, esta última ainda possui uma boa significância em seu uso, uma vez que é obtida de um material residual, de baixo custo e produzido em grande escala que muitas vezes não possui destino certo.

Por fim, os açúcares redutores obtidos no trabalho deverão ser submetidos a uma fermentação bacteriana para converter os açúcares em etanol, finalizando assim os objetivos do trabalho.

Referências

BECK, Jeffrey Scott et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

CARVALHO, Luciene Santos de et al. Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO₂ capture. *Adsorption*, v. 21, n. 8, p. 597-609, 2015.

CHU, Xing et al. Construction of Solely Lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the Prins condensation of α -pinene and paraformaldehyde to nopol. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 230, p. 166-176, 2016.

FONTES, M. S. B. et al. Efeito de diferentes fontes de sílica nos parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41. *Cerâmica*, v. 62, n. 361, p. 85-90, 2016.

KARAKHANOV, Eduard A. et al. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM- 41 for sulfur removal. *Fuel Processing Technology*, v. 153, p. 50-57, 2016.

LIU, Xianbin; SUN, Hui; YANG, Yanhui. Rapid synthesis of highly ordered Si-MCM-41. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 319, n. 1, p. 377-380, 2008.

MACEDO, Cristiane P. et al. Kinetic study of template removal of Al-MCM-41 synthesized at room temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, p. 31-36, 2014.

MALDONADE, Iriani R.; CARVALHO, Patrícia G. B.; FERREIRA, Nathalie A. Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliça pelo método de DNS. Comunicado Técnico 85, Embrapa Hortaliças, março de 2013.

RODRIGUES, J.A.R., Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quim. Nova*. Vol. 34. No. 7, 1242-1254, 2011.

SALAM, Mohamed S. Abdel., et al. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 24, n. 1, p. 49-57, 2015.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*. v. 99, p. 5270 – 5295, 2008.

SILVA, Adriano Sant'Ana et al. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO MCM-41 e MoO₃-MCM-41. Química Nova, v. 35, n. 4, p. 683-688, 2012.

SILVA, Valdic Luiz da. Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose. Natal, 2014. Dissertação (Mestrado) –Orientadora Dra. Luciene da Silva Santos, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2014. Disponível em: Acesso em: 30 mar. 2018.

SOUZA, M. J. B., et al. Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 75, p. 693-698, 2004.

Anexos

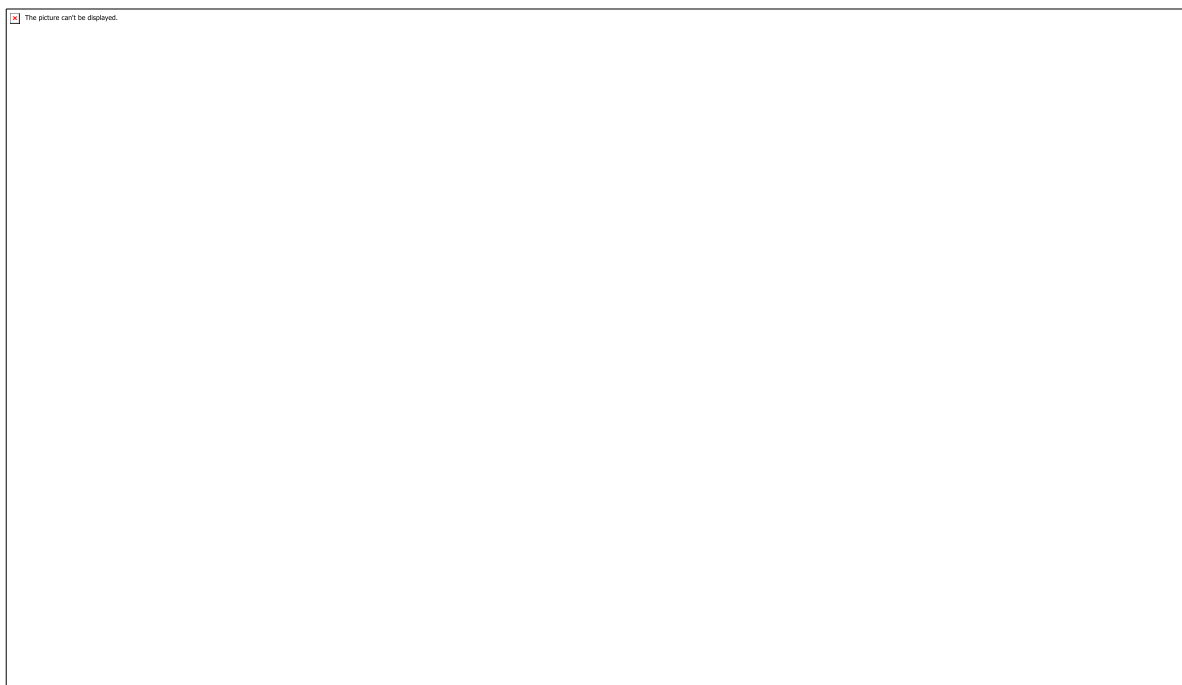


Figura 1: Esquema de síntese do material mesoporoso MCM-41.

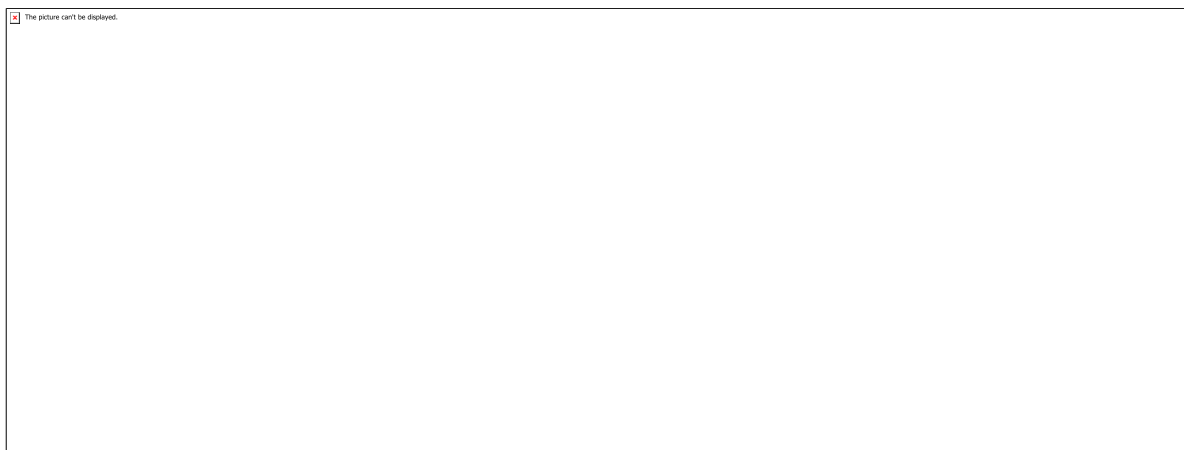


Figura 2: Material obtido após polpação (a), licor negro (b) e polpa celulósica (c).

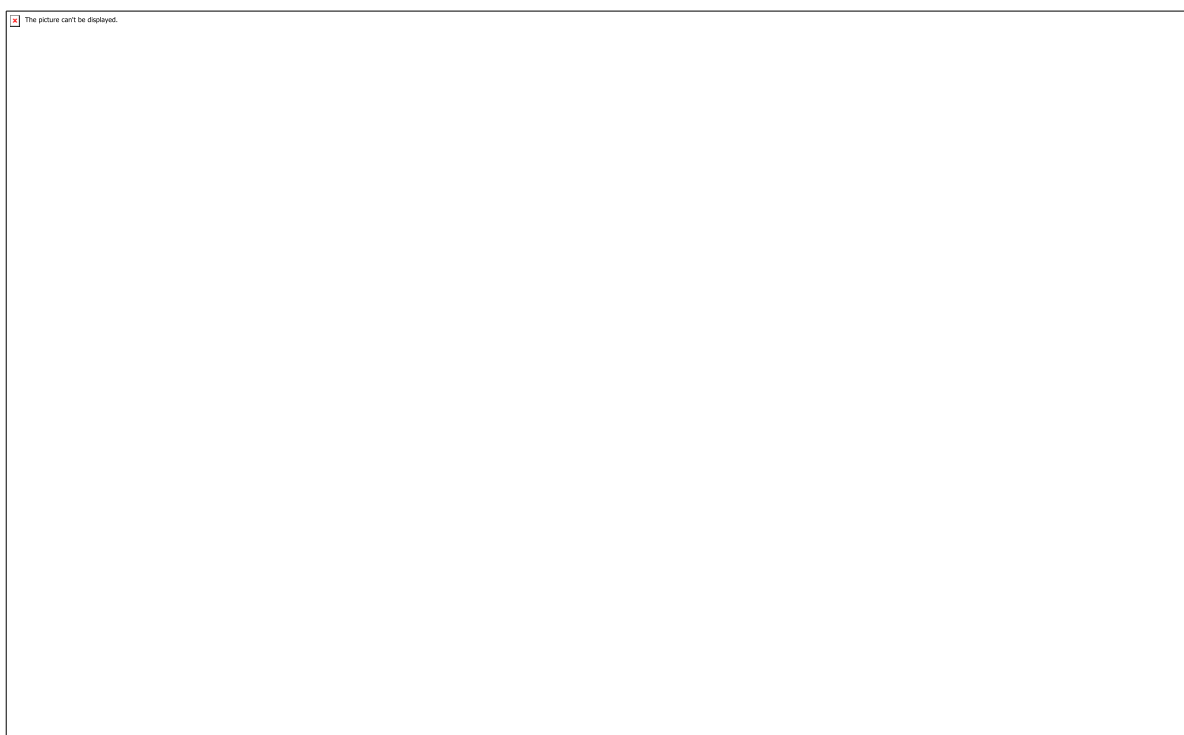


Figura 3: Fluxograma representativo dos ensaios de catálise heterogênea.

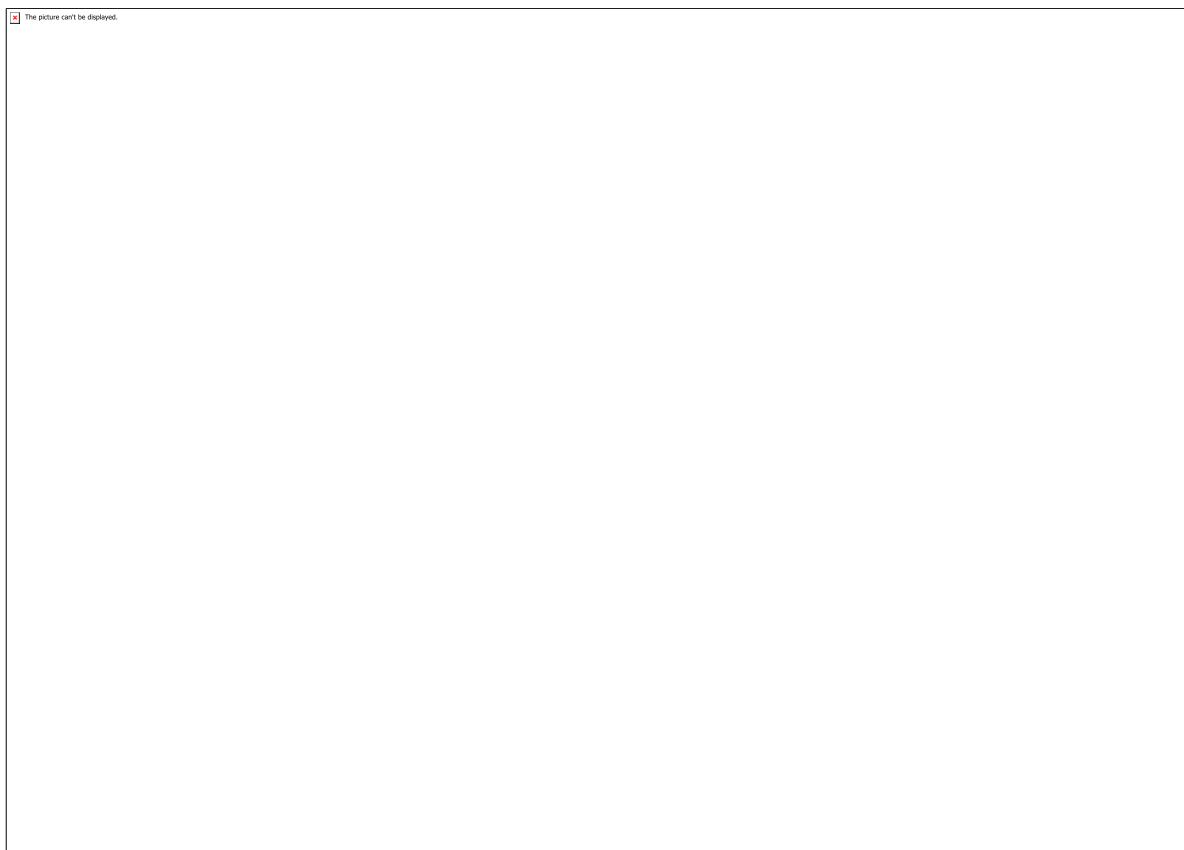


Figura 4: Difrátogramas de raios X da amostra de MCM-41 calcinada e não calcinada.

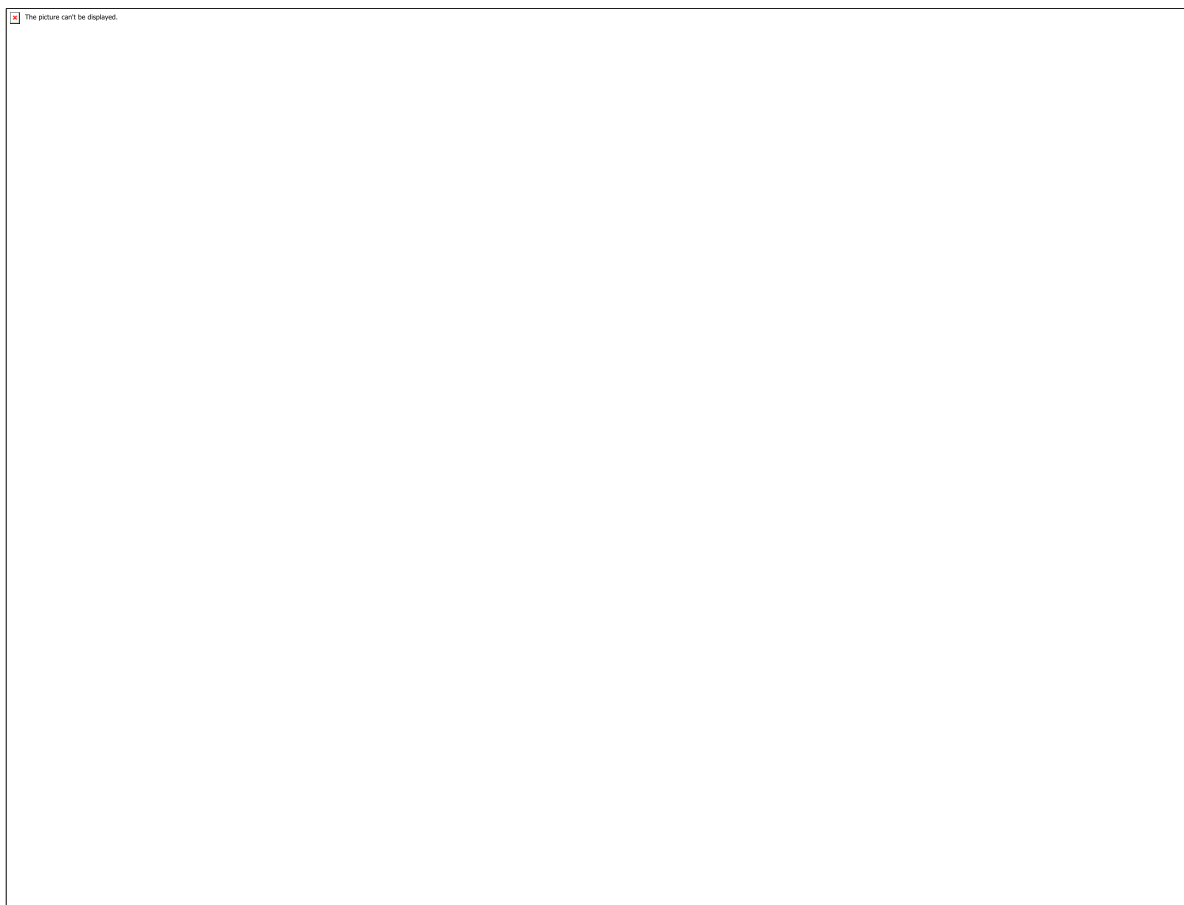


Figura 5: Espectros FTIR das amostras MCM-41 calcinada e não calcinada.

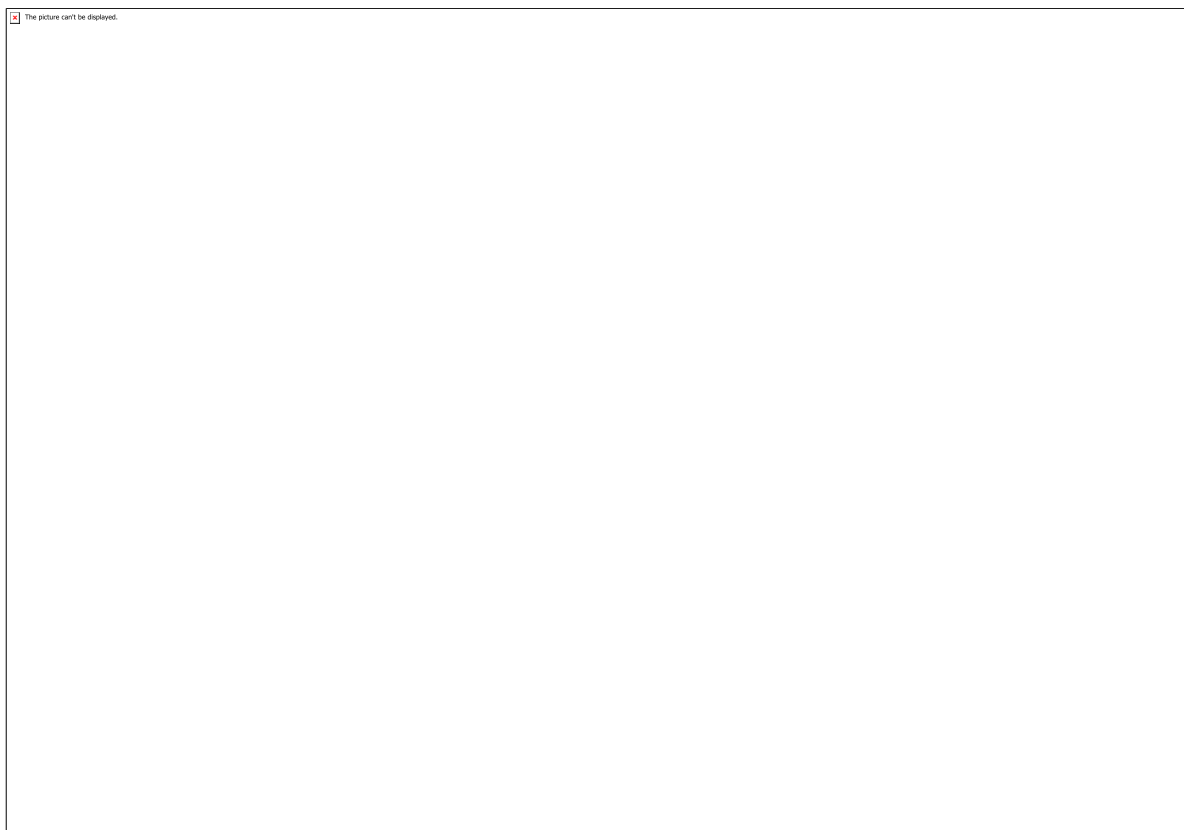


Figura 6: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da amostra MCM-41.

The table area is a large rectangle with a thin black border. In the top-left corner, there is a small red square icon followed by the text "The picture can't be displayed." The rest of the rectangle is empty.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados neste trabalho.

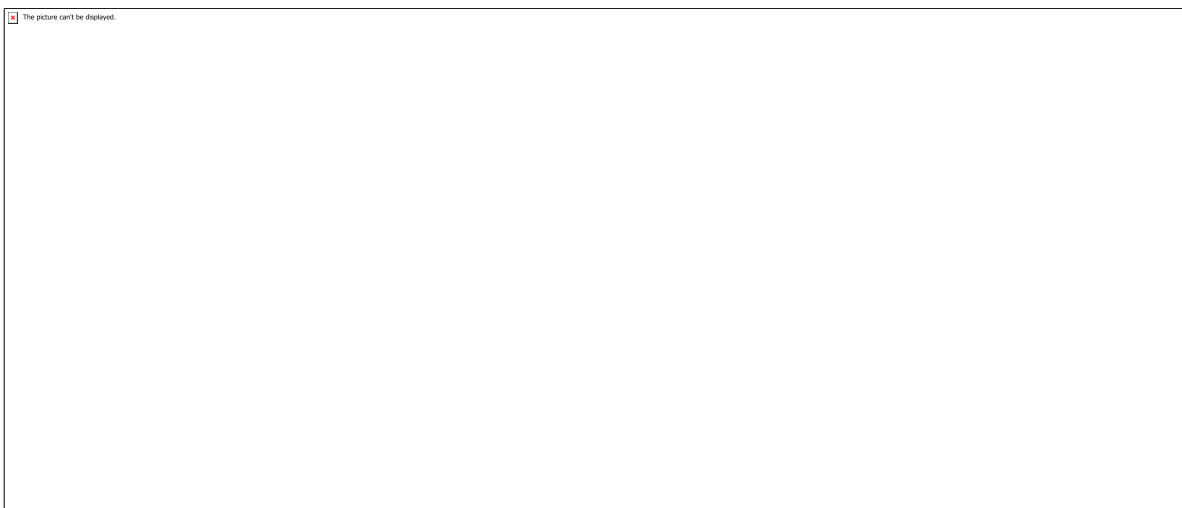


Tabela 2: Equipamentos utilizados neste trabalho.



Tabela 3: Valores de absorvância e teor de açúcares totais (AR) obtidos nos diversos ensaios com celulose comercial.



Tabela 4: Valores de absorvância e teor de açúcares totais (AR) obtidos nos diversos ensaios com celulose do bagaço de cana.

CÓDIGO: ET0371

AUTOR: ELIZETE FAUSTINO DIAS

COAUTOR: ISABEL DO NASCIMENTO SILVA

ORIENTADOR: NEDJA SUELY FERNANDES

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CAPTOPRIL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA UV-VIS**Resumo**

Nos últimos anos os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem ganhando destaque por sua alta eficiência na aplicação em determinados sistemas poluídos. Dentre esses processos, a fotocatalise é bastante empregada a partir da utilização do TiO_2 , um semiconductor utilizado na degradação de poluente. No presente trabalho fez-se uso da perlita expandida como suporte do TiO_2 para melhorar as atividades fotocatalíticas, a partir da obtenção de compósitos TiO_2 /Perlita expandida (T-PE-30% e T-PE-10%). Foram realizados testes utilizando 200 mL de solução aquosa de captopril nas concentrações de (50 e 10 mg L⁻¹) em 100 mg dos compósitos em um reator fotocatalítico, inicialmente sem radiação e em seguida utilizando-se duas lâmpadas UV-C germicida com comprimento de onda de 254 nm e potência de 9 W cada lâmpada para avaliar a degradação do fármaco. Os resultados dos testes de fotólise e fotocatalise mostram que a principal semelhança entre os dois métodos de degradação é em relação ao tempo de análise, sendo observado, por exemplo, que para o T-PE-10% verificou-se uma degradação de 31,8% em 150 minutos para a concentração de 50 mg L⁻¹ e 26,5% em 60 minutos para 10 mg L⁻¹ utilizando duas lâmpadas (18W) e 26,3% em 240 minutos para 50 mg L⁻¹ e 33,4% no tempo de 120 minutos para 10 mg L⁻¹ com uma lâmpada (9W).

Palavras-chave: Captopril. TiO_2 . Perlita expandida. POAs. Fotólise. Fotocatalise.**TITLE:** EVALUATION OF CAPTOPRIL DEGRADATION USING UV-VIS SPECTROSCOPY**Abstract**

In recent years Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been gaining prominence for their high application efficiency in certain polluted systems. Among these processes, photocatalysis is widely used from the use of TiO_2 , a semiconductor used in pollutant degradation. In the present work, expanded perlite was used as TiO_2 support to improve

photocatalytic activities, by obtaining TiO₂/expanded Perlite composite (T-PE-30% and T-PE-10%). Tests were performed using 200 mL of captopril aqueous solution at concentrations of (50 and 10 mg L⁻¹) in 100 mg of the composites in a photocatalytic reactor, initially without radiation and then using two germicidal UV-C lamps with length 254 nm wavelength and 9 W power each lamp to assess drug degradation. The results of the photolysis and photocatalysis tests show that the main similarity between the two degradation methods is in relation to the analysis time, being observed, for example, that for T-PE-10% there was a degradation of 31, 8% in 150 minutes for 50 mg L⁻¹ concentration and 26.5% in 60 minutes for 10 mg L⁻¹ using two lamps (18W) and 26.3% in 240 minutes for 50 mg L⁻¹ and 33, 4% in time from 120 minutes to 10 mg L⁻¹ with one lamp (9W).

Keywords: Captopril. TiO₂. Expanded perlite. AOPs. Photolysis. Photocatalysis.

Introdução

Com o crescimento populacional e os avanços tecnológicos surgiram diversas consequências para o meio ambiente que estão diretamente ligadas a contaminação atmosférica, dos recursos hídricos e do solo. Entretanto, nos últimos anos, estão surgindo maiores preocupações devido o descaso com o meio ambiente e também surge a conscientização de reverter e diminuir os danos já causados [1]. A água e sua qualidade é uma das discussões mais amplas na atualidade, pois é um recurso natural necessário para a sobrevivência dos seres vivos [1].

O descarte inadequado de fármacos pode causar graves danos ambientais. Estas substâncias podem chegar ao meio ambiente de diversas formas como por exemplo: por meio de efluente de águas residuais, excreção do corpo após sua utilização e expiração do prazo de validade [2]. Esses ativos são criados para serem persistentes e manter suas propriedades químicas para seu propósito terapêutico, porém, estima-se que de 50 a 90% do fármaco consumido, dependendo da classe terapêutica e do organismo, é excretado sem sofrer alteração e sua função persiste no meio ambiente por um tempo indeterminado [3].

A hipertensão arterial é uma das doenças mais populares do mundo, integra a quinta causa de internação hospitalar, possuindo uma alta prevalência em idosos. Os tratamentos dessa doença são através de anti-hipertensivos que podem vir a ser comercializados na forma de comprimidos [2]. Um dos anti-hipertensivos mais comuns é o captopril pertencente a classe dos inibidores da Enzima Conversora de Angiotensina (ECA) [4], e, assim como a maioria dos fármacos, o captopril pode ser descartado de forma incorreta, na sua forma inalterada, já que de 40 a 50% é excretado sem metabolizar e o resto como dissulfeto e alguns outros metabólitos [5].

No meio aquático, os medicamentos e seus produtos de transformação podem facilmente sofrer oxidação, diluição, fotólise, biodegradação, entre outros [5] e muitas vezes a eliminação é limitada, pois os fabricantes não fazem teste de estabilidade do mesmo, não se tem interesse nos produtos de suas transformações. Por este motivo, a literatura vem

destacando o estudo de métodos de degradação desses efluentes para evitar a contaminação ambiental.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) ganham destaque por serem métodos mais sustentáveis a um prazo indeterminado. Estes se dividem em sistemas heterogêneos e homogêneos [6]. O fundamento é caracterizado pela liberação de radicais hidroxilas, que são extremamente reativos e oxidantes, e também não seletivo. A proposta é diminuir o composto contaminante a uma molécula simples ou até materializá-lo [7].

A fotocatalise heterogênea tem sido extensivamente estudada nos últimos tempos, é um processo que utiliza a tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido semicondutor para a formação de espécies oxidantes, como os radicais hidroxilas [6].

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos catalisadores mais utilizados na fotocatalise heterogênea e reúne características para uma boa degradação dos poluentes, como alta estabilidade, poder oxidativo, tem grande capacidade de imobilização sobre os sólidos e de ativação pela luz solar, o que faz com que seu custo seja baixo [6]. Devido seus problemas de fácil sedimentação e difícil separação devido ser um material nanoestruturado, faz-se necessário o uso de materiais suportes.

A perlita é originária de rochas vulcânicas composta por 75% de SiO_2 (óxido de silício) e também de outros compostos, sendo capaz de expandir-se de quatro a vinte vezes seu volume original [8], o que lhe confere características essenciais para ser um suporte catalítico. Nesse processo, a perlita expandida é uma ótima alternativa para imobilizar o titânio, já que possui várias propriedades físicas, como por exemplo: adsortividade, estabilidade térmica, abundância e baixo custo [9].

Metodologia

Variação da dosagem de titânio nos compósitos (T-PE-30% e T-PE-10%)

Para os estudos de degradação fotocatalítica variou-se o teor de TiO_2 no processo de síntese dos compósitos T-PE-30% e T-PE-10%. As sínteses desses compósitos foram realizadas na primeira parte do projeto, no qual foi realizada a partir da imobilização de TiO_2 sobre a perlita expandida, além de ter sido realizado a caracterização dos precursores e dos compósitos obtidos.

Ensaio de degradação fotocatalítica

Inicialmente foi preparado soluções aquosas de captopril nas concentrações de 10 e 50 mg L⁻¹. Para os testes de fotocatalise foram utilizados os compósitos T-PE-30% e T-PE-10%. Em um béquer de 250 mL foram adicionados 200 mL da solução de captopril com 100 mg do compósito e submetida a agitação magnética no interior do fotoreator contendo duas lâmpadas UV-C germicida com comprimento de onda de 254 nm e potência de 9 W cada lâmpada.

Foi retirado alíquotas a cada 30 minutos até o tempo de 240 minutos e em seguida foram filtradas em filtro chromafil 0,20 micrômetro e analisadas por espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-vis da marca Shimadzu - modelo UV 1800 em uma cubeta de quartzo com volume de 0,5 mL.

Fotólise

Os experimentos foram realizados nas concentrações de 10 e 50 mg L⁻¹ com mudança apenas na potência das lâmpadas que para cada concentração foram utilizadas duas lâmpadas com 9 W de potência, realizando ensaios nas potências de 9 e 18 W. Assim como na fotocátalise foram coletas alíquotas a cada 30 minutos até o tempo de 240 minutos e em seguida foram filtradas em filtro chromafil 0,20 micrômetro e analisadas por espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-vis.

Cinética de degradação

Apesar de o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood apresentar algumas limitações, foi utilizado para a cinética de remoção do captopril, pois, vários estudos mostram que ele se adequa bem a cinética de degradação de vários poluentes, principalmente na degradação de fármacos [10][11]:

(Equação 1)

onde r_0 (mg/(Lmin)) é a taxa de degradação inicial e C (mg/L) é a concentração do fármaco, K (L/mg) é a constante de adsorção e k_r (mg/(L min)) reflete a constante da taxa de reação.

Para soluções aquosas diluídas temos $KC \ll 1$, com isso o modelo é simplificado para uma equação cinética de pseudo-primeira ordem:

(Equação 2)

Se integrarmos a equação (2) com os limites: $C = C_0$ em $t = 0$ e $C = C$ em $t = t$, a expressão de Langmuir- Hinshelwood é linearizada e a cinética de primeira ordem é dada por:

(Equação 3)

Onde $K_1 = K_r K$ (min⁻¹) é a pseudo-primeira constante cinética [12].

Resultados e Discussões

Ensaio de degradação do captopril via fotólise e fotocátalise em diferentes dosagens de radiação e concentração inicial do fármaco

As Figuras 1 e 2 apresentam os percentuais de degradação do captopril para as concentrações de 50 e 10 mg L⁻¹. A porcentagem de degradação do captopril para a fotólise na potência de 18 W (Figura 1) foi de 29,4 e 25,6% no tempo de 150 e 120 minutos, respectivamente.

E para a potência de 9 W (Figura 2) de radiação foi 18,1 e 42,4% no tempo de 240 minutos para as mesmas concentrações.

Após estes tempos de análise, a banda principal do captopril diminuiu de intensidade, mas não apresentou deslocamento nem a formação de novas bandas o que permite concluir que não houve a formação de subprodutos que absorvam na mesma região do captopril. Estes dados permitem inferir que o aumento da intensidade de radiação promove um aumento no percentual de degradação devido a maior incidência de fótons em solução o que favorece o processo de degradação do fármaco.

De acordo com KOLTSAKIDOU et al., (2017) que realizaram um experimento para se obter a eficiência da fotólise direta por irradiação solar de 750 Wm⁻² da citarabina mostrou que em torno de 10% da citarabina foi removido após 120 min de iluminação. A concentração inicial da citarabina foi de 10 mg L⁻¹ em pH inerente [10].

No experimento de fotólise, MARIEN et al., (2019) concluíram que a fotólise por UV-C com 6 lâmpadas de 8 W, têm um pequeno efeito na remoção do Paraquat na concentração de 20 ppm. Eles obtiveram 50% do paraquat removido usando o processo direto de fotólise de UV-C [13].

Para os ensaios de fotocatalise utilizando o compósito T-PE-30% nas concentrações de 50 e 10 mg L⁻¹ do captopril foram obtidos os percentuais de degradação de 31,9% e 28,8% em 120 e 60 minutos e, para T-PE-10% nas respectivas concentrações foram 31,8% e 26,5% em 150 e 60 minutos para duas lâmpadas (Figura 3).

A degradação dos compósitos T-PE-30% e T-PE-10% mostram que houve uma redução na concentração de captopril de 18,6% para o compósito T-PE-30% na concentração de 50 mg L⁻¹ no tempo de 120 minutos e 33,5% para a concentração de 10 mg L⁻¹ no tempo de 90 minutos em uma lâmpada (Figura 4). Para o compósito T-PE-10%, houve uma degradação de 26,3% em 240 minutos para a concentração de 50 mg L⁻¹ e 33,4% para a concentração de 10mg L⁻¹ no tempo de 120 minutos ambos em uma lâmpada, isso, mostra que o compósito com maior teor de TiO₂ foi mais efetivo na degradação (Figura 4).

Estes dados estão em concordância com a literatura, SHAVISI et al., (2014) mostraram que o TiO₂/perlita expandida removeu cerca de 64,3% de amônia a 170 mg L⁻¹ de concentração de amônia na lâmpada de 125 W para fonte de UV. A intensidade da luz foi importante, pois teve alta influência para a eficiência da remoção e, quando foi utilizada a lâmpada de 250 W como fonte de UV, o rendimento do fotocatalisador de TiO₂/perlita atingiu 80% [14].

BHATIA et al., (2017) estudou a degradação fotocatalítica do atenolol usando um compósito de grafeno-TiO₂, a concentração variou entre 0,5 e 2,9 g/L e obtiveram bons

resultados. Foi observado que 72% de degradação tem sido obtida usando o TiO₂-G com concentração de 1,5 g/L. Percebeu-se que com o aumento da concentração do catalisador até um determinado valor a taxa de reação inicial aumenta. No entanto, esses aumentos resultam também em taxas menores, porque a superfície do catalisador disponibiliza locais ativos para reações fotocatalíticas, em um determinado ponto todas as partículas do catalisador são atingidas pela luz, mas em concentrações maiores surge a dificuldade para a luz penetrar nessas partículas, com isso a luz é refletida, ou seja, espalhada e acaba cobrindo toda a parte fotossensível [15].

KOLTSAKIDOU et al., (2017) estudaram a degradação da citarabina que é um fármaco antineoplásico. A degradação foi feita empregando diferentes concentrações de TiO₂ observado por agentes oxidantes (S₂O₈²⁻ e H₂O₂), com isso foi feita a irradiação solar simulada. Foi utilizado uma variação de carga de TiO₂ empregado na degradação fotocatalítica do citarabina e uma variação na concentração de 50 a 600 mg L⁻¹. A partir disso, observou-se que até a dosagem de 400 mg L⁻¹ ocorreu um aumento na taxa de reação com o aumento de TiO₂ empregado. O aumento dessa taxa é devido ao aumento dos sítios ativos fotogeradores na superfície do catalisador e acima de 400 mg L⁻¹ levou a uma diminuição da taxa de reação por causa do aumento da dispersão de luz pelas partículas suspensas do catalisador [10].

De acordo com o estudo de XEKOUKOULOTAKIS et al., (2011) foi realizado uma variação de concentração entre 100 e 750 mg L⁻¹ de TiO₂ na degradação do sulfametoxazol sob a irradiação da luz UV-A. A taxa de reação aumentou com o aumento da concentração até 500 mg L⁻¹. Com maiores concentrações ocorreu dificuldades para a luz penetrar na superfície do catalisador impedindo que as regiões fotossensíveis fossem alcançadas [11].

Estudo cinético

É possível observar nas Tabelas 1 e 2 que os resultados obtidos se encaixam muito bem ($R^2 > 0,96$) na pseudo-primeira ordem nos dados plotados de $-\ln(C/C_0)$ versus t . Assim nota-se que com uma maior concentração a taxa de reação diminui, seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood [10][11].

As Figuras 5 e 6 são os resultados da cinética de primeira ordem para T-PE-30% e T-PE-10% nas respectivas concentrações de 50 e 10 mg L⁻¹ com uma lâmpada (9 W). Na tabela 1 é apresentado o coeficiente de relação (R_2) e a constante de taxa de reação para essas concentrações.

A Figura 7 apresenta as curvas cinéticas para os ensaios T-PE-10% e T-PE-30% nas concentrações de 50 e 10 mg L⁻¹ em duas lâmpadas (18 W). É possível observar os valores do coeficiente de correlação (R^2) e a constante de taxa de reação desse ensaio na Tabela 2.

Conclusão

A remoção do captopril na água foi tratada por meio do processo fotocatalítico sob irradiação UV. Houve a remoção por fotólise utilizando as duas lâmpadas (18 W) 29,4% em um tempo de 150 minutos na concentração de 50 mg L⁻¹ e 25,6% no tempo de 120 minutos para 10 mg L⁻¹ e em com uma lâmpada (9 W) observou-se o resultado de 18,1% e 42,4% no tempo de 240 minutos nas respectivas concentrações. Estes testes mostraram que o fotocatalisador TiO₂/perlita expandida removeu para T-PE-30% 31,9% em 120 minutos na concentração de 50 mg L⁻¹ e 28,8% em 60 minutos para 10 mg L⁻¹ utilizando duas lâmpadas (18 W) e 18,6% em 120 minutos e 33,5% para a concentração de 10 mg L⁻¹ em 90 minutos para uma lâmpada (9W). Para o T-PE-10% verificou-se 31,8% em 150 minutos para a concentração de 50 mg L⁻¹ e 26,5% em 60 minutos para 10 mg L⁻¹ em duas lâmpadas (18W) e 26,3% em 240 minutos para 50 mg L⁻¹ e 33,4% no tempo de 120 minutos para 10 mg L⁻¹ em uma lâmpada (9W). Isso significa que aconteceu uma melhora significativa da degradação desse fármaco em solução aquosa principalmente quando comparado o tempo de degradação. A intensidade da luz foi um dos fatores que acarretou em uma maior absorção, é notável que quando utilizou-se as duas lâmpadas ocorreu uma maior remoção, o que faz com que o método seja eficaz.

Referências

- [1] MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. Química Nova, Araraquara - São Paulo, v. 32, n. 1, p.188-197, 5 dez. 2008.
- [2] COELHO, Marcelle Castro. Estudo do impacto do descarte dos comprimidos de captopril no meio ambiente. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [3] BILA, Daniele Mata; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. Química Nova, Ilha do Fundão - Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p.523-530, 3 fev. 2003.
- [4] PAIVA, J. F. R., et al. Estudo do Controle da degradação do captopril na análise de comprimidos por cromatografia a líquido de alta eficiência. Revista Virtual de Química, Rio de Janeiro - RJ, v. 7, n. 6, p.2026-2048, 29 ago. 2015
- [5] MAHMOUD, Waleed M.m.; KÜMMERER, Klaus. Captopril and its dimer captopril disulfide: Photodegradation, aerobic biodegradation and identification of transformation products by HPLC-UV and LC-ion trap-MSn. Chemosphere, [s.l.], v. 88, n. 10, p.1170-1177, ago. 2012.
- [6] NOGUEIRA, Raquel. F. P.; JARDIM, Wilson. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, Campinas, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

- [7] LEGRINI, O; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. Chemical Reviews, Washington, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1933.
- [8] ALMEIDA, Janiele Mayara Ferreira de. et al. Avaliação da resistência da perlita expandida a lixiviação ácida: variação dos parâmetros concentração, tempo e a gente lixiviante. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.
- [9] KOLVARI, Eskandar; KOUKABI, Nadia; HOSSEINI, Maliheh M.. Perlite: A cheap natural support for immobilization of sulfonic acid as a heterogeneous solid acid catalyst for the heterocyclic multicomponent reaction. Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical, [s.l.], v. 397, p.68-75, fev. 2015.
- [10] KOLTSAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 316, p.823-831, maio 2017.
- [11] XEKOUKOULOTAKIS, Nikolaos P. et al. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. Catalysis Today, [s.l.], v. 161, n. 1, p.163-168, mar. 2011.
- [12] TAMMARO, Marco et al. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous suspension of new recyclable catalysts based on titanium dioxide. Journal Of Environmental Chemical Engineering, [s.l.], v. 5, n. 4, p.3224-3234, ago. 2017
- [13] MARIEN, Cédric B.d. et al. Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO₂/SiC foams. Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 370, p.164-171, maio 2019.
- [14] SHAVISI, Y. et al. Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, [s.l.], v. 20, n. 1, p.278-283, jan. 2014.
- [15] BHATIA, Vibhu et al. Enhanced photocatalytic degradation of atenolol using graphene TiO₂ composite. Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry, [s.l.], v. 332, p.182-187, jan. 2017

Anexos



Equação 1

The picture can't be displayed.

Equação 2

The picture can't be displayed.

Equação 3

The picture can't be displayed.

Figura 1

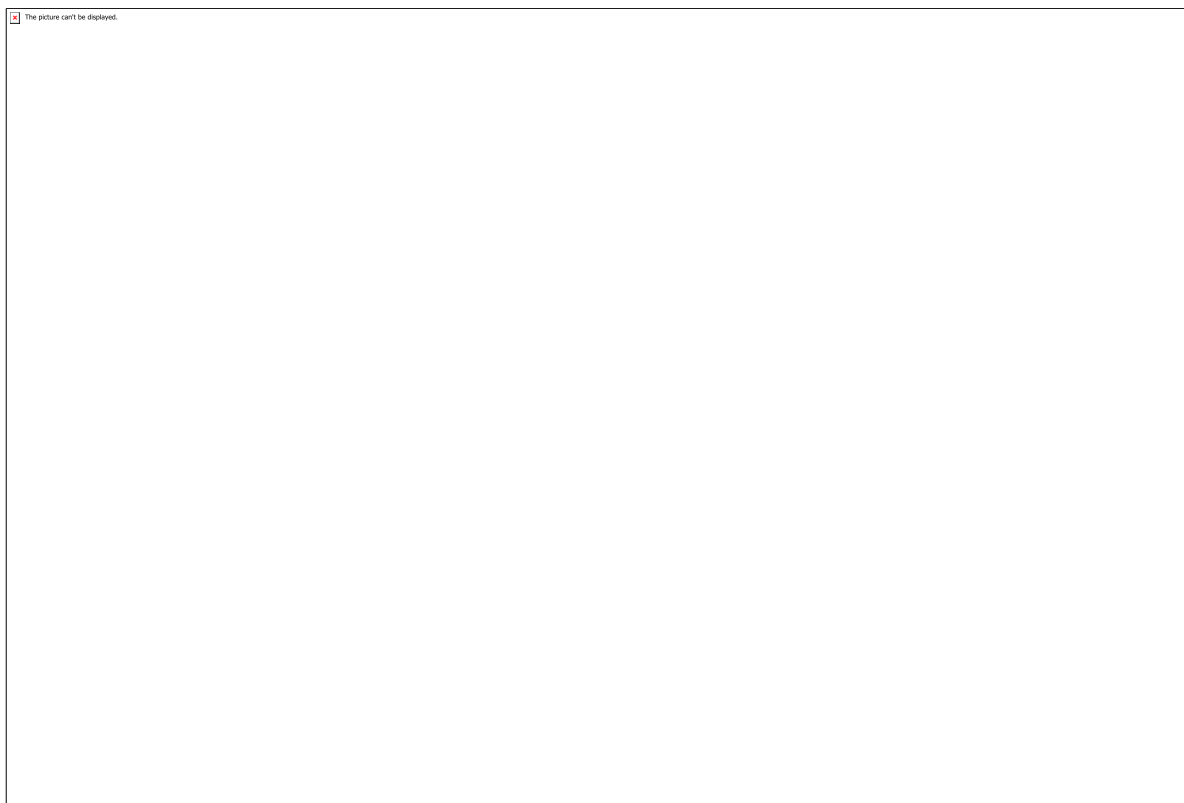


Figura 2

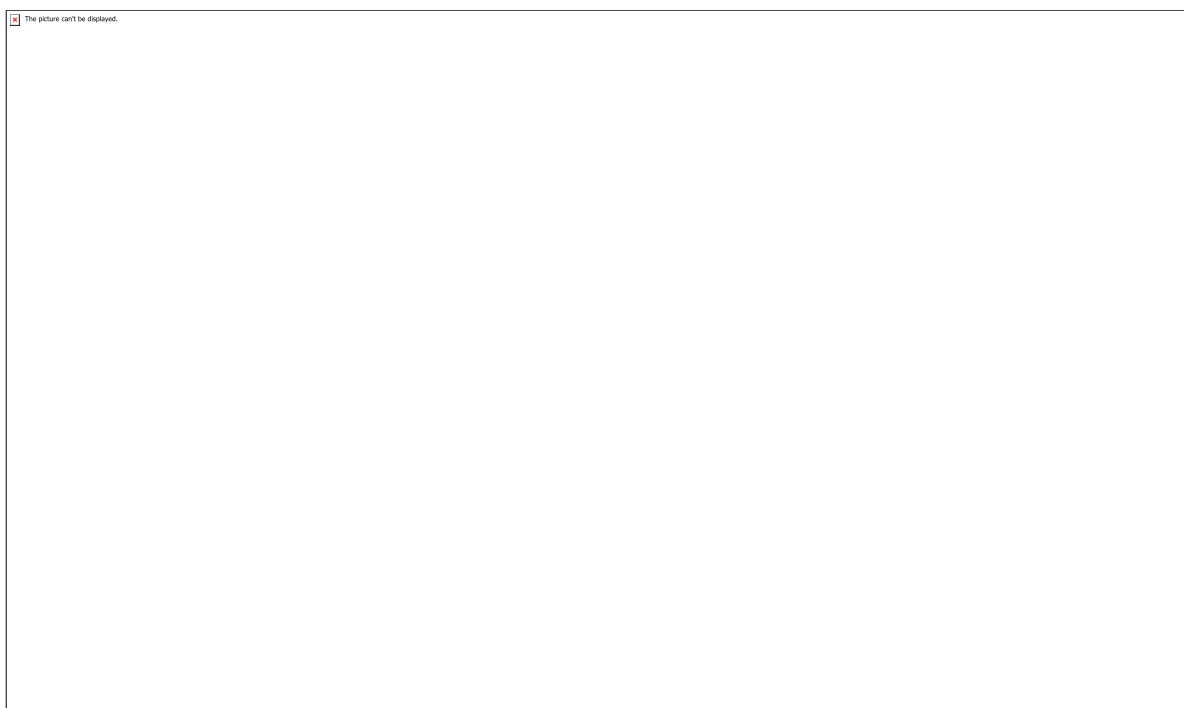


Figura 3

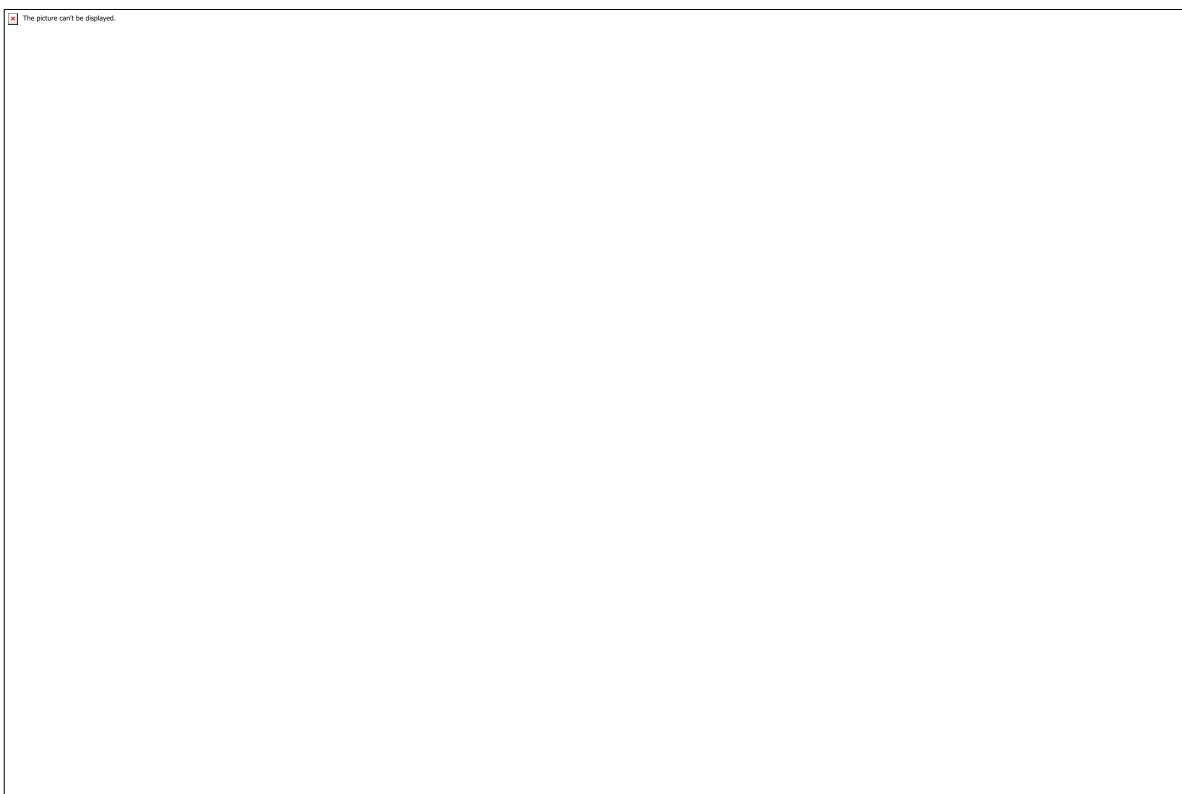


Figura 4

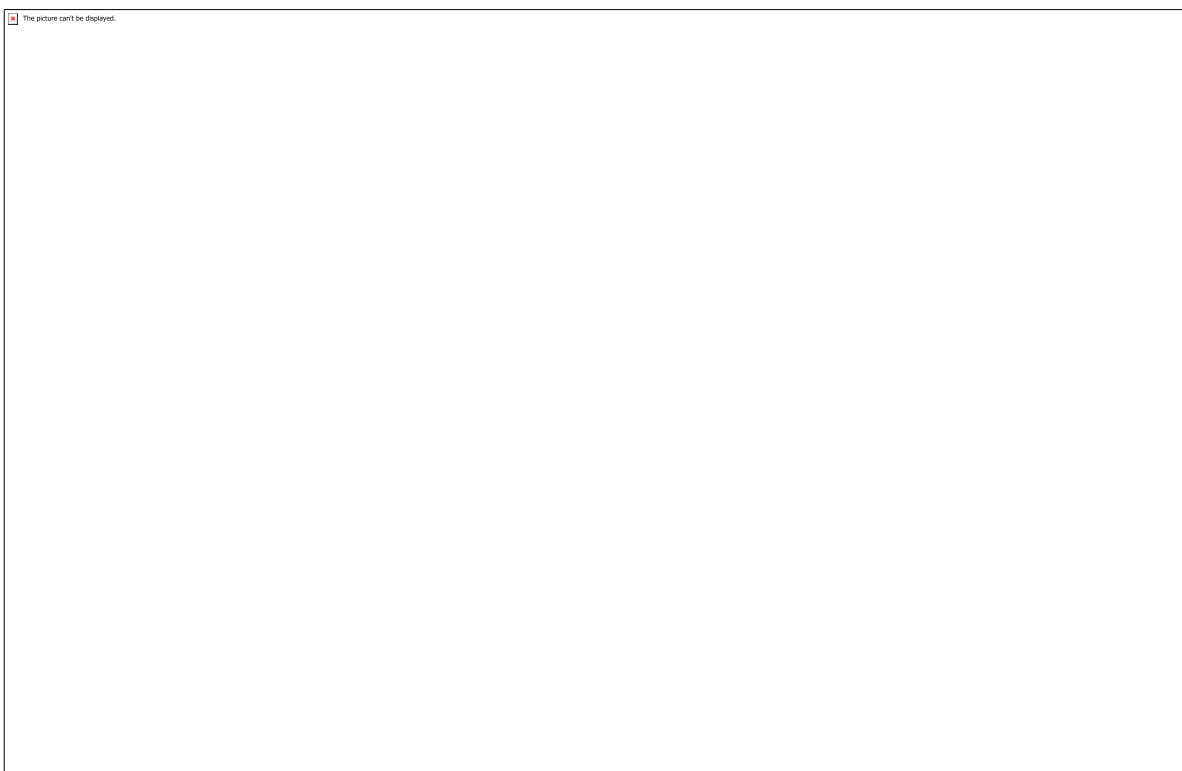


Figura 5

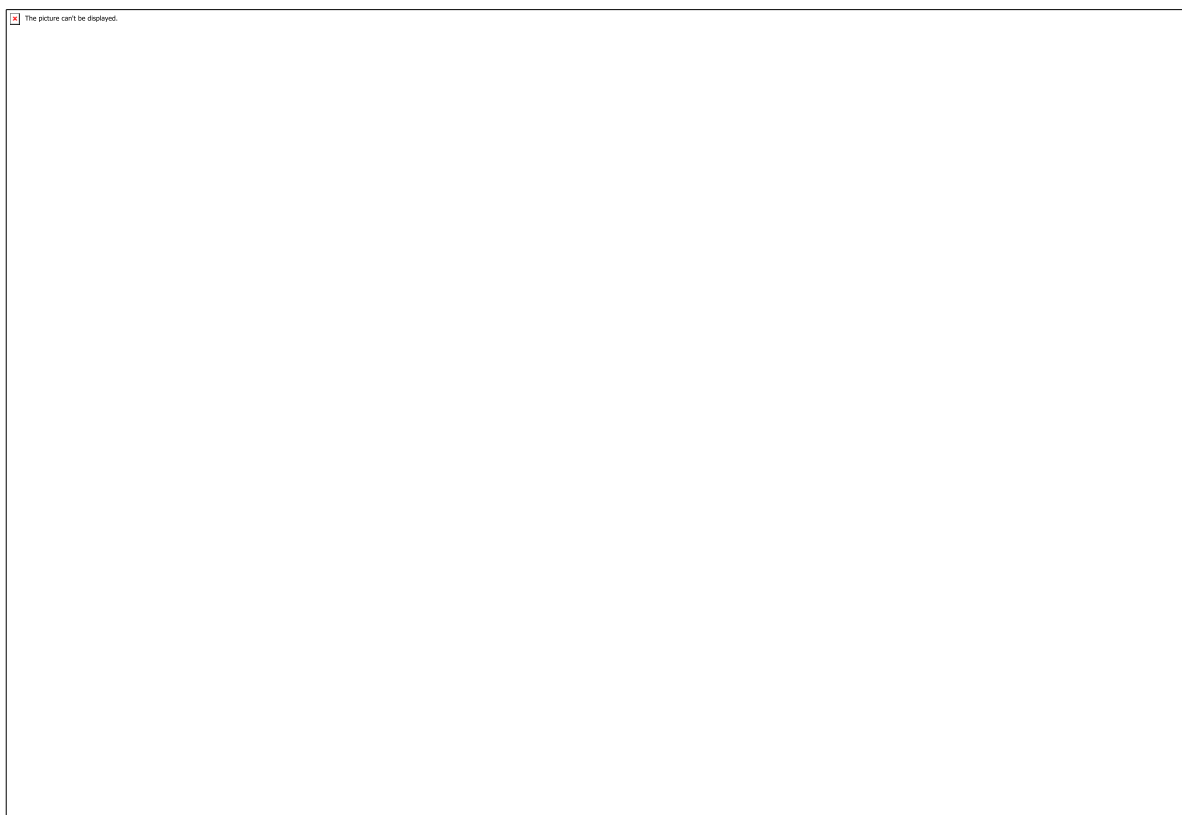


Figura 6

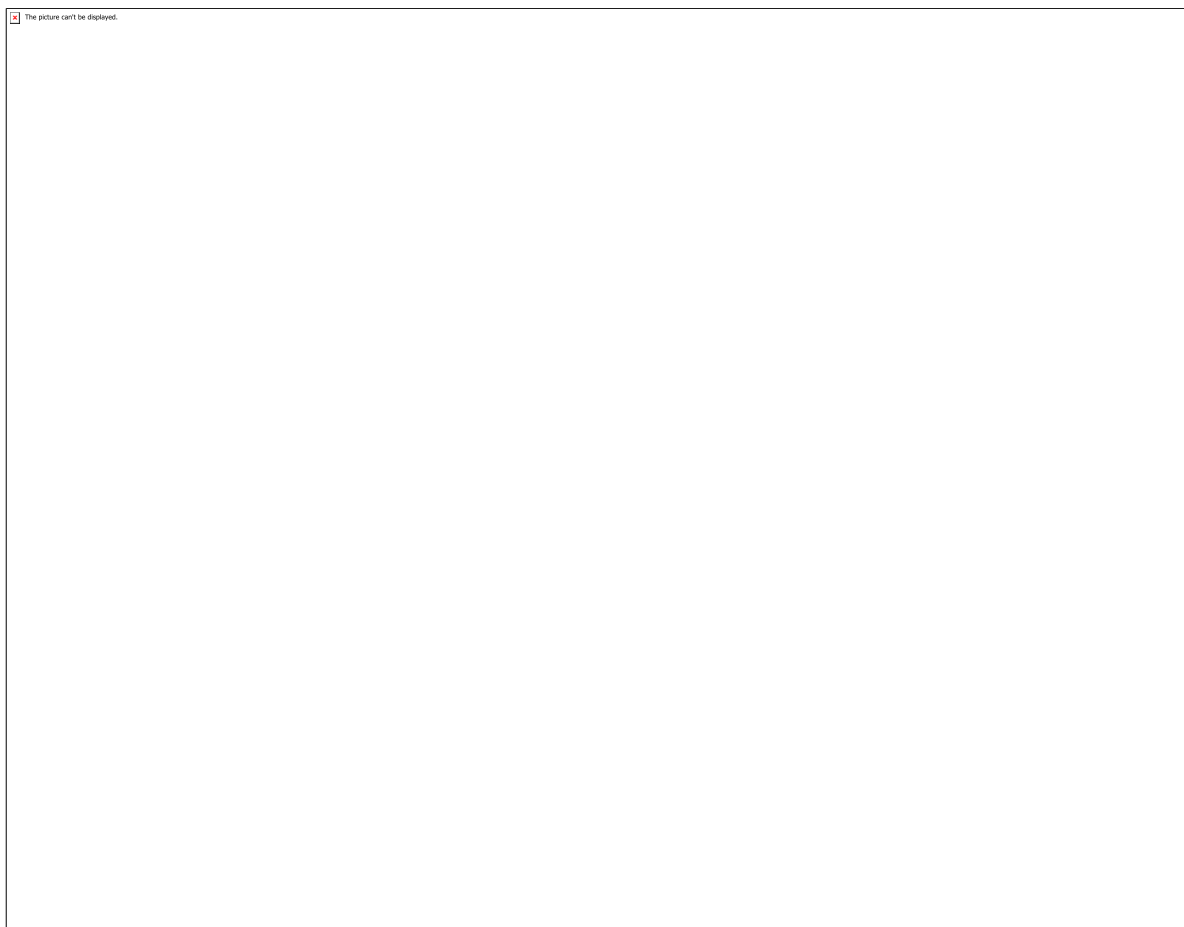


Figura 7

A large rectangular box with a thin black border. In the top-left corner, there is a small red square icon followed by the text "The picture can't be displayed." The rest of the box is empty.

Tabela 1

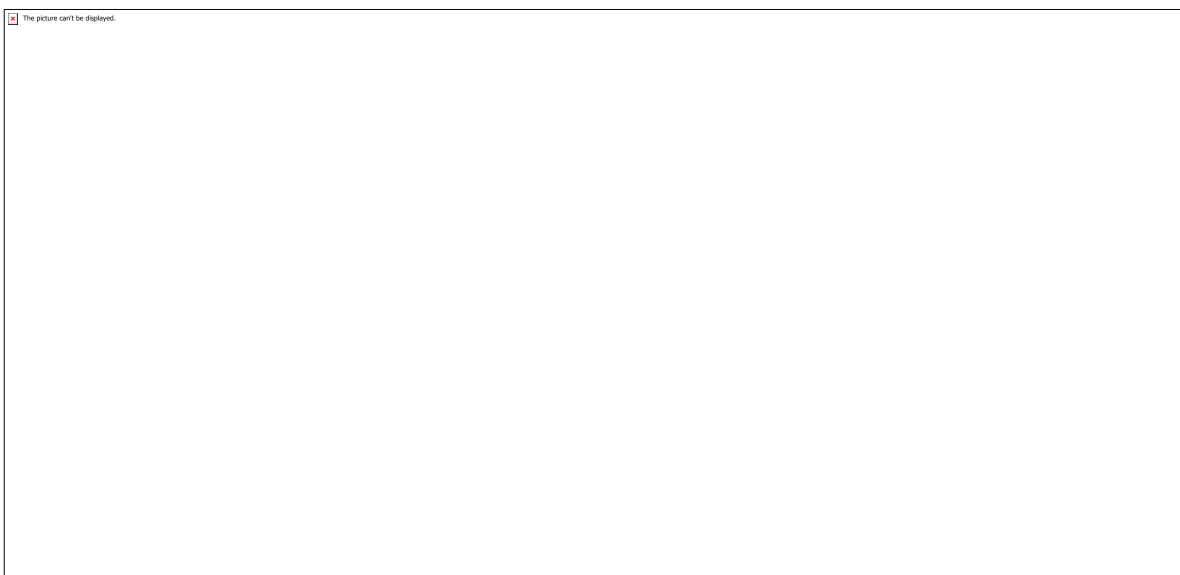


Tabela 2

CÓDIGO: ET0392

AUTOR: JOYCE CRISTINE ARAUJO DA SILVA

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: Síntese de Transportadores de Oxigênio á base de Manganês e Ferro para produção de energia com captura de CO₂ visando aplicação no processo de Combustão por Looping Químico (CLC)

Resumo

Materiais á base de ferro e manganês tem sido utilizados como transportadores de oxigênio por diversos autores e os resultados obtidos tem sido bastante satisfatórios nos processos de combustão por recirculação química (CLC), tendo em vista que são materiais economicamente viáveis e não agressivos ao meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo sintetizar novos transportadores de oxigênio para o processo CLC e caracterizá-los. Para isso foram usados nitratos de ferro e de manganês como sais precursores, tendo em vista que são de fácil acesso, economicamente viável e não agressivos ao meio ambiente. Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV-FEG para análise da morfologia da estrutura obtida, Raman e TPR.

Palavras-chave: Recirculação química. Ferro. Manganês. Transportador de oxigênio. CLC.

TITLE: SYNTHESIS OF OXYGEN CARRIERS BASED ON MANGANESE AND IRON FOR ENERGY PRODUCTION WITH CO₂ CAPTURE LOOKING FOR APPLICATION IN THE CHEMICAL LOOPING COMBUSTION PROCESS (CLC)

Abstract

Iron and manganese based materials have been used as oxygen carriers by several authors and the results obtained have been quite satisfactory in the chemical recirculation combustion (CLC) processes, considering that they are economically viable and not harmful to the environment. This work aims to synthesize new oxygen carriers for the CLC process and characterize them. For this purpose, iron and manganese nitrates were used as precursor salts, since they are easily accessible, economically viable and non-aggressive to the environment. The synthesized materials were characterized by XRD, SEM-FEG techniques to analyze the structure morphology obtained, Raman and TPR.

Keywords: Chemical looping combustion. Iron. Manganese. Oxygen carrier. CLC.

Introdução

O consumo de combustíveis fósseis, como petróleo, gás mineral e carvão mineral na geração de energia, a fim de atender a demanda tecnológica gera uma grande produção de gases intensificadores do efeito estufa, como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e CFC's. O acúmulo desses gases na atmosfera causam diversos danos ao meio ambiente. Desse modo, inúmeros pesquisadores de diferentes áreas têm se dedicado a busca e desenvolvimento de tecnologias e combustíveis sustentáveis.

O processo de recirculação química (CLC) surge como alternativa para produção de energia com captura de CO_2 . Consiste em um sistema no qual dois reatores de leito fluidizados estão interligados, são eles um reator de combustível e um reator de ar no qual é utilizado um transportador de oxigênio (TO), um óxido metálico, que contém a quantidade de oxigênio necessária para converter o combustível (Ishida e Jin, 1996; Kronberger et al., 2004; Lyngfelt et al., 2001). No ciclo, inicialmente o óxido metálico (MexOy) reage com o combustível ($\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{Op}$), sendo assim reduzido (MexOy-1), podendo ou não atingir a sua forma metálica (Me) e o combustível após conversão produz CO_2 e H_2O , que são separados por condensação. Em seguida, o transportador até então reduzido é oxidado ao ser introduzido no reator de ar e assim completa-se o sistema de recirculação química como aparece descrito na figura 1.

Diferentes autores descrevem algumas características necessárias para que um transportador de oxigênio tenha um bom desempenho no processo de recirculação química, uma vez que eles são imprescindíveis no processo. Um transportador de oxigênio bom deve atender a alguns requisitos como (ADÁNEZ et al., 2012):

- Ter capacidade suficiente de transportar oxigênio
- Ser estável mecanicamente
- Ser de baixo custo
- Ser reativo em processos de redução e oxidação
- Não ser agressivo ao ambiente

As propriedades descritas acima são relevantes para o carreador e podem ser alteradas de acordo com o método de síntese escolhido e acabar comprometendo o desempenho do transportador de oxigênio.

Este trabalho tem como objetivo sintetizar novos transportadores de oxigênio para o processo CLC e caracterizá-los. Para isso foram usados nitratos de ferro e de manganês como precursores, tendo em vista que são de fácil acesso, economicamente viável e não agressivos ao meio ambiente.

Metodologia

2.1. PREPARAÇÃO DOS CARREADORES

Os transportadores de oxigênio: Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , FeMnO_3 , Fe_2MnO_4 e FeMn_2O_4 foram preparados através do método de combustão convencional, utilizando os nitratos de Fe e Mn como sais precursores e a ureia como combustível oxidante. Para a síntese, realizou-se a dissolução do combustível em aproximadamente 3mL de água destilada, seguida da adição dos nitratos de manganês e ferro nas proporções estequiométricas adequadas. Após completa solubilização dos reagentes, as soluções preparadas foram transferidas para cadinho e colocados em um forno mufla da marca EDG equipamentos (EDG-3ps 7000) a 400°C por 10 min para combustão, em seguida, os pós dos materiais foram calcinados a 950°C por 3h para que o sal residual fosse decomposto.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO

As fases dos carreadores sintetizados obtidos foram analisadas através da técnica de DRX na forma de óxido, para análise foi utilizado um equipamento Shimadzu (XRD – 6000) com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura 2θ de 10 a 80° passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} . O refinamento, ou seja, a identificação das fases obtidas foi feita através da comparação das posições dos picos e suas respectivas intensidades com os arquivos cifs das cartas de referência JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) contidas no banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) foi utilizada para examinar a morfologia de superfície dos transportadores utilizando um microscópio SSX550 da marca Shimadzu operando com filamento de Tungstênio a 15 kV. O espectro de Raman dos transportadores foi obtido através da análise em um espectrômetro raman da marca Horiba Scientific (HR Evolution), foi medido com uma potência ou intensidade de laser 1%, tempo de aquisição de 20s em 535 nm. A técnica de Redução a Temperatura programada (TPR) realizada em um equipamento Autochem II 2920 equipado com um detector do tipo TCD operando com atmosfera de 10% de H_2 em He na faixa de temperatura de 30 a 90°C com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ possibilitou a análise do perfil de redução dos materiais obtidos.

Resultados e Discussões

3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X obtidos das amostras de Fe_2O_3 e Mn_2O_3 estão apresentados na figura 2 juntamente com as cartas de referência da hematita, Fe_2O_3 (ICSD 82137) e hausmanita, Mn_2O_3 (ICSD 33647) as quais aparecem sobrepostos aos dados experimentais, respectivamente, para comparação. Por meio dos difratogramas obtidos foi possível identificar as fases presentes nos materiais que se mostraram monofásicos,

indicando que a síntese foi bem sucedida para ambos. O método Rietveld identificou a amostra Fe_2O_3 como sistema cristalino romboédrico e a amostra Mn_2O_3 como sistema cristalino cúbico.

Na figura 3 aparecem os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de FeMnO_3 , Fe_2MnO_4 e FeMn_2O_4 , respectivamente, juntamente com os padrões de referência identificados como FeMnO_3 (ICSD 30237), hematita, Fe_2O_3 (ICSD 201097) e hausmanita, Mn_2O_3 (ICSD 33647). Ao observar o difratograma do FeMnO_3 nota-se que este apresenta uma única fase, sendo ela identificada pela carta ICSD 30237, apresentando sistema cristalino cúbico. No caso da amostra Fe_2MnO_4 nota-se que esta apresenta duas fases, são elas FeMnO_3 e Fe_2O_3 , o que indica um excesso de óxido de ferro na estrutura. Na amostra FeMn_2O_4 identifica-se a presença de duas fases a fase FeMnO_3 e Mn_2O_3 , sendo os picos do FeMnO_3 mais intensos sobrepondo os picos da fase Mn_2O_3 .

3.2. MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG)

Para o MEV foram escolhidos três amostras específicas (Fe_2O_3 , FeMnO_3 e Fe_2MnO_4), a fim de observar a influência do aumento da quantidade de ferro na morfologia do composto. As imagens dos transportadores sintetizados e calcinados a 900°C são apresentadas nas figuras seguintes, nas quais é possível observar a morfologia dos materiais. O óxido de ferro apresentou partículas pouco segregadas.

Ao adicionar manganês à estrutura do carreador de oxigênio, na proporção estequiométrica de um átomo de ferro para um de manganês, nota-se que as partículas aparecem mais segregadas quando comparadas ao óxido de ferro. Além disso, apresentam formato mais regular. Porém quando se tem um excesso de ferro na estrutura do material o comportamento morfológico apresentado é similar ao do óxido de ferro, mas nele as partículas aparecem mais coalescidas.

3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os transportadores de oxigênio Fe_2O_3 e Mn_2O_3 foram submetidos à espectroscopia Raman e os espectros obtidos foram comparados com os da literatura de modo a identificar os picos de maior relevância para identificação dos transportadores.

- Fe_2O_3

Os picos observados no raman (figura 6) caracterizam a amostra como óxido de ferro (III), tendo em vista que de acordo com a literatura os picos da hematita aparecem em 225, 245, 291, 411, 500, 611 e 1321 cm^{-1} (HANESCH, M., 2009), que correspondem aos picos observados na amostra analisada.

- Mn_2O_3

Ao observar o espectro Raman da amostra Mn_2O_3 (figura 7) nota-se a presença de dois picos um em 349 cm^{-1} e outro mais intenso em 640 cm^{-1} que, de acordo com a literatura (GINSBURG, A, et al., 2016) esses picos são característicos do óxido de manganês (III).

3.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A análise de Redução a Temperatura Programada possibilita a visualização dos perfis de redução dos dois transportadores de oxigênio escolhidos para essa análise, o FeMnO_3 e o Fe_2MnO_4 (311,49).

A figura 8 apresenta os perfis de redução dos carreadores de oxigênio. Os dois transportadores FeMnO_3 e Fe_2MnO_4 apresentaram em seus TPR três picos de redução. Para o FeMnO_3 os picos aparecem em 200 °C, 414 °C e em 547°C, sendo este último o de maior intensidade. Para o Fe_2MnO_4 os picos aparecem em 301°C, 424 °C e 566 °C. Realizando-se o somatório do consumo de hidrogênio dos três picos em questão de cada amostra, tem-se que o consumo de hidrogênio total pela amostra FeMnO_3 foi de 265,43 g/cm³ e para o Fe_2MnO_4 311,49 g/cm³. Vale salientar que o ferro apresenta diferentes fases de redução dependendo da temperatura trabalhada, ou seja, apresenta um comportamento de redução complexo, desse modo se faz necessária a realização de DRX pós- teste TPR, o qual será realizado na continuidade do trabalho.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos através da técnica de difração de raio x tornou-se possível a identificação das fases constituintes de cada transportador de oxigênio, sendo os transportadores Fe_2O_3 , Mn_2O_3 e FeMnO_3 identificados como monofásicos, ou seja, que apresentam apenas uma fase. E os transportadores Fe_2MnO_4 e FeMn_2O_4 como sendo bifásicos. Além disso, possibilitou juntamente com as técnicas MEV-FEG e Raman, a constatação que o método de síntese escolhido foi bem sucedido, uma vez que os materiais obtidos foram os almejados inicialmente. A análise de TPR por sua vez, possibilitou a investigação do perfil de redução dos transportadores, que foram bastante reduzidos, indicando que estes podem ser aplicados no processo CLC, por apresentarem teor de redução considerável.

De modo geral, os resultados obtidos foram os previamente esperados e o método de síntese por combustão convencional, apesar de não ser muito convencional para CLC mostrou-se eficaz, prático e rápido na obtenção dos transportadores.

Para as próximas etapas do projeto visa-se o estudo das propriedades magnéticas desses materiais obtidos, bem como a sua avaliação em termo balança, a fim de obter mais informações sobre o comportamento desses transportadores.

Referências

ADANEZ, J.; ABAD, Alberto; LABIANO, F. G. Progress in Chemical looping Combustion and Reforming Technologies. Progress in Energy and Combustion Science, V38, p.215-282,2012.

GINSBURG, A.; KELLER, D. A.; BARAD, H. N.; RIETWYK, K.; BOUHADANA, A. A.; ZABAN, A. One-step synthesis of crystalline Mn₂O₃ thin film by ultrasonic spray pyrolysis. Thin Solid Films 615, p. 261-264, 2016.

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. Geophys. J. Int (2009) 177, p 941-948.

HEITMANN, A. P.; SILVA, G. C.; PAIVA, P.R. P.; FERREIRA, A. M. Síntese e Caracterização de Compósito Magnético Nanoestruturado Contendo Óxido de Manganês para Remoção de Íons Cd(II) do Meio Aquoso. Cerâmica, V60, n.355, 2014.

JOHANSSON, M.; MATTISSON, T.; LYNKFELT, A. Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for Chemical-Looping Combustion. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 43, n. 22, p. 6978-6987, 2004/10/01 2004. ISSN 0888-5885.

MATTISSON, T.; LYNKFELT, A.; CHO, P. The Use of Iron Oxide as an Oxygen Carrier in Chemical-looping Combustion of Methane with Inherent Separation of CO₂. Fuel, v. 80, n. 13, p. 1953-1962, 2001/10/01/ 2001. ISSN 0016-2361.

Anexos

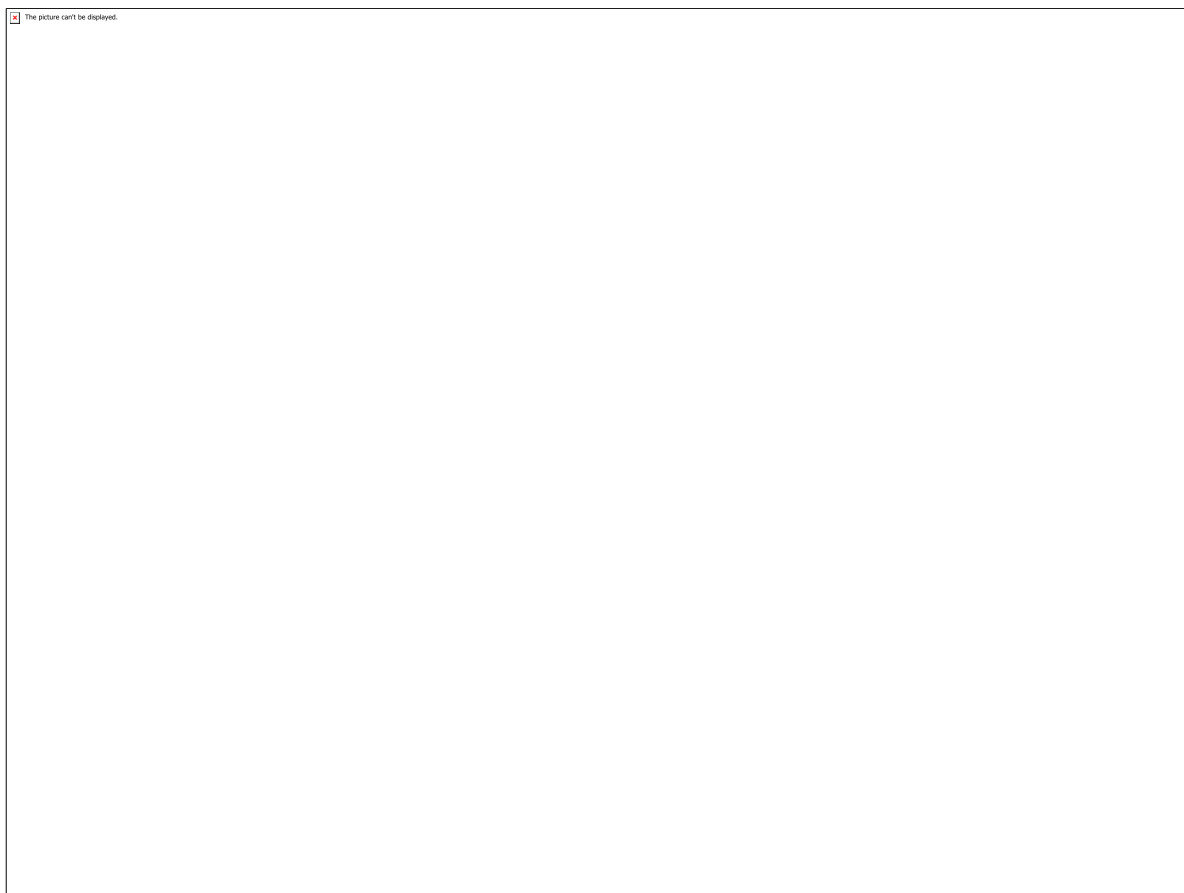


Figura 1: Sistema de recirculação química (CLC)

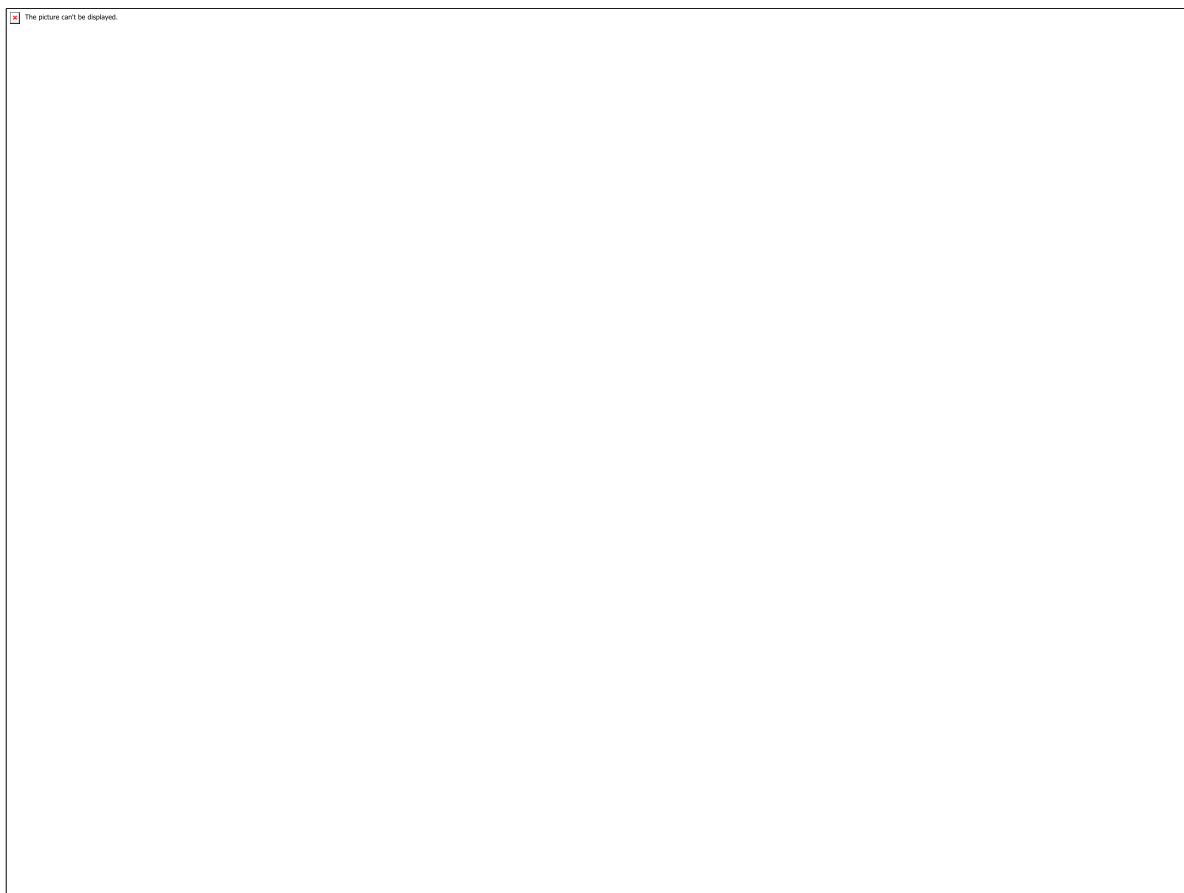


Figura 2: Difratomogramas de raios x refinados pelo método Rietveld das amostras Fe₂O₃ e Mn₂O₃.

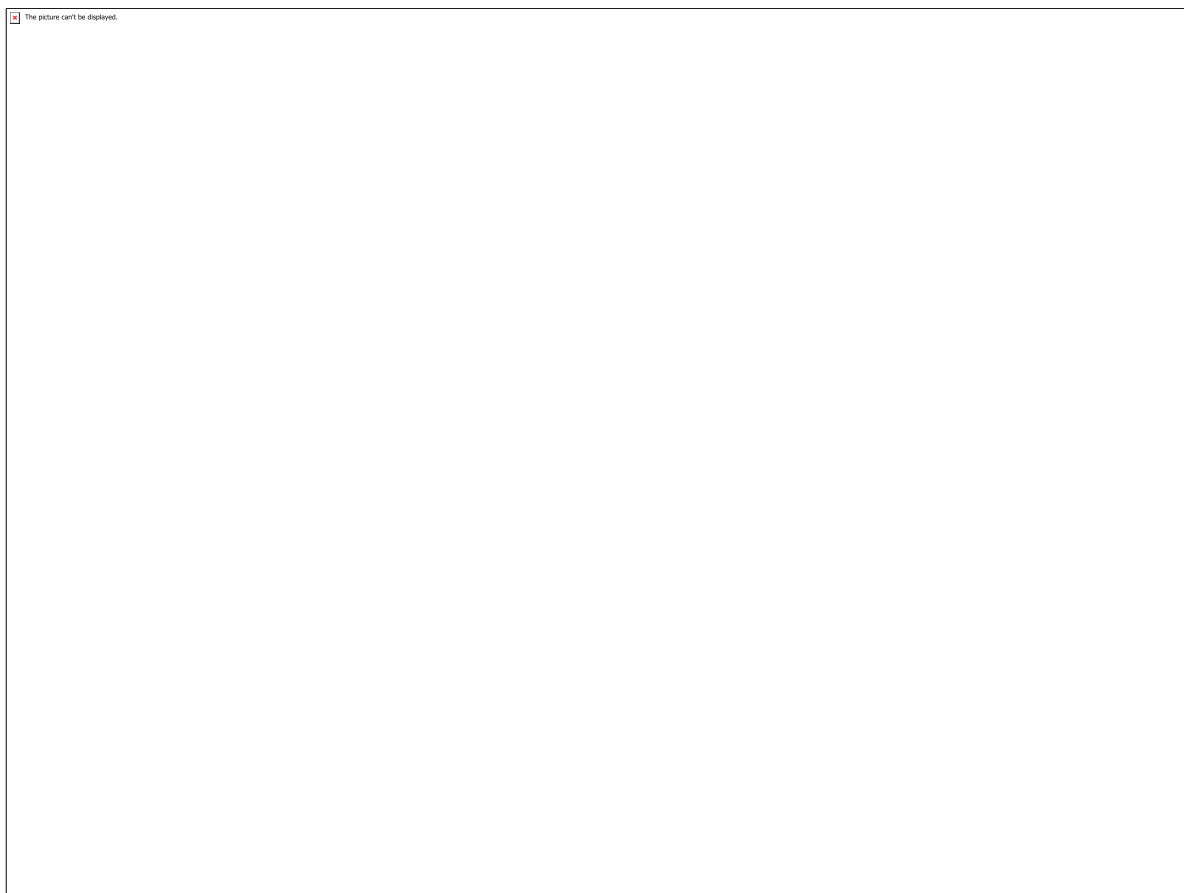


Figura 3: Difrátogramas de raios x refinados pelo método Rietveld das amostras FeMnO_3 , Fe_2MnO_4 e FeMn_2O_4 .

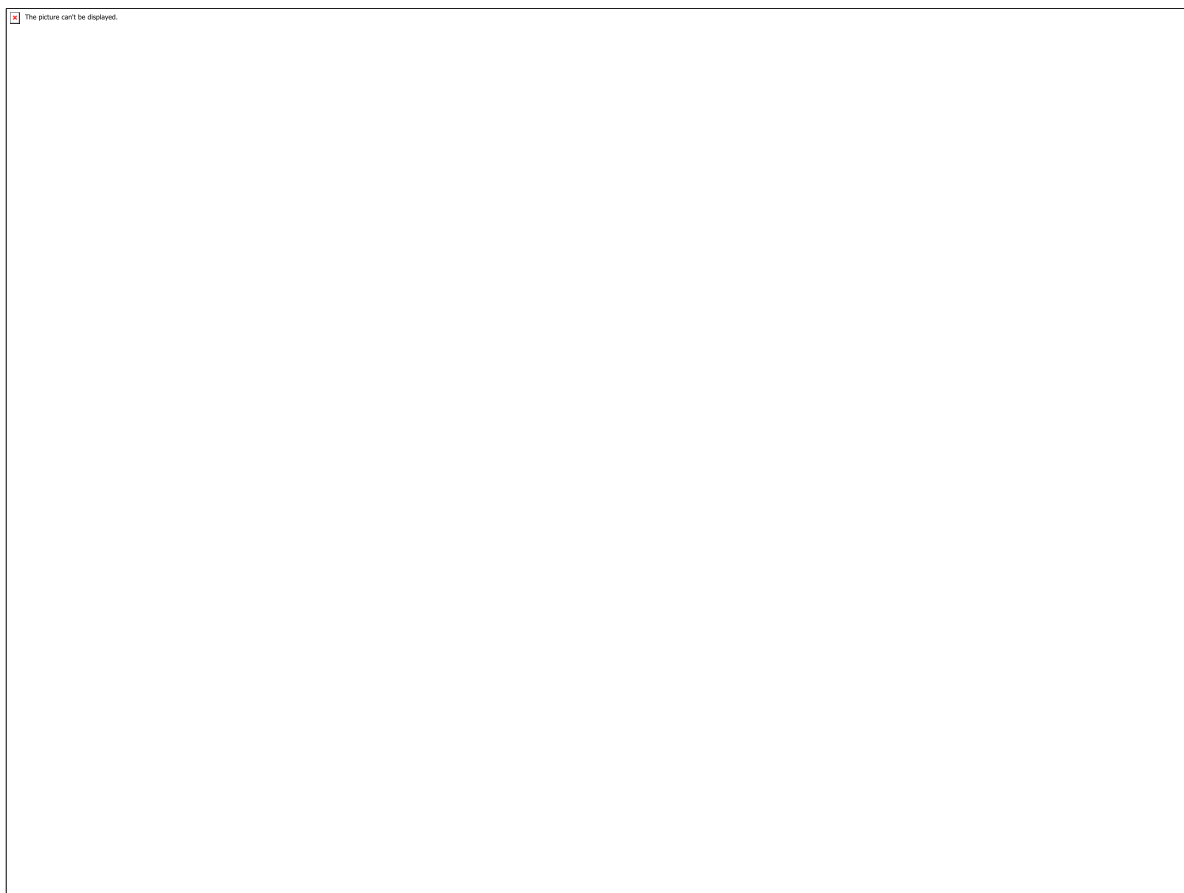


Figura 4: Micrografias do óxido de ferro (Fe_2O_3) com ampliações de (i)10000 e (ii)30000 vezes.

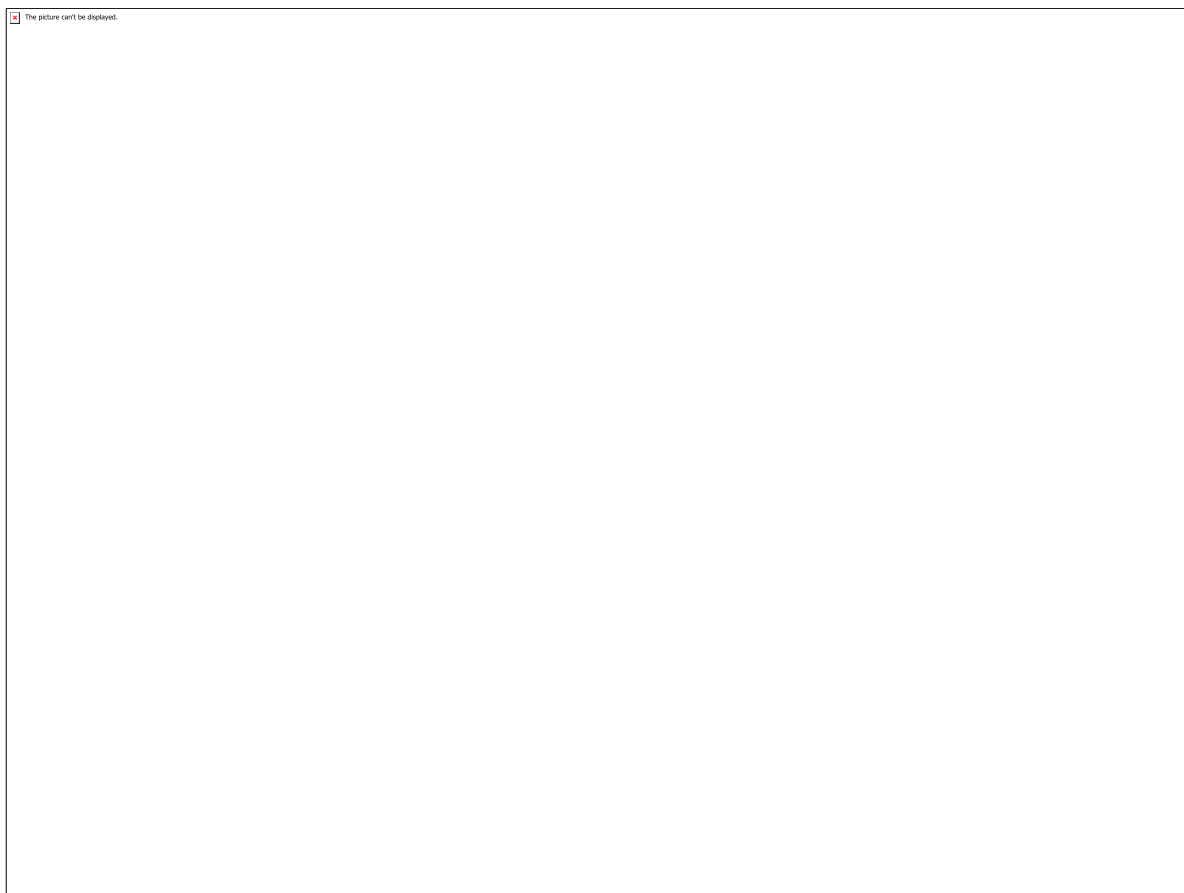


Figura 5: Micrografias do (1) FeMnO_3 e (2) Fe_2MnO_4 com ampliações de (i) 10000 e (ii) 30000 vezes.

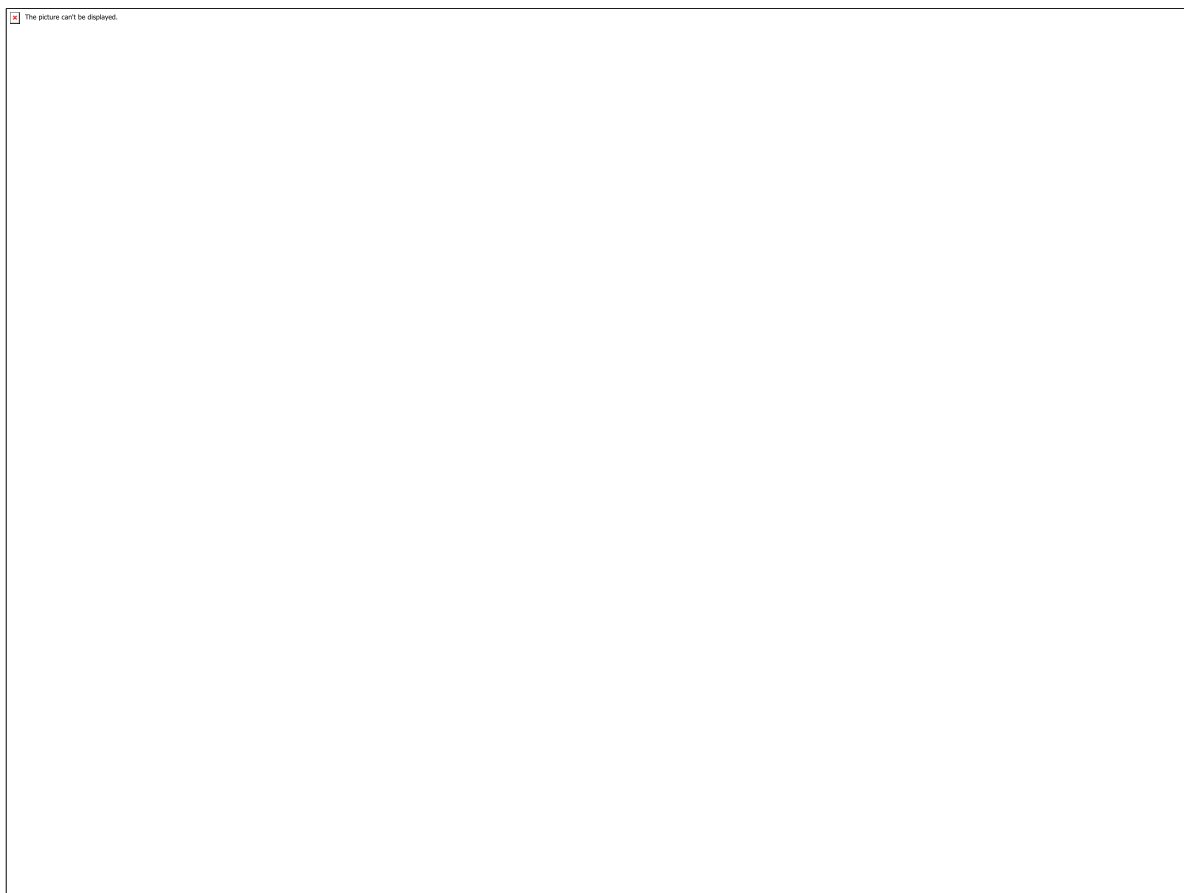


Figura 6: Espectro Raman do Fe_2O_3

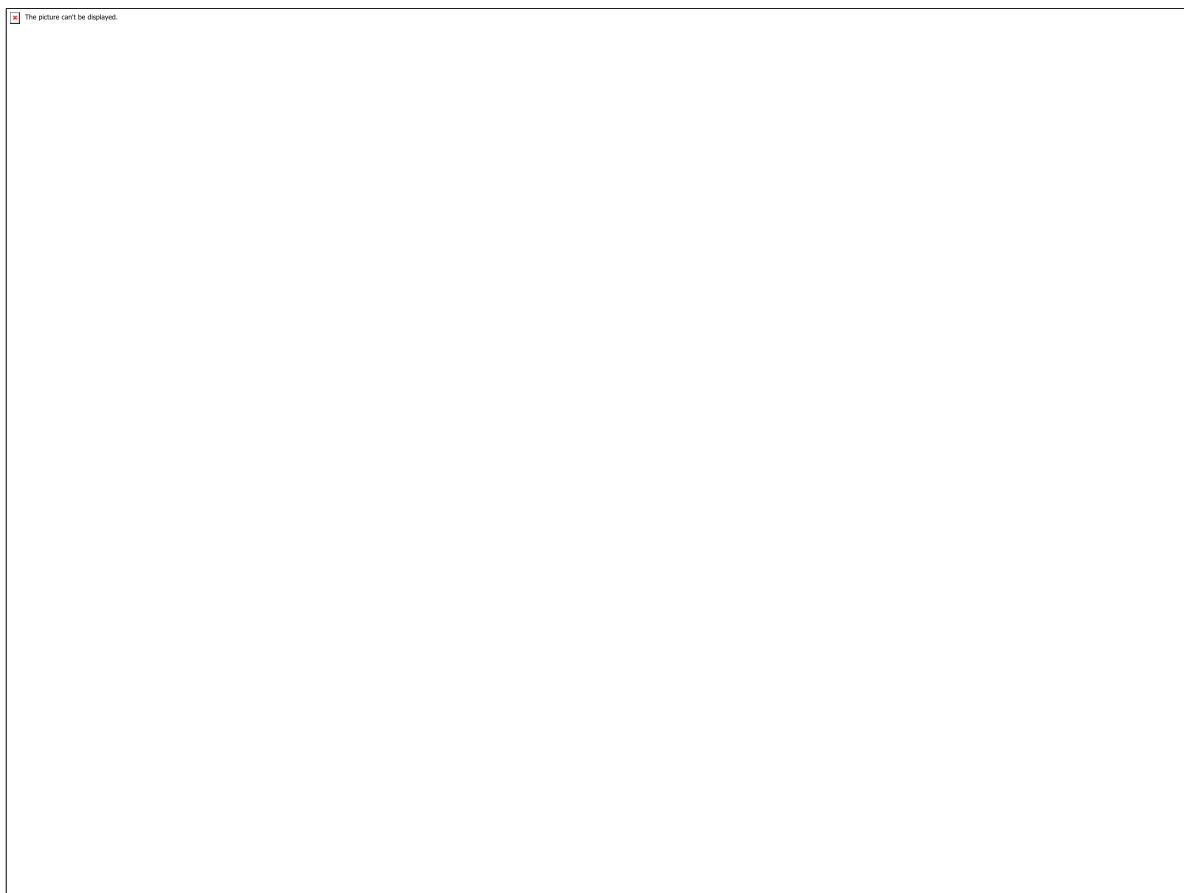


Figura 7: Espectro Raman do Mn_2O_3

CÓDIGO: ET0397

AUTOR: FRANCISCO EMANUEL DA SILVA

COAUTOR: EDUARDO RIGOTI

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo da Síntese e escalonamento de sílicas mesoporosas com diferentes morfologias para a composição do Banco de Materiais do Labpemol

Resumo

As sílicas mesoporosas tem atraído muita atenção desde a sua descoberta e isto é devido à sua elevada, área superficial seu tamanho de poro homogêneo funcionalização fácil [1], essas propriedades fazem com que esse tipo de material tenha potencial de aplicação em diversas áreas de pesquisa. Todas essas propriedades podem ser variadas por meio de seus modelos e parâmetros de síntese [1]. Estruturas de sílica mesoporosa possuem importância crescente como suporte para enzimas e catalisadores organometálicos moleculares [2]. Por exemplo, esferas de tamanho micrométrico são bastantes interessantes em processos de separação [3]. O objetivo desse trabalho é sintetizar catalisadores mesoporosos, SBA-15 e KI-6, com diferentes morfologias para o banco de catalise do LABPEMOL. Onde foram feitas sínteses com diferentes padrões de temperatura e agitação. Os resultados foram obtidos por meio de Difração de Raios-X (DRX), Adsorção e Dessorção de N₂ e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Palavras-chave: Morfologia; Mesoporoso, SBA-15; KIT-6.

TITLE: Synthesis and scaling study of mesoporous silicas with different morphologies for the composition of Labpemol Material Bank

Abstract

Mesoporous silicas have attracted a lot of attention since their discovery and this is because of their high surface area and their easy functionalization homogeneous pore size [1], these properties make this type of material have potential for application in various research areas. All these properties can be varied through their models and synthesis parameters [1]. Mesoporous silica structures are of increasing importance as a support for enzymes and molecular organometallic catalysts [2]. For example, micrometer sized beads are quite interesting in separation processes [3]. The objective of this work is to synthesize mesoporous catalysts, SBA-15 and KI-6, with different morphologies for the LABPEMOL catalysis bank. Where syntheses were made with different temperature and

agitation patterns. Results were obtained by X-ray Diffraction (XRD), N₂ Adsorption and Desorption and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: Morphology; Mesoporous; SBA-15; KIT-6.

Introdução

Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias [4]. Os minerais porosos formam-se nessas condições: altas temperaturas e pressões. Entretanto, é preciso estabilizar os canais e cavidades desses minerais, pois, de outra forma, a pressão acabaria por destruir a rede porosa em formação. Essa estabilização também é efetuada pela água, que se incorpora aos sólidos e preenche os canais, na maioria das vezes na forma de soluções salinas ou alcalinas [5]. Esses materiais são classificados de acordo com sua porosidade: Microporos e Mesoporos. Nesse trabalho nosso objeto de estudo são os materiais com mesoporosidade, SBA-15 e KIT-6. O principal objetivo é por meio da mudança de parâmetros de síntese modificar a morfologia desses materiais e estudar o escalonamento. Os resultados discutidos aqui foram obtidos por meio de Difração de Raios-X (DRX), Adsorção e Dessorção de N₂ e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Metodologia

Síntese do Material.

Os materiais foram sintetizados pelo método hidrotérmico descrito na literatura [3], onde para SBA-15 foi usado o copolímero tribloco P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), ácido clorídrico (HCl) 37%, água destilada e tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica. O procedimento consistiu na dissolução de 5,9 g de P123 em 150 g água destilada e 30,4 g de ácido clorídrico por 2 horas em uma temperatura de 35 ° C para FEES01SBC e 40 ° C para FES00SBPar (material com morfologia padrão) com agitação de 300 rpm para todas as amostras do material. Após a dissolução completa do P123 adicionou 12,35 g de TEOS e deixou em agitação por 3 h com 300 rpm, e em seguida em estático por 24 h para as amostras. Para a síntese de KIT-6 utilizou-se 4,15g de P123, 150 de H₂O, 4,2 de butanol (ButOH) com temperatura de 35 ° C para amostra FES03KC e 40°C para amostra FES00KPar (amostra padrão) e após a dissolução do P123 adicionou cerca de 8,91g de TEOS. Após as 24 h de adição do TEOS, os materiais foram adicionados em autoclaves de teflon. E foram submetidas a estufa por 24 h em 100 ° C. Por fim as amostras foram filtradas utilizando água destilada e bomba a vácuo e colocada para secar. Para em seguida, ser calcinada em uma rampa de calcinação de 2 ° C /min a 600 ° C por 6 h.

Caracterizações.

Para verificar se houve um ordenamento dos poros do material, utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX). Foi empregado o método do pó. O equipamento utilizado foi o Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye, a abertura da fenda foi de 0,1 com passo de $0,01^\circ$ e tempo de 0,3 s, sendo os dados coletados em uma faixa 2θ de $0,5^\circ$ a 5° . Para análises de adsorção e dessorção de N_2 foi utilizado equipamento ASAP 2020 V4.03 (V4.03 J).

Todas as amostras foram caracterizadas através do Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O objetivo de obter as imagens é de observar a mudança na morfologia dos materiais que foram sintetizados e, assim, analisar a influência das variáveis estudadas nesse trabalho. O equipamento utilizado foi da marca ZEISS, modelo Auriga com emissor do tipo FEG (Field Emission Gun), com voltagem de 20Kv, com detector de análise química por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) acoplado marca Bruker e modelo xflash detector 410-M.

Resultados e Discussões

Foi obtido o Difratoograma de Raios-X para as amostras do material SBA-15 (Figura 1). Podemos observar que houve um deslocamento dos picos, característicos desse tipo de material, para valores de 2θ maiores com relação a síntese padrão indicando uma diminuição no diâmetro de poros e consequentemente seu volume. Essa mesma amostra não mostrou picos característicos para os planos d110 e d200 indicando mudança na sua morfologia que pode ter afetado os poros presentes nesse plano, ou seja, mesoporos não homogêneos como na amostra FES00SBPar, dita como morfologia padrão.

Para as amostras de KIT-6 (Figura 2) houve um deslocamento de 2θ menores para os picos característicos para a amostra FES03K com relação ao material de morfologia padrão indicando um aumento de diâmetro de poros e consequentemente um aumento do volume de poros no material. Com relação aos picos característicos podemos observar que todos são vistos em ambas as amostras indicando uma homogeneidade de macroporos.

A partir da análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio foi possível observar a partir do gráfico que o material sintetizado FES01SBC (Figura 3), nas condições apresentadas no procedimento experimental, mostrou uma deformidade indicando a falta de homogeneidade porosa, com base no material sintetizado com morfologia padrão FES00SBC (Figura 3), assim como podemos ver na Tabela 1. Para a amostra FES03KC (Figura 4) podemos observar que o material se mostrou uma mesoporosidade bastante homogênea com relação ao seu material de morfologia padrão, indicando uma boa reprodução em laboratório.

A partir da análise dos resultados da Adsorção e Dessorção de N_2 foi possível obter uma tabela (Tabela 1) de dados, onde podemos observar que a amostra FES01SBC obteve um volume de mesoporos menor que o material de morfologia padrão e manteve o volume de microporos e apresentou poros com diferentes diâmetros indicando uma falta de

homogeneidade como indicado pelo DRX e pelos gráficos anteriormente apresentados. A amostra FES03KC apresentou um aumento de volume de mesoporos, manteve o de microporos e obteve uma boa homogeneidade de poros, indicando ser uma síntese muito promissora.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível observar que houve a mudança de morfologia para a amostra FES01SBC (Figura 5) e FES03KC (Figura 7) com relação a suas amostras de morfologia padrão (Figuras 6 e 8), onde podemos observar uma morfologia esférica, indicando que a partir dos parâmetros de sínteses é possível mudar a morfologia dos materiais.

Conclusão

Por fim, ambos os materiais apresentaram mudança de morfologia usando parâmetros de sínteses diferentes, onde SBA-15 apresentou uma diferença em seus poros que afetou o volume de mesoporos e a homogeneidade destes. Enquanto a KIT-6 apresentou um bom ordenamento de poros e aumentando seu volume de mesoporos apresentando uma boa homogeneidade poros. Sendo a KIT-6 até o momento o material mais propício a mudança de morfologia sem efeitos negativos na sua estrutura de ordenamento interno.

Referências

- [1] E. D. Mohamed Isa, I. S. Mahmud, H. Ahmad, and M. B. Abdul Rahman. *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 12149–12153, 2019.
- [2] W. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Zhang, and F. Dang. *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 282, pp. 15–21, 2019.
- [3] H. I. Lee, J. H. Kim, G. D. Stucky, Y. Shi, C. Pak, and J. M. Kim. *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 8483–8487, 2010.
- [4] MASCARENHAS, Artur J. Santos. OLIVEIRA, Erica C. PASTORE, Heloise O. Peneiras moleculares: Selecionando as moléculas pelos seus tamanhos. QNEsc, 2001.
- [5] BARRER, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Londres: Academic Press, 1982.

Anexos


 The picture can't be displayed.

Figura 1 - Difratoograma de Raios-X para FES00SBPar e FES01SBC

 The picture can't be displayed.

Figura 2 - Difratoograma de Raios-X para FES03KC e FES00KC


 The picture can't be displayed.

Figura 3 - Adsorção e Dessorção de N₂ para FES01SBC e FES00SBC


 The picture can't be displayed.

Figura 4 - Adsorção e Dessorção de N₂ para FES03KC e FES00KC


 The picture can't be displayed.

Figura 5 - MEV para amostra FES01SBC

 The picture can't be displayed.

Figura 6 - MEV para amostra FES00SBC

 The picture can't be displayed.

Figura 7 - MEV para amostras FES03KC


 The picture can't be displayed.

Figura 8 - MEV para FES00KC

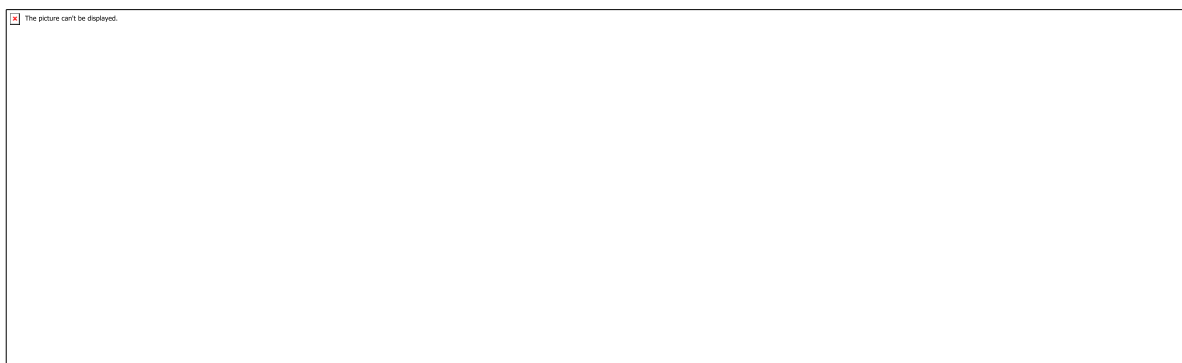


Tabela 1 - Dados texturais para todas as amostras.

CÓDIGO: ET0404

AUTOR: LUAN DO NASCIMENTO DE MOURA

ORIENTADOR: FERNANDO JOSÉ VOLPI EUSÉBIO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Obtenção de Filossilicatos miméticos ao talco natural aplicados à adsorção de corantes têxteis: otimização via planejamento fatorial

Resumo

Um material híbrido funcionalizado por grupos amino foi sintetizado a partir de uma rota sol-gel, utilizando exclusivamente um precursor de silício contendo tais grupos funcionais. O material obtido foi um filossilicato de níquel (FSN) mimético à estrutura encontrada na natureza, o material possui disposição em folhas formadas por tetraedros de silício e octaedros de níquel num arranjo de 2:1, característico dos silicatos do tipo talco. Já é relatado na literatura a utilização de materiais inorgânicos lamelares para o processo de adsorção, inclusive no uso desses tipos de sólidos para remediação de efluentes industriais contaminados. O material foi utilizado em experimentos de adsorção de um corante aniônico reativo Remazol Blue RGB em solução aquosa. O material mostrou ter uma boa afinidade química com a espécie contaminante, mesmo em temperatura ambiente e sem alteração no pH. A confirmação do processo adsorptivo foi comprovado pelos espectros de UV-Vis resultados da análise das soluções após o experimento. Foi utilizado o planejamento fatorial como ferramenta estatística para refinar os parâmetros do processo de adsorção a fim de obter critérios ótimos para método. Os fatores escolhidos para estudo foram o tempo de agitação do adsorvente na solução e o repouso desse mesmo sistema, assim obtendo um planejamento fatorial 2^2 . Os resultados do planejamento fatorial ainda podem ser utilizados para definir novas condições de estudo do processo adsorptivo nesse material híbrido.

Palavras-chave: Adsorção, Filossilicato, Sintético, Remediação, Corante

TITLE: Obtaining of phyllosilicates mimetic to natural talc applied to textile dyestuff adsorption: optimized by factorial design of experiments.

Abstract

A study of industrial wastewater treatment technique has been briefly investigated, for reactive dye removal, in a Physico-chemical process. These experimental studies have indicated that a functionalized synthetic nickel phyllosilicate, mimetic to natural talc has the potential to act as an adsorbent for the removal of Remazol Blue RGB, an anionic reactive dyestuff from an aqueous solution. The processes were optimized by factorial design planning using variables of easy industrial control as stirring time and resting time. The experimental data show consistency in the synthesis methodology and indicates a higher adsorption capacity for greater interaction time.

Keywords: Adsorption, Phyllosilicate, Synthetic, Remediation, Dyestuff.

Introdução

Quase todas as indústrias usam corantes e pigmentos para colorir seus produtos. Muitos destes são inertes e não-tóxicos na concentração de descarte no efluente. Entretanto, alguns não são inócuos, e em alguns casos, a cor transmitida por eles é muito indesejável para o meio aquático¹. Na indústria têxtil, são usados corantes de moléculas de estrutura complexa, alguns deles podem ter efeitos tóxicos ou carcinogênicos em animais, são difíceis de degradar biologicamente e mudam a penetração de luz no efluente, perturbando os processos biológicos naturais. Além do mais, são um dos mais problemáticos e difíceis tipos de poluentes a serem tratados por métodos convencionais².

Adsorção é um processo no qual moléculas dissolvidas são ligadas a superfícies de um adsorvente por forças de natureza química ou física³. Minerais lamelares (argilominerais) afiguram-se ser interessantes percursos para preparações adsorventes⁴.

Nesse estudo foi utilizado um filossilicato de níquel sintético, mimético ao filossilicato encontrado na natureza, para a adsorção química de um contaminante têxtil dissolvido em uma solução aquosa. Filossilicatos do tipo talco podem ser sintetizados mimetizando estruturas naturais, a fim de se obter superfícies lamelares contendo grupos funcionais intercalados. A substituição isomórfica é plenamente viável quando íons magnésio do talco, por exemplo, são substituídos pelo níquel na estrutura. Como resultado tem-se uma rede inorgânica funcionalizada no espaço interlamelar. A formação da rede é, geralmente, controlada via processos derivados do sol-gel, como a co-precipitação em meio básico. O organossilano funcional é inserido como integralmente ou parcialmente como fonte de silício, além do emprego de um sal do metal a constituir a rede inorgânica, por exemplo Mg ou Ni. A estrutura resultante, denominada 2:1 trioctaédrica, traz os íons metálicos em sítios octaédricos, que estão entre duas camadas de sítios tetraédricos, onde são dispostos os átomos de silício. Esses materiais, embora apresentem valores de área superficial reduzidos, possuem grande capacidade de adsorção de espécies de interesse, que podem ser desde estruturas porfirínicas até corantes têxteis poluentes⁵.

O planejamento fatorial de experimentos pode ser utilizado como ferramenta estatística para a estimativa das condições ótimas do sistema⁶. O emprego de métodos quimiométricos proporciona melhorias na qualidade dos resultados, além de promover a redução de custos e geração de resíduos químicos, o que é de suma importância no âmbito de qualquer atividade na ciência Química⁷⁻⁸. Nessa investigação, o planejamento fatorial foi utilizado como método para analisar a influência de fatores previamente determinados no mecanismo de adsorção de corantes têxteis em filossilicatos sintéticos.

Metodologia

1) Síntese do filossilicato de níquel (FSN) Em um becker foram adicionados 80 mL de etanol PA e 10 mL de 3-aminopropiltriethoxissilano. 8,2 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvido em 75 mL de etanol PA, foi acrescentado a essa solução e mantido sob agitação magnética a uma temperatura de 323K. 128 mL de uma solução de 0.5 mol de NaOH foi gotejada sobre a solução em agitação. Ao fim do gotejamento, o becker foi mantido em repouso, em temperatura ambiente por 48h, após esse período de envelhecimento o gel formado na reação foi filtrado e lavado com água deionizada e mantida numa estufa de secagem por 12h a 100° C. As partículas obtidas foram então maceradas em um almofariz até formar um pó fino. O pó obtido foi então caracterizado por FTIR Bruker Vertex 70 e DRX Bruker D2 Phaser na faixa de 5 a 70°.

2) Experimento de adsorção Foram utilizados dois corantes têxteis de diferentes naturezas químicas no experimento adsorativo, utilizando uma proporção adsorvente/adsorvato já relatados na literatura. Nesses experimentos foram utilizados 20 mg de adsorvente (FSN) para 30 mL de solução aquosa de corante a uma concentração de 20 ppm, pH neutro, sob agitação magnética por 4 horas, em temperatura ambiente, sem influência de radiação UV. Um corante catiônico (Astrazon Red Violet 16B) e um aniônico (Remazol Blue RGB) foram testados nesses experimentos prévios, a fim de observar a interação entre a espécie química contaminadora e o adsorvente sintetizado. As soluções foram centrifugadas por 5 minutos a uma velocidade 3500 rpm, filtradas e caracterizadas por um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo 1800. O adsorvente foi recuperado por centrifugação, seco e caracterizado novamente por FTIR da Bruker, modelo Vertex 70. Com bases nos resultados de desses experimentos foram escolhidos os fatores e os materiais a serem usados no planejamento fatorial.

3) Planejamento Fatorial Foi escolhido o corante têxtil aniônico Remazol Blue RGB utilizando os mesmos parâmetros de pH, concentração de solução, proporção adsorvente/adsorvato, isenção de radiação UV no experimento de adsorção. As variáveis analisadas no planejamento fatorial 22 com ponto central foram o tempo de agitação e tempo de repouso da solução contendo o adsorvente. Os cinco experimentos que compuseram o planejamento fatorial foram iniciados simultaneamente respeitando os níveis dos fatores escolhidos previamente para o estudo do planejamento. A Tabela 1 mostra os níveis dos fatores escolhidos e a Tabela 2 mostra as condições dos cinco experimentos. As soluções foram centrifugadas por 5 minutos a uma velocidade 3500 rpm, filtradas e caracterizadas por um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu 1800.

Resultados e Discussões

A metodologia de síntese do material utiliza como fonte de silício apenas o 3-aminopropiltriethoxissilano, a fim de obter uma folha tetraédrica altamente funcionalizada por grupos amino altamente reativos, uma vez que há um par de elétrons livres, no grupo funcional, disponíveis para interação. A confirmação da

obtenção do material foi obtida primeiramente pela análise de DRX que indicaram os picos de difração dos planos basais característicos dos filossilicatos, como pode ser observado na Figura 1. O espectro ainda indicou a estrutura amorfa do material caracterizada por picos com uma larga distribuição. É possível observar na Figura 2, o espectro obtido no FTIR do material sólido indicou as vibrações e estiramentos característicos das ligações Si-O-Si, Si-OH e C-N, o que indica a formação da lamela tetraédrica composta tetraedros de silício.

O primeiro ensaio de adsorção utilizando o corante têxtil catiônico Astrazon Red Violet 16B foi caracterizado pela técnica de UV-Vis, cujo máximo de absorção característico dessa espécie química surge no comprimento de onda de 550. Foi observado que não houve a diminuição da absorbância da solução após experimento de adsorção. O adsorvente foi recuperado por centrifugação, seco e caracterizado por FTIR novamente. O espectro obtido provou não haver mudança nos grupos pendentes da amostra pós-batelada, não havendo qualquer tipo de degradação por lixiviação na amostra.

O segundo ensaio de adsorção foi realizado com o corante têxtil aniônico Remazol Blue RGB, sendo observada a diminuição da intensidade da cor azul da solução logo após o período de agitação magnética. Foi observada uma redução da intensidade da absorbância, no comprimento de onda característico dessa espécie química por volta de 600 nm, como observado na Figura - 3. O teste adsorativo também foi realizado em outros materiais da classe dos filossilicatos com diferentes densidades de grupos funcionais, como também em materiais mesoporosos (MCM-41 funcionalizada), para o entendimento da dinâmica do processo de adsorção em sólidos com estruturas distintas.

Após o processo de agitação magnética do FSN com a solução de Remazol Blue RGB, a solução permaneceu em contato com o adsorvente, agora em repouso, em temperatura ambiente e protegido da luz. Após o período de 96 h era nítida a diminuição da intensidade da cor da solução, o que foi comprovado pelo espectro de UV-Vis, curva cerca de 3 vezes menos intensa do que na amostra que teve apenas 4 horas de agitação com o sólido híbrido.

Esses resultados foram decisivos na escolha dos parâmetros estudados no planejamento fatorial. Seria economicamente mais aceitável o processo de adsorção ocorrer com o sistema adsorvente/solução em repouso invés de agitação, em um pH neutro, que não houvesse necessidade de correção de acidez e basicidade, sem a influência da temperatura sobre o processo, fatores que dificultam e encarecem aplicação de processos físico-químicos de tratamento de efluentes na indústria.

Os experimentos do planejamento fatorial foram realizados utilizando o mesmo filossilicato de níquel (FSN) usando o tempo de agitação e tempo de repouso como fatores. As soluções utilizadas nos experimentos foram caracterizadas por UV-vis, como pode ser observado na Figura – 4, e foi realizado o cálculo da porcentagem da capacidade de adsorção (q) para o material em cada um dos níveis tomando o valor de

absorção no comprimento de onda de 600 nm. Os valores calculados foram utilizados como resposta ao planejamento, entretanto nenhum efeito foi significativo no nível de 95% de confiança. Embora os efeitos não sejam significativos, os resultados ainda podem ser utilizados para definir novas condições de estudo, a superfície de resposta é apresentada na Figura 5.

Pelos contornos da superfície de resposta é possível perceber que uma maior adsorção foi obtida no tempo de 4 horas, mas a mesma resposta pode ser obtida usando-se 1 ou 4 dias e aparentemente o repouso tem maior efeito quando o tempo é menor.

O resultado obtido no diagrama de contorno estudado não foi significativo, porém é possível afirmar que o aumento de tempo de agitação do adsorvente com a solução, como também o aumento no tempo repouso influem positivamente no processo adsorptivo do corante aniônico nesse material.

Conclusão

Com os resultados das caracterizações do material (FSN) é possível garantir a obtenção do filossilicato de níquel de estrutura mimética ao sólido encontrado na natureza. O filossilicato sintético apresenta um grau muito maior de pureza, além de uma desejada densidade de grupos funcionais, que são necessários para a aplicação desse material em um processo físico-químico. Esse mesmo material se mostrou eficiente na adsorção de um corante têxtil aniônico da família Remazol. O processo adsorptivo ocorreu em meio aquoso, em temperatura ambiente e sem a necessidade da alteração do pH do meio. O material foi capaz de adsorver o corante contaminante (Remazol Blue RGB) em uma solução que simulava um efluente industrial, com concentração consideravelmente baixa de 20 ppm, o que indicou um bom nível de interação química entre a espécie dissolvida e o material obtido.

O planejamento fatorial aplicado ao sistema analisou a influência de fatores de fácil controle na indústria, a fim de permitir a viabilidade desse processo de remediação. Mesmo não sendo possível encontrar um nível suficiente de confiança sob a superfície de resposta obtida com os experimentos, é possível afirmar que o tempo de contato do adsorvente com a solução em repouso é um parâmetro influente na dinâmica do processo e os resultados podem ser utilizados na definição de novas condições de estudo com esse material.

Referências

1. McKay, G. (2007). Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 32(7-12), 759–772.
2. Bhatnagar, A. and Jain, A.K. (2005) A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 281(1), 49-55.

3. Noroozi, B., Sorial, G.A., 2013. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. J. Environ. Sci. 25, 419-429.
4. Stawiński, W., Freitas, O., Chmielarz, L., Węgrzyn, A., Komędera, K., Błachowski, A., & Figueiredo, S. (2016). The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs. Chemosphere, 153, 115–129.
5. J. M. Alencar, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, E. C. Silva Filho, Chem. Eng. J. 236 (2014) 332.
6. R. E. Bruns, I. S. Scarminio, B. B. Neto, Statistical Design – Chemometrics, Elsevier, Amsterdam, 2006.
7. L. N. F. de Queiroga, P. K. Soares, M. G. O. Fonseca, F. J. V. E de Oliveira, Ap. Clay Sci., 126 (2016) 113.
8. P. K. Soares, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, Anal. Chim. Acta, 736 (2012) 36.

Anexos

The picture can't be displayed.

Tabela 1: Níveis dos fatores para o experimento de adsorção do corante Remazol Blue RBG

The picture can't be displayed.

Tabela 2: Matriz do planejamento dos experimentos de adsorção do corante Remazol Blue RBG.

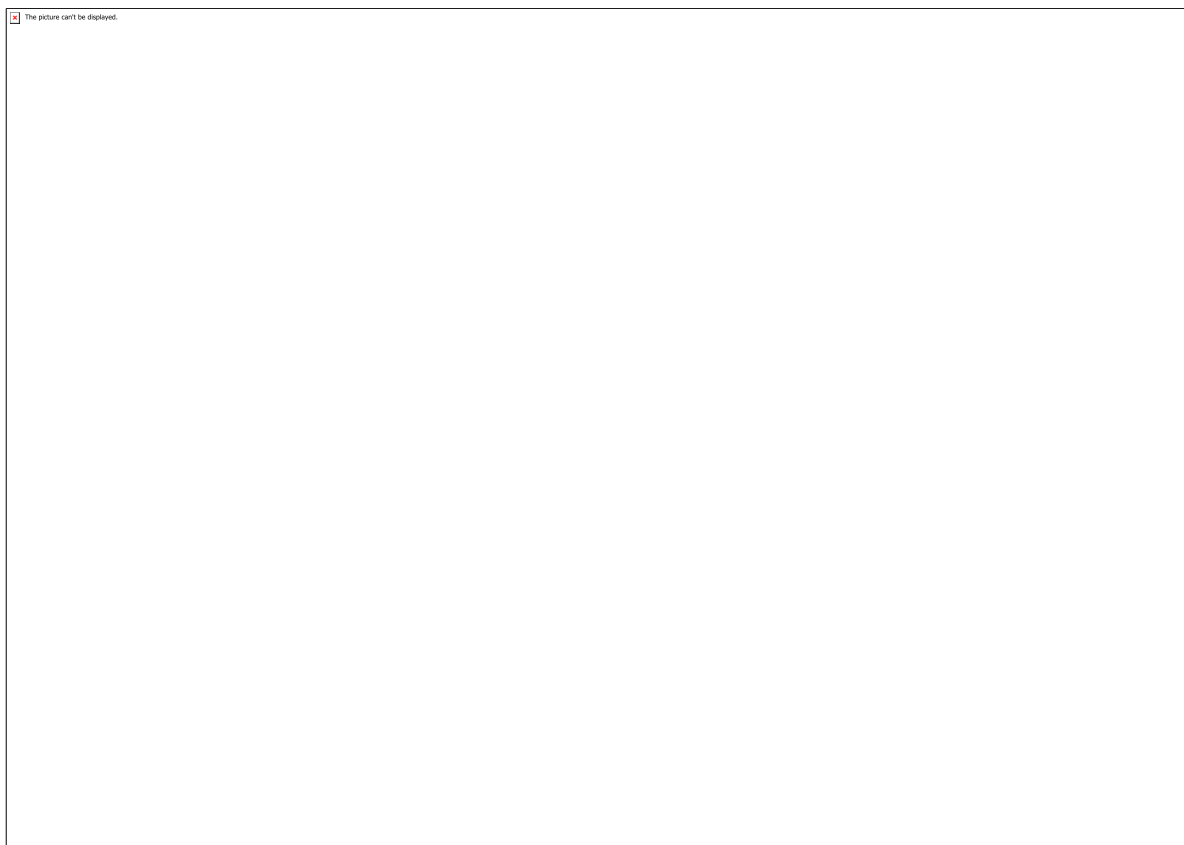


Figura 1 - Difratoograma de Raio-X do material sintetizado FSN.

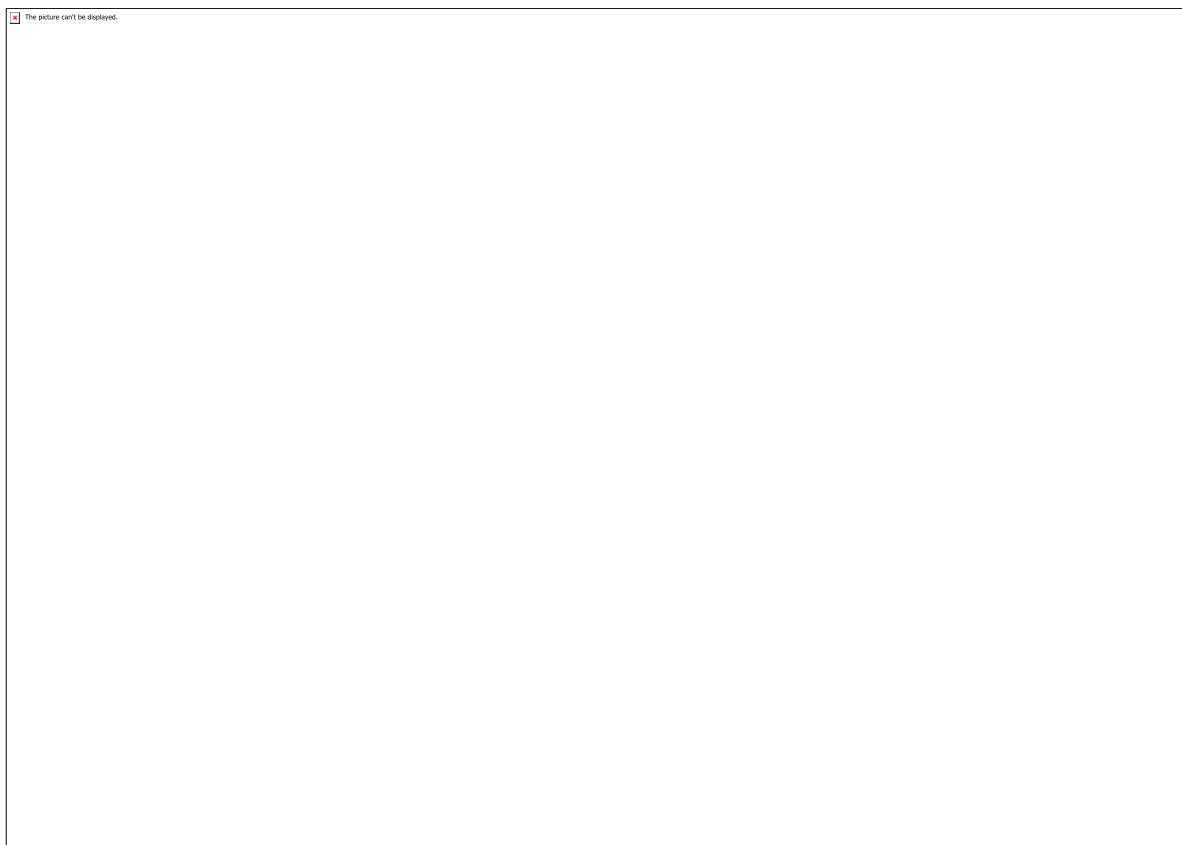


Figura 3 - Espectros de UV-Vis das solução: (STOCK) 20 ppm de corante Remazol Blue RGB, (F-2NT) solução STOCK após 4 horas de agitação com filosilicato de níquel funcionalizado com tiocarbamida, (FSN-T2) solução STOCK após 4 horas de agitação + 96h de rep

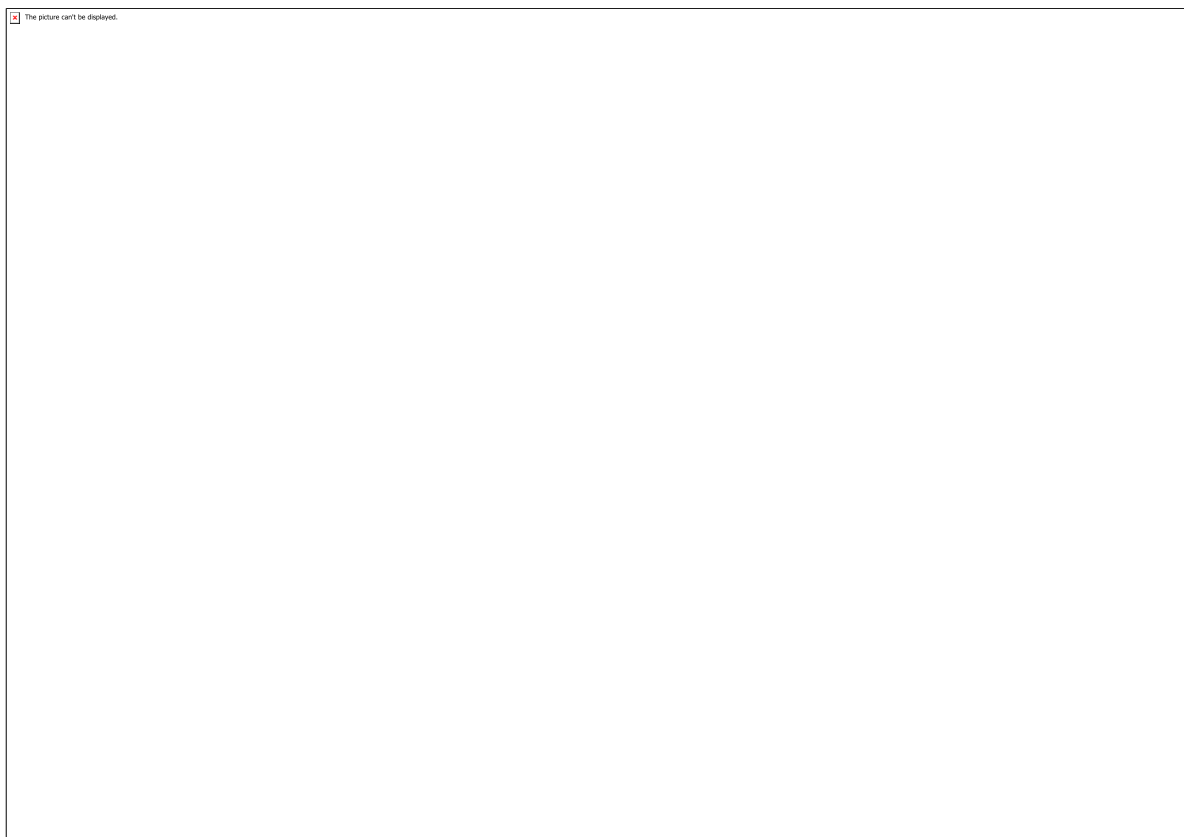


Figura 4 - Espectro de UV-Vis das soluções dos 5 experimentos do planejamento fatorial.

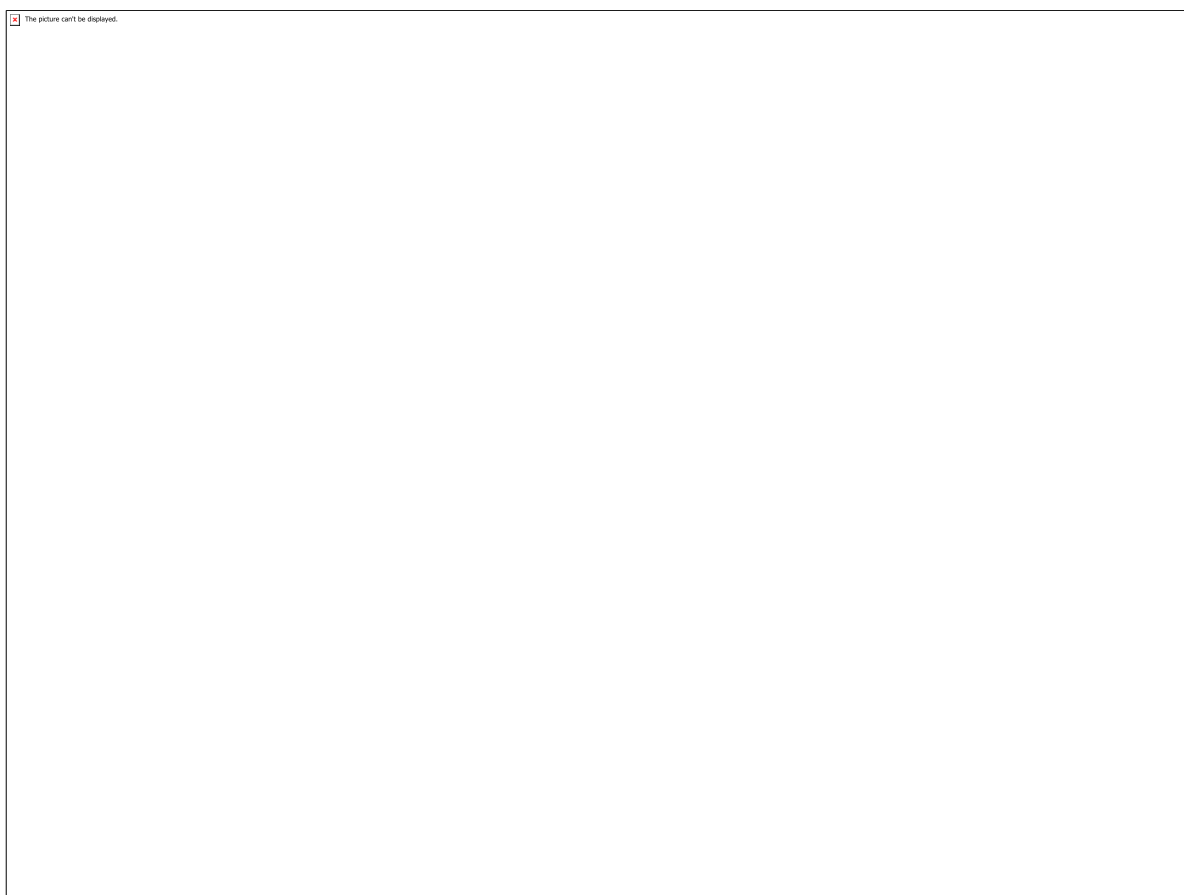


Figura 5 - Superfície de resposta para os fatores tempo e repouso.

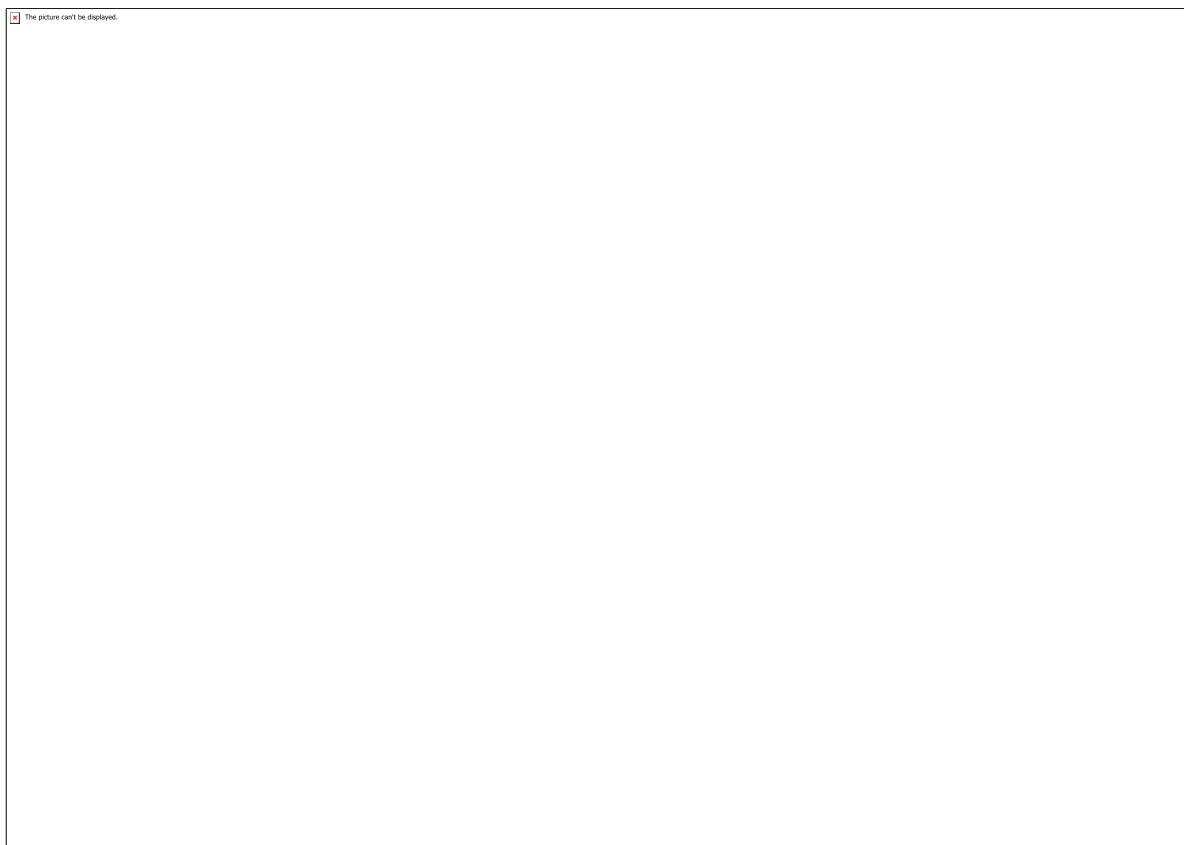


Figura 2 - Espectro na região do infravermelho para o material FSN.

CÓDIGO: ET0492

AUTOR: HUDSON PABLO NOGUEIRA DE MEDEIROS

ORIENTADOR: MARTA COSTA

TÍTULO: Microscopia óptica x método extrativo do óleo da Chlamydomonas SP

Resumo

A busca por uma fonte de energia limpa e renovável é uma das maiores preocupações do século XXI, dentre essas, o biodiesel é uma das principais alternativas encontradas, pois seu uso pode reduzir a emissão de gases poluentes. Nos últimos anos, em função do aumento gradativo do percentual de biodiesel ao diesel, um dos principais desafios dessa tecnologia consiste na procura de espécies ricas em óleo e que não têm grande aplicação na indústria alimentícia, evitando assim competitividade com a mesma.

Portanto, a procura por matérias-primas biodegradáveis e renováveis incentivam à pesquisa por diferentes matrizes, dentre elas, as microalgas. Essas apresentam vantagens em comparação as espécies vegetais superiores pois, de forma geral, apresentam uma grande concentração de ácidos graxos por área cultivada, atrativo que promete sua viabilidade, no futuro, desde que a tecnologia apropriada seja assegurada.

Este trabalho visa avaliar os efeitos de diferentes tamanhos de partícula (0,300 mm e 0,180 mm) e sistemas de rompimento celular (agitação magnética com refluxo e temperatura e Soxhlet) na extração citoplasmática da microalga Chlamydomonas sp. na presença do solvente n-hexano e/ou pré-tratamento ácido. Posteriormente, o material extraído e/ou residual foi quantificado e caracterizado por espectroscopia na região do Infravermelho e Microscopia Óptica.

Palavras-chave: Microalga. Extração. Biodiesel.

TITLE: Optical microscopy x Chlamydomonas SP oil extraction method

Abstract

The search for a clean and renewable energy source is one of the major concerns of the 21st century, among which biodiesel is one of the main alternatives found, since its use

can reduce the emission of polluting gases. In recent years, due to the gradual increase in the percentage of biodiesel to diesel, one of the main challenges of this technology is the demand for oil-rich species that does not have a large scale application in the food industry.

Therefore, the demand for biodegradable and renewable raw materials encourages research, among them microalgae, in which they have advantages compared to the higher plants species. Because they present a high concentration of fatty acids per cultivated area, in the future, the viability of this process will be assured.

This work aims to evaluate the effects of different particle sizes (0,300 mm and 0,180 mm) and systems of cellular disruption (magnetic stirring with reflux and temperature and Soxhlet) on the cytoplasmic extraction of microalgae *Chlamydomonas* sp. in the presence of solvent n-hexane and/or acid pre-treatment. Then, the extracted and/or residual material was quantified and characterized by Infra-red and Optical Microscopy.

Keywords: Microalgae. Extraction. Biodiesel

Introdução

1. Introdução

O aumento significativo no consumo de combustíveis fósseis e a consequente elevação da emissão de gases poluentes têm motivado a busca por fontes sustentáveis de energia limpa e renovável, dentre essas, o biodiesel obtido de diferentes matérias-primas.

Mais recentemente, as microalgas, já exploradas comercialmente como fornecedora de nutracêuticos, surgiram como uma alternativa promissora à diversificação da matriz energética. Pois são ricas em óleo, não competem com a indústria alimentícia, não requerem solo fértil e água potável para seu cultivo, além de, durante seu desenvolvimento, consumir uma grande quantidade de gás carbônico (LORA; VENTURINI, 2012).

O aumento significativo no consumo de combustíveis fósseis e a consequente elevação da emissão de gases poluentes têm motivado a busca por fontes sustentáveis de energia limpa e renovável, dentre essas, o biodiesel obtido de diferentes matérias-primas.

Mais recentemente, as microalgas, já exploradas comercialmente como fornecedora de nutracêuticos, surgiram como uma alternativa promissora à diversificação da matriz energética. Pois são ricas em óleo, não competem com a indústria alimentícia, não

requerem solo fértil e água potável para seu cultivo, além de, durante seu desenvolvimento, consumir uma grande quantidade de gás carbônico (LORA; VENTURINI, 2012).

tabela 1 .

Metodologia

2.1. Cultivo das espécies

A espécie de microalga utilizada em estudo foi a *Chlamydomonas* sp., a qual foi cedida pelo projeto “Implementação de uma planta piloto para a produção de biomassa de microalgas, visando à obtenção de biodiesel” da parceria institucional da Petrobras S.A., UFRN e CENPES, cuja planta piloto está localizada na Fazenda Samisa, município de Extremoz/RN. Esta microalga foi cultivada em Raceway Ponds (tanques abertos) com adição de nitrato (NO_3^-) e gás carbônico (CO_2) ao meio de cultivo e salinidade controlada em 15%.

2.2. Secagem da biomassa

A biomassa microalgal foi seca por liofilização durante 28 horas em liofilizador ThermoScientific Heto Power Dry PL6000. Em seguida, as mesmas foram acondicionadas em sacos plásticos ziplock para controle de entrada de ar atmosférico e umidade. Posteriormente, as microalgas foram separadas por granulometria de 0,300 mm e 0,180 mm, depositadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração.

Figura 1.

2.3. Extração do material

As extrações foram realizadas em triplicatas por dois processos envolvendo solvente orgânico apolar (n-hexano) e diferentes granulometrias (0,300 mm e 0,180 mm). Acoplados ao sistema misto (agitação magnética com refluxo e temperatura) durante 3 horas ou Soxhlet por 3 ciclos, visando avaliar a eficiência desses sistemas no processo de extração.

Para o sistema misto, foram pesados cerca de 0,5 g de biomassa e adicionado 100 mL de solvente para a extração não ácida e para a ácida, previamente, foram adicionados 10 mL de solução de HCl 10 M e deixado interagir durante 10 minutos com a biomassa.

Após a etapa de agitação magnética, a mistura reacional não ácida foi filtrada e concentrada por rotaevaporação a vácuo a 55 °C. Em extrações ácidas, após a filtração, houve a separação de fases do material oleoso e ácido residual, seguido pela

concentração do material oleoso por rotaevaporação a vácuo a 55 °C. Posteriormente foram feitos cálculos de rendimento.

Figura 2.

No sistema Soxhlet, foram pesadas cerca de 0,5 g de biomassa em um papel de filtro. Em seguida, o papel contendo a biomassa foi colocado no sifão, o qual foi deixado interagir com o solvente por 3 ciclos. Posteriormente, a mistura reacional foi rotaevaporada e quantificada através de cálculos de rendimento mássico.

Figura 3.

2.3.1 Sistemas de Rompimento Celular

2.3.1.1 Sistema Misto

A extração neste processo foi realizada em um agitador magnético IKA C-MAG HS 7 em banho de areia, com temperatura de 50 °C durante 3 horas, acoplado a um sistema de refluxo e associado ao solvente n-hexano.

Figura 4.

2.3.1.2 Sistema Soxhlet

A extração neste processo foi realizada em vidraria de aparelhagem SoxhletDiogoLab em banho de areia, com temperatura e acoplado a um sistema de refluxo. O procedimento realizou-se em 3 ciclos associado ao solvente n-hexano

Figura 5.

2.4. Espectroscopia na região do Infravermelho

O extrato concentrado foi analisado no modo ATR em um espectrofotômetro Shimadzu com transformada de Fourier (FTIR) IRAffinity-1. A faixa de varredura compreendeu na região do infravermelho médio, intervalo de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹, para que fosse possível a identificação dos grupos funcionais orgânicos presentes no extrato através dos picos de transmitância (%T) no espectro resultante. Os gráficos de infravermelho foram plotados com ajuda do software OriginPro 9.0.

Figura 6.

2.5. Microscopia Óptica

Nesta análise foi utilizado o Microscópio Biológico Trinocular com Ótica Infinita da Nova Optical Systems, modelo Nova 180i-T. Com revólver porta objetivas giratório quádruplo, com objetivas plana-cromáticas de alto contraste. E ajustes macro e micrométricos coaxiais e independentes.

Este aparelho foi utilizado para verificar a estrutura da parede celular microalgal em relação aos métodos de extrações realizados.

Figura 7.

Resultados e Discussões

3. Resultados e Discussão

3.1. Rendimentos das extrações

Os rendimentos obtidos ajudam a determinar qual sistema é mais adequado para a extração dos metabólitos. Estes rendimentos estão dispostos na tabela 2.

Tabela 2.

As microalgas, naturalmente, apresentam parede celular rígida para a proteção do material citoplasmático de extravasamentos celulares e ações químicas, físicas e biológicas (KRAMER, 2017). Todavia, a *Chlamydomonas* sp. apresenta uma morfologia muito fechada e com menor superfície de contato associada à uma composição majoritariamente polar, o que dificulta o seu rompimento através de solventes orgânicos apolares, como o n-hexano.

Foi possível observar que no sistema misto com e sem pré-tratamento ácido, a biomassa contendo partículas de menores diâmetros (0,180 mm) apresentou rendimentos ligeiramente superiores de metabólitos – sendo de 11,7% para a não ácida e de 10,2% para a ácida, que ao se levar em consideração os desvios padrão dos rendimentos, observa-se que a mesma quantidade de material pode ter sido extraída em ambos os sistemas.

Já em partículas de 0,300 mm a extração apresentou rendimentos de 7,9% e 9,7%, para as extrações não ácida e ácida, respectivamente. Ao atribuir os valores de desvio padrão dos rendimentos de granulometria 0,300 mm nas extrações, observa-se que a solução ácida pode ter elevado ligeiramente a quantidade de material extraído nessa mesma granulometria.

A utilização da solução ácida, para a potencialização do rompimento celular da microalga, apresentou uma quebra da emulsão logo após o processo de filtração – podendo acarretar na perda de material durante esse procedimento. Gerando, uma fração ácida residual (mais densa) com pH=1 e uma fração lipídica (menos densa) de pH=5. Ou seja, o ácido torna os metabólitos extraídos em ligeiramente ácidos, podendo comprometer a sua qualidade.

Figura 8.

Apesar de no sistema misto as menores partículas de biomassa apresentarem melhor rendimento, no sistema Soxhlet não houve variação significativa do percentual de rendimentos entre as duas granulometrias. Isso pode ser explicado devido à alta temperatura do solvente sempre em renovação e seu constante contato com a amostra, permitindo uma potencialização da penetração do solvente no tecido; formação da miscela intracelular e, a difusão do extrato na miscela externa (BRUM et al, 2009).

3.2. Espectros Infravermelho (ATR-FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é, tradicionalmente, empregada na análise de compostos puros e misturas simples. Sendo que a sua aplicação em células é bastante recente, proporcionando uma visão da composição bioquímica celular (DOMENIGHINI; GIORDANO, 2009).

Assim, as células de algas podem ser analisadas através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, apresentando as ligações químicas em grupos funcionais que têm propriedades vibracionais distintas no espectro (DRIVER et al, 2015). Porém, espectros de FTIR de células secas diferem dos espectros de células no estado aquoso (MINNES et al, 2017).

Devido à composição celular das microalgas, onde há presença de material aquoso, foi utilizado equipamento com reflexão total atenuada (ATR), proporcionando uma facilidade e rapidez na análise.

Os dados obtidos através dos espectros ATR-FTIR permitem observar os principais estiramentos e deformações angulares, e a partir dessa informação sugerir grupos funcionais característicos de compostos de interesse. Sendo os mais importantes nas faixas de aproximadamente 3400 a 2900 cm^{-1} e de 1715 a 1130 cm^{-1} . Apesar das extrações serem realizadas de maneiras distintas, os mesmos estiramentos e/ou deformações angulares característicos de produtos de interesse foram detectados, variando-se apenas suas intensidades.

A banda alargada que compreende entre 3400-3380 cm^{-1} é característica de estiramentos de grupos O-H de água, N-H de amidas e C-O de carboidratos. Enquanto que as bandas de estiramento presentes em aproximadamente 2935-2925 cm^{-1} são de ligações -CH₂ e -CH₃ de ácidos graxos.

Entre 1705-1715 cm^{-1} foi observado picos característicos de bandas de estiramento C=O de ácidos carboxílicos. Este grupo carbonila foi obtido através da hidrólise de ésteres presentes no extrato, pois os óleos de microalgas apresentam acidez, e na presença de umidade da própria biomassa e temperatura aplicada ao procedimento de extração ocorreu um deslocamento do equilíbrio químico, resultando na hidrólise ácida destes ésteres (-C(=O)-OR) em ácidos carboxílicos (-C(=O)-OH).

Após a banda característica de carbonila, dois picos foram observados, um em 1450 cm^{-1} e outro em 1380 cm^{-1} . Estas duas bandas são características de estiramentos assimétricos de ligações -CH₂ e -CH₃ de lipídeos e proteínas, assim como o estiramento simétrico C-O de grupos carboxílicos.

Na última região do infravermelho que pode ser observado algum pico característico de componentes microalgais, foi detectado bandas de estiramento C-O de carboidratos, as quais compreendem entre 1150-1130 cm⁻¹

Figura 9.

3.3. Microscopia Óptica

Através das análises de microscopia óptica, pode ser verificado a parede celular da microalga e a sua interação com os sistemas de extração

Figura 10.

A espécie *Chlamydomonas* sp. é um tipo de alga unicelular flagelada verde, assim como a *Chlamydomonas reinhardtii* (NAKANISHI et al, 2013). Apesar da similaridade morfológica entre as espécies, as duas diferem ao meio de cultivo, sendo a *Chlamydomonas* sp. mais adaptável ao meio salino extremo

Figura 11.

Na sua forma desidratada, a *Chlamydomonas* sp. apresentou aglutinações, podendo ser explicada devido a diminuição da concentração de água no seu corpo celular e enovelamento dos flagelos entre microalgas vizinhas. Tornando-as uma grande massa microalgal.

figura 12.

Nas figuras 13-15, é possível verificar o rompimento parcial da parede celular das microalgas que foram submetidas aos sistemas de extração previamente descritos (misto e Soxhlet). Os pontos demarcados, demonstram os locais onde podem ter ocorrido rompimento da parede celular, possibilitando a extração dos metabólitos. Nos quais, em adição ao óleo, a biomassa contém quantidades significativas de proteínas, carboidratos, nutrientes secundários (CHISTI, 2007) e clorofila (pigmentos).

figura 13.

De acordo com a figura acima, a biomassa com menor granulometria (a) apresentou mais pontos de rompimento de sua parede celular em comparação com a de maior granulometria (b). Todavia, estes rompimentos podem ter acontecido durante a etapa de liofilização, gerando um extravasamento de material citoplasmático. Com isso, os rendimentos obtidos nesse sistema de extração podem ser maiores se a biomassa não sofrer o processo de liofilização e consequente extravasamento de material intracelular.

Figura 14.

Na figura 14, pode ser observado vários pontos de rompimento da parede celular nas duas amostras com tamanho de partículas diferentes. Com isso, pode ser entendido de que a interação da biomassa com a solução ácida anterior a adição do solvente proporcionou uma quebra igualitária na parede celular microalgal, independente da granulometria.

Ainda é possível observar que, a biomassa submetida ao pré-tratamento ácido, apresentou uma mudança de coloração. Isso pode ser entendido devido a quebra dos pigmentos em frações menores devido a interação do ácido com a parede celular, ocasionado uma mudança na cor.

Seguindo desse pressuposto, os rendimentos da extração ácida podem ter sido maiores. Contudo, a grande quebra de pigmentos e, também, a provável perda de extratos durante a separação a quebra da emulsão hexânica/ácida resultaram em valores abaixo do esperado quando comparado os melhores rendimentos de ENA e EA.

figura 15.

Pelo aspecto visual da figura acima, os pontos que demarcam os rompimentos da parede celular são similares em ambas as granulometrias. Isso pode ser explicado devido à alta temperatura do solvente e quantidade de ciclos utilizado no sistema Soxhlet.

Em comparação com o sistema misto ácido, o sistema Soxhlet apresentou similaridade na quantidade de material extraído nas duas granulometrias empregadas. Porém, a quantidade de quebras de pigmentos em frações menores foi mais baixa, pois ainda é possível perceber o aspecto verde da clorofila.

Conclusão

4. Conclusão

Pelos sistemas de extração empregados, o Soxhlet foi o que apresentou rendimento (m/m) ligeiramente superior, com cerca de 15,9% de material extraído. Embora apresentando rendimento melhor em comparação com o sistema de agitação magnética, este tipo de sistema não é muito relatado como extrator de material citoplasmático de microrganismos na literatura. Em suma, os rendimentos da *Chlamydomonas* sp. neste trabalho apresentaram uma margem de rendimentos de 7,9-15,9%.

Através das análises de Infravermelho foi possível observar os grupos funcionais que podem existir nos extratos da microalga. No qual, identificou-se bandas de estiramento características de carbonilas (C=O) de ácidos carboxílicos, os quais foram obtidos

através da hidrólise ácida sofrida pelos ésteres dos triglicerídeos durante o processo de extração.

Através da microscopia óptica, a parede celular das microalgas foi bastante degradada pelo processo de liofilização, onde ocorreu extravasamento do material citoplasmático. E, posteriormente a ação do solvente e/ou ácidos também ajudaram no processo de degradação da membrana celular. Embora, quantidades significativas de lipídeos podem ter sido perdidas durante a quebra da emulsão extrato oleoso/fração ácida.

Concluimos que a microalga *Chlamydomonas* sp. necessita de uma avaliação mais apurada de seu perfil graxo para sua inclusão na produção de biodiesel, e que o menor tamanho de partícula e sistema extrator adequado influenciam diretamente no rendimento e, por consequência, na extração de metabólitos primários. Entretanto, é necessária uma melhor avaliação na temperatura utilizada no processo extrativo e no emprego de ácidos para a potencialização do rompimento da parede celular microalgal, para evitar perdas significativas de lipídeos durante a quebra da emulsão extrato oleoso/fração ácida.

Referências

5. Referências

ALGAE CULTURE: How it changed the world. Disponível em: <<http://making-biodiesel-books.com/about-algae/algae-culture-algae-changed-world/>>. Acesso em 15 nov. de 2018.

BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em 19 nov. 2018.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p.849-854, 2009.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*. v. 25, p. 294-306, fev. 2007.

CHISTI, Yusuf; MOO-YOUNG, Murray. Disruption of microbial cells for intracellular products. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 8. 194-204, abr., 1986.

CRAVOTTO, G.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; PEREGO, P.; AVOGADRO, M.; CINTAS, P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrasonic Sonochemistry*, vol. 15, p. 898–902. 2007.

DOMENIGHINI, Alberto; GIORDANO, Mario. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of microalgae as a novel tool for biodiversity studies,

species identification and the assessment of water quality. *Journal of Phycology*, v. 45, p.522-531, 2009.

DRIVER, T.; BAJHAIYA, A. K.; ALLWOOD, J. W.; GOODACRE, R.; PITTMAN, J. K.; DEAN, A. P. Metabolic responses of eukaryotic microalgae to environmental stress limit the ability of FT-IR spectroscopy for species identification. *Algal Research*, v. 11, p.148-155, 2015.

BIAZATI, Luciana Brunhara. Extração do limoneno da casca de laranja. Vila Velha: UVV, 2010.

FRANCO, A. L. C.; LÔBO, I. P.; CRUZ, R. S.; TEIXEIRA, C. M. L. L.; ALMEIDA NETO, J. A.; MENEZES, R. S. Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. *Química Nova*. Ilhéus, v. 36, n° 3. 437-448, fev., 2013.

HERNÁNDEZ-PÉREZ, Alexis; LABBÉ, José I. Microalgas, cultivo y beneficios. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*. Vitacura, v. 49, n° 2. 157-173, ago., 2014.

KNOTHE, G.; GERPEN, V. J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KRAMER, Carlos Augusto Cabral. Oxidação da parede celular da microalga *Chlamydomonas* sp. para extração de lipídios e avaliação da sua qualidade para síntese de biodiesel. Natal, 2017, 123p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.

LEE, J. Y.; YOO, C.; JUN, S. Y.; AHN, C. Y.; OH, H. M. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*, vol. 10, p. 575–577. 2009.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O Biocombustível no Brasil. *Novos Estudos*. São Paulo, n° 78. 15-21, jul., 2007.

LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José (coords.). Biocombustíveis: volume 2. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

MENEZES, Rafael Silva (org.). Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico, volume 1. 1ª ed. Lavras: Artecor, 2016.

MINNES, R.; NISSINMANN, M.; MAIZELS, Y.; GERLITZ, G.; KATZIR, A.; RAICHLIN, Y. Using Attenuated Total Reflection–Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR) spectroscopy to distinguish between melanoma cells with a different metastatic potential. *Nature*, v. 7, n. 4381, 2017.

NAKANISHI, A.; AIKAWA, S.; HO, S.S.; CHEN, C.Y.; CHANG, J.S.; HASUNUMA, T.; KONDO, A. Development of lipid productivities under different CO₂ conditions of

marine microalgae *Chlamydomonas* sp. JSC4. Bioresource Technology. v. 152, p. 247-252, nov. 2013.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A. Z.; SANTOS, W. L. P. dos. Biodiesel: possibilidades e desafios. Química Nova na Escola. Brasília, nº 28, 8 págs. 3-8, maio, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. (orgs.). Parâmetros físico-químicos para processos de produção de biodiesel. Brasília: CNPq, 2015.

TAVARES, Victor Reis. Investigação de co-produtos nos extratos oleosos de microalgas. Natal, 2015, 46p. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.

Anexos

Origem da Planta	Produção de biodiesel (L/ha/ano)	Área necessária para a produção da demanda global de petróleo (10 ⁶ ha)
Algodão	325,00	15002,00
Soja	446,00	10932,00
Sementes de mostarda	572,00	8524,00
Girassol	952,00	5121,00
Colza/canola	1190,00	4097,00
Pinhão manso	1892,00	2577,00
Palma de azeite	5950,00	819,00
Algas*	12000,00	406,00
Algas**	98500,00	49,00

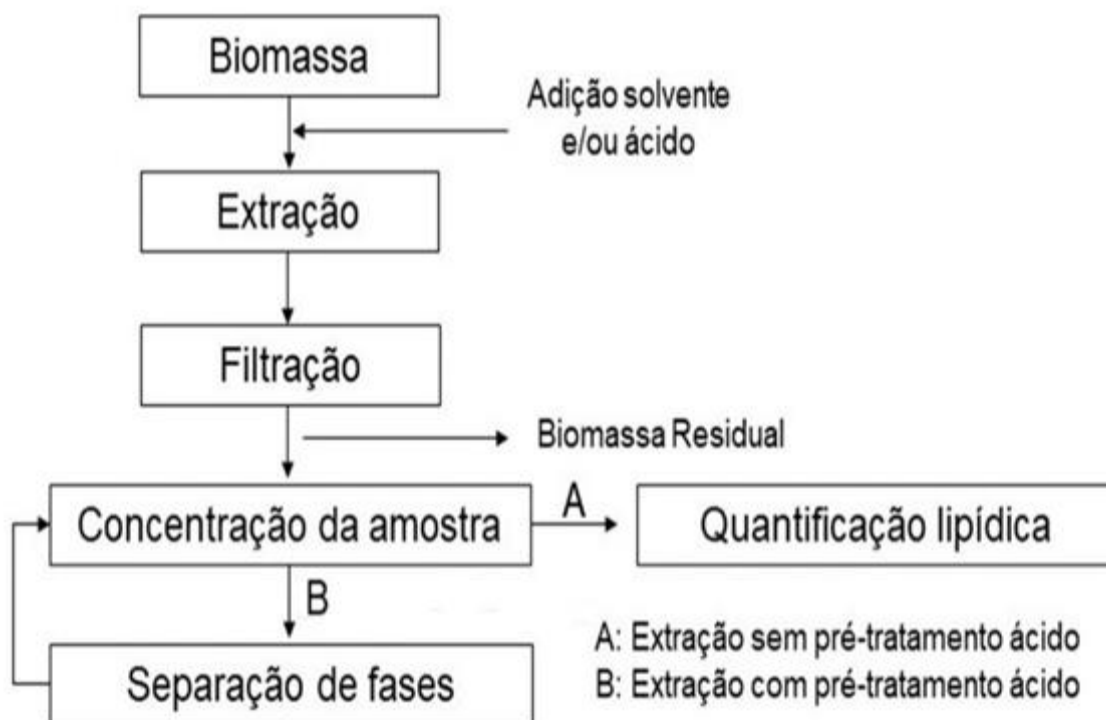
*10 g/m².d com 30% de óleo

**50 g/m².d com 50% de óleo

Tabela 1. Comparação das eficiências de produção de biodiesel a partir de oleaginosas e algas.



Figura 1. Liofilizador Thermo Scientific Heto Power Dry PL6000



Fluxograma da metodologia do processo via agitação magnética

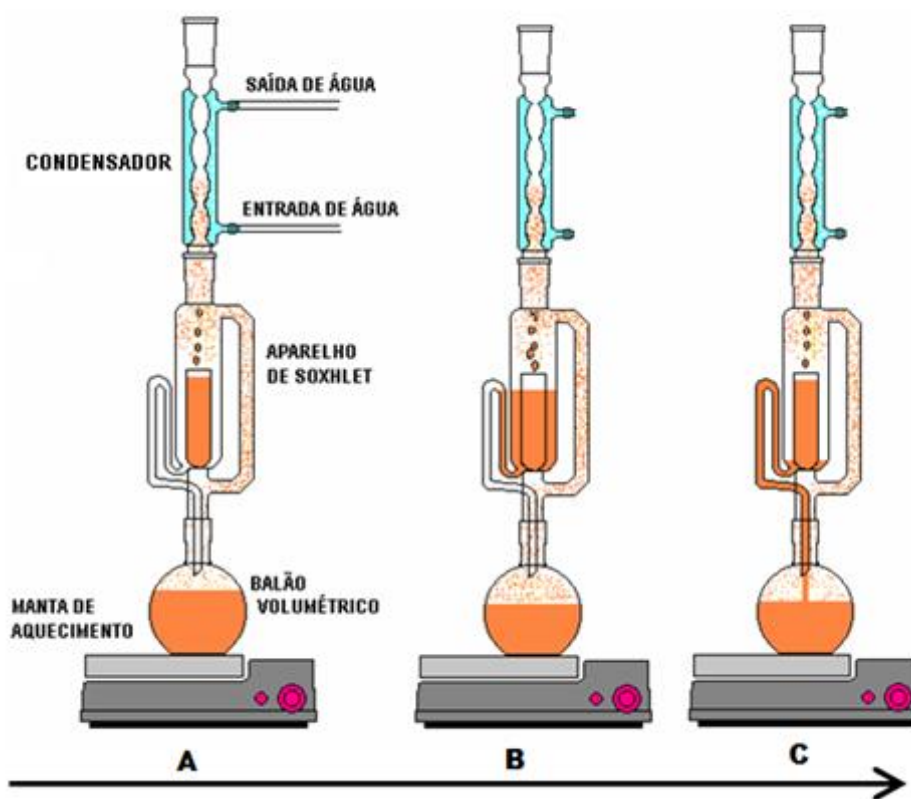


Figura 3 . A) esquema de aparelhagem Soxhlet. B) Solvente sendo condensado e acumulando-se no sifão. C) solvente condensado retornando para o balão junto com o material extraído.

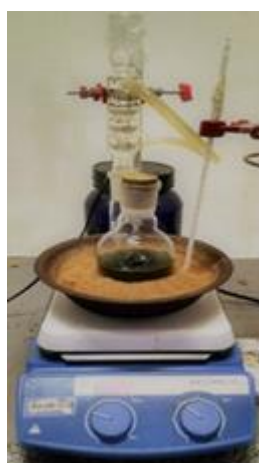


Figura 4. Sistema de extração via agitação magnética - Sistema misto.



Figura 5. Sistema de extração Soxhlet



Figura 6 . Espectrofotômetro Schmadzu IRAffinity-1



Figura 7. Microscópio óptico nova 180i-T

Sistema	Granulometria (mm)	Rendimento (%)
Não ácido	0,300	7,9 ($\pm 1,3$)
	0,180	11,7 ($\pm 1,2$)
Ácido	0,300	9,7 ($\pm 1,5$)
	0,180	10,2 ($\pm 0,8$)
Soxhlet	0,300	15,9 ($\pm 1,8$)
	0,180	15,2 ($\pm 0,4$)

Tabela 2. Comparação entre os sistemas utilizados para obtenção de extratos oleosos da *Chlamydomonas* sp.



Figura 8. Quebra da emulsão no sistema misto ácido.

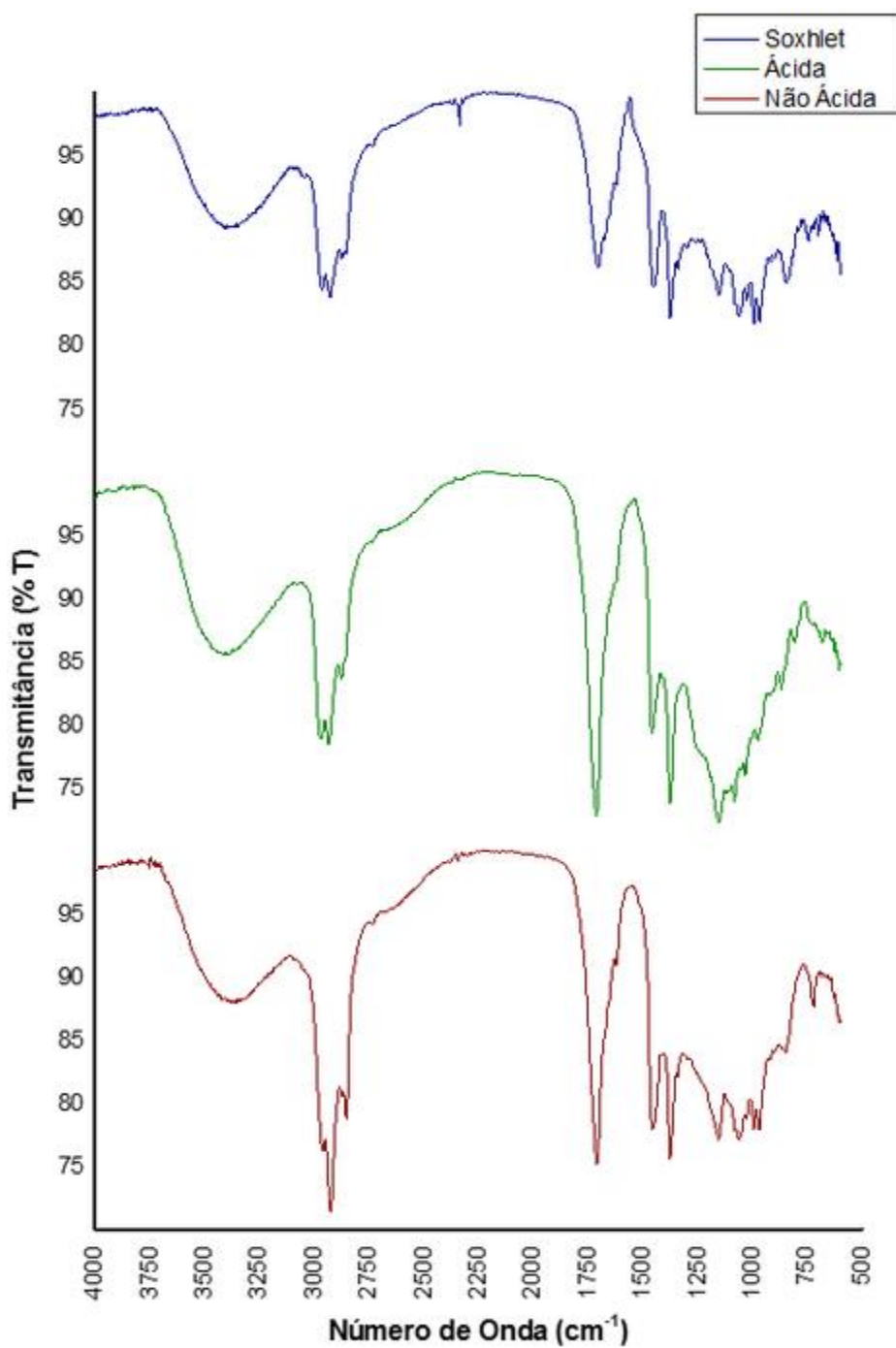


Figura 9. Espectros ATR-FTIR dos extratos da Chlamydomonas SP



Figura 10. Biomassa Microalgal disposta em lâminas de vidro com glicerina



Figura 11. *Chlamydomonas reinhardtii*

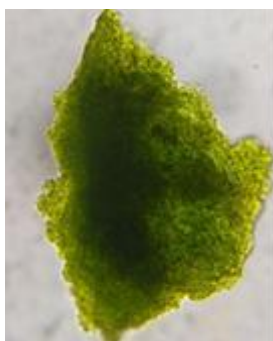


Figura 12. *Chlamydomonas* sp desidratada

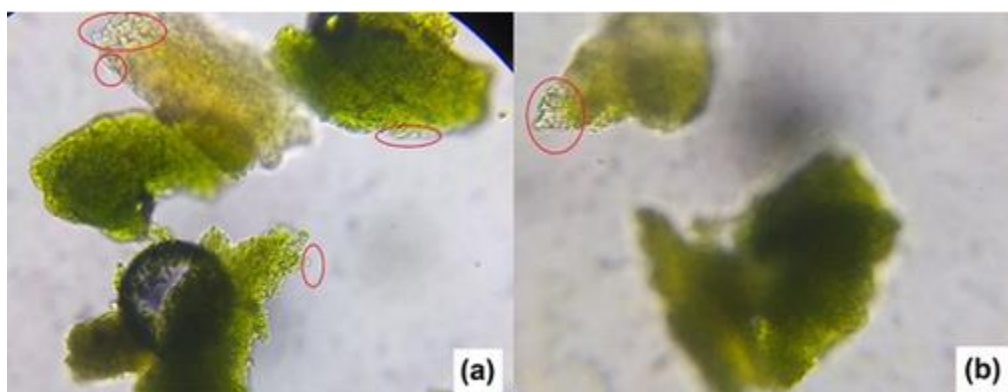


Figura 13. Biomassa residual da extração não ácida (ENA) com granulometria (a) 0,180mm e (b) 0,300 mm.

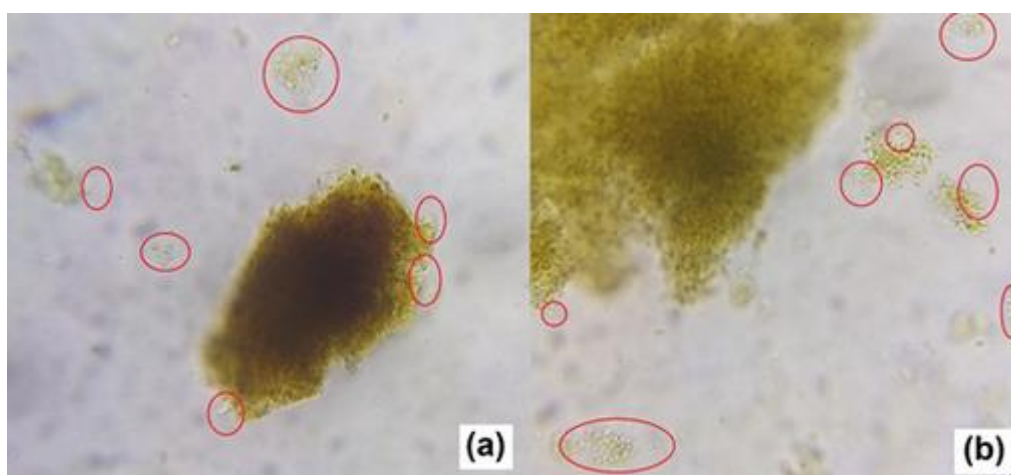


Figura 14. Biomassa residual da extração ácida (EA) com granulometria (a) 0,180mm e (b) 0,300mm.

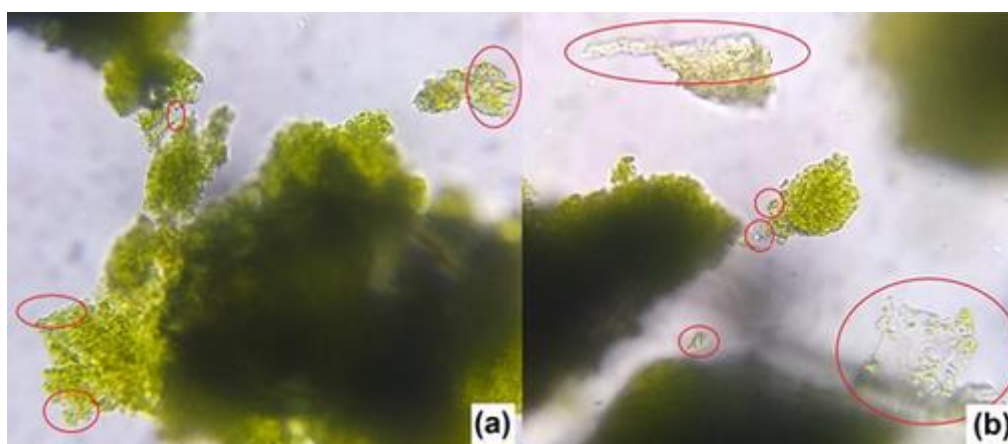


Figura 15. Biomassa residual da extração Soxhlet (ES) com granulometria (a) 0,180mm e (b) 0,300mm.

CÓDIGO: ET0645

AUTOR: GHABRIELA INGRID RIBEIRO DA SILVA

ORIENTADOR: FRANCISCO ORDELEI NASCIMENTO DA SILVA

TÍTULO: Síntese e caracterização do complexo cis-
[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃.

Resumo

O desenvolvimento de nitrosilo complexos de rutênio vem despertando o interesse científico, em razão de serem compostos termodinamicamente estáveis e fotoquimicamente ativos, os mesmos apresentarem potencialidade biológica ao liberar a molécula de NO de forma seletiva e controlada. Diante disso o trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o cis-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃, possível doador de NO, onde o ligante AMNO = 2-amino-4-metil-5-nitro-6-oxo-1,6-dihidropirimidina. O composto foi estudado pelas seguintes análises: espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, reatividade fotoquímica e eletroquímica. O espectro eletrônico do complexo em água apresentou duas bandas, uma em 241 nm e outra em 288 nm ambas, características da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bipyridina, e uma terceira banda em 463 nm na qual pode ser atribuída a transferência de carga do metal para o ligante, do tipo $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$. Através do espectro vibracional na região do infravermelho, pôde-se observar a presença de um pico em 1932 cm⁻¹ sendo atribuído ao modo de estiramento N-O. No voltamograma cíclico observou-se um processo referente ao par redox NO⁺/0, com potencial de meia onda em -28,5 mV. Na análise fotoquímica pôde-se avaliar a reatividade do complexo, onde foi observado que à medida que a amostra foi submetida à exposição da luz branca por 3 horas, ocorreu a diminuição da banda referente ao NO⁺, ou seja, o NO⁺ foi reduzido a NO.

Palavras-chave: Óxido nítrico. Rutênio. Atividade fotoquímica.

TITLE: Synthesis and characterization of cis-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃.

Abstract

The development of ruthenium nitrosyl complexes has aroused the scientific interest, because they are thermodynamically stable and photochemically active compounds, they have biological potential by releasing the NO molecule selectively and controlled. Therefore, the objective of the present work was to synthesize and characterize the cis- [Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃, a possible NO donor where the linker AMNO = 2-amino-4-methyl-5-nitro-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine. The compound was studied by the following analyzes: infrared vibrational spectroscopy, electron spectroscopy in the UV-Vis region, photochemical reactivity and electrochemistry. The electron spectrum of the complex in water presented two bands, one at 241 nm and one at 288 nm, both

characteristics of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the bipyridine linker, and a third band at 463 nm in which charge transfer from the metal for the binder, of type $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$. Through the vibrational spectrum in the infrared region, it was possible to observe the presence of a peak in 1932 cm^{-1} being attributed to the N-O stretch mode. In the cyclic voltammogram a process was observed for the NO^+/O redox pair, with half-wave potential at -28.5 mV. In the photochemical analysis it was possible to evaluate the reactivity of the complex, where it was observed that as the sample was submitted to white light exposure for 3 hours, the NO^+ band decreased, that is, NO^+ was reduced to NO .

Keywords: Nitric oxide. Ruthenium. Photochemical activity.

Introdução

Por muito tempo o óxido nítrico (NO) foi associado apenas a problemas ambientais, mas hoje já se sabe que ele atua como vasodilatador, no qual aumenta o fluxo sanguíneo ajudando no relaxamento e na recuperação muscular, atua também como mensageiro no sistema nervoso central, além de participar de funções fisiológicas em que é necessária uma resposta rápida.

O óxido nítrico exerce ação pleiotrópica no organismo, sendo importante no controle da agregação plaquetária, resistência e crescimento vascular, no ritmo de filtração glomerular e processos inflamatórios, dentre outros fatores (Maeda et al., 2001; Wang, 2005). Nas células endoteliais, o L-arginina, que é um aminoácido essencial e sofre a ação de uma enzima produzida no endotélio, a óxido nítrico sintase (eNOS), na qual pode se apresentar de três formas: neuronal (nNOS), induzível (iNOS) e o endotelial (eNOS). O mecanismo de sinalização intercelular é, em geral, realizado através de receptores de membrana celular na célula alvo.

Existem substâncias vasodilatadoras bastante conhecidas, como a nitroglicerina e o nitroprussiato de sódio, os quais apresentam diversas características indesejáveis. A nitroglicerina é pouco tolerada por pacientes e o nitroprussiato de sódio, além de liberar o NO, sofre processo de decomposição, originando íons CN^- no organismo humano, fazendo com que a administração deste composto seja efetuada de forma extremamente controlada.

A liberação descontrolada de NO dentro das células é acompanhada por uma série de eventos, onde, após o NO em excesso reagir com as espécies como o íon superóxido (O_2^-), o oxigênio molecular (O_2) ou o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ocorre a formação de peroxinitrito (ONOO^-), dióxido de nitrogênio (NO_2), trióxido de dinitrogênio (N_2O_3) e do radical hidroxila (HO^\bullet). Estes radicais livres podem ocasionar clivagem do DNA ou até mesmo a morte celular (Knott, Bessy-Wetzel, 2009). Por outro lado, a liberação controlada do NO dentro de uma célula alvo pode ser uma maneira de destruir células de tumores malignos (Ignarro, 2000).

O NO pode servir como ligante para muitos metais de transição, como ferro (Fe), rutênio (Ru) e cromo (Cr), entre outros. Os complexos metálicos de Ru (II) tornaram-se o foco da pesquisa devido à sua notável capacidade de se ligar a vários compostos.

Além disso, é o elemento que melhor forma nitrosilo complexos (VERTAMATTI, et al., 2015)

Compostos de coordenação, que possuem moléculas com estrutura conjugada e o óxido nítrico ligado a um centro metálico como, por exemplo, Ru^{2+} , formam uma classe de compostos que podem ser utilizados como agentes potencialmente capazes de capturar ou liberar NO in vivo (TFOUNI, et al., 2003). A liberação do óxido nítrico pode ocorrer através do mecanismo de transferência de energia ou elétron, no qual o ligante (NO^+) é excitado e ao ser reduzido libera o radical NOO do complexo. Nesse aspecto se tornam importantes os compostos que são capazes de liberar o NOO ou outros radicais ativos pela excitação através da luz visível. Com base nisso nitrosilos complexos de rutênio (Ru) vêm sendo estudados para uso como vasodilatadores e em terapia fotodinâmica.

Metodologia

A síntese do $cis-[Ru(bpy)_2(NO)(AMNO)](PF_6)_3$ se deu através da utilização de 150 mg do complexo de partida $cis-[Ru(bpy)_2Cl_2]$ dissolvido em 10 mL de uma solução de etanol/água (1:1) sob aquecimento e agitação. Em seguida foi adicionado 40 mg do AMNO, deixando em sistema de refluxo por 6 horas, após este tempo o sólido foi filtrado e colocado em dessecador. Depois de seco, o sólido foi submetido ao borbulhamento de óxido nítrico durante 2 horas, para que o mesmo se coordenasse ao centro metálico, ao término do borbulhamento foi adicionado o NH_4PF_6 , dando origem ao complexo $cis-[Ru(bpy)_2(NO)(AMNO)](PF_6)_3$.

A caracterização do complexo se deu através das seguintes técnicas: Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, Espectroscopia Eletrônica na Região do Uv-Visível, reatividade fotoquímica e eletroquímica.

Resultados e Discussões

Através do espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 1), podem-se observar os seguintes modos vibracionais: uma banda em 1932 cm^{-1} na qual pode ser atribuída ao modo de estiramento $\nu(N\equiv O)$, indicando a presença do óxido nítrico na estrutura do complexo na forma de NO^+ . Além disso, outras bandas também foram observadas no espectro, nas quais são características do ligante AMNO, essas bandas aparecem em: 3427 cm^{-1} referente ao $\nu(N-H)$, 1658 cm^{-1} referente ao $\nu(C=O)$ do grupo amida, duas bandas em 1553 e 1381 cm^{-1} , ambas referentes aos estiramentos (N-O). Observaram-se também modos vibracionais referentes ao ligante bipyridina em: 1445 cm^{-1} atribuída ao $\nu(C=C)$ e outra em 763 cm^{-1} referente a deformação angular C-H.

Desta forma, podemos concluir que tanto o óxido nítrico, quanto os ligantes (bpy) e (AMNO) encontra-se coordenado ao Ru (II).

De acordo com o espectro eletrônico de absorção na região do UV visível do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃ em metanol (figura 2), foi possível observar três bandas: uma em 229 nm, outra em 290 nm, ambas referentes às transições intraligantes do tipo ($\pi \rightarrow \pi^*$) do ligante bipyridina e a terceira em 463 nm atribuída a transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) do tipo $d\pi\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$.

Com base nos dados apresentados no espectro eletrônico na região do UV-Vis, pode-se observar que a coordenação no NO⁺ ao centro metálico do complexo, ocasionou um deslocamento da banda MLCT de 486 nm para 327 nm, ou seja, a banda foi deslocada para uma região de maior energia, isso pode ser justificado pelo fato do NO⁺ ser um ligante π receptor forte, no qual provoca um maior desdobramento dos orbitais $d\pi$ do rutênio, provocando um aumento de energia nas transferências de carga dos orbitais $d\pi$ do rutênio para os orbitais π^* da bipyridina.

Com base na reatividade fotoquímica, foi possível observar uma diminuição na banda referente à frequência de estiramento do óxido nítrico coordenado na forma linear (NO⁺) em 1932 cm⁻¹, à medida que o tempo de exposição da amostra a luz branca foi aumentando de zero até duas horas, como mostra a Figura 3. Isto ocorre devido à oxidação do centro metálico e redução do ligante NO provocada pela luz, que traz como consequência à liberação deste ligante.

O voltamograma cíclico de uma solução contendo o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(NO)(ANNO)]³⁺, é apresentado na Figura 4. É observado um único valor do potencial de meia onda para esse complexo (E_{1/2}) em +31,9mV versus Ag/AgCl referente ao par redox NO⁺/0.

Devido ao forte caráter σ doador do ligante (AMNO), que aumenta a densidade eletrônica do centro metálico e, conseqüentemente, provoca o fortalecimento da transferência de carga (MLCT) que ocorre do rutênio para o grupo nitrosilo. Com isso, há um aumento de densidade eletrônica no NO, diminuindo o potencial de redução do ligante nitrosilo.

De acordo com o espectro eletrônico de absorção na região do UV visível do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃ em metanol (figura 2), foi possível observar três bandas: uma em 229 nm, outra em 290 nm, ambas referentes às transições intraligantes do tipo ($\pi \rightarrow \pi^*$) do ligante bipyridina e a terceira em 463 nm atribuída a transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) do tipo $d\pi\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$.

Conclusão

Os resultados de espectroscopia eletrônica na região do UV-visível e infravermelho sugerem, fortemente, que no complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(NO)(AMNO)](PF}_6\text{)}_3$ os ligantes 2,2'-bipiridina, AMNO, e o nitrosilo encontram-se coordenado ao centro metálico. Esta conclusão é baseada no aparecimento de bandas características destes ligantes no espectro de infravermelho, e pelo aumento de energia das transferências de cargas do metal para a bipiridina. Através da análise eletroquímica, foi obtido o valor do potencial de meia onda ($E_{1/2}$) = -28,5 mV, no qual sugere um caráter quase reversível para o par redox NO^+/O .

Estudos preliminares sobre o comportamento fotoquímico do nitrosilo complexos mostraram que houve liberação do óxido nítrico e formação do aqua complexo.

Referências

IGNARRO, L. J. Nitric Oxide: Biological and Biochemistry, Academic Press, San Diego, (2000).

KNOTT, A. B.; BOSSY-WETZEL, E. Antioxidants & Redox Signaling 11(3) (2009) p.541.

MAEDA, S.; MIYAUCHI, T.; KAKIYAMA, T.; SUGAWARA, J., IEMITSU, M.; IRUKAYAMA-TOMOBE, Y.; MATSUDA, M. - Effects of exercise training of 8 weeks and detraining on plasma levels of endothelium-derived factors, endothelin-1 and nitric oxide, in healthy young humans. Life Sciences, 69(9), 1005–1016. doi: 10.1016/S0024-3205(01)01192-4. (2001).

MARLETTA, M.A. Nitric oxide synthase: aspects concerning structure and catalysis. Cell, 78: 927-30, 1994.

PENHA, D. P. S. Síntese, caracterização, reatividade e avaliação antibacteriana de nitrosilo complexos de rutênio. 2018. 130f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; McGarvey, B.R.; FRANCO D.W. Coordination Chemistry Reviews 236 (2003) p. 57.

VERTAMATTI, A. G. C.; RAMOS, L. A. F.; CALANDRELI, I.; CHIBA, A. N.; FRANCO, D. W.; TFOUNI, E.; GRASSI-KASSISSE, D. M. Vascular Response of Ruthenium Tetraamines in Aortic Ring from Normotensive Rats. SciELO – Arquivo Brasileiro de Cardiologia. vol. 104 n.º 3 p. 185-194 – São Paulo, março 2015.

WANG, J. S. - Effects of exercise training and detraining on cutaneous microvascular function in man: The regulatory role of endothelium-dependent dilation in skin vasculature. European Journal of Applied Physiology, 93(4), 429–434. doi: 10.1007/s00421-004-1176-4. (2005).

Anexos

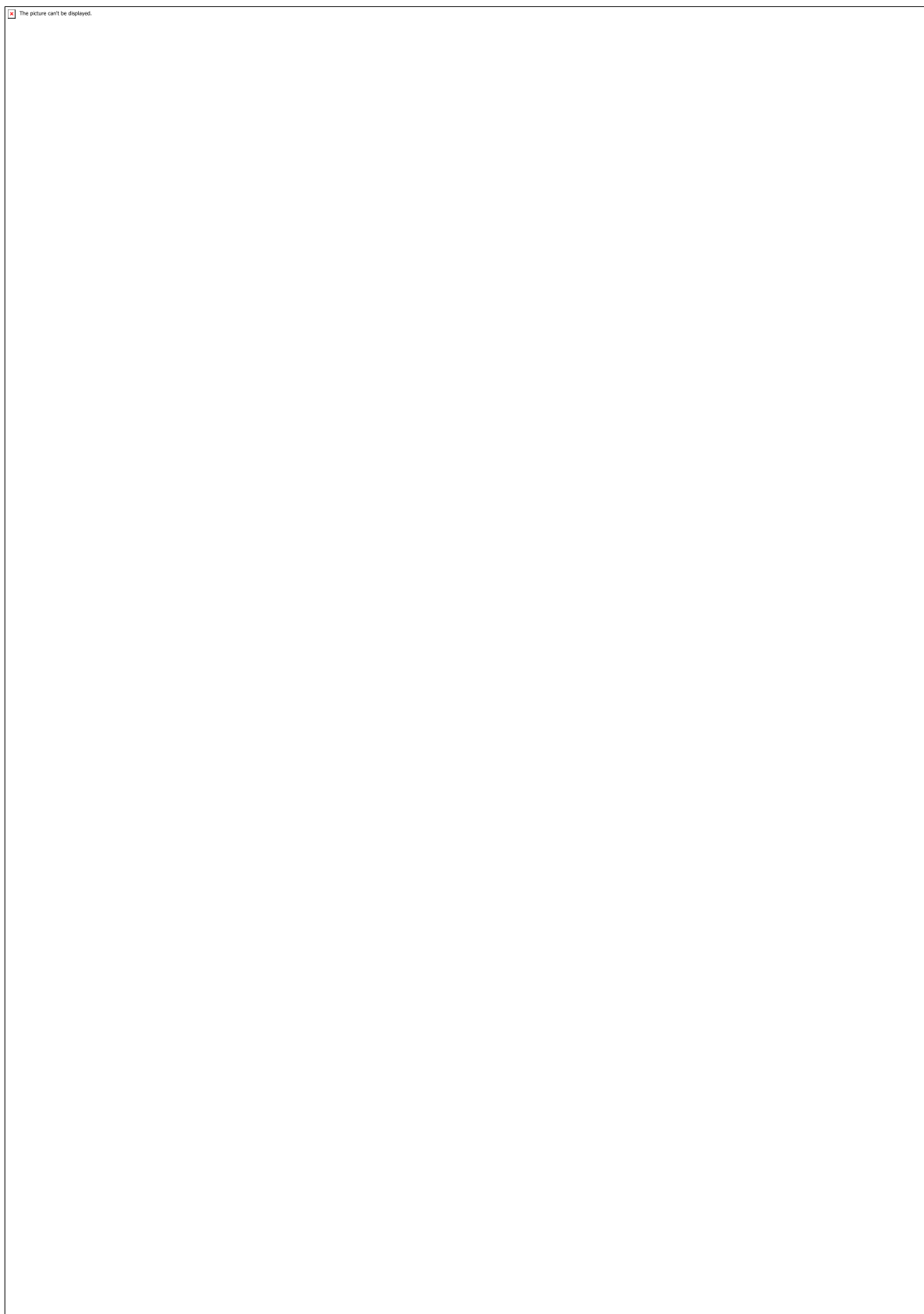


Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo cis-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃ em pastilha de KBr. Fonte: Autora 2019.


 The picture can't be displayed.

Figura 2. Espectro eletrônico na região do UV-VIS do complexo cis-[Ru(bpy)2(NO)(AMNO)](PF6)3 em metanol. Fonte: Autora 2019.


 The picture can't be displayed.

Figura 3. Espectros vibracionais na região do infravermelho correspondentes a fotólise, em luz branca, do complexo cis-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)](PF₆)₃ em pastilha de KBr.
Fonte: Autora 2019.


 The picture can't be displayed.

Figura 4. Voltamograma cíclico do íon complexo cis-[Ru(bpy)₂(NO)(AMNO)]³⁺ em NaFTA 0,1Mol.L⁻¹ pH 3,5. Potencial aplicado usando eletrodo de carbono vítreo como trabalho, e Ag/AgCl como referência. Fonte: Autora 2019.

CÓDIGO: ET0649

AUTOR: TALITA PEREIRA DE ASSIS PONTES

ORIENTADOR: ANA CRISTINA FACUNDO DE BRITO PONTES

TÍTULO: Estudo sobre a formação de filmes finos automontados com Quitosana

Resumo

Novas alternativas para a identificação de nitrito veem ganhando grande destaque uma vez que este é um poluente comumente encontrado em diferentes matrizes como águas, alimentos e agroindústria causando conseqüentemente danos para a saúde. Eletrodos quimicamente modificados podem ser uma ótima opção para a identificação de nitritos visto que aumentam a sensibilidade de eletrodos comuns melhorando assim sua resposta analítica. Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de um complexo de cobre com base de Schiff biopolimérica (Cu/QP/OV) formada a partir da reação entre quitosana e orto-vanilina utilizando para a caracterização as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível e análise elementar (CHN). Foi testada a aplicação e adequação deste composto como modificador químico de eletrodo de trabalho a fim de empregá-lo na identificação de nitrito utilizando voltametria cíclica. As respostas obtidas mostraram que o eletrodo modificado desenvolvido possui excelente desempenho na identificação de nitrito ainda que em concentrações baixas (na faixa de μM) podendo assim ser aprimorado e posteriormente testado em amostras reais.

Palavras-chave: Nitrito, Bases de Schiff, eletrodo quimicamente modificado.

TITLE: Identification of nitrite using carbon paste electrode modified with copper biopolymeric Schiff base complex.

Abstract

New alternatives for nitrite identification are gaining prominence since this is a pollutant commonly found in different matrices such as water, food and agroindustry, consequently causing health damage. Chemically modified electrodes can be a great choice for nitrite identification as they increase the sensitivity of common electrodes thus improving their analytical response. In this paper the synthesis and characterization of a copper biopolymeric Schiff base complex (Cu/QP/OV) formed from the reaction between chitosan and ortho-vanillin was performed using the infrared vibrational spectroscopy techniques for the characterization electron spectroscopy in the ultraviolet and visible region and elemental analysis (CHN). The application and suitability of this compound as a working electrode chemical modifier was tested in order to use it to identify nitrite using cyclic voltammetry. The answers obtained showed that the modified electrode developed has excellent performance in the

identification of nitrite even at low concentrations (in the μM range) and can thus be improved and further tested in real samples.

Keywords: Keywords: Nitrite, Schiff Bases, Chemically Modified Electrode.

Introdução

1. Introdução Atualmente, observa-se um crescimento na busca por métodos fáceis e eficazes para o monitoramento dos níveis de nitrito (NO_2^-) no meio ambiente. O controle de nitrito em águas naturais, solo, alimentos e conseqüentemente nos seres humanos dá-se devido ao seu crescente uso em aditivos, conservantes e fertilizantes (NITHYAYINI et al., 2019). Muitas linhas de pesquisa vêm explorando o desenvolvimento e modificação de novos eletrodos com o intuito de potencializar respostas analíticas, como na identificação de nitrito. O NO_2^- tem sido relatado com destaque como um poluente comumente presente no meio aquático. São diversos os danos ecológicos causados pelo aumento das concentrações de nitrito em esgotos, águas e agricultura. Conseqüentemente, o alto teor de nitrito no sangue causa estresse oxidativo em excesso, destruindo o equilíbrio do sistema enzimático antioxidante e danificando os órgãos (MIAO et al., 2018). Eletrodos quimicamente modificados são sensores eletroquímicos amplamente utilizados para contornar problemas de baixa sensibilidade e seletividade apresentados por eletrodos comercialmente comuns. A alteração na superfície do eletrodo confere a este a possibilidade de explorar novas características para fins analíticos (OURANI et al., 2015). Bases de Schiff integram o grupo de compostos orgânicos que possuem grupo funcional $\text{C}=\text{N}$ (imina) e podem ser formadas a partir de uma reação de condensação entre uma amina primária como as presentes na molécula de quitosana e o grupo carbonila de aldeídos como na orto-vanilina formando então Bases de Schiff biopoliméricas (SOLOMONS et al., 2018). Podem ser empregadas como ligantes e coordenadas a íons metálicos em complexos, vêm sendo estudadas há muitos anos na química inorgânica devido algumas características interessantes como síntese simples, versatilidade como ligante e ampla faixa de capacidade quelante (KHAN et al., 2017). Geralmente, os íons metálicos nos complexos, como por exemplo o cobre, coordenam-se através do átomo de nitrogênio da imina e muitas vezes, por outros átomos doadores presentes na molécula da base de Schiff (AMER et al., 2019). A quitosana (poly- β -1,4-glucosamina) é um polissacarídeo policatiônico de cadeia linear, derivado da quitina que possui uma ampla variedade de aplicações (ZIMET et al., 2019). Pode ser aplicada como adsorvente por possuir grupos amino (NH_2) e hidroxila (OH) que podem ser sítios ativos (LAGHRIB et al., 2019). Complexos de Cobre (II) possuem elétrons desemparelhados o que lhes confere propriedades magnéticas (DEILAMI et al., 2019), além disso, o cobre tem sido descrito como um metal eletroativo possuindo um par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (RASHTI et al., 2019). Neste trabalho, foi produzido um eletrodo quimicamente modificado via imobilização por oclusão, a partir da obtenção de pasta de carbono modificada, na qual há a mistura de grafite, modificador ($\text{Cu}/\text{QP}/\text{OV}$) e aglutinante (óleo mineral) a fim de identificar íons nitrito empregando voltametria cíclica.

Metodologia

2. Metodologia Nesta seção é apresentada a descrição dos procedimentos realizados no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 PURIFICAÇÃO DA QUITOSANA A quitosana utilizada neste trabalho foi fornecida pela Polymar, possuindo grau de desacetilação de 75 a 90%. A purificação foi realizada por duas vezes a fim de garantir o máximo de pureza do biopolímero. O procedimento de purificação da quitosana comercial teve como base a metodologia descrita por Campana-Filho e Signini (2011). A quitosana purificada apresentou grau de desacetilação de 52,06% com uma massa molar viscosimétrica de 4,1 10⁴ g/mol.

2.2 SÍNTESE DA BASE DE SCHIFF Uma massa de quitosana purificada em pó foi solubilizada em uma solução de ácido acético (2%) e metanol sob agitação por 24 horas, mantendo o pH da solução em torno de 4. Posteriormente realizou-se a incorporação do aldeído (orto-vanilina) em metanol, mantendo a solução sob agitação lenta por mais 24 horas e ajustando o pH para 5. Em seguida, o precipitado formado foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com água e metanol para retirar o excesso do aldeído. Armazenou-se então o precipitado em dessecador.

2.3 SÍNTESE DO COMPLEXO DE COBRE A formação do complexo de cobre foi realizada através da suspensão da base de Schiff em metanol sob agitação por 10 horas, com posterior acréscimo de uma solução de cloreto de cobre também em metanol, permanecendo sob agitação por 15 horas. O produto da reação foi então filtrado em funil de placa porosa, lavado com éter e posteriormente acondicionado em dessecador.

2.4 PREPARO DO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO O eletrodo quimicamente modificado foi preparado pela adição da proporção pré-estabelecida de pó de grafite e Cu/QP/OV em um almofariz onde foram macerados até obtenção de um pó homogêneo. Em seguida, adicionou-se ao material uma alíquota de óleo mineral misturando este, até a obtenção de uma pasta homogênea. A pasta modificada então foi adicionada a um tubo de vidro com extremidades abertas e em seguida foi inserido o fio de cobre de maneira a comprimir a pasta, deixando-a o mais compacta possível como visto na representação da figura 1. Esperou-se em média 24 horas para a secagem do material e a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de papel de filtro, realizando movimentos circulares, de forma a obter uma superfície o mais homogênea possível.

2.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRATERMELHO Os espectros de infravermelho foram obtidos com a amostra sólida na forma de pastilhas de KBr, as amostras foram misturadas ao sal brometo de potássio, maceradas e prensadas para a formação de pastilhas. As amostras foram analisadas por transformada de Fourier em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo FTIR-8400S, série IRAFFINITY-1, versão 1.60, com número de varredura igual a 30 e resolução 4 cm⁻¹, localizado na central analítica do instituto de química da UFRN.

2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL Os resultados de UV-vis foram obtidos no espectrofotômetro UV-vis de feixe duplo da Shimadzu situado na central analítica do instituto de química da UFRN. O modelo do equipamento é UV – 1800, com faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm. Neste trabalho, os espectros foram obtidos utilizando cubetas de quartzo para a leitura da amostra.

2.7 ANÁLISE ELEMENTAR – CHN Os resultados da análise elementar foram obtidos no equipamento da central analítica do instituto de química, situado no prédio do Nuppar, na UFRN. As amostras foram analisadas em sólido.

2.8 ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS Nas análises voltamétricas utilizaram-se o eletrodo de pasta de

carbono quimicamente modificado como eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl(saturado com KCl). Utilizou-se em todas as análises 3 mL de eletrólito tampão fosfato[0,1 M] em pH 5 e purgando Argônio na célula eletroquímica por um tempo de aproximadamente 1 minuto entre uma análise e outra a fim de homogeneizar a solução e remover possíveis interferências do oxigênio do ar. A faixa de potencial utilizada neste trabalho foi de -0,4 a 0,4 V. Realizou-se as análises por meio da técnica de voltametria cíclica no potenciostato do fabricante BASi – Bioanalytical Systems, Inc., modelo Epsilon localizado na central analítica do instituto de química da UFRN.

Resultados e Discussões

3. Resultados e discussões Nesta seção são apresentados e discutidos resultados referentes às análises e procedimentos realizados.

3.1 MECANISMO DA SÍNTESE DA BASE DE SCHIFF

Na figura 2 observa-se o mecanismo da rota de síntese da formação da base de Schiff obtida a partir da reação da quitosana com o aldeído orto-vanilina. Para a formação de iminas é utilizada a catálise ácida visto que sem um catalisador, a reação é muito lenta. Como observado na figura 2, o mecanismo de formação da base de Schiff ocorre em duas principais etapas, na primeira, o nitrogênio da molécula de quitosana age como nucleófilo, atacando o carbono carbonílico do aldeído. Na segunda etapa, ocorre a desprotonação do nitrogênio ocorrendo a formação de um bom grupo de saída (H_2O) e da ligação característica de iminas ($C=N$)(ARAÚJO, 2015).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO Cu/QP/OV

3.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRATERMELHO

Esta técnica permite classificar e observar algumas bandas referentes a vibrações características dos grupos funcionais presentes na estrutura do composto neste trabalho estudado.

3.2.2 Espectro de Infravermelho do complexo Cu/QP/OV

Observa-se na figura 3 o espectro infravermelho obtido para o complexo Cu/QP/OV o qual, apresenta estiramentos referentes à ligação O-H em 3438cm^{-1} e bandas na região de 2936 e 2889cm^{-1} referentes ao modo vibracional assimétrico e simétrico respectivamente. O estiramento $C=N$ é observado em 1610cm^{-1} (NOUR et al., 1988). Há também, os estiramentos referentes ao grupo metóxido em 1248 e 1074cm^{-1} proveniente da orto-vanilina. Em 1027cm^{-1} , observa-se o estiramento referente ao modo vibracional da cadeia cíclica da quitosana e em 1032 e 899cm^{-1} referentes às vibrações na ponte glicosídica. A banda referente à ligação O-Cu encontra-se em 426cm^{-1} evidenciando assim a coordenação do oxigênio fenólico ao metal. Banda(s) referente(s) à coordenação com átomo(s) de nitrogênio da base de Schiff não puderam ser observadas, ou pela não existencia desse modo de coordenação ou pela característica ruidosa do espectro de quitosana nessa região.

3.2.3 Sobreposição dos espectros infravermelho do complexo Cu/QP/OV e da base de Schiff QP/OV

Observa-se na sobreposição dos espectros do complexo Cu/QP/OV e da base de Schiff QP/OV na figura 4 a presença ainda de bandas caracterísitcas referentes à quitosana, ao aldeído e a base de Schiff ocorrendo apenas um pequeno deslocamento no espectro do complexo mostrando assim que mesmo após a complexação, temos a permanência da imina.

3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

3.3.1 Espectro eletrônico UV-vis do Cu/QP/OV em solução tampão fosfato pH 5

Observa-se na figura

5, o espectro eletrônico UV-vis obtido para a solução tampão fosfato [0,1 M] pH 5 com adições sucessivas de Cu/QP/OV, onde é possível visualizar bandas referentes às transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático da orto-vanilina em 215,0; 264,3; e 342,9 nm (WANG et al., 2011). A banda referente à ligação C=N de caráter $\pi-\pi^*$ pode ser discretamente observada na região de aproximadamente 416,5 nm (KIANFAR et al., 2010) após um aumento na concentração da solução. Nenhuma banda d-d referente ao cobre (II) foi observada para este complexo devido à dificuldade de constatação das bandas com baixas absorvidades molares (CAVALCANTE, 2016).

3.4 ANÁLISE ELEMENTAR - CHN

O complexo de cobre e base de Schiffbiopolimérica (Cu/QP/OV) apresentou como esperado um aumento no percentual de átomos de carbono devido à presença da base de Schiff.

3.5 ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS

3.5.1 Perfil do eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos

Previamente aos estudos com o nitrito em solução, foi realizado um experimento com o eletrodo modificado apenas com o eletrólito suporte. A figura 6 mostra o voltamograma cíclico da solução tampão fosfato [0,1 M] pH 5, utilizando o eletrodo de trabalho quimicamente modificado com o complexo Cu/QP/OV. Nota-se na figura 6 que, o voltamograma não apresenta região característica que possa identificar processos de oxidação e/ou redução, que indicariam transferência de elétrons, apresentando assim apenas o perfil do eletrodo de trabalho modificado.

3.5.2 Efeito da taxa de varredura

A figura 7 mostra os resultados obtidos utilizando o eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com Cu/QP/OV. Este eletrodo foi estudado em diferentes taxas de varredura (25 a 500 mVs⁻¹) variando em unidades de 25mVs⁻¹. A velocidade escolhida para este trabalho foi a de 50 mVs⁻¹, uma vez que diversos trabalhos em literatura com sistemas semelhantes utilizaram a mesma velocidade e como visto na figura 7, a variação desta não ocasiona em grandes alterações, apenas uma relação de proporcionalidade entre o aumento da corrente com o aumento da velocidade de varredura. Sabe-se que, se escolhida uma velocidade muito alta, alguns processos podem ser perdidos e pode ocorrer ainda instabilidade na leitura da corrente.

3.5.2. Estudo do efeito do pH

O efeito do pH da solução do eletrólito tampão fosfato foi estudado variando este parâmetro numa faixa de pH de 2 a 7 a fim de determinar o melhor pH para efetuar as demais análises voltamétricas avaliando assim a estabilidade do eletrodo modificado frente às variações de pH. Constatou-se que, o comportamento do eletrodo em pH 5 mostrou-se o mais ideal para a análise, visto que não foram observadas interferências ou instabilidade na corrente como visto na figura 8.

3.5.3 Identificação de nitrito utilizando o eletrodo quimicamente modificado

O nitrito é um poluente comum na agricultura, na indústria, na água, em esgotos, e em produtos alimentícios. Por isso, sua presença como poluente deve ser identificada uma vez que é prejudicial à saúde humana (KEIVANI et al., 2017). Assim, a capacidade do complexo com base de Schiff de identificar nitrito em solução aquosa foi estudada com grande interesse neste trabalho. Observou-se que, o eletrodo quimicamente modificado com o complexo demonstrou satisfatória eficiência na identificação de nitrito quando operando em solução tampão fosfato pH 5 na faixa de potencial de -400 a 400 mV conforme visto na figura 9. Foram realizadas adições de 100 μ L de solução de KNO₂ [2 μ M] em 3 mL de eletrólito tampão fosfato [0,1 M] em intervalos de 1 minuto, purgando argônio dentro da célula eletroquímica neste intervalo a fim de homogeneizar a solução e evitar interferências do oxigênio do ar. É possível visualizar

ainda na figura 9 picos definidos referentes à oxidação e redução do nitrito abrindo assim uma janela para a possível atividade eletrocatalítica redutora do eletrodo modificado, observa-se na literatura que em meio ácido o íon nitrito se reduz à NOe posteriormente para N₂O em outras reduções adicionais em solução aquosa ácida(OURANI et al., 2017). Na figura 10 observa-se graficamente a relação entre a corrente de resposta (µA) e a concentração (µM) de nitrito na célula eletroquímica a cada adição efetuada. Observa-se que, à medida que são feitas adições da espécie de interesse no eletrólito, há um aumento relativamente proporcional na corrente de resposta. Como pode ser visto na figura 9, picos de redução e oxidação puderam ser observados com o aumento proporcional da concentração de nitrito de acordo com a equação de regressão linear: $\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 38,64267 \cdot [\text{NO}_2^-] (\mu\text{M}) + 21,45172$. Esse comportamento obedece a um coeficiente de correlação (R²) de 0,99301.

Conclusão

4. Conclusão Os resultados obtidos através das técnicas utilizadas neste trabalho confirmam a formação da base de Schiff (imina) como as bandas C=N observadas através da análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho além de também corroborarem para a caracterização do composto tratado. O eletrodo quimicamente modificado apresentou resultados satisfatórios na análise de voltametria cíclica com o interesse de verificar sua capacidade de identificação de íon nitrito ocorrendo assim observação do processo redox previsto além de picos definidos nos processos de varredura direta e inversa. O processo mais interessante, principalmente no âmbito ambiental para o nitrito é sua redução, esta que pode ser observada neste trabalho utilizando o eletrodo modificado com o complexo Cu/QP/OV.

Referências

5. Referências NITHYAYINI, K.N.; HARISH, M.N.K.; NAGASHREE, K.L. Electrochemical detection of nitrite at NiFe₂O₄ nanoparticlessynthesised by solvent deficient method. *Electrochimica Acta*, 6 jun. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468619311697>. Acesso em: 16 jul. 2019. OURANI, Ali; NORA, Hellal; NOUREDDINE, Charef; DJOUHRA, Aggoun. Elaboration of new electrodes with carbon paste containing polystyrene functionalized by pentadentatenickel(II)-Schiff base complex – Application to the electrooxidation reaction of methanol and its aliphatic analogs. *Electrochimica Acta*, 17 fev. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861500451X>. Acesso em: 20 mai. 2019. SOLOMONS, T. W. GRAHAM et al. Química orgânica. 12. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 2. KHAN, Samim et al. Observation of π-hole interactions in the solid state structures of three new copper(II) complexes with a tetradentate N₄ donor Schiff base: Exploration of their cytotoxicity against MDA-MB 468 cells. *Polyhedron*, 17 fev. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538716305927>. Acesso em:

30 jul. 2019. AMER, AhceneAit et al. Elaboration of new modified electrodes (MEs) by electropolymerization of Cu(II)-Schiff base complexes bearing pyrrole moieties: Application in electroreduction of acetophenone and carbon dioxide. *European Polymer Journal*, Março 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305718306487>. Acesso em: 31 jul. 2019.

ZIMET, Patricia et al. Physico-chemical and antilisterial properties of nisin-incorporated chitosan/carboxymethyl chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 1 set. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861719305168>. Acesso em: 23 jul. 2019.

LAGHRIB, F et al. Voltammetric determination of nitro compound 4-nitroaniline in aqueous medium at chitosan gelified modified carbon paste electrode (CS@CPE). *International Journal of Biological Macromolecules*, 15 jun. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019317696>. Acesso em: 1 ago. 2019.

DEILAMI, ArmaghanBehnam; SALEHI, Mehdi; AMIRI, Ahmad; ARAB, Ali. New copper(II) and vanadium(IV) complexes based on allylamine-derived Schiff base ligand; synthesis, crystal structure, electrochemical properties and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 5 abr. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286018314522#!>. Acesso em: 29 jun. 2019.

RASHTI, Ali; MONCADA, Jorge; ZHANG, Xingxing; CARRERO, Carlos A; OH, Tae-Sik. Thermally grown copper nanowire electrodes modified by electropolymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 1 jun. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058419303323>. Acesso em: 1 ago. 2019.

KEIVANI, Zeinab; SHABANI-NOOSHABADI, Mehdi; KARIMI-MALEH, Hassan. An electrochemical strategy to determine thiosulfate, 4-chlorophenol and nitrite as three important pollutants in water samples via a nanostructure modified sensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1 dez. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717308664#!>. Acesso em: 1 ago. 2019.

OURANI, Ali; KETFI, Bouzid; MALHA, SeifIslam Rabie; AMINE, Aziz. Electrocatalytic reduction of nitrite and bromate and their highly sensitive determination on carbon paste electrode modified with new copper Schiff base complex. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 15 jul. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665717302989>. Acesso em: 17 abr. 2019.

KIANFAR, Ali Hossein; KERAMAT, Liala; DOSTANI, Morteza; SHAMSIPUR, Mojtaba; ROUSHANI, Mahmoud; NIKPOUR, Farzad. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni(II) and Cu(II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1 out. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142510002994>. Acesso em: 1 ago. 2019.

CAVALCANTE, Nayara Gabrielle de Souza. Estudo comparativo entre complexos de cobre com ligantes bases de schiff sintetizados a partir da quitosana. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Acesso em: 4 mai. 2019.

ARAÚJO, Eliene Leandro de. Preparação e caracterização de bases de Schiff e complexos metálicos a partir de quitosana e derivados de salicilaldeído. 2015. Tese de doutorado (Doutorado em ciências (química analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

NOUR, E. M.; TAHA, A. A.; ALNAIMI, I.S. Infrared and Raman studies of [UO₂(salen)(L)] (L=H₂O

and CH₃OH). *Inorganica Chimica Acta*, 14 jan. 1888. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169300863872>. Acesso em: 4 mai. 2019. MIAO, Ling-Hong et al. Comparative transcriptome analysis reveals the gene expression profiling in bighead carp (*Aristichthys nobilis*) in response to acute nitrite toxicity. *Fish and Shellfish Immunology*, ago. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1050464818302699>. Acesso em: 7 ago. 2019. WANG, Q. et al. A novel copper(II) complex with schiff base derived from o-vanillin and L-methionine: Syntheses and crystal structures. *Russ J Coord Chem*, v. 37, n. 3, p. 228-234, 2011. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1070328411020138#page1>. Acesso em: 01 nov. 2018. CAMPANA-FILHO, Sérgio P.; SIGNINI, Roberta. Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 4, p. 169-173, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v11n4/8977.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2019.

Anexos

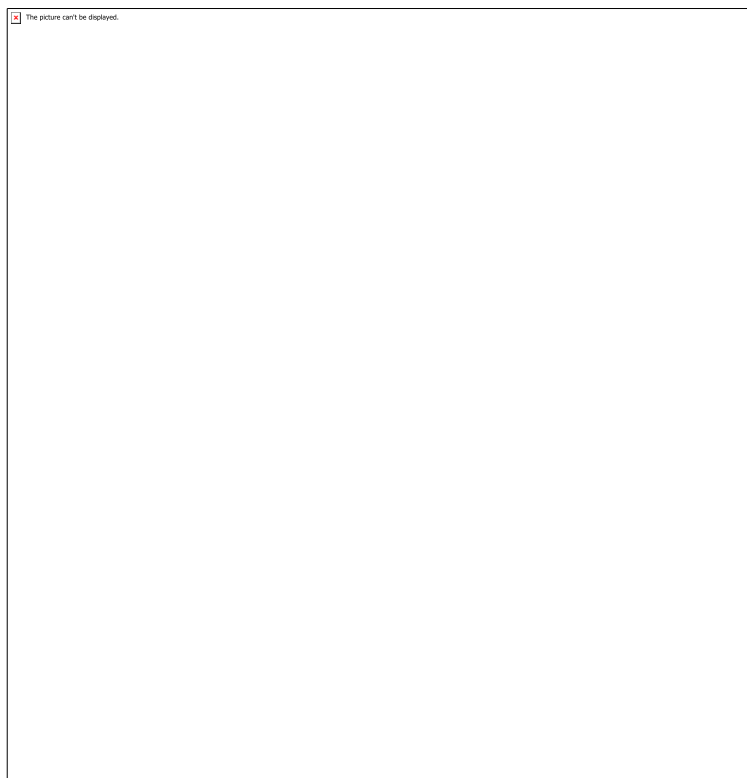


Figura 1- Representação ilustrativa do eletrodo quimicamente modificado desenvolvido neste trabalho.

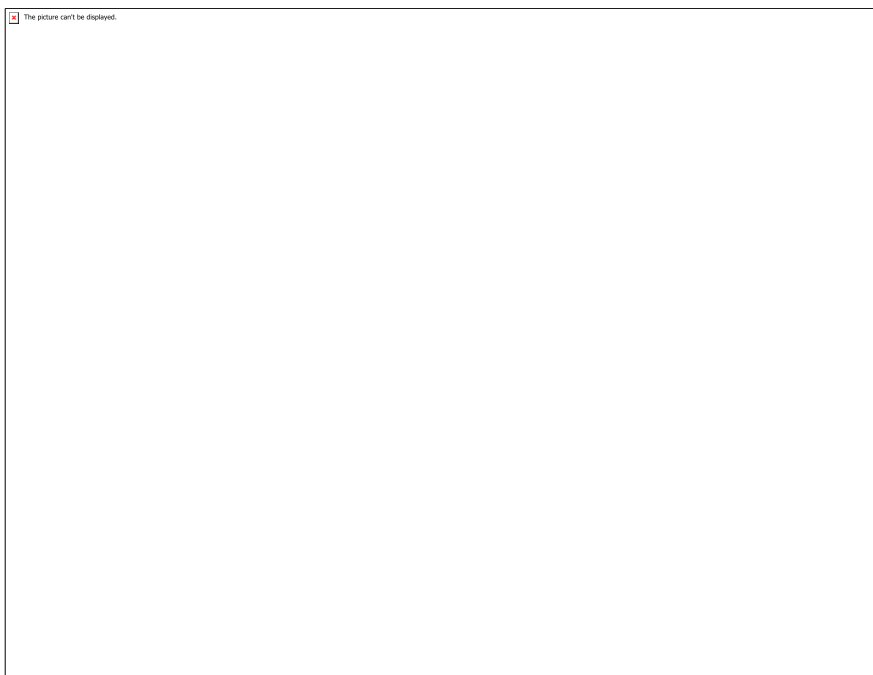


Figura 2- Mecanismo de formação da base de Schiff.

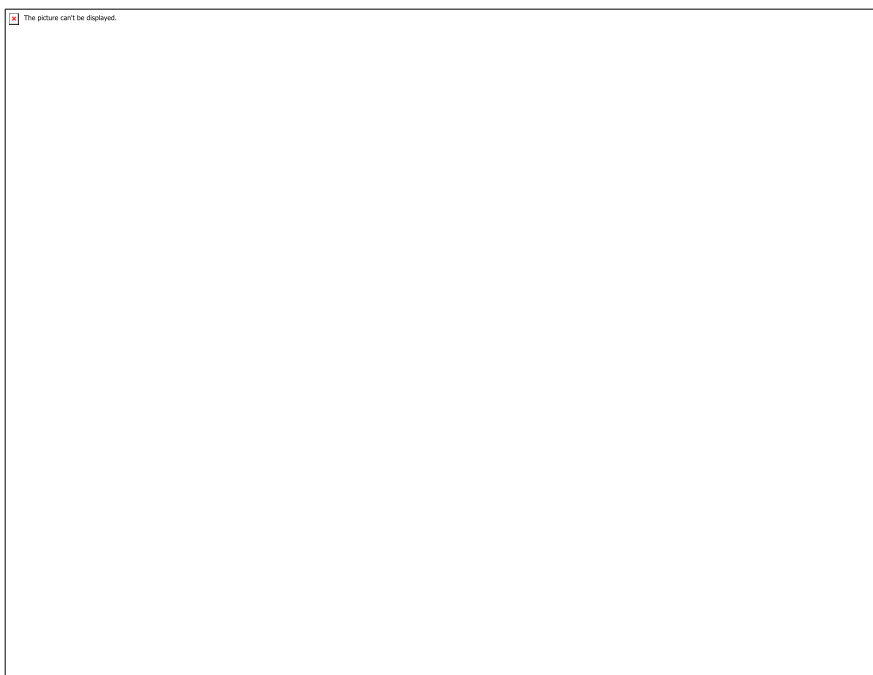


Figura 3— Espectro na região do infravermelho do Cu/QP/OV obtido em pastilha de KBr na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

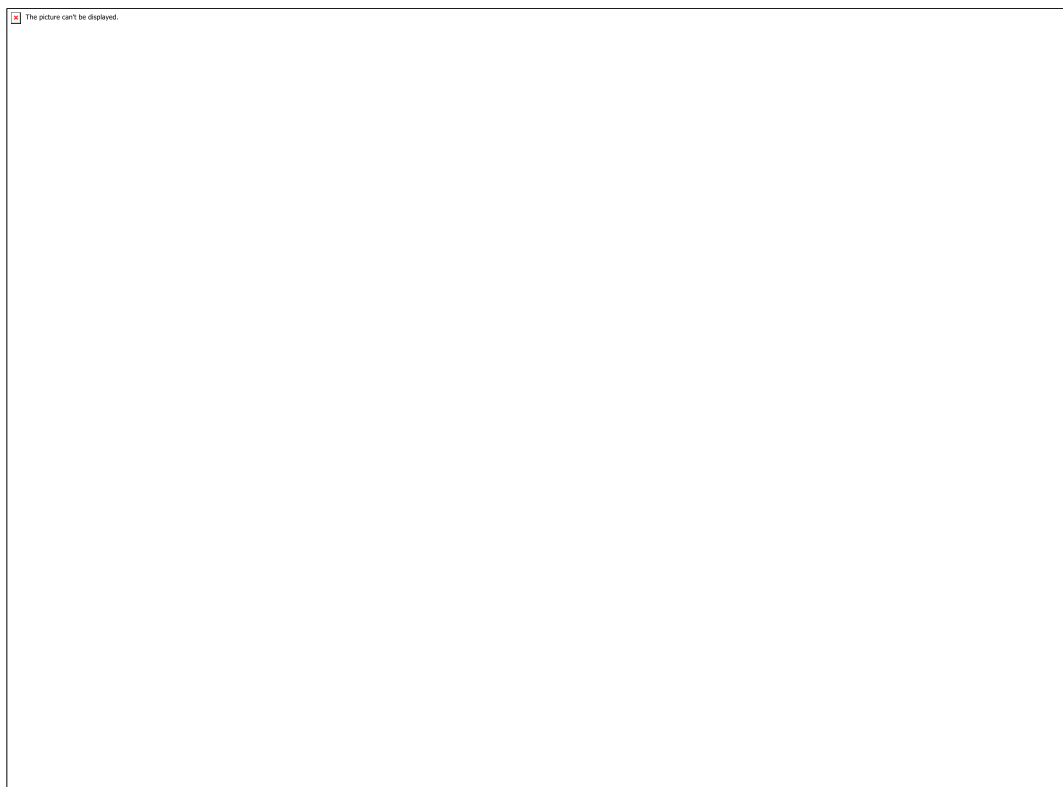


Figura 4 - Sobreposição dos espectros da base de Schiff QP/OV e do complexo Cu/QP/OV ambos obtidos em pastilha de KBr na região de 2000 a 400 cm^{-1} .

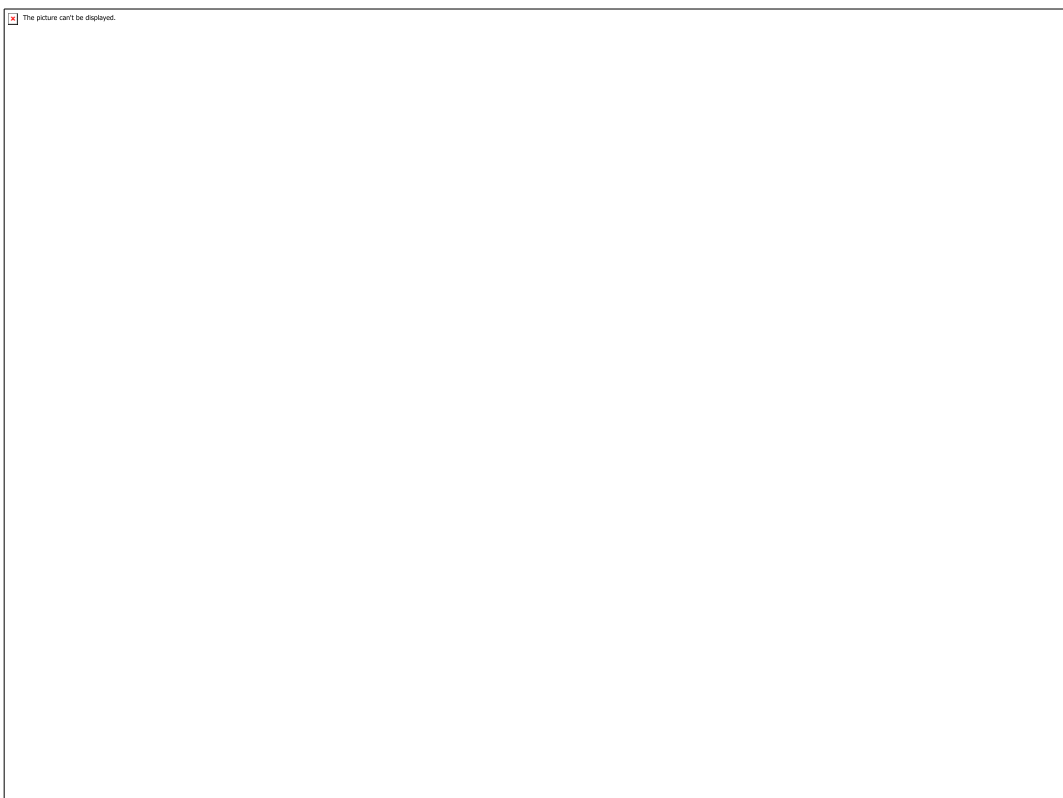


Figura 5 - Espectro de UV-vis para a solução tampão fosfato pH 5 contendo adições sucessivas do modificador Cu/QP/OV na região de 200 a 800 nm.

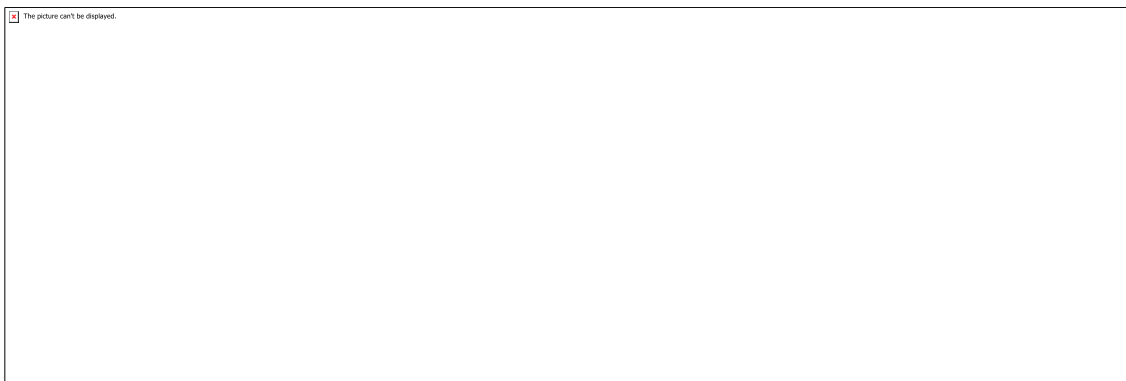


Tabela 1- Comparativo entre o percentual teórico e experimental da análise elementar (CHN).

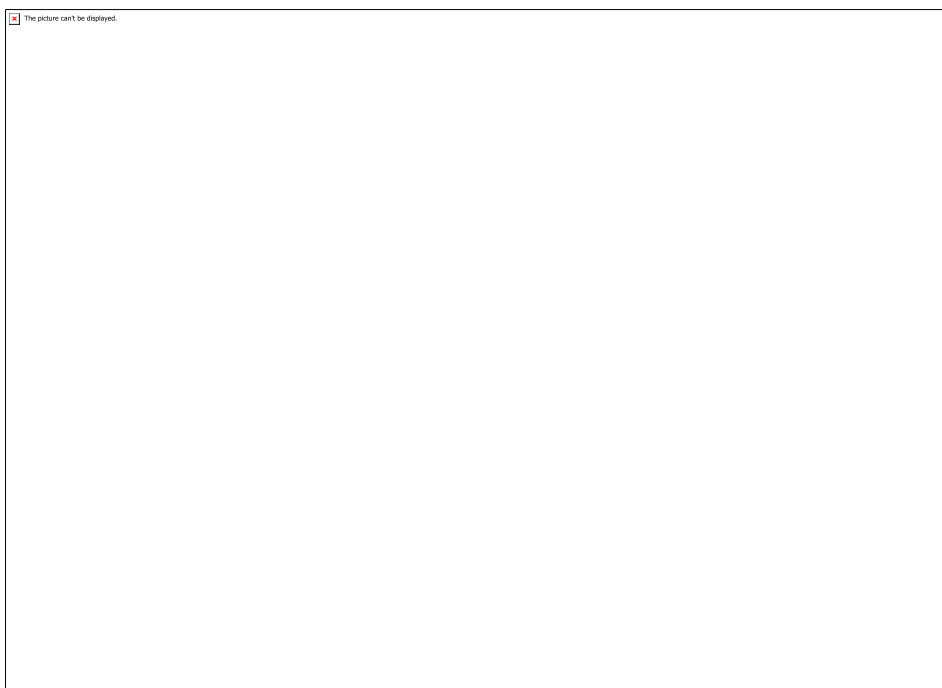


Figura 6 - Voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho modificado com Cu/QP/OV em tampão fosfato [0,1 M] (V = 3 mL) aplicando velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ na faixa de potencial de -0,4 a 0,4 V.

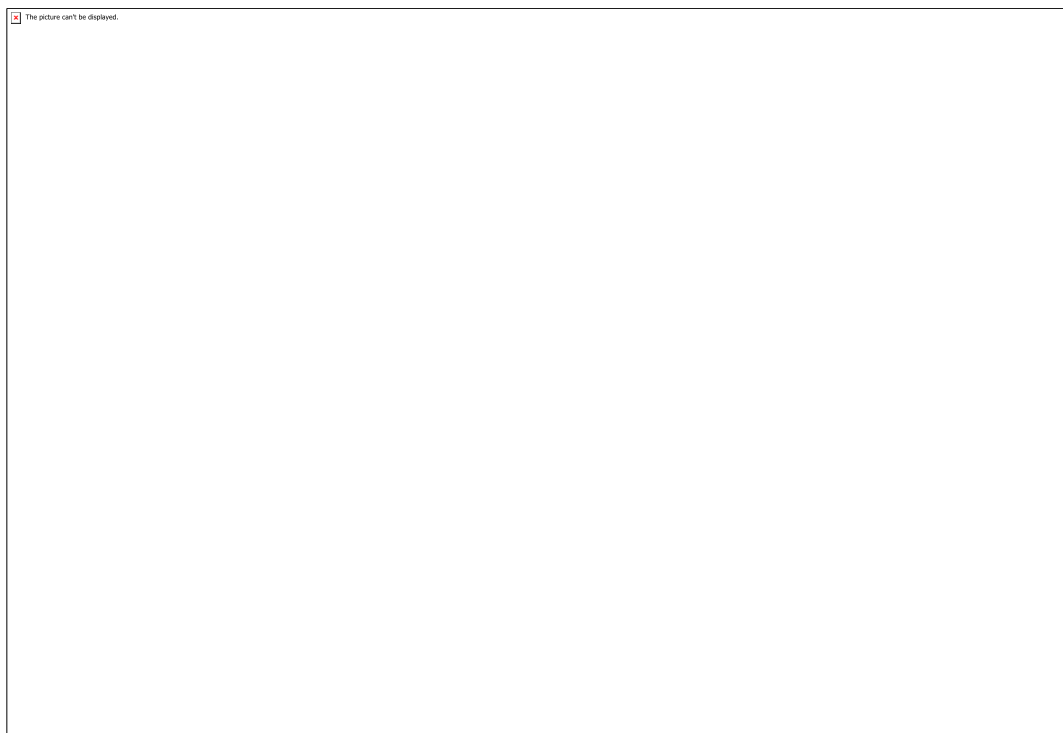


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos da variação da velocidade de varredura de 25 a 500 mVs-1 em eletrólito tampão fosfato [0,1 M] pH 5 utilizando para a análise o eletrodo modificado com Cu/QP/OV na faixa de potencial de -0,4 a 0,4 V.

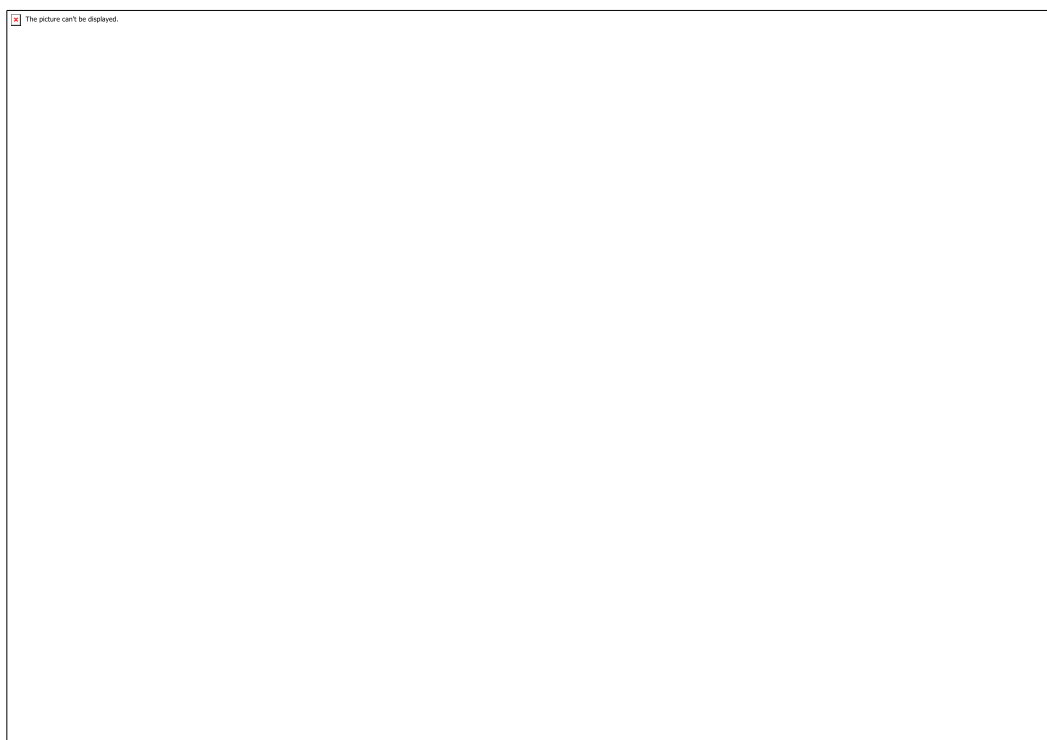


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para o estudo do efeito do da variação do pH do eletrólito tampão fosfato [0,1 M] na análise utilizando o eletrodo modificado com

Cu/QP/OV com velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ na faixa de potencial de -0,4 a 0,4 V.

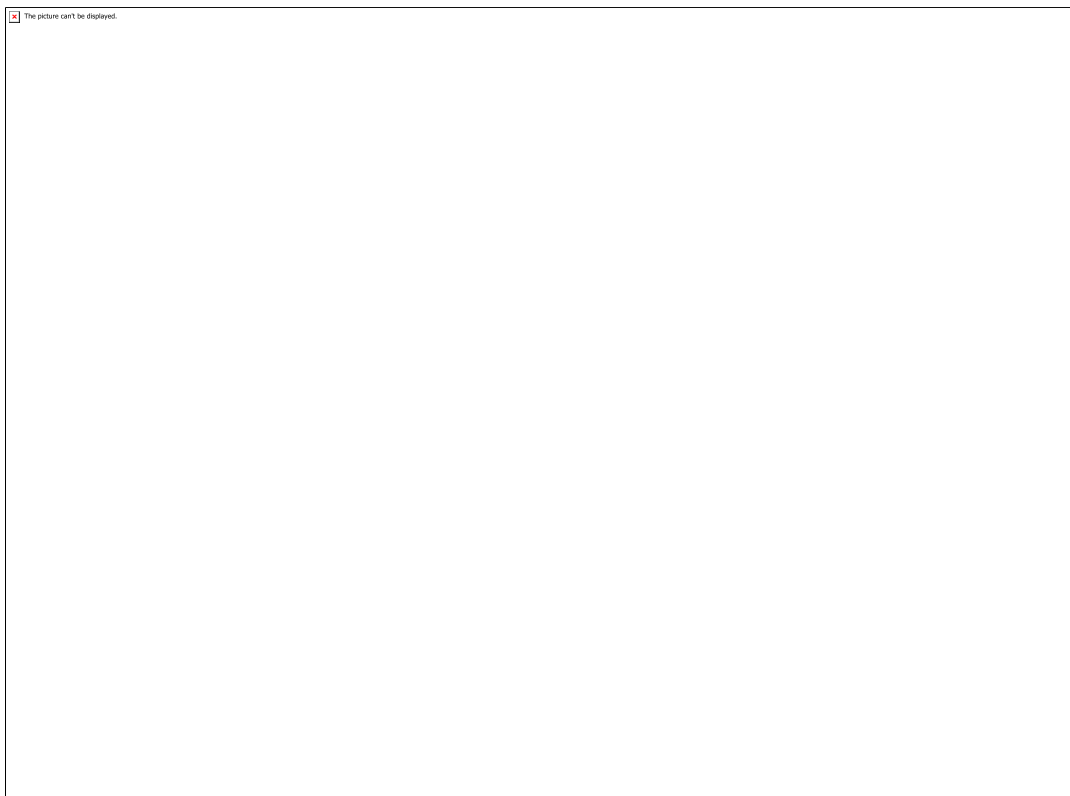


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos das adições de 2 μ L de solução de KNO₂ [2 μ M] em 3 mL de eletrólito tampão fosfato [0,1 M] em pH 5 em intervalos de 1 minuto, utilizando o eletrodo de trabalho Cu/QP/OV com velocidade de varredura de 50mVs⁻¹.

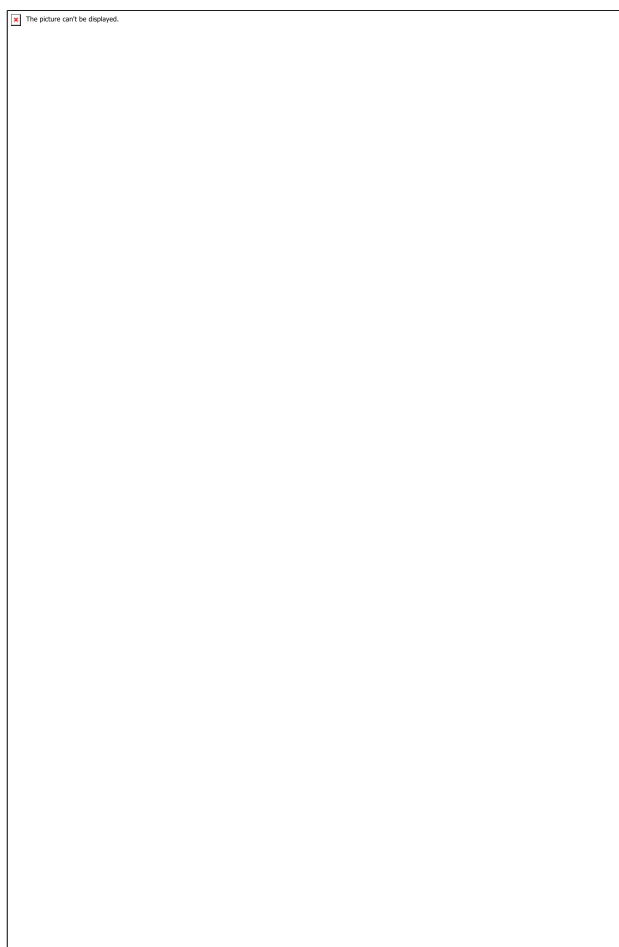


Tabela 2 - Valores calculados das concentrações de KNO_2 [$2 \mu\text{M}$] a cada adição deste no eletrólito tampão fosfato [$0,1 \text{ M}$] pH 5.

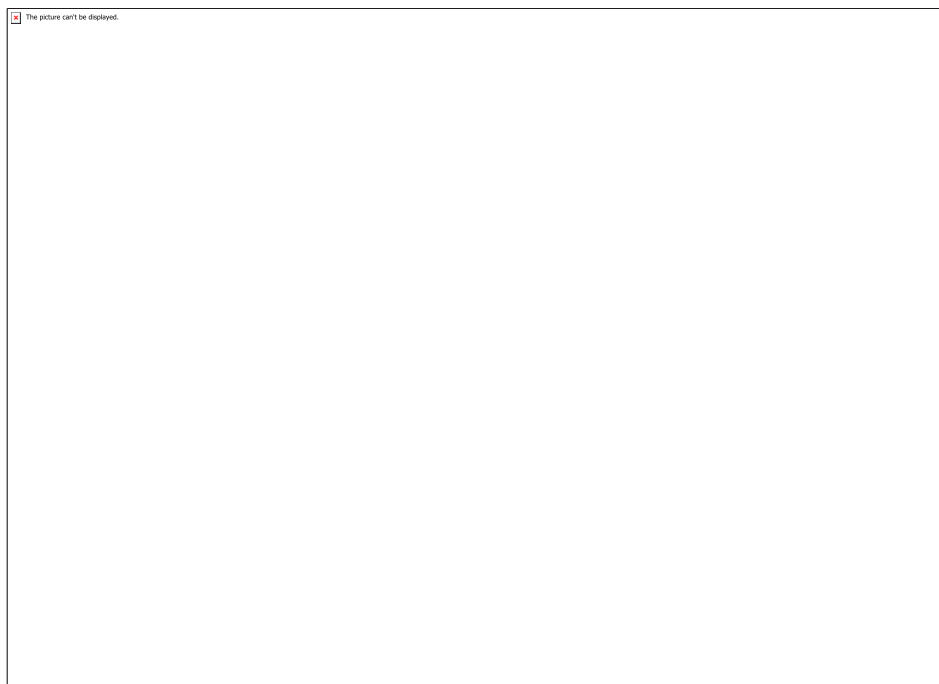


Figura 10 – Representação gráfica da relação entre a corrente de resposta (μA) e a concentração (μM) de nitrito durante as adições realizadas.

CÓDIGO: ET0655

AUTOR: MARCOS ANTÔNIO DE SOUZA ARAÚJO

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Preparação de catalisadores altamente ativos e estáveis na conversão do glicerol a bioprodutos

Resumo

A conversão de glicerol em produtos de maior valor econômico vem tornando-se atrativa devido à grande produção deste composto na indústria de biodiesel, onde ele é gerado como co-produto. Muitos materiais têm sido amplamente estudados como potenciais catalisadores para as reações de transformação do glicerol em outros produtos, como as zeólitas e os materiais mistos, que envolvem um metal de transição em sua composição. Neste trabalho foi utilizado o método de Pechini para produção dos catalisadores, aliada à uma impregnação. Os produtos, em sua maioria, foram caracterizados com técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-X, fluorescência de raio-X e o estudo da redução a temperatura programada. Os resultados mostraram uma conversão significativa do glicerol, quando tratados com catalisadores junto à uma impregnação, superiores a 90%.

Palavras-chave: Glicerol, acetol, conversão, bioprodutos, catalisadores.

TITLE: Preparation of highly active and stable catalysts in the conversion of glycerol to bioproducts.

Abstract

The conversion of glycerol into products of higher economic value has become attractive due to the large production of this compound in the biodiesel industry, where it is generated as a co-product. Many materials have been widely studied as potential catalysts for glycerol transformation reactions in other products, such as zeolites and mixed materials, which involve a transition metal in their composition. In this work the Pechini method was used to produce the catalysts, allied to an impregnation. Most of the products were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence techniques and the study of programmed temperature reduction. The results showed a significant conversion of glycerol when treated with impregnation catalysts, greater than 90%.

Keywords: Glycerol, acetol, converion, bioproducts, catalysts.

Introdução

A busca por novos métodos sustentáveis para a geração de energia ganha cada vez mais força no âmbito global. Não é de hoje que há um alerta sobre o uso de materiais fósseis gerando consequências para o meio ambiente, como por exemplo o aquecimento global, que pode acarretar em catástrofes para o ecossistema, dentre eles: extinção de flora e fauna, secas, enchentes e interferência na agricultura.[2] A energia renovável possui o propósito de reduzir os impactos da produção no meio ambiente, diminuindo a poluição e a emissão de tóxicos. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP), cerca de 50% da energia e 20% dos combustíveis consumidos no Brasil seguem perspectivas renováveis.[3] O biodiesel entra nesse sistema, pois é produzido a partir de fontes vegetais ou animais. Este produto é um combustível alternativo limpo, produzido pela reação de um óleo ou gordura com um álcool que reduz a viscosidade. Nessa reação, chamada de transesterificação, são formados ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, biodiesel, e o glicerol.[1] Teoricamente, para cada 3 mols de ésteres metílicos (ou etílico) é gerado 1 mol de glicerol, ou seja, aproximadamente 10% da massa total do produto.

Era esperado que o glicerol acompanhasse a ascensão do biodiesel, porém ainda não existe uma busca farta para seu aproveitamento, mesmo que possa ser utilizado em uma gama de indústrias, e por isso, possui um preço mais favorável. O glicerol puro pode ser aplicado na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos e também na indústria de alimentos, Figura 1. Por outro lado, o glicerol pode ser convertido em 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 3-hidroxipropanaldeído, 1-hidroxiacetona e acroleína na presença de catalisadores, produtos que possuem valor comercial, no qual usualmente são produzidos por fontes provenientes de combustíveis fósseis, Figura 2.

A motivação do presente trabalho foi a síntese de novos materiais e o estudo de possíveis aplicações destes materiais como catalisadores na conversão do glicerol em acetol, uma substância orgânica com fórmula molecular $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$. Consiste em um substituinte primário de álcool na acetona. É uma α -hidroxicetona, um líquido destilado e incolor. Nesse contexto o uso de processos catalíticos é de extrema importância para se conseguir resultados satisfatórios. Catalisadores ácidos e/ou básicos são capazes de atuar eficientemente na desidratação de álcoois, enquanto catalisadores com sítios metálicos apresentam bom desempenho em reações de hidrogenação.[1] Esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada. Fatores esses que são determinantes para que um material possua eficiência de uma determinada

aplicação. Além disso, tais sínteses buscam objetivos específicos, como: um material com alta área superficial e estreito diâmetro de poros; óxidos com pequeno tamanho de cristalito; um catalisador altamente ativo, seletivo e principalmente estável na reação de conversão do glicerol a acetol.

Metodologia

Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese da alumina foram: sais de nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de massa molecular 375,13 g/mol, nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ com massa molecular de 404 g/mol, nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico, de fórmula química $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com massa molecular de 210,44 g/mol, e etilenoglicol de fórmula química $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$ e massa molecular 62,07 g/mol.

Síntese dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados são a base de óxido de cobre, ferro e alumínio. Obedecendo determinadas proporções entre o ferro, alumínio e cobre, 10%/90%/5% e 20%/80%/5% respectivamente. Para um melhor entendimento as amostras foram nomeadas da seguinte forma: Fe10Al90Cu e Fe20Al80Cu em alusão as quantidades utilizadas. Os métodos mais utilizados em laboratório para síntese de pós que estão publicados na literatura são: sol-gel, reação por combustão e o método dos precursores poliméricos. Dentre as alternativas apresentadas anteriormente, a dos precursores poliméricos, mais conhecido como “Método de Pechini” foi utilizado nas presentes abordagens, pelo fato de apresentar boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos. A metodologia básica consiste na dissolução de um metal (que pode, por exemplo, estar na forma de nitrato) em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60°C a 70°C. Em seguida, adiciona-se o ácido (cítrico, por exemplo), para que se forme um citrato metálico, e o poliálcool (como o etilenoglicol), atentando-se para as proporções molares corretas. A razão ácido/metál de 2:1 (mol) foi usada para todas as amostras. A razão em massa entre ácido/etilenoglicol foi mantida de 2:3(mol). A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85°C e 110°C. A solução resultante deve ser seca em estufa, e posteriormente, se fará uma pré-calcinação em um forno mufla durante 1 hora a 250°C seguida de calcinação por 2 horas a 500°C sob fluxo de ar com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para total remoção da água e de materiais orgânicos, obtendo-se assim o catalisador sólido.

Método de impregnação

A partir do suporte de ferro e alumina formado o cobre foi adicionado por impregnação por ponto úmido que consiste em preparar uma solução com

água deionizada e a fonte do metal desejado, e com uma bureta gotear lentamente sobre o suporte, de modo que o metal permanecesse disperso, após essa etapa é necessário fazer uma nova secagem e calcinação nas mesmas condições que a primeira.

Técnicas de caracterização

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura, como: suas propriedades estruturais, texturais, morfológicas e etc.

Existem inúmeras formas para caracterização desses materiais, sabendo disso, neste trabalho serão abordadas as técnicas mais utilizadas nos laboratórios e estudos da área.

- Redução a temperatura programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada (TPR) foi realizada para o óxido sintetizado no intervalo de 100-900 °C em reator de quartzo utilizando um fluxo de 20 mL.min⁻¹ mistura de H₂/N₂ a 8% a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a massa utilizada foi de 20mg.

- Fluorescência de raios-X (FRX)

Os materiais foram caracterizados por fluorescência de raios X em um aparelho Bruker S2 Ranger utilizando radiação Pd or Ag ânodo Max. power 50 W, max. voltagem 50 kV, corrente máxima de 2 mA, XFlash® Silicon Drift Detector.

- Difração de raios-X (DRX)

O processo foi realizado por um aparelho Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi realizado com um equipamento Zeiss Auriga 40, com um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva (EDS). A voltagem de aceleração foi de 5 kV e foram aplicadas diferentes ampliações (30.00 a 80.00 KX).

Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, usando 200 mg de amostras. Todos os catalisadores antes da reação foram primeiramente reduzidos em H₂ (25 mL/min) a 350°C por 1 hora. Após a temperatura das

amostras no leito catalítico temrem sido mantidas a 350°C com um fluxo de nitrogênio durante 1 hora, uma solução aquosa de glicerol contendo 10 wt.% alimentou o topo do reator utilizando uma micro-bomba com um fluxo de 1,8 mL/h, no qual corresponde a 0,06 mols de glicerol por hora, em adição foi adicionado um fluxo de N₂ equivalente a 25 mL/min. Os produtos líquidos foram coletados com um sistema de condensação refrigerado com água-gelo-sal para serem analisados a cada hora em um cromatógrafo gasoso conectado a um detector de ionização de chamas (FID-GC), usando uma coluna levemente polar para favorecer a separação dos picos. Os produtos formados foram identificados por CG-MS. Seguindo o esquema como mostra a Figura 3.

Foram utilizadas três equações para os calculos da conversão e seletividade dos produtos.

$$C_{glc} = [(glicerol_{ent} - glicerol_{sai})/glicerol_{ent}] * 100\% \quad (1)$$

$$S_{lev} = [m(levessai)/m_{totalprodutos}] * 100\% \quad (2)$$

$$S_{pes} = [m(pesadosai)/n_{totalprodutos}] * 100\% \quad (3)$$

Resultados e Discussões

Para esta parte do trabalho serão apresentados os resultados mais pertinentes das caracterizações propostas, bem como dos testes catalíticos, referentes as amostras Fe₁₀Al₉₀Cu e Fe₂₀Al₈₀Cu, que foram sintetizadas pelo método de Pechini.

- Difração de raios-X

A Figura 4 mostra o difratograma para as amostras de Fe₁₀Al₉₀, Fe₁₀Al₉₀Cu, Fe₂₀Al₈₀ e Fe₂₀Al₈₀Cu. De acordo com pesquisas realizadas, sabe-se que amostras contendo Al em sua composição apresentam uma baixa cristalinidade, caracterizando um sólido amorfo. Analisando o difratograma, observou-se picos pouco intensos, nas faixas de (35,4; 38,8 e 39 graus 2θ) o que implica na presença do CuO modificado na alumina. Portanto a partir destes resultados pode-se perceber que a síntese pelo método de impregnação úmida (Fe₁₀Al₉₀Cu e Fe₂₀Al₈₀Cu) favorece a formação da fase de cobre modificado na alumina. Comparando com os catalisadores (Fe₁₀Al₉₀

e Fe₂₀Al₈₀) que foram preparados usando somente o método dos precursores poliméricos, indica-se que o método utilizado para impregnação foi realizado de maneira correta, o que pode ser comprovado junto as análises de MEV.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras preparadas foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura, como mostra a Figura 5. Os catalisadores sintetizados usando somente o método dos precursores poliméricos (Fe₁₀Al₉₀ e Fe₂₀Al₈₀), mostram uma morfologia tipo esponja, característico de um material com elevada porosidade. Este tipo de morfologia é proveniente da decomposição térmica dos compostos orgânicos, ácido cítrico e etilenoglicol, utilizados na síntese durante o processo de calcinação, o qual induz a abertura de canais através da matriz dos óxidos. Se comparado as duas imagens não se nota mudanças muito significativas entre essas amostras. Figuras 5(A e B) e (E e F).

Em contrapartida, os catalisadores Fe₁₀Al₉₀Cu e Fe₂₀Al₈₀Cu sintetizados pela rota de impregnação úmida a partir da alumina hidratada preparada pelo método Pechini apresentam morfologia do tipo folheada, Figuras 5(C e D) e (G e H), o qual está provavelmente relacionado a formação da estrutura de cobre modificada na alumina e/ou da alumina de transição na superfície do sólido, tal como foi visto nos difratogramas de DRX, Figura 4.

- Redução a temperatura programada (TPR)

Os resultados do TPR quando comparados às demais análises não foram tão satisfatórios, ao interpretar a Figura 6, pode ser visto que houve a redução Fe²⁺ para Fe⁰ no óxido Fe₂O₄, em uma faixa de 325-350°C, entretanto a linha base não acompanhou o resultado esperado.

- Fluorescência de Raios X

As análises feitas por FRX indicam a % dos óxidos sintetizados quando feitos apenas pelo método de Pechini como para o uso do método de impregnação como mostra a Tabela 1. Os dois métodos apresentaram um nível baixo para a quantidade de Al em suas composições, em teoria os valores seriam de 90% e 80%, o que não foi observado. Isso pode ter ocorrido devido as prováveis contaminações da amostra, haja visto que o número de interferentes no resultado geral deste método correspondeu a aproximadamente 7,3%. O que não aconteceu para o Fe, que ao contrário do Al, teve um excesso de aproximadamente 29% e 7,9% nas amostras com 10% e 20%, respectivamente.

Testes catalíticos

O objetivo principal da presente pesquisa é avaliar a qualidade/quantidade de conversão do glicerol a acetol. Os testes catalíticos apresentaram em

grande parte respostas animadoras. Vale ressaltar que os testes catalíticos só foram realizados para a amostra Fe10Al90Cu, apesar de outras amostras terem sido sintetizadas, não houveram resultados apropriados nos métodos de caracterização.

Partindo do ponto de que foram retiradas cinco alíquotas em diferentes tempos (60,120,180,240 e 360min) e pesadas. A tabela 2 indica as massas obtidas de acordo com cada amostra retirada.

Esses testes envolvem uma série de variáveis, desde o fluxo de glicerol que passa pela bomba, à temperatura que envolve o sistema, seja pré-tratamento ou a reação. Neste caso, como já informado, a temperatura usada foi 350°C. Para uma temperatura como a que foi utilizada, a probabilidade de craqueamento das moléculas é alta, o que de fato ocorreu. Portanto mesmo com as técnicas para caracterização realizadas, não foi acordado com exatidão quais produtos estariam sendo formados. Recorreu-se a literatura, onde foi possível a identificação das moléculas de hidroxiacetona, 1,2-propanodiol, bem como, porcentagens de ácido propanoico e acético. Dessa forma foi preferível utilizar uma notação baseada em produtos leves e pesados.

Tomando como base o padrão utilizado, n-butanol, é visto que o acetol (hidroxiacetona) é observado nos resultados do CG-MS em uma faixa de 2,3 minutos. De acordo com distribuição realizada, os produtos leves vão de 0 a 4,5 minutos, enquanto os pesados 4,5 a 17 minutos. Logo, o acetol é considerado um produto leve.

Realizadas as transformações foi possível calcular a conversão do glicerol e também a seletividade para os produtos leves e pesados. Para chegar aos resultados utilizou-se as equações 1, 2 e 3. Indicadas na metodologia.

As respostas obtidas são representadas nas Figuras 7 e 8.

Portanto, a partir das Figuras 7 e 8 é possível observar que o catalisador usado obteve boa resposta para a conversão do glicerol, e que a porcentagem de seletividade foi maior para os produtos leves. Isso ocorreu principalmente pelo fato do acetol se encaixar na faixa dos produtos leves, como já foi mencionado, ele é reconhecido há 2,3 minutos.

Conclusão

Neste trabalho óxidos de ferro e alumínio foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e por meio de impregnação por ponto úmido, e testados como catalisadores na reação de conversão do glicerol a acetol em fase gasosa. A atividade e a seletividade a acetol aumentaram com o acréscimo do teor de cobre, o que pode ser comprovado junto aos resultados de conversão do glicerol com a amostra de Fe10Al90Cu. Desta forma, o

componente usado como suporte e o teor de cobre afetam no desempenho catalítico. Como o trabalho ainda não foi concluído, esperasse que novos testes e sínteses sejam feitos, a fim de propiciar uma melhor interpretação dos resultados.

Apesar da transformação do glicerol em hidroxiacetona via catálise heterogênea ser um processo bastante interessante, o desenvolvimento de novas pesquisas que possibilitem a conversão do glicerol em hidroxiacetona e posteriormente em outros bioprodutos de elevado valor agregado dentro do mesmo ciclo reacional permanece um desafio a ser explorado.

Referências

T. Braga, A. Pinheiro, C. Teixeira, A. Valentini, Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of Co₂ using a catalyst synthesized by polymeric precursor method, Appl. Catal. A-Gen 366 (2009) 193-200. Acesso em: 10 de junho de 2019; [1]

RAMOS, L. P. et al. Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento. Brasília, DF, n. 31, p. 28-37, 2003. [2]

<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em 26 de agosto de 2019. [3]

Anexos

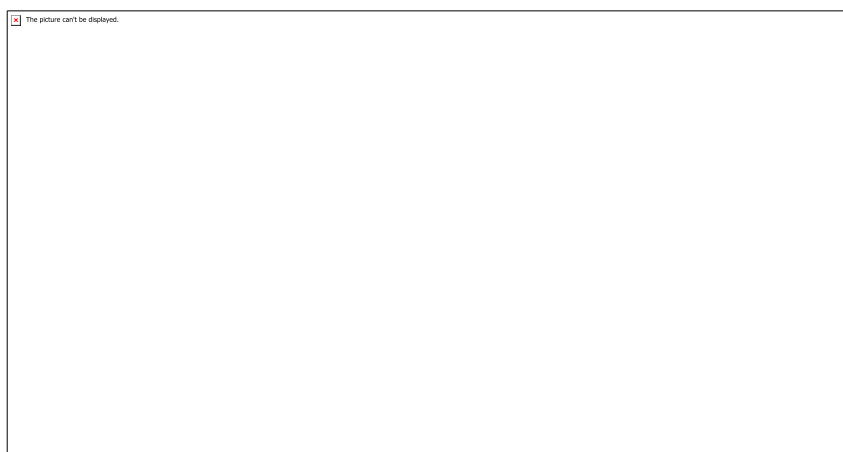


Figura 1 - Aplicação do glicerol.

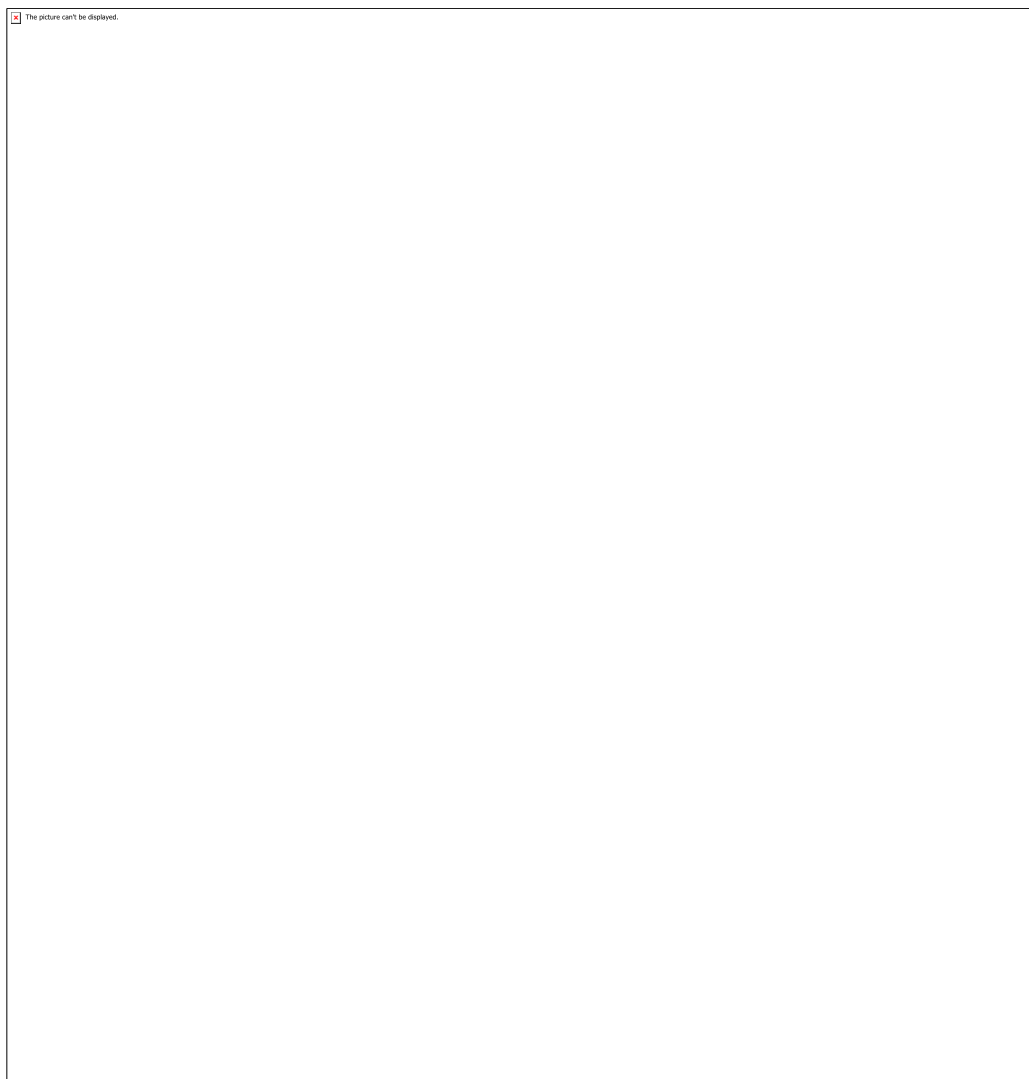


Figura 2 - Produtos a partir de reações do glicerol.

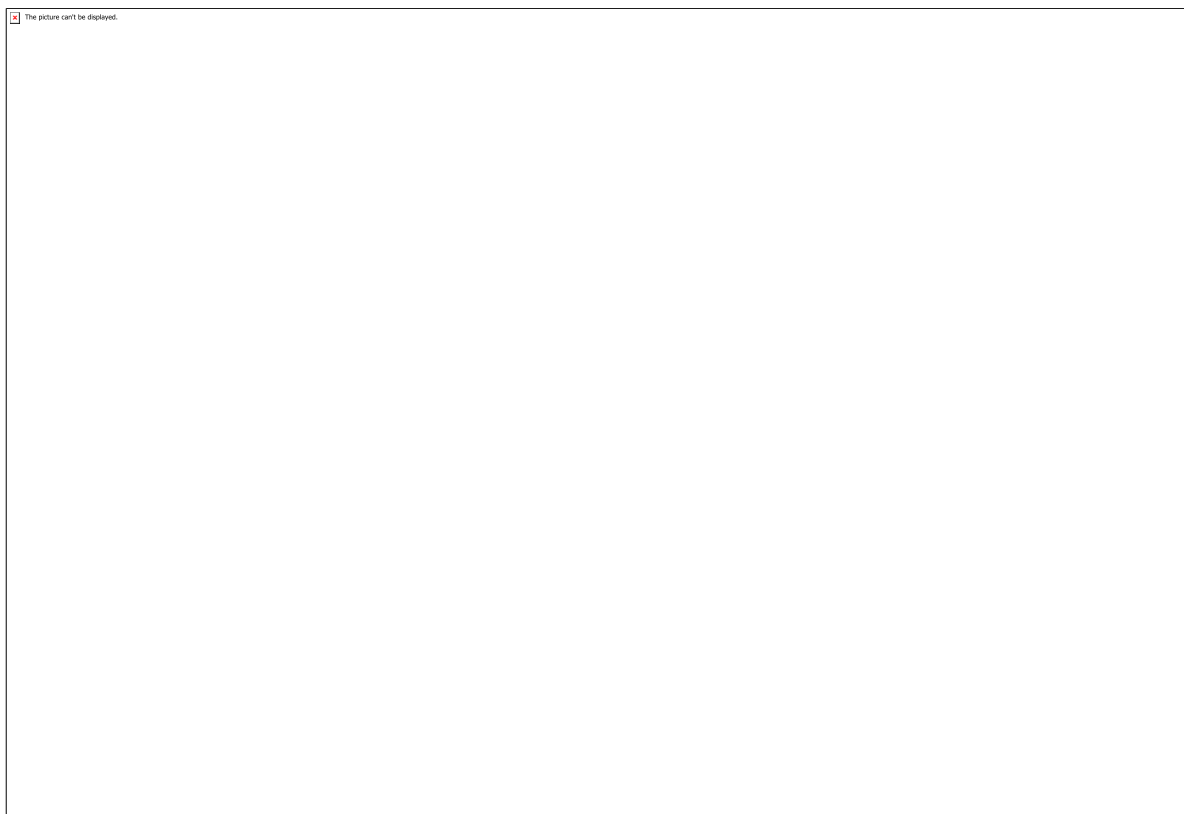


Figura 3 - Esquema do teste catalítico.

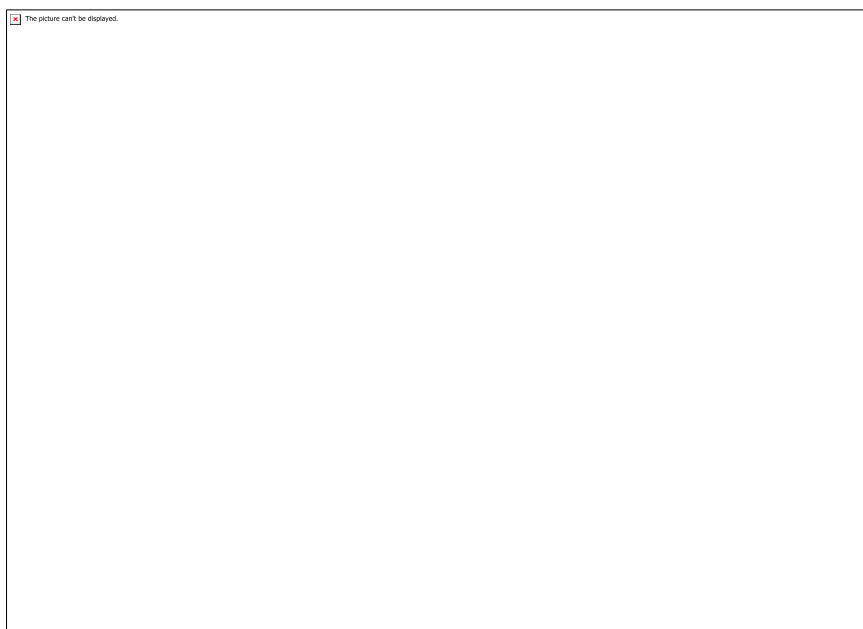


Figura 4 - Difratoograma para amostras de Fe₁₀Al₉₀, Fe₁₀Al₉₀Cu, Fe₂₀Al₈₀ e Fe₂₀Al₈₀Cu.

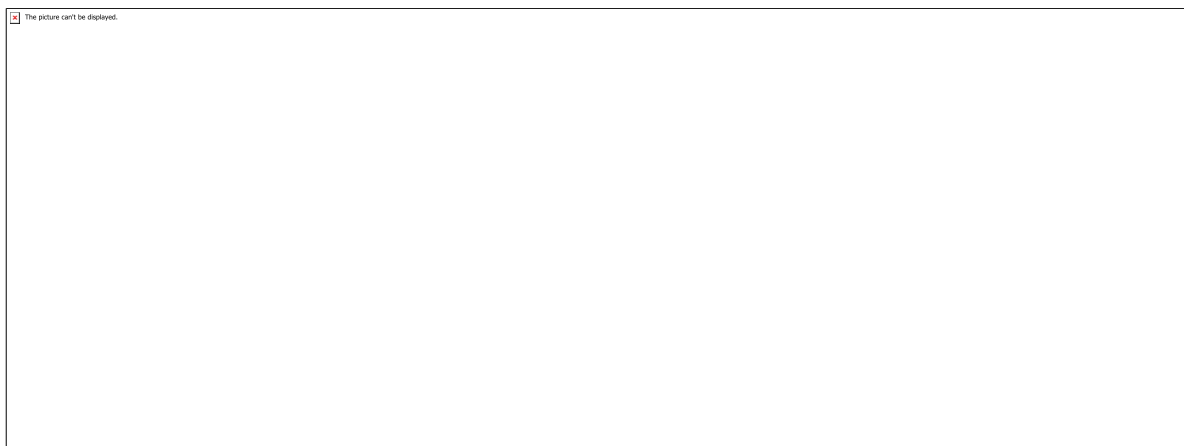


Figura 5 - Resultados MEV.

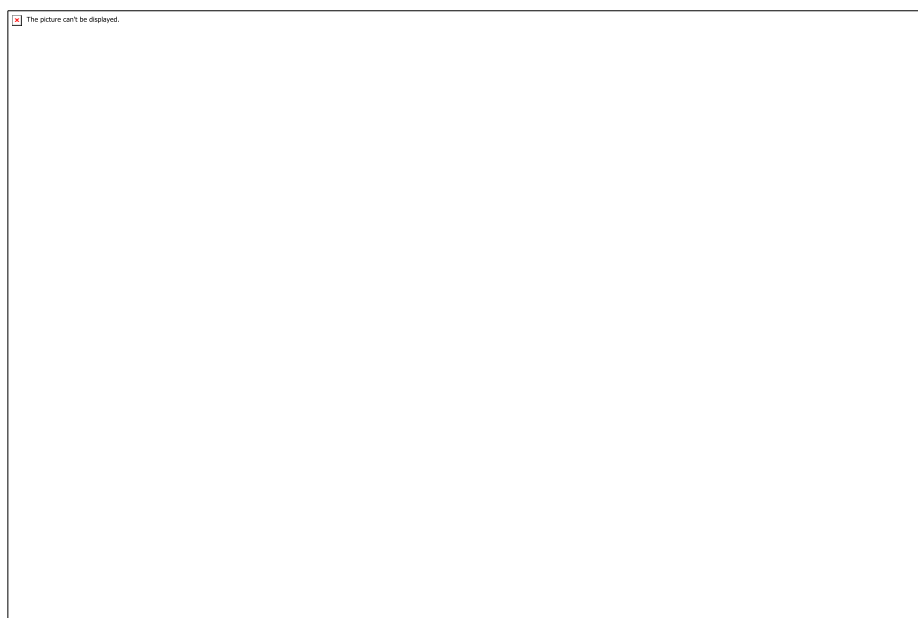


Figura 6 - Análise do TPR.

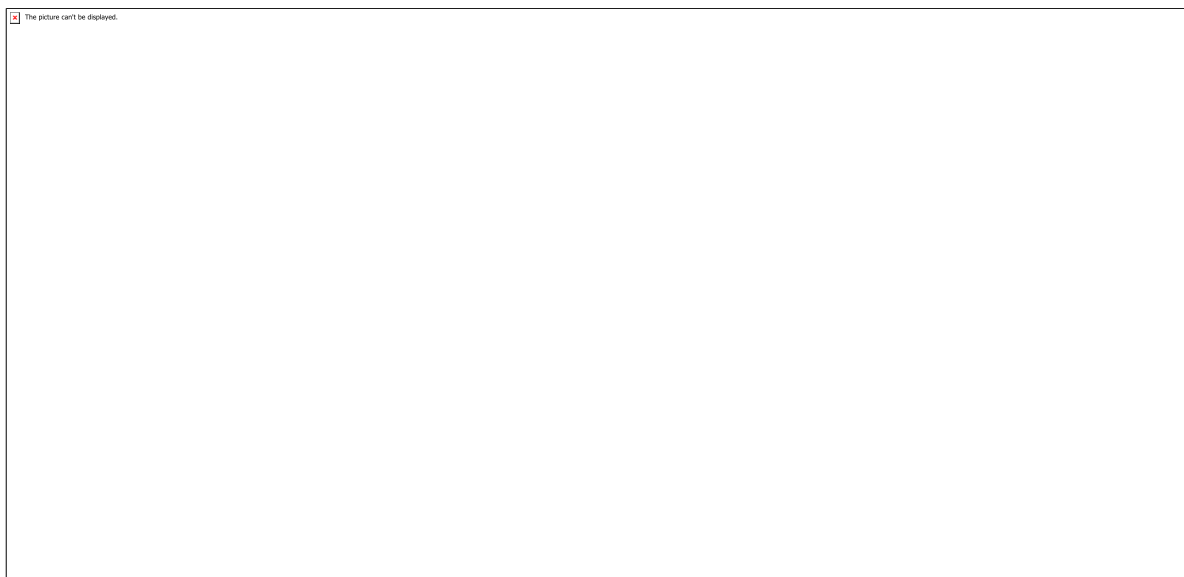


Figura 7 - Resultado da conversão do glicerol.

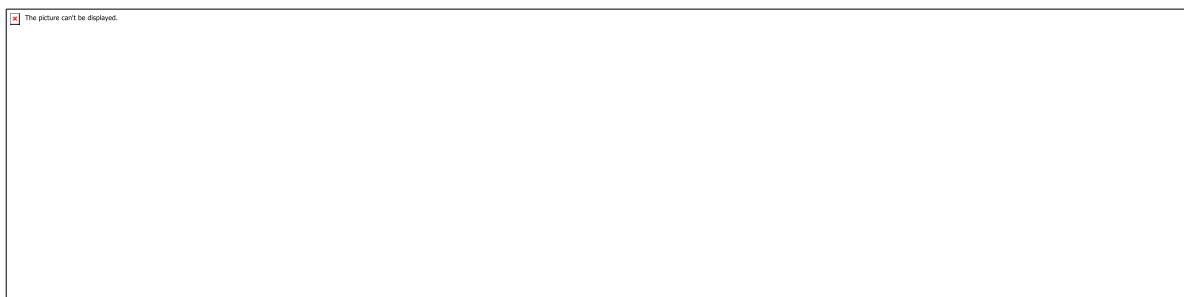


Figura 8 - Resultados para seletividade da conversão.

CÓDIGO: ET0673

AUTOR: DÉBORA DE OLIVEIRA NOGUEIRA

COAUTOR: ELVIS LOPES BRITO

ORIENTADOR: JOSE LUIS CARDOZO FONSECA

TÍTULO: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ NA SÍNTESE DE POLIACRILAMIDA

Resumo

Polímeros hidrossolúveis possuem inúmeras aplicações na ciência, como os géis de poliacrilamida que são utilizados como floculadores no tratamento de efluentes ou como intensificadores de viscosidade para recuperação de óleos. Diversos pesquisadores vêm estudando maneiras de caracterização para entender os fatores que influenciam na sua síntese. Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo estudar a influência da concentração do iniciador na polimerização da poliacrilamida. A partir de análises viscosimétricas foi possível obter a viscosidade intrínseca e o peso molecular médio dos polímeros que reduzem com o aumento da concentração do iniciador e através da técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS) analisamos o movimento Browniano coloidal, além dos parâmetros de relaxação que traduzem as interações entre polímero-polímero e polímero-solvente, confirmando assim sua viscosidade.

Palavras-chave: Polímero. Acrilamida. Hidrogel. Persulfato. Viscosidade. DLS.

TITLE: INFLUENCE OF $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ CONCENTRATION ON POLYACRYLAMIDE SYNTHESIS

Abstract

Water-soluble polymers have numerous applications in science and technology, such as polyacrylamide gels that are used as flocculants in wastewater treatment or as viscosity enhancers for oil recovery. Several researchers have been studying ways of characterization to understand the factors that influence your synthesis. In this context, the present work aims to study the influence of initiator concentration on polymerization of polyacrylamide. The viscosimetric analyses were used to investigate the intrinsic viscosity and the average molecular weight of the polymers that reduce with increasing concentration of initiator. The dynamic light scattering technique (DLS) was used to analyze the colloidal Brownian motion, as well as the relaxation parameters that reflect the interactions between polymer-polymer and polymer-solvent, thus confirming their viscosity.

Keywords: Polymer. Acrylamide. Hydrogel. Persulphate. Viscosity. DLS.

Introdução

É notável, na contemporaneidade, a preocupação da comunidade científica com questões industriais e ecológicas, fazendo-os voltar a atenção a aplicação de polímeros hidrossolúveis (Lin, 2001). Suas aplicações contemplam a melhoria do solo até o tratamento de efluentes, como também, as indústrias petrolíferas e têxtil.

A poliacrilamida é um polímero hidrossolúvel sintético que é utilizada para diversas aplicações tecnológicas e científicas. Sendo suas propriedades hidrofílicas objeto de estudo ao longo das últimas décadas (Klein and Conrad, 1980). É sabido que, a obtenção se dá pela polimerização do monômero acrilamida – produto da hidrólise da acrilonitrila (Figura 1) e esta síntese pode ocorrer por diferentes métodos: utilizando iniciadores de radicais livres, radiação, sistema redox, iniciação eletroquímica, entre outros (Siyam, 2001).

No presente trabalho, a técnica de síntese escolhida foi a polimerização em solução (sistema monômero, iniciador e solvente) com uso de um iniciador inorgânico contendo persulfato em sua composição. Nessas condições a polimerização é chamada radicalar aniônica, advinda da formação de radicais livres por meios térmicos que dão início a polimerização, propagando-se com o crescimento da cadeia pela reação com as moléculas monoméricas, e a terminação se dá pela combinação de espécies radicalares e, conseqüentemente, a ausência de um centro reativo.

A poliacrilamida sintetizada possui características de hidrogéis, o efeito gel se deve a uma maior quantidade de radicais livres na reação, ocasionando uma elevada taxa de conversão, aumentando sua massa molar, que é mensurada por técnicas viscosimétricas (Franco et al., 2007; Machado, Lima and Pinto, 2007). Ademais, o polímero possui carga neutra e é um hidrogel do tipo físico amorfo onde, seu enovelamento advém de interações físicas como pontes de hidrogênio e forças de Van Der Waals (Aouada, 2009).

Tomando conhecimento dos fatores que influenciam no resultado de uma polimerização, este trabalho verificou o efeito da concentração do iniciador no efeito hidrogel das amostras. Além do mais, foi estudado as interações polímero-

polímero e polímero-solvente em diferentes temperaturas e concentrações através das técnicas de espalhamento dinâmico da luz e viscosimétricas.

Metodologia

MATERIAIS

A Acrilamida (ACM) foi comprada da Sigma-Aldrich LTD (Brasil) e tanto o iniciador persulfato de amônio (APS) quanto o Cloreto de Sódio foram adquiridos da Synth Ltda (Brasil). Água bidestilada utilizada em todos os experimentos tinha condutividade de 2 μ S, os experimentos foram realizados em triplicata (n= 3).

TÉCNICAS E MÉTODOS

- Polimerização

A síntese da poliacrilamida consistiu na preparação de uma solução de 200 mL de acrilamida (ACM) 1,05 mol.L⁻¹, essa foi dividida em quatro tubos Falcon com 40 mL da solução e foram deixados em banho-maria sob agitação à 55°C durante 15 minutos para estabilização. Ao término dos 15 minutos foi adicionado o iniciador persulfato de amônio (APS) em quatro concentrações diferentes (2, 4, 6 e 8%) – relativos à massa de ACM presente em 40ml – dissolvendo em 1ml e adicionando ao tubo Falcon correspondente. A reação transcorreu por 1 hora.

- Análise Viscosimétrica

Utilizou-se o viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde nº 1 em um sistema a 25°C \pm 0,5°C e NaCl 0,5M como solvente. As soluções de poliacrilamida com concentração fixada em 0,3 g.L⁻¹ para todas as amostras com percentuais de iniciador diferente foram deixadas um dia em agitação para completa dissolução. A medida iniciou-se com 10mL da solução no viscosímetro e a cada seis tempos cronometrados adicionava-se 1mL do solvente até 14mL totais contidos no viscosímetro.

- Técnica de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS)

As análises de DLS foram realizadas usando o equipamento 90 Plus Particle Analyzer (Brookhaven Instruments Corp., USA). Para avaliar a dependência da temperatura, ajustamos os parâmetros, sendo eles: tempo de análise de 300s, comprimento de onda de 656 nm, ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$ e variação de temperatura de 15°C a 65°C. Foram analisadas as amostras concentradas (2,4,6 e 8%), realizando a varredura a cada 5 °C com 1 minuto de estabilização.

Resultados e Discussões

A técnica viscosimétrica é utilizada para se obter informações sobre a massa molar do polímero, e as diluições realizadas durante o experimento permite, também, observar as interações polímero- solvente. Tendo calculado o tempo médio de escoamento do solvente e da amostra, obteve a viscosidade relativa, específica e reduzida (equações 1, 2 e 3, respectivamente). A partir da equação da reta do gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração (Figura 2), podemos retirar a viscosidade intrínseca média representada pelo coeficiente linear.

$\eta(\text{viscosidade relativa}) = t(\text{solução})/T(\text{solvente})$ (Equação 1)

$\eta(\text{viscosidade específica}) = \eta(\text{viscosidade relativa}) - 1$ (Equação 2)

$\eta(\text{viscosidade reduzida}) = \eta(\text{viscosidade específica}) / C(\text{solução})$ (Equação 3)

Com os dados obtidos, é possível descobrir o peso molar viscosimétrico médio (M_w) pela equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada - equação 4 - que, para um sistema à 25°C com poliacrilamida solubilizada em NaCl 0,5M o parâmetro K vale $7,19 \times 10^{-3}$ e o a vale 0,77 - equação 4.1- (Klein and Conrad, 1980).

$[\eta] = KM_w^a$, onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca. (Equação 4)

$[\eta] = 7,19 \times 10^{-3} M_w^{0,77}$ (Equação 4.1)

As amostras com 2% de iniciador apresentaram uma viscosidade intrínseca de $4,48685 \times 10^{-2} \pm 0,02883 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e um peso molecular médio igual a $1,69 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, as com 4% tiveram uma viscosidade intrínseca igual a $3,47801 \times 10^{-2} \pm 0,01703 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e um peso molecular médio de $1,21 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Poliacrilamidas com 6% e 8% de iniciador resultaram com viscosidade intrínseca

igual a $2,76256 \times 10^{-2} \pm 0,02316 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1,94168 \times 10^{-2} \pm 0,02743 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, nessa ordem, e peso molecular calculado igual a $8,97 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $5,68 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Observando a Figura 3, observamos graficamente uma diminuição no valor da viscosidade intrínseca em função da concentração do iniciador, constatando a influência do persulfato de amônio, que no momento da polimerização, contribuiu com maior ou menor quantidade de espécies radicalares reativas influenciando no grau de conversão do monômero e no valor da sua massa molar.

Ainda, é válido ressaltar a influência do solvente NaCl no valor da viscosidade intrínseca, já que na equação 4 e 4.1 os valores de K e a são específicos para pares soluto-solvente em particular. Uma interação mais forte entre o polímero e solvente ocasionará um maior enovelamento polimérico, dificultando o escoamento pelo capilar, e, conseqüentemente, aumento o tempo e alterando os valores das viscosidades.

As flutuações da intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo são analisadas pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS), utilizada para determinação de movimentos dos sistemas coloidais. A equação de KWW duplo (Kohlrausch-Williams-Watts) foi ajustada para as funções de correlação de intensidade obtidas pelo DLS.

Ao plotar a função de correlação de segunda ordem $g(2)$ em função do tempo de relaxação t_D da amostra 4% a 45°C obtemos o gráfico da Figura 4, $g(2)$ representa a intensidade da luz dispersa que varia com o tempo devido as variações no índice de refração por causa da mudança de densidade devido a influência térmica. O tipo de decaimento apresentado, na forma de uma exponencial “comprimida”, é interpretado como resultado do relaxamento de tensões internas dentro de estruturas na forma de géis.

A dependência da temperatura é descrita no processo de relaxação como a energia de ativação, e os parâmetros são funções entre as cadeias do polímero (entalpia de ativação) e a rigidez das conformações (Fator pré-exponencial) que estão correlacionadas na equação 5 (Química and Oliveira, 2012).

Analisando a Figura 5 é perceptível uma diminuição nos valores da entalpia de ativação, conforme a porcentagem de iniciador é aumentada, este fato é atribuído ao aumento na importância de processos de relaxamento mais rápidos que resulta em uma diminuição no valor de ΔH , uma vez que as interações entre as cadeias poliméricas são menores com o decréscimo da viscosidade.

O comportamento da frequência de relaxação média (ΓM), presente na equação 5, pode ser observado no gráfico da Figura 6 em função do inverso da temperatura, utilizado como uma espécie de índice de heterogeneidade, o perfil do gráfico indica um processo de relaxamento homogêneo, que decai com o aumento da temperatura (Morais, 2011).

Na Figura 7, o valor do fator pré-exponencial (A_0), calculado pela equação 6, diminuiu com o aumento da porcentagem de iniciador indicando a rigidez do enovelamento polimérico pela maior interação intra-intermolecular, se tornando macromoléculas mais flexíveis ao aumentar a quantidade de iniciador.

(Equação 5) $\ln \Gamma M = \ln A_0 - (\Delta H/RT)$, onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

(Equação 6) $A_0 = A_1 e^{\Delta S/R}$, ΔS é a entropia de ativação e A_1 é uma constante.

Conclusão

Nesse estudo, avaliamos e comprovamos a influência da concentração do iniciador, persulfato de amônio, na polimerização em solução radicalar catiônica da acrilamida. Obtivemos resultados satisfatórios na análise viscosimétrica, com a redução da viscosidade aumentando-se a quantidade de persulfato representando, assim, uma diminuição do peso molecular polimérico. Assim como, no espalhamento dinâmico da luz, foram caracterizados os movimentos coloidais do hidrogel e as interações entre as cadeias poliméricas, apresentando maior fluidez, confirmando-se a viscosidade, quando a concentração de iniciador é aumentada. A importância desse estudo se dá as escassas informações em torno da caracterização da poli(acrilamida), sendo possível aumentar seu ramo de aplicações.

Referências

Aouada, F. A. (2009) 'Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas', p. 141.

Franco, I. C. et al. (2007) 'Universidade estadual de campinas'.

Joosten, J. G. H., McCarthy, J. L. and Pusey, P. N. (1991) 'Dynamic and Static Light Scattering by Aqueous Polyacrylamide Gels', *Macromolecules*, 24(25), pp. 6690–6699. doi: 10.1021/ma00025a021.

Klein, J. and Conrad, K.-D. (1980) 'Characterisation of poly(acrylamide) in solution', *Die Makromolekulare Chemie*, 181(1), pp. 227–240. doi: 10.1002/macp.1980.021810120.

Lin, H. R. (2001) 'Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: Kinetic studies, temperature and pH dependence', *European Polymer Journal*, 37(7), pp. 1507–1510. doi: 10.1016/S0014-3057(00)00261-5.

Machado, F., Lima, E. L. and Pinto, J. C. (2007) 'Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão', *Polímeros*, 17(2), pp. 166–179. doi: 10.1590/s0104-14282007000200016.

Morais, W. A. de (UFRN) (2011) 'Caracterização do Processo de gelificação de soluções de quitosana utilizando reometria e espalhamento dinâmico de luz'.

Química, P. D. E. P. E. M. and Oliveira, A. V. De (2012) 'UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE INSTITUTO DE QUÍMICA Victor'.

Siyam, T. (2001) 'Development of acrylamide polymers for the treatment of waste water', *Designed Monomers and Polymers*, 4(2), pp. 107–168. doi: 10.1163/156855500300203377.

Anexos



Figura 1 - (a) Hidrólise da acetonitrila em acrilamida e (b) Polimerização da acrilamida

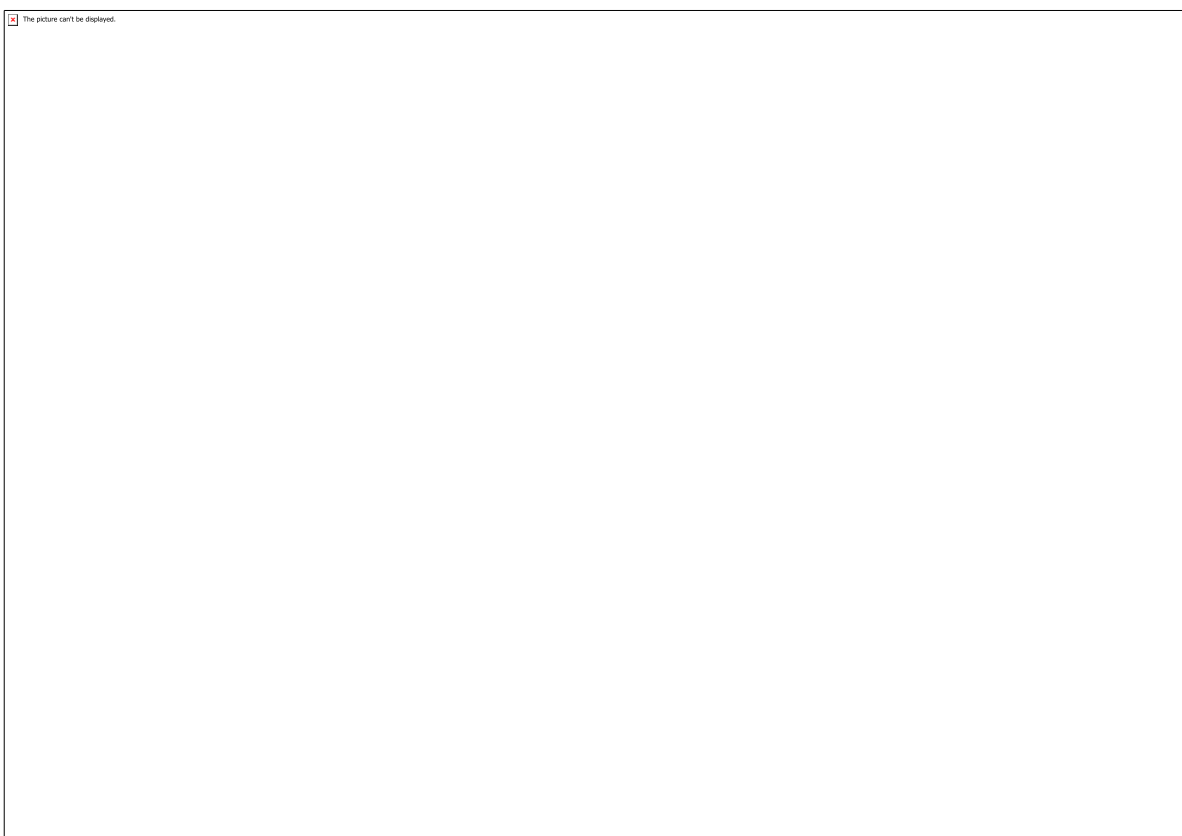


Figura 2 - Viscosidade reduzida (η) em função da concentração da solução em g/dL.

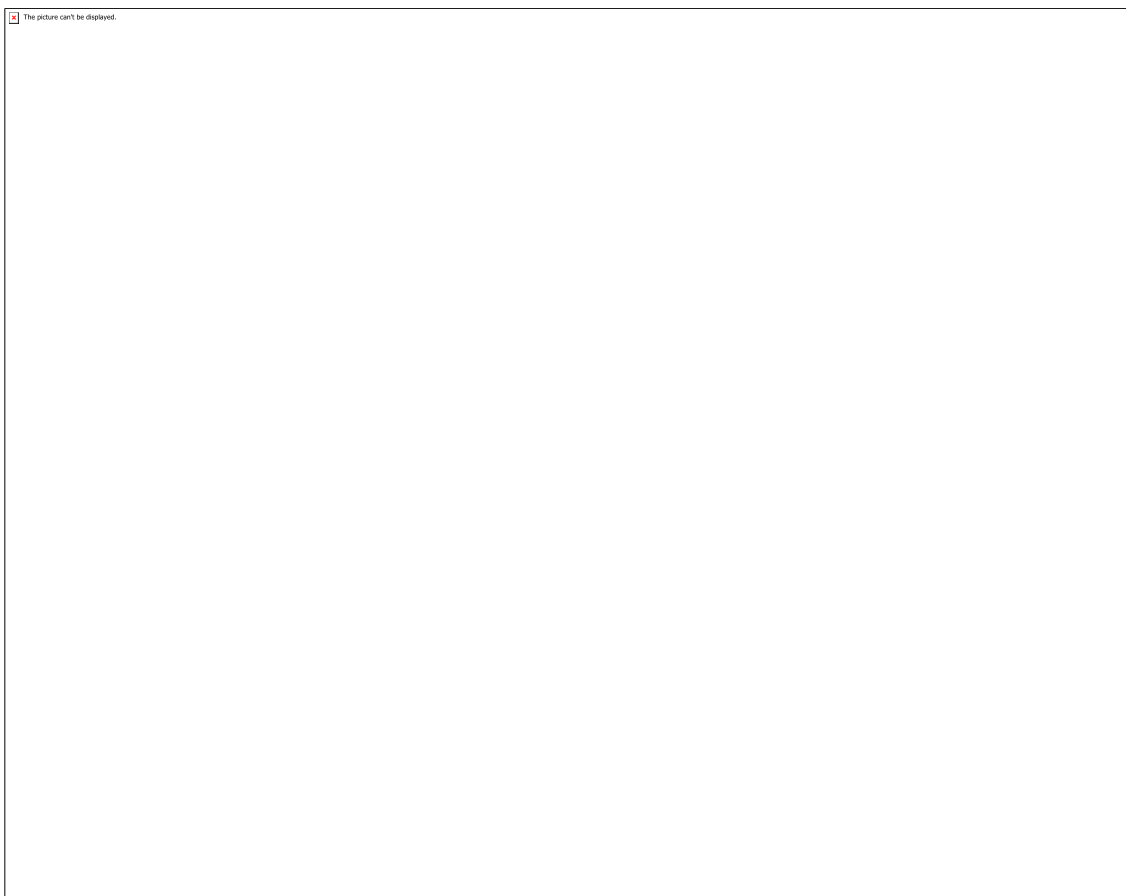


Figura 3 - Viscosidade intrínseca $[\eta]$ em dL/g em função da concentração do iniciador persulfato de amônio.

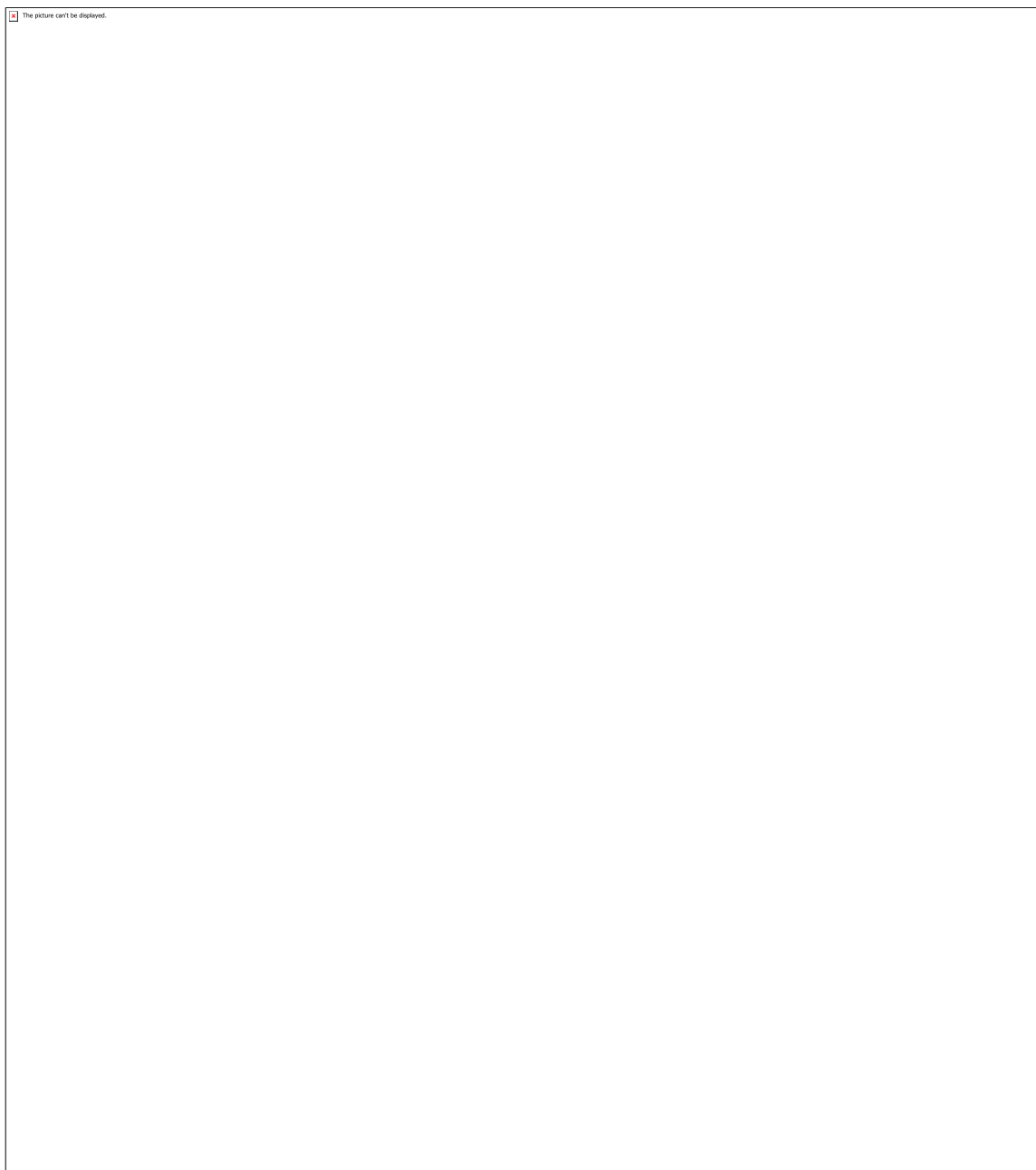


Figura 4 - função de correlação de segunda ordem $g(2)$ em função do tempo de relaxação t_D da amostra com 4% de iniciador a 45°C .

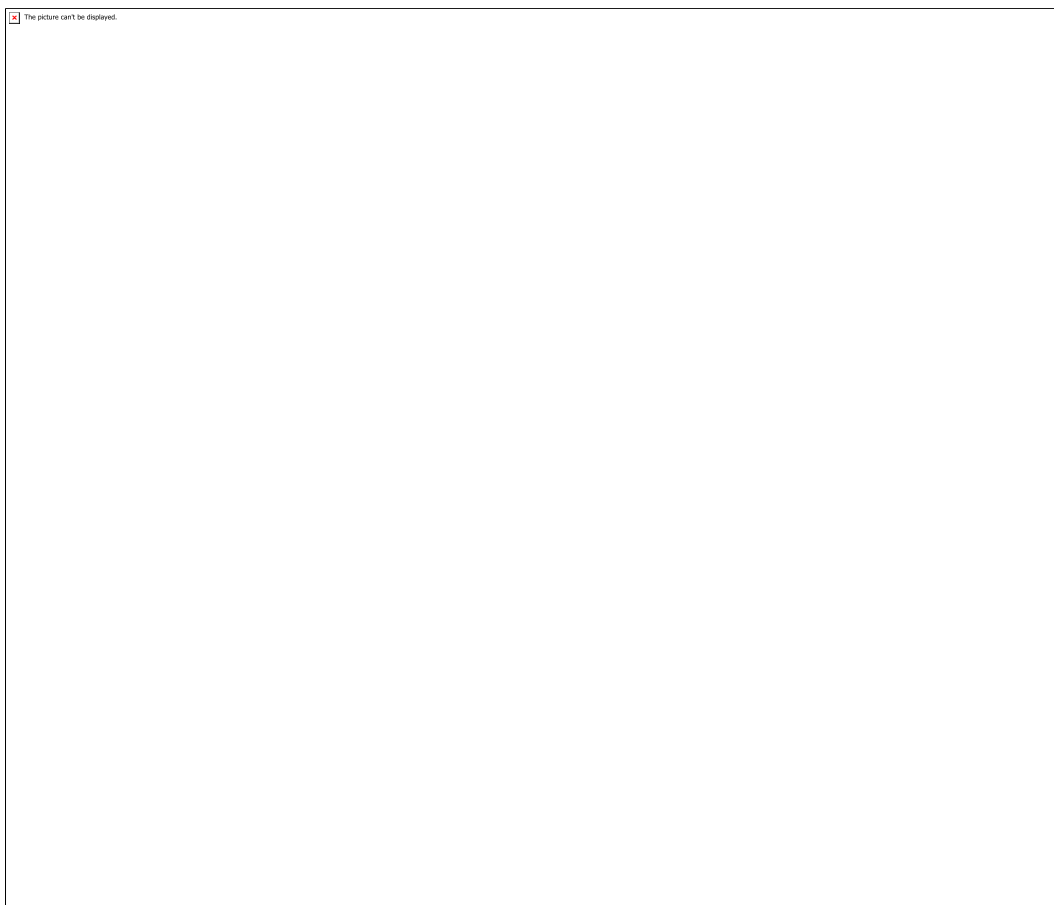


Figura 5 - Entalpia de ativação em função da porcentagem (%) de iniciador.

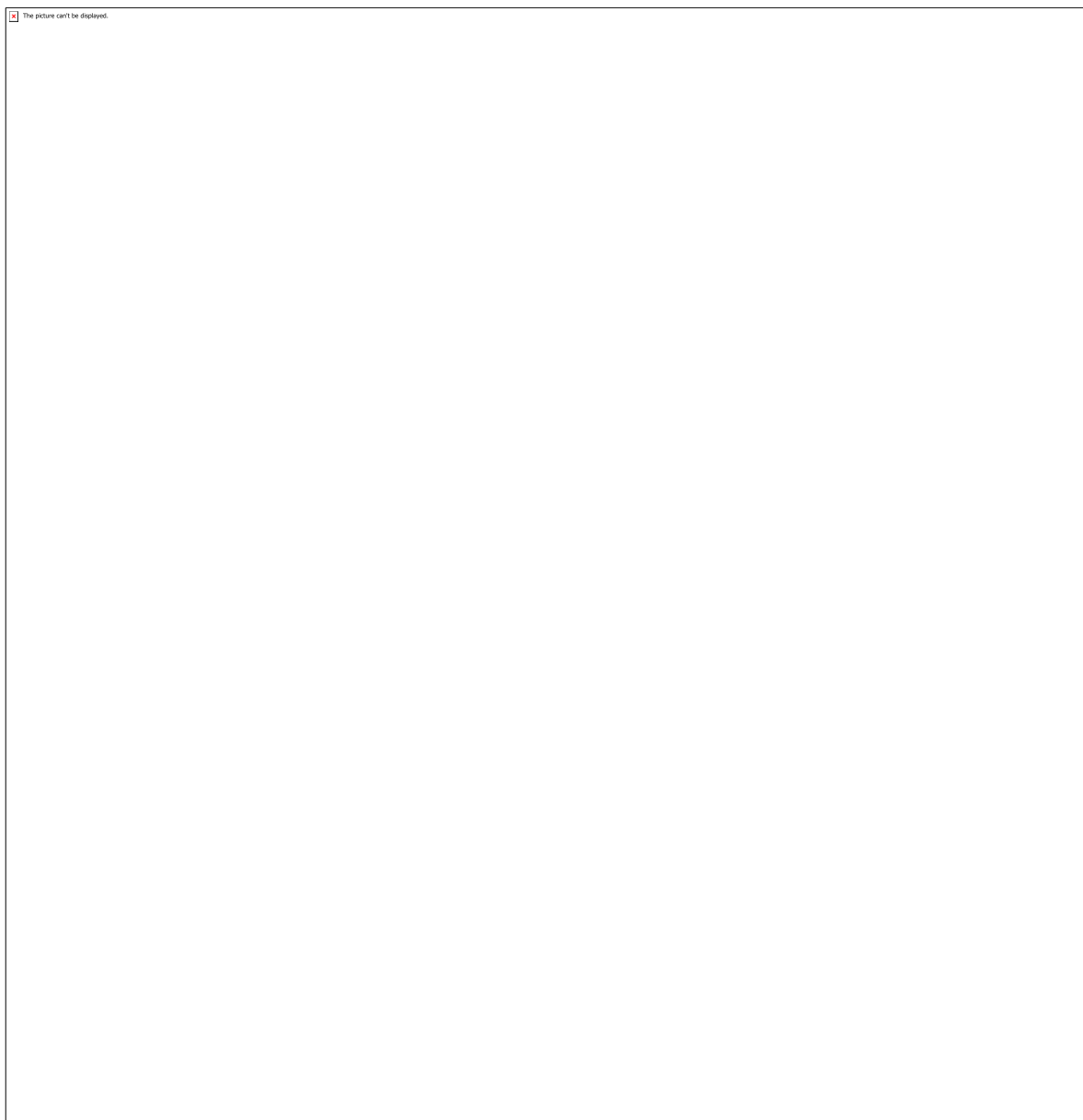


Figura 6 – logaritmo natural da frequência de relaxação média em função do inverso da temperatura em diferentes concentrações do iniciador sendo: (a)2%; (b)4%; (c)6% e (d)8%.

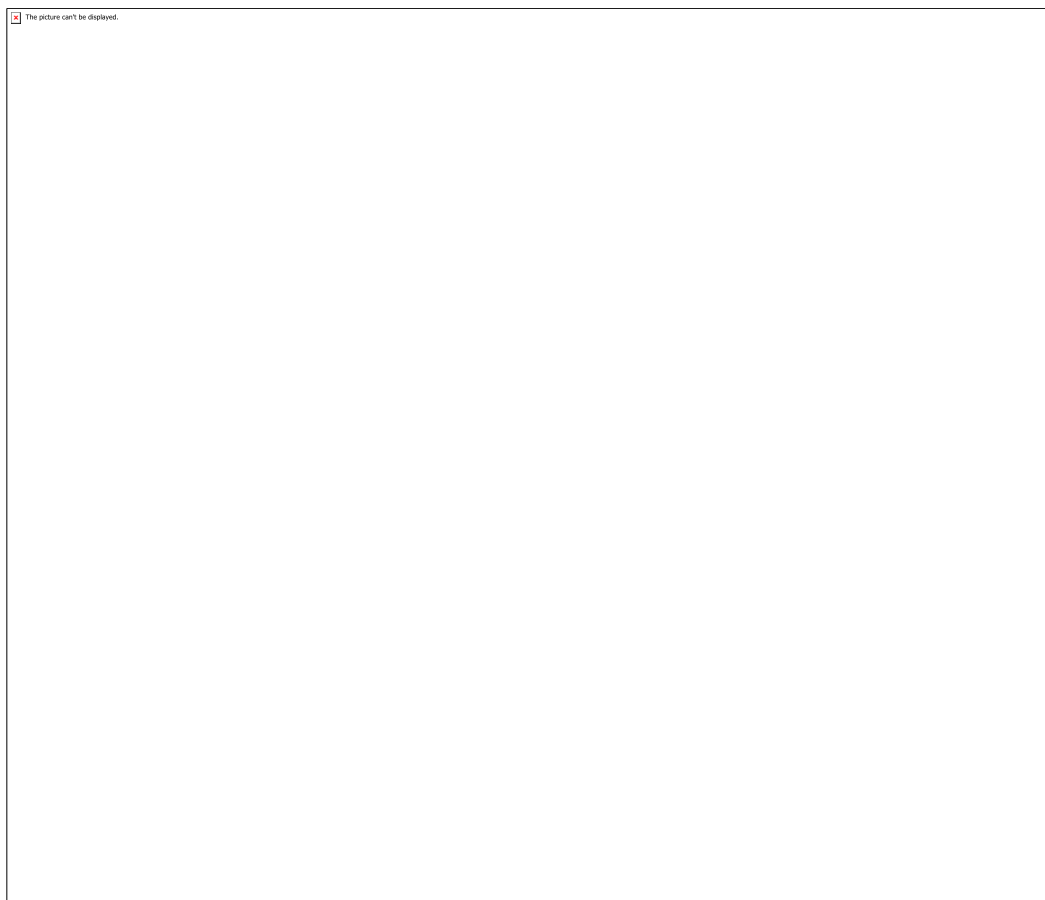


Figura 7 - Logaritmo natural do fator pré-exponencial de Arrhenius em função da porcentagem de iniciador.

CÓDIGO: ET0677

AUTOR: RICARDO HENRIQUE DE ANDRADE GALVAO JUNIOR

ORIENTADOR: JOSE LUIS CARDOZO FONSECA

TÍTULO: Adsorção competitiva de corantes em fármacos

Resumo

O presente estudo tem como objetivo avaliar a adsorção de dois corantes para futuro teste de competitividade de adsorção em fármacos. Os corantes utilizados foram o ácido azul 260 e o alaranjado de metila. Os experimentos foram realizados em temperatura controlada de 25 ± 2 °C. Foi executado a análise no Uv-Vis (Genesys 10 UV-Vis, Thermo Electron Corporation, USA) dos corantes ácido azul 260 ($\lambda_{\text{Máx}}=608$ nm) e alaranjado de metila ($\lambda_{\text{Máx}}=464$ nm). Para plotagem da curva de calibração dos corantes, foi efetuado testes em triplicata com diferentes concentrações a partir de fatores de diluição da solução mãe para o ácido azul 260 e o alaranjado de metila com concentrações de 223 mg.L⁻¹ e 380 mg.L⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: ácido azul 260, alaranjado de metila, corante, adsorção competitiva

TITLE: Competitive adsorption of dye in dugs

Abstract

The present study aims to evaluate the presence of two dyes for the future drug adsorption competitiveness test. The dyes were acid blue 260 (AB 260) and methyl orange. The results were achieved at a controlled temperature of 25 ± 2 °C. The analysis was performed on UV-Vis (Genesys 10 UV-Vis, Thermo Electron Corporation, USA) with dye AB 260 ($\lambda_{\text{Máx}}=608$ nm) and methyl ($\lambda_{\text{Máx}}=464$ nm). In order to plot the calibration limes of the testis, a triplicate test was performed with the same dilution decay variables of the mother solution for Acid blue 260 and methyl orange with 223 mg.L⁻¹ and 380 mg.L⁻¹, respectively.

Keywords: Acid blue 260, methyl orange, dye, competitive adsorption

Introdução

A utilização de corantes vem crescendo a cada ano no setor industrial principalmente nas indústrias têxteis, cosméticos, papel, alimentos, tintas, impressão e farmacêutica. Estima-se que cerca de 50.000 toneladas por ano de efluente são descartadas por este ramo no meio ambiente (HERNÁNDEZ-MONTOYA et al., 2013). O despejo de corantes sintéticos no meio aquático é considerado uma fonte de poluição estética e de eutrofização em que, em meio aquoso, podem gerar subprodutos através das reações de oxidação e hidrólise

(SHEN et al., 2008). A presença de corantes na água diminui a incidência dos raios solares no meio aquoso, resultando na diminuição da fotossíntese pelas algas, causando problemas para a vida aquática (GHOLIVAND et al., 2015).

Os corantes sintéticos podem ser classificados de acordo com sua estrutura química em seis diferentes classes: azo, antraquinonas, sulforosos, índigoides, trifenilmetanos e triftalocianinas (ALHASSANI; RAUF; ASHRAF, 2007). Os corantes ácidos de coloração azul são representados pelo grupo da estrutura antraquinona. Dentre eles estão: C.I. Acid Blue 43, C.I. Acid Blue 45, C.I. Acid Blue 127, C.I. Acid Blue 260 e C.I. Acid Red 80 (FILHO, 2018). O alaranjado de metila se enquadra na classificação azo, onde são caracterizados por possuir um grupo funcional $R-N=N-R'$. Esta classe representa cerca de 70% dos corantes produzidos no mundo (GARCIA-SEGURA et al., 2013). Corantes pertencentes a classe antraquinona e azo são as mais utilizadas na indústria têxtil devido a suas propriedades de aderência e fixação em fibras. Eles possuem resistência a degradação por luz, água, suor, entre outros produtos químicos (FILHO, 2018).

Uma das técnicas mais utilizadas no tratamento de águas residuais é a adsorção devido a seu baixo custo e resultados efetivos (REGTI et al., 2017). A adsorção é um processo físico-químico na qual envolve transferência de massa de um ou mais componentes sólidos em meio líquido para uma dada superfície ou interior de outro sólido (VIEIRA, 2008). Os compostos na qual se fixam à superfície são denominados adsorvatos, enquanto que a superfície que retém a fase sólida é designado adsorvente. Devido às aplicações em diversas áreas da ciência e sua importância na ciência, a adsorção torna-se uma alternativa eficiente para a remoção de corantes e tratamento de efluentes industriais (PIMENTEL et al., 2015).

O processo de adsorção competitiva é utilizado para descrever a quantidade de substâncias adsorvidas isoladamente, sendo possível a caracterização do material predominantemente adsorvido. Para descrever o comportamento dos componentes, diversos modelos os de equilíbrio, principalmente para processos com multicomponentes, tem sido desenvolvido ao longo dos anos (VIEIRA, 2008).

Metodologia

O trabalho foi realizado utilizando a diluição de dois corantes: o corante comercial ácido azul 260 (AB260) (C. I. Acid Blue 260, CAS: 62168-86-9) e o corante comercial alaranjado de metila indicador (C.I. 13025, CAS 547-58-0). O primeiro corante possui massa molar de $563,99 \text{ g.mol}^{-1}$ (estrutura química ilustrada na Figura 1) e foi adquirido da empresa Shaoxing Biying Textile Technology CO., LTD (China). O segundo corante possui massa molar de $327,34 \text{ g.mol}^{-1}$ (estrutura química ilustrada na Figura 2), foi obtido pela empresa Vetec Química Fina Ltda (Brasil). Foi utilizado em todos os experimentos água bidestilada com condutividade de $2,0 \mu\text{S/cm}$ ($\pm 0,2$). Para a curva de calibração externa do ácido azul 260 e alaranjado de metila foi utilizado diferentes concentrações em

triplicata. A absorbância dos corantes foi medida no $\lambda_{\text{Máx}}=608$ nm para o AB-260 e $\lambda_{\text{Máx}}=464$ nm para o alaranjado de metila utilizando uma cubeta de quartzo em um espectrofotômetro UV-Vis (Genesys 10 UV-Vis, Thermo Electron Corporation, USA). O preparo da solução mãe foi realizado com o auxílio de uma balança analítica, balão volumétrico de 250 mL, bquer de 25 mL, banho ultrassom (por 10 min) para ajudar na solubilidade do corante em água bidestilada e uma pipeta de Pasteur para a aferição do balão. Na Tabela 1 é possível observar as concentrações que compõem as curvas analíticas, onde é resultado de diluições da concentração inicial 223 mg.L⁻¹ do AB 260 e 380 mg.L⁻¹ para o alaranjado de metila em soluções distintas. As diluições foram efetuadas com o auxílio de pipetas volumétricas (Classe A) e balões volumétricos (Classe A) de 25 mL.

Resultados e Discussões

Foram feitas 15 leituras para cada corante, onde foi possível obter a absorbância máxima do ácido azul 260 na região de ($\lambda_{\text{Máx}}=608$ nm) como é visto na Figura 3, e do alaranjado de metila na região de ($\lambda_{\text{Máx}}=464$ nm) como mostrado na Figura 4. Para quantificar a quantidade de corante adsorvido por algum fármaco é necessário a construção da sua curva de calibração utilizando sua absorbância máxima, tendo a água bidestilada como solvente, assim como o branco. A curva de calibração foi construída com 15 concentrações diferentes, resultando num coeficiente de correlação, $R^2 = 0,998$, com equação da reta: $\text{Abs} = 8,83254 [\text{AB260}] + 0,03806$, para o ácido azul 260 (Figura 5) e $R^2 = 0,999$, com equação da reta $\text{Abs} = 55,74533 [\text{Alaranj}] + [M] 0,00543$ para o alaranjado de metila (Figura 6). Os resultados corroboram com lei de Lambert-Beer (1), $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ (equação 1) onde, A é a absorbância, ϵ é a absorvidade molar, b é o caminho óptico da cubeta e c é a concentração da solução analisada.

Conclusão

Neste trabalho foi possível obter a curva de calibração para os corantes estudados. O objetivo do trabalho é fazer testes de adsorção competitiva em fármacos, visando obter resultados que mostrem qual corante é mais adsorvido. Tais testes serão feitos e analisados futuramente usando o programa R para verificar qual ponto máximo de adsorção.

Referências

ALHASSANI, H; RAUF, M; ASHRAF, S. Efficient microbial degradation of Toluidine Blue dye by *Brevibacillus* sp. *Dyes and Pigments*, v. 75, n. 2, p. 395–400, 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720806002580>>. FILHO, José Rodrigues de Moraes. SORÇÃO DO CORANTE ÁCIDO AZUL 260 EM SISTEMA PARTICULADO DE QUITOSANA. [S.l: s.n.], 2018. GARCIA-SEGURA, Sergi et al. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray.

Applied Catalysis B: Environmental, v. 132–133, p. 142–150, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.037>>. GHOLIVAND, Mohammad Bagher et al. Adsorptive removal of alizarin red-S and alizarin yellow GG from aqueous solutions using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, n. 1, p. 529–540, mar. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.011>>. HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. et al. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. Journal of Environmental Management, v. 116, p. 213–221, fev. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.010>>. PIMENTEL, JULIANA GOMES et al. Estudo Adsorptivo Do Corante Alaranjado De Metila Em Carvões Ativados Obtidos a Partir De Resíduos Da Agroindústria. n. October 2016, p. 1211–1215, 2015. REGTI, Abdelmajid et al. Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, v. 24, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.07.005>>. SHEN, Yongjun et al. Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge. Energy Conversion and Management, v. 49, n. 8, p. 2254–2263, ago. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890408000496>>. VIEIRA, RODRIGO SILVEIRA. ' p. 162, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266204/1/Vieira_RodrigoSilveira_D.pdf>.

Anexos

The picture can't be displayed.

Figura 1- Estrutura química do ácido azul 260



Figura 2 - Estrutura química do alaranjado de metila.

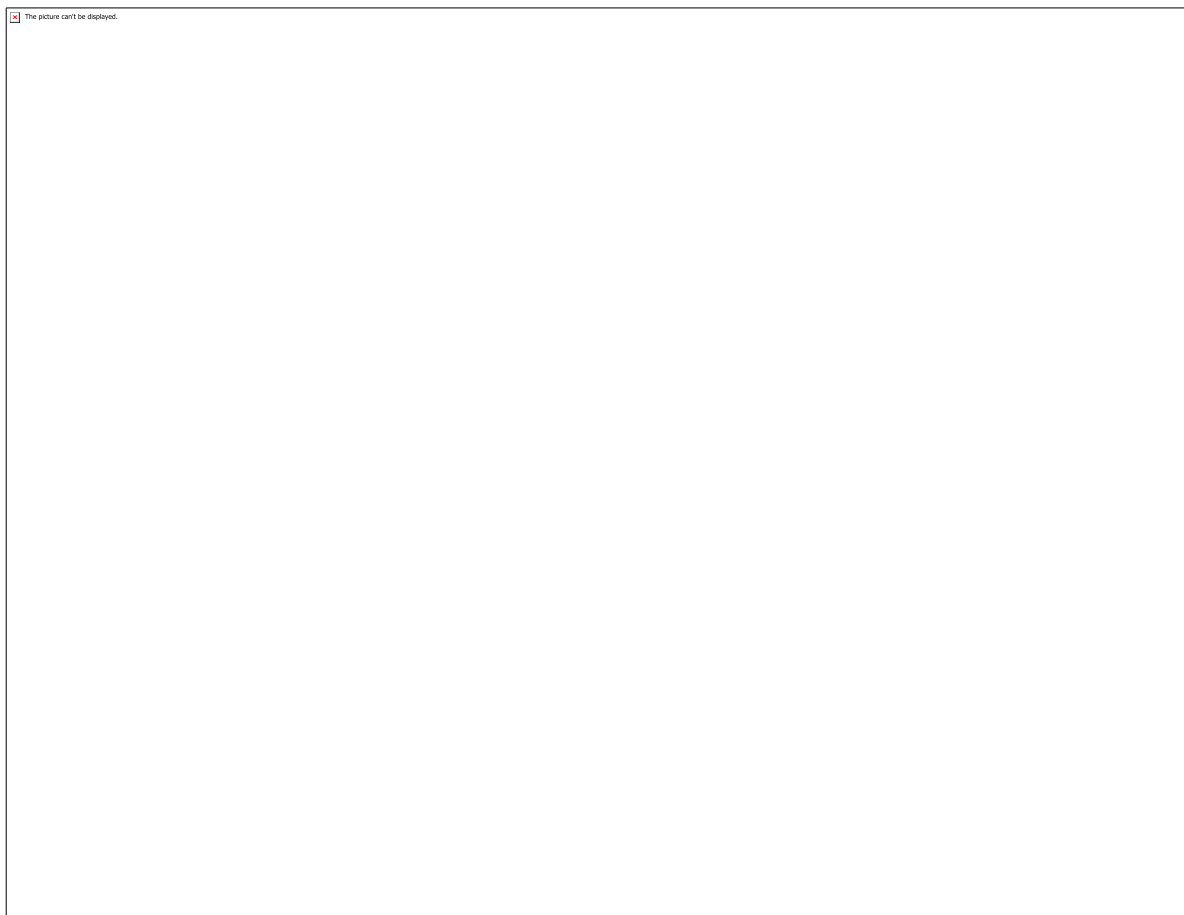


Figura 3 - Absorbância do ácido azul 260.

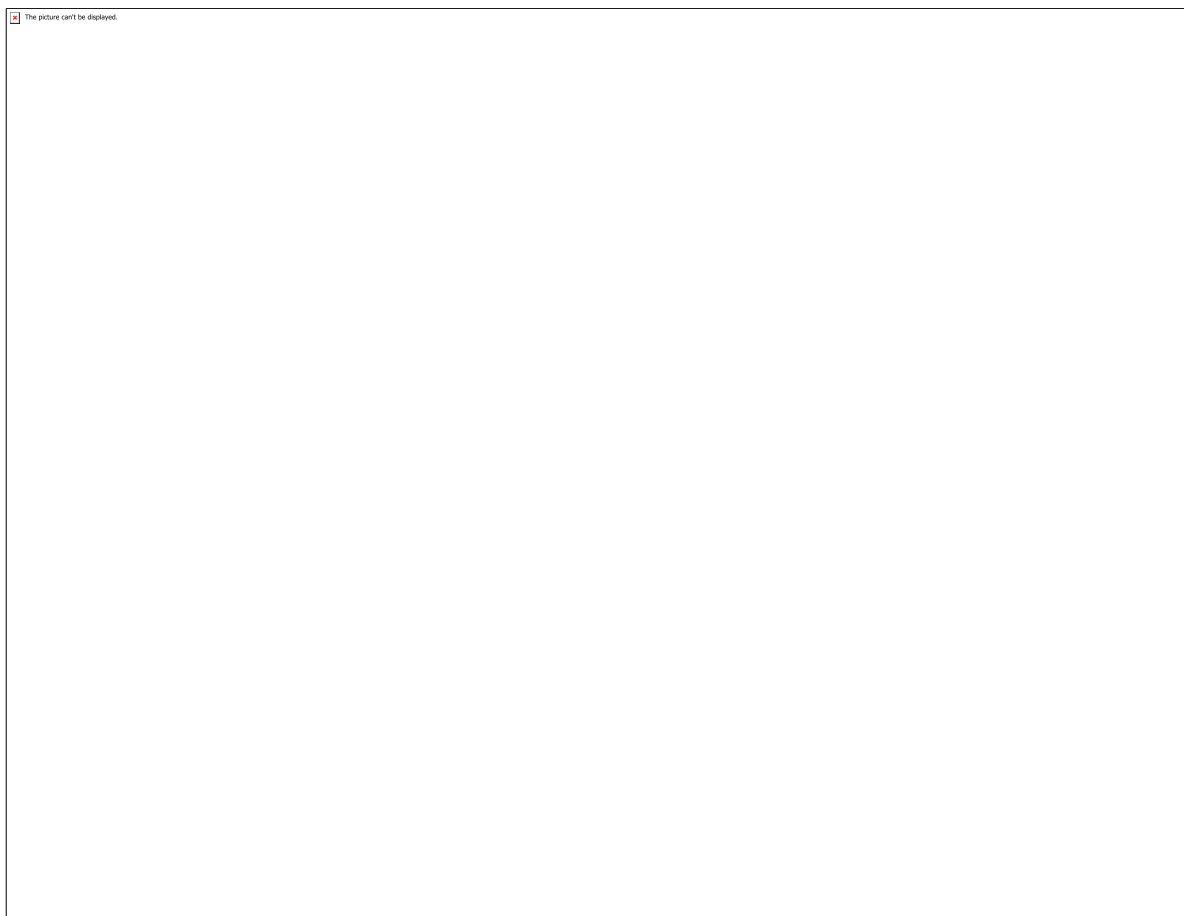


Figura 4 - Absorbância do alaranjado de metila.

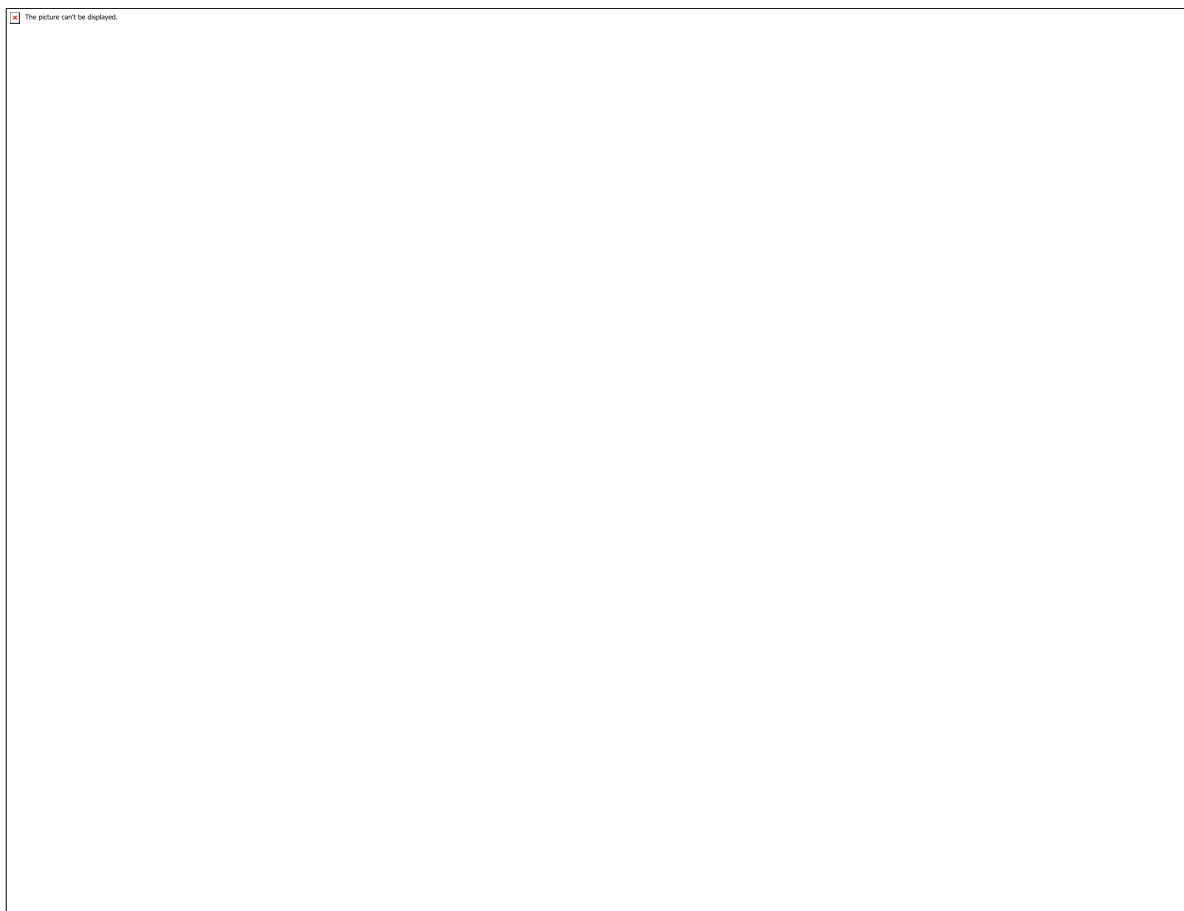


Figura 5- Curva de calibração do ácido azul 260.

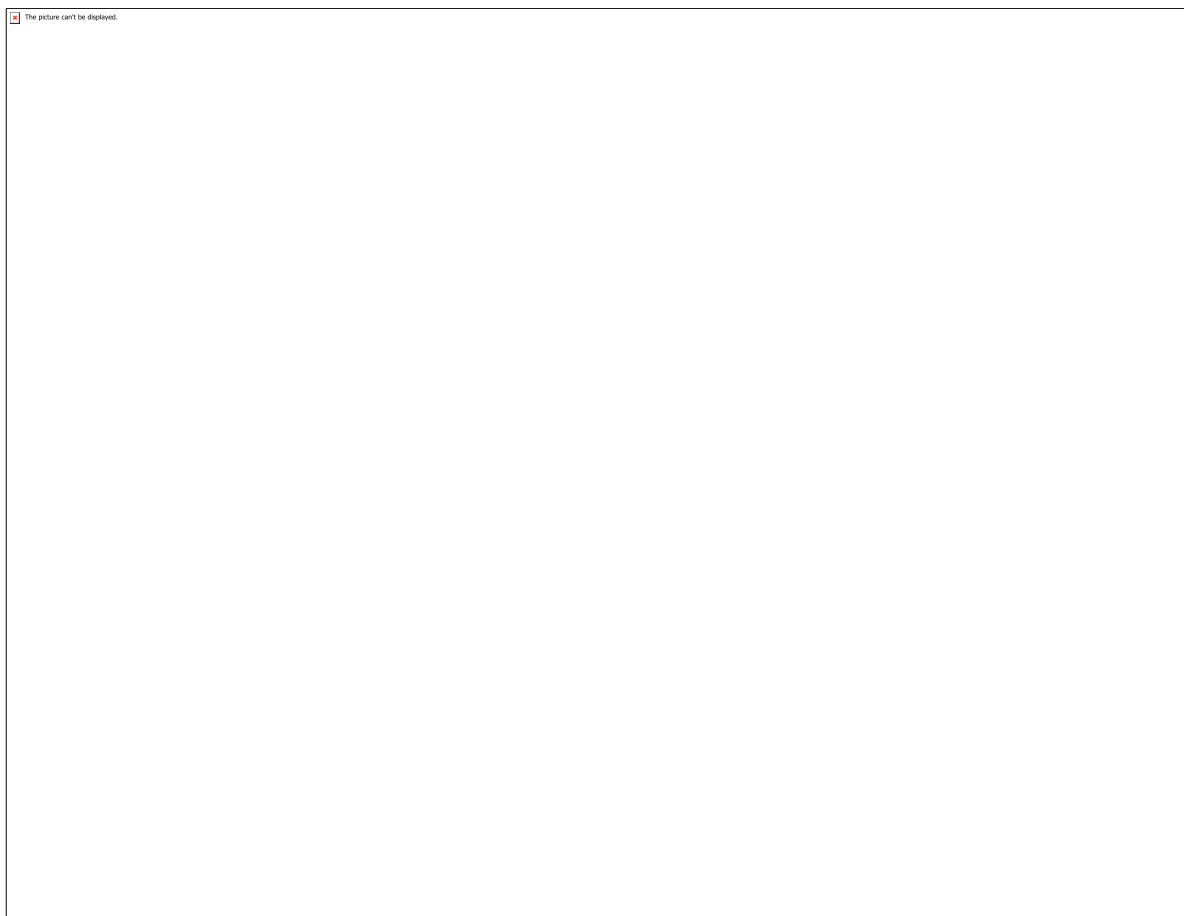


Figura 6- Curva de calibração do alaranjado de metila.

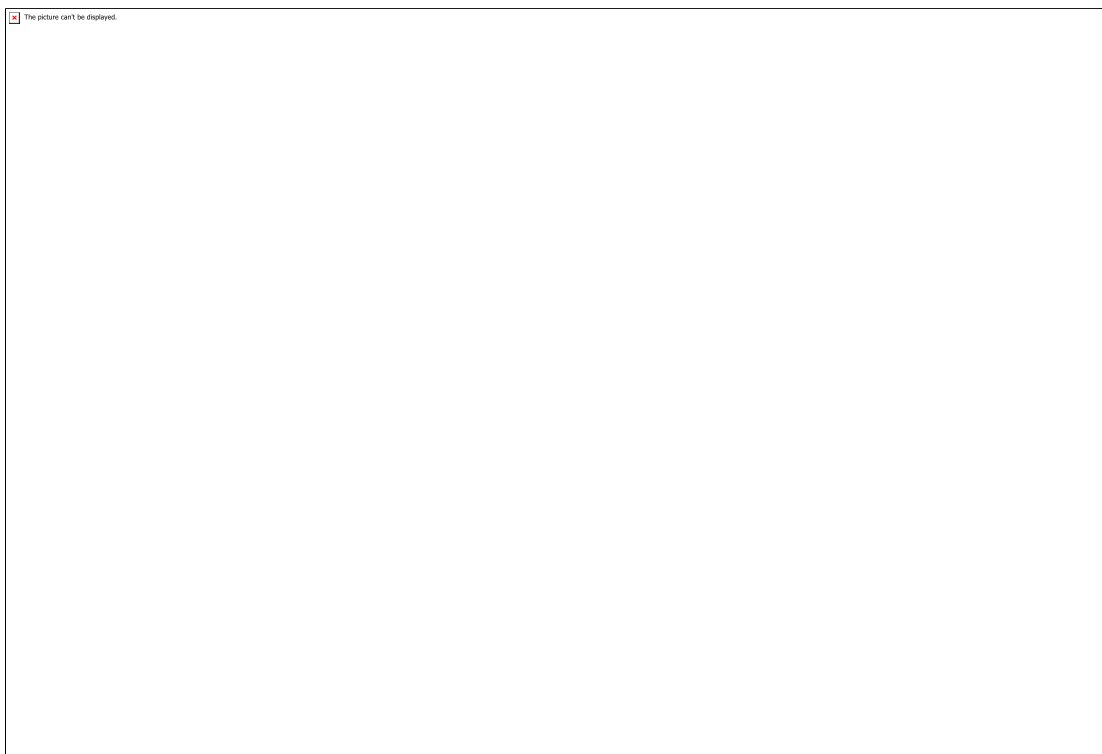


Tabela 1

CÓDIGO: ET0785

AUTOR: EMANUEL BRUNO COSTA DANTAS ELIAS

ORIENTADOR: FERNANDO JOSÉ VOLPI EUSÉBIO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Sílicas mesoporosas híbridas aplicadas à adsorção de corantes: otimização via planejamento fatorial

Resumo

Neste trabalho, foi realizada a síntese da sílica SBA-15 através da hidrólise ácida do agente precursor de silício tetraetilortossilicato (TEOS) utilizando um agente direcionador de poros o copolímero plurônico P123. A matriz mesoporosa foi modificada com um organosilano aminopropiltrimetoxisilano. O sólido funcionalizado foi caracterizado através de técnicas de difratometria de raios-x a baixo ângulo, sendo possível investigar a formação da estrutura de sílica mesoporosa do tipo SBA-15. A espectroscopia na região do infravermelho permitiu verificar as bandas referentes aos grupos siloxano Si-O-Si, em torno de 1000-1100 cm⁻¹, que localizam-se na parte interna do óxido, além das vibrações referentes aos grupos OH- entre 1400-1600 cm⁻¹ e as vibrações dos grupos silanóis em 800-1000 cm⁻¹ que são provenientes da superfície e dos grupos terminais do material. Por fim a matriz SBA-15 funcionalizada foi aplicada na adsorção do corante aniônico azul de remazol. Inicialmente o planejamento fatorial foi proposto para avaliar a influência dos fatores tempo de contato e tempo de agitação, contudo houve um atraso na parte experimental e essa etapa está sendo executada neste momento. Os resultados de adsorção mostram que o material funcionalizado foi um adsorvente eficiente para a remoção de corantes do tipo reativos em solução aquosa. O planejamento fatorial ainda será útil para estabelecer as condições experimentais otimizadas do processo de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção, organofuncionalização, SBA-15, sílica mesoporosa, corante.

TITLE: Hybrid mesoporous silicas applied to dye adsorption: optimization via factorial design

Abstract

Neste trabalho, foi realizada a síntese da sílica SBA-15 através da hidrólise ácida do agente precursor de silício tetraetilortossilicato (TEOS) utilizando um agente direcionador de poros o copolímero plurônico P123. A matriz mesoporosa foi modificada com um organosilano aminopropiltrimetoxisilano. O sólido funcionalizado foi caracterizado através de técnicas de difratometria de raios-x a baixo ângulo, sendo possível investigar a formação da estrutura de sílica mesoporosa do tipo SBA-15. A espectroscopia na região do infravermelho permitiu verificar as bandas referentes aos

grupos siloxano Si-O-Si, em torno de 1000-1100 cm⁻¹, que localizam-se na parte interna do óxido, além das vibrações referentes aos grupos OH- entre 1400-1600 cm⁻¹ e as vibrações dos grupos silanóis em 800-1000 cm⁻¹ que são provenientes da superfície e dos grupos terminais do material. Por fim a matriz SBA-15 funcionalizada foi aplicada na adsorção do corante aniônico azul de remazol. Inicialmente o planejamento fatorial foi proposto para avaliar a influência dos fatores tempo de contato e tempo de agitação, contudo houve um atraso na parte experimental e essa etapa está sendo executada neste momento. Os resultados de adsorção mostram que o material funcionalizado foi um adsorvente eficiente para a remoção de corantes do tipo reativos em solução aquosa. O planejamento fatorial ainda será útil para estabelecer as condições experimentais otimizadas do processo de adsorção.

Keywords: Adsorção, organofuncionalização, SBA-15, sílica mesoporosa, corante.

Introdução

O descarte inadequado dos corantes têxteis é um indubitável problema que afeta os recursos hídricos e a fauna aquática, pois, durante o tempo que o corante está em meio aquático, ocorre o processo de degradação de fibras celulósicas proveniente de folhas e materiais orgânicos, que reagem com o corante desativando sua parte reativa. Esta reação indesejável tem como resultado o corante hidrolisado não fixado na água, o que gera níveis inaceitáveis de cor nos efluentes. (Ahmed et al., 2016) A utilização de materiais mesoporosos para diversas finalidades tem demonstrado avanços significativos, devido à versatilidade e características que podem ser agregadas pela reatividade dos grupos pendentes de superfície, que vão desde adsorção de espécies químicas poluentes, como corantes têxteis, até a liberação controlada de fármacos. A amostra mesoporosa utilizada neste estudo foi do tipo SBA-15, derivada a partir da família M41S, desenvolvida pelo grupo de pesquisa da empresa Mobil®, que desenvolveram materiais na escala de mesoporosa que, de acordo com a IUPAC, têm diâmetros entre 2-50 nm. A família SBA, tem esse nome como sigla para Santa Barbara Amorphous, e possui a característica de ter o diâmetro de poros maiores do que os da família M41S, além do aumento da espessura das paredes dos poros, que confere maior rigidez e estabilidade a rede inorgânica (Oliveira, 2009). A SBA-15 foi utilizada devido às propriedades como alta organização de poros, elevada área superficial além de características intrínsecas à sílica como estabilidade química, mecânica e térmica. O aspecto que torna o material importante é a espessura das paredes dos poros e a interconectividade entre os poros, que proporciona uma maior estabilidade térmica, Essa característica é proveniente do tipo de template empregado na síntese da SBA-15. A capacidade da modificação dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície do material atribui um aspecto de seletividade quando se refere à adsorção. A modificação superficial ocorre através da inserção de um silano comercial, de modo que proponha uma maior interatividade com o adsorvato em questão, e por consequência a sua imobilização na superfície. Por fim, a amostra híbrida é aplicada à adsorção de um corante têxtil, sendo de interesse a utilização do design de experimentos para otimizar o processo.

Metodologia

Síntese da SBA-15 A partir de uma fonte de silício, o tetraetilortossilicato (TEOS), a matriz SBA-15 foi obtida pela mistura de 8,25 g deste reagente com uma solução contendo 4,0 g do agente direcionador de estrutura de poros, copolímero tribloco P123 (PEO20-PPO70-PEO20) dissolvido em meio ácido, utilizando 120 g de HCl 2,0 mol L⁻¹, em 30 g de água. A solução foi mantida a 40 °C, sob agitação magnética até que o polímero fosse totalmente dissolvido. Após cerca de 1 h, a solução, que apresentou um aspecto de turbidez, foi transferida para uma autoclave e levada à estufa, onde permaneceu à temperatura de 100°C durante 24 h. Ao final, foi obtido um sólido branco que posteriormente foi lavado com etanol e água destilada, filtrado e seco à vácuo. Nesse estágio do processo a remoção do agente direcionador dos poros foi realizada pela calcinação do material a 550°C, durante 5 h, com rampa de aquecimento de 1°C min (Oliveira, 2009). Funcionalização da SBA-15 De acordo com o método post-grafting, ou pós-funcionalização, grupos funcionais foram inseridos na rede porosa da 1S (SBA-15). Na reação entre o sólido e organosilano aminopropiltrietoxisilano (grupo funcional NH₂) foram usados cerca de 1,50 g de 1S, e a quantidade do organosilano foi adicionada baseada na quantidade de grupos silanóis presente na superfície da sílica, 5,0 mmol g⁻¹, logo, foi adicionada uma quantidade cerca de três vezes maior em relação em relação a quantidade de grupos OH livres (Oliveira, 2009). O processo de funcionalização ocorreu sob suspensão em tolueno, que atua como solvente apolar, para evitar a umidade que pode hidrolisar os grupos alcóxido do organosilano e comprometer a reação de funcionalização. O sistema utilizado consistiu em um balão de três bocas, onde foi utilizada agitação magnética mantida por 4 h e atmosfera inerte garantida por fluxo de N₂. O sólido funcionalizado foi filtrado e lavado com porções de etanol. Foi realizada então a caracterização da amostra, através de técnicas como difratometria de raios X e espectroscopia na região do infravermelho. Processo de adsorção por batelada O ensaio para averiguar a adsorção do corante Azul de Remazol, um corante aniônico, foi executado deixando-o em contato com o material funcionalizado por um período de 48h. Uma solução de concentração de 200 ppm do corante foi colocada em contato com uma massa de 9,0 mg de 1SN (SBA-15 funcionalizada), após o término da adsorção, alíquotas do sobrenadante foram coletadas e analisadas através da espectroscopia na região do UV-visível (ultravioleta visível). Através da curva de calibração feita, foi possível estimar, a quantidade de corante adsorvido pela amostra em cada ponto. Caracterização Difratometria de raios X A identificação da periodicidade do arranjo hexagonal de poros e a formação de rede porosa da 1S foi observada através da difração de raios X a baixo ângulo em um difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com um detector Lynxeye utilizando a radiação de Cobre com um filtro de Níquel, corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye, ao passo de 0,05°/min e um valor de 2 θ com alcance de 0,05° até 5°. Espectroscopia na região do infravermelho Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRAffinity-1, com transformada de Fourier, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Resultados e Discussões

O trabalho se baseou na síntese da 1S partir da reação do polímero P123 em solução ácida, tendo como reagente precursor de silício o TEOS. A estrutura do material pode ser confirmada a partir de análise de DRX a baixo ângulo, através da presença dos três conjuntos de planos típicos da mesofase da SBA-15, sendo atribuídos aos planos 100, 110, 200 (Li, Wang, Sun, Xu, & Han, 2017). A matriz foi modificada organicamente pelo silano comercial aminopropiltrietoxissilano em reação posterior à síntese e um indício da confirmação da funcionalização foi obtido através da análise dos espectros no infravermelho. -Difratometria de raios X A técnica de difração de raios X a baixo ângulo foi utilizada para investigar a formação da estrutura da sílica mesoporosa SBA-15. As reflexões observadas no espectro da figura 1, são atribuídas à disposição periódica dos canais dos poros, dessa forma, reflexões em ângulos de espelhamento maiores não podem ser observadas devido ao material não possuir propriedades cristalinas. Figura 1- Espectro da análise antes e após calcinação O perfil de difração mostrada no espectro mostrado na figura 1, é característico da estrutura de poros bem ordenados pode ser identificado pelo pico principal em baixo ângulo em torno de $2\theta = 0,60^\circ$ (-), onde podemos identificar um deslocamento causado pela contração dos poros da 1S após a remoção do direcionador, os três picos foram indexados aos planos (100), (110) e (200), estes sendo sinais característicos da rede hexagonal bem ordenada do material. (Li et al., 2017). Espectroscopia na região do infravermelho O espectro de infravermelho obtido no primeiro momento logo após a síntese presente na figura 2, mostrou as vibrações referentes às ligações Si-O-Si em torno de 802-1050 cm^{-1} , que são provenientes da composição intrínseca da sílica. Em seguida as vibrações referentes aos grupos silanóis, grupos terminais de superfície que se localizam em torno de 3440 cm^{-1} , a banda que se encontra na faixa de 1629 cm^{-1} também são referentes a grupos hidroxila, porém estes grupos estão relacionados à presença de umidade no material, que é bastante higroscópico. Figura 2- Espectro referente ao espectro de infravermelho da matriz mesoporosa 1S não funcionalizada. No espectro da figura 3, referente a matriz 1SN, conseguimos comprovar o sucesso da funcionalização através das bandas 3145 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} e 2879 cm^{-1} . O sinal na região de 2879 cm^{-1} é associado às vibrações dos grupos $-\text{CH}_2$ que são provenientes da cadeia carbônica que constitui o organosilano, além destes grupos, a banda na região de 3145 cm^{-1} , é referente às vibrações do grupo $-\text{NH}_2$ indicando a presença do grupo amino, característico do organosilano, mostrando a eficácia da funcionalização da 1S (Li et al., 2017). Figura 3- Espectro referente a análise de infravermelho da 1SN. - Análise de ultravioleta visível Logo em seguida ao processo de adsorção que ocorreu apenas deixando a solução do corante em repouso com o material 1SN, completado em 48 h, foram coletadas amostras do sobrenadante da solução para fazer a leitura do espectro de UV-Vis, antes do processo de adsorção, foi feita a leitura da solução de concentração conhecida de 200 ppm, onde a faixa de concentração trabalhada foi de 500-120 ppm encontrada na literatura, logo após a leitura dos sobrenadantes coletados, obtivemos uma redução significativa de aproximadamente 70,8% na banda principal referente ao corante após a adsorção localizada em 707 a 503 nm. Figura 4-

Espectro referente a análise de UV-VIS das soluções do corante Azul de remazol RN a 200 ppm antes e após adsorção. Através da leitura dos sobrenadantes por UV-VIS, foi determinada a quantidade de corante adsorvida pelo material 1SN, foi feita uma curva de calibração, com pontos que se mantiveram dentro da faixa de concentração utilizada. Da reta obtida é foi extraída a equação e foi possível calcular a quantidade de corante restante em solução que foi de 54,3 ppm. Fazendo a relação com a porcentagem de diferença dos picos antes e após adsorção, que foi de 70%, que equivale a aproximadamente a 141,6 ppm. A concentração restante que obtivemos pela diferença da intensidade do pico que caracteriza a presença do corante é de 58,4 ppm. Pode-se então admitir que a concentração restante do corante na solução se encontra entre 54,3-58,4 ppm, mostrando a eficiência da adsorção da 1SN a altas concentrações.

Conclusão

A análise de difratometria de raios X pode comprovar a formação ordenada da rede porosa da SBA-15 através dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200), que são picos típicos característicos do arranjo de poros hexagonais bem ordenados. A análise de espectroscopia na região do infravermelho indicou o sucesso da modificação da superfície dos poros sem o comprometimento da matriz da 1S, assim como do silano comercial. Nas análises de UV-VIS das alíquotas do sobrenadante da solução após o contato do corante com a 1SN, mostraram o sucesso da adsorção de 70% do corante em solução, que foi calculada através de uma curva de calibração feita com pontos que se encontraram dentro da faixa de concentração trabalhada, onde foi possível identificar a quantidade adsorvida do corante na 1SN.

Referências

- Ahmed, Khalid, Rehman, Fozia, Pires, Cleo T.G.V.M.T., Rahim, Abdur, Santos, Ana L, Airoldi, Claudio, Microporous and Mesoporous Materials 236 (2016) 167e175. - Ge Li, Baodong Wang, Qi Sun, Wayneqiang Xu, Yifan Han, Microporous and Mesoporous Materials 252 (2017) 105-115. -F.J.V.E. Oliveira, Híbridos inorgânico-orgânicos mesoporosos nanoestruturados (2009) 152-188.

Anexos

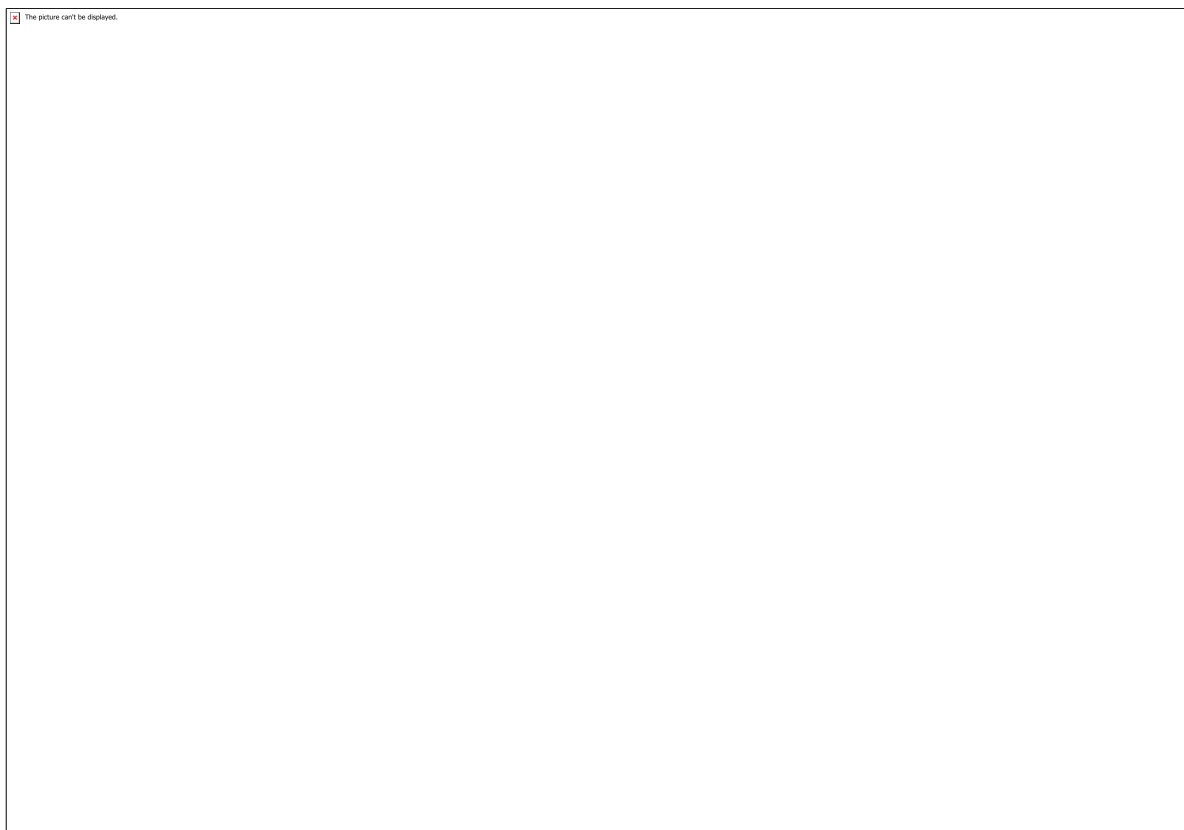


Figura 1

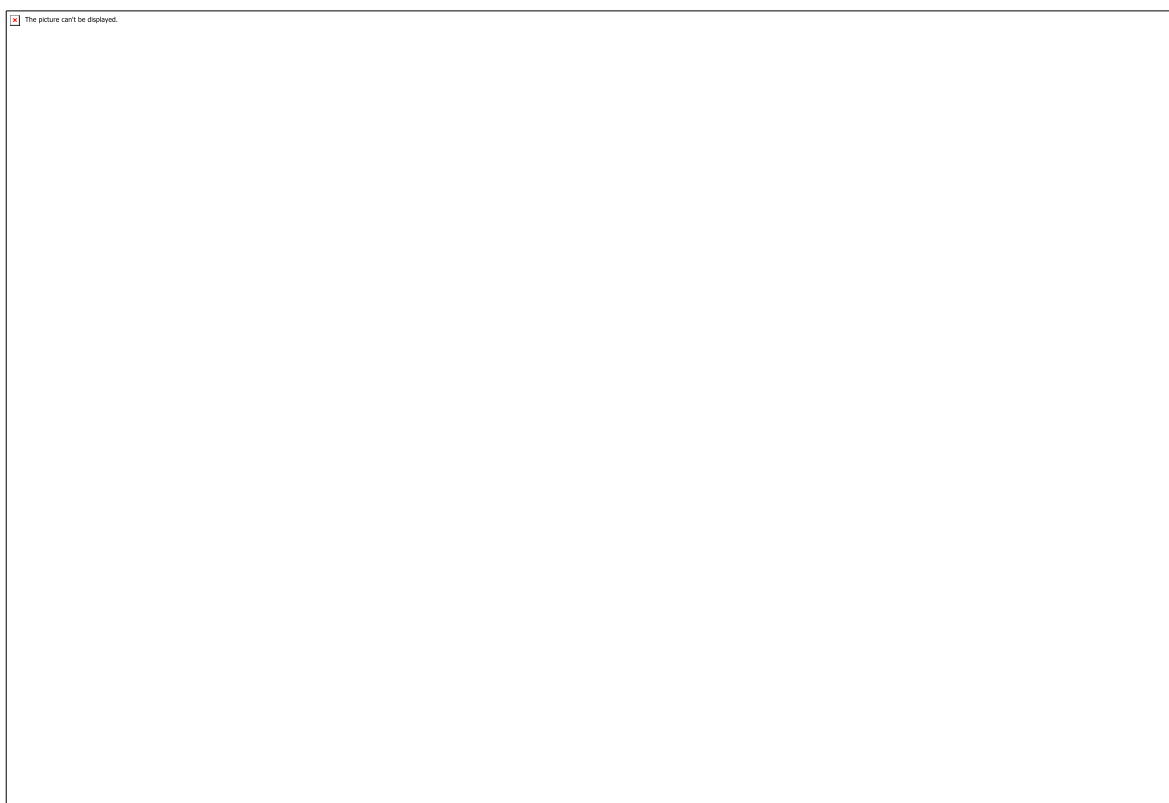


Figura 2

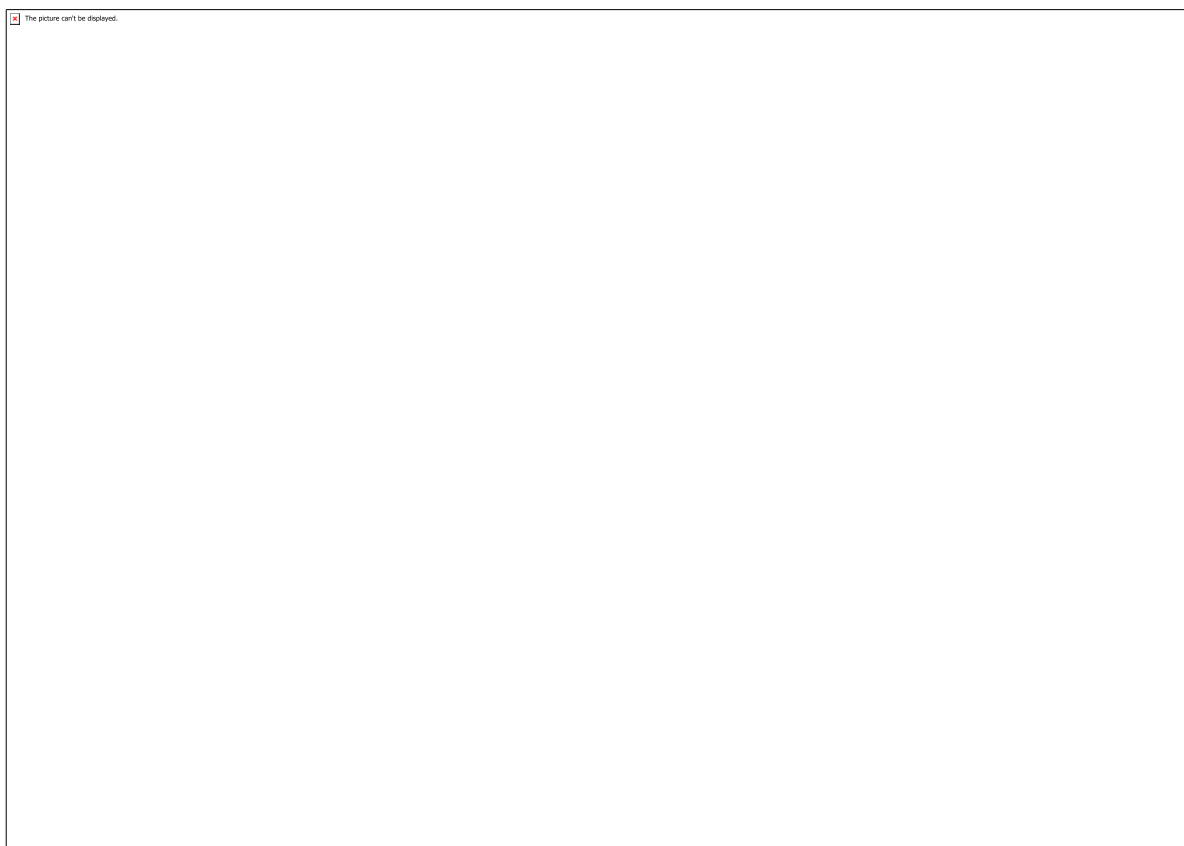


Figura 3

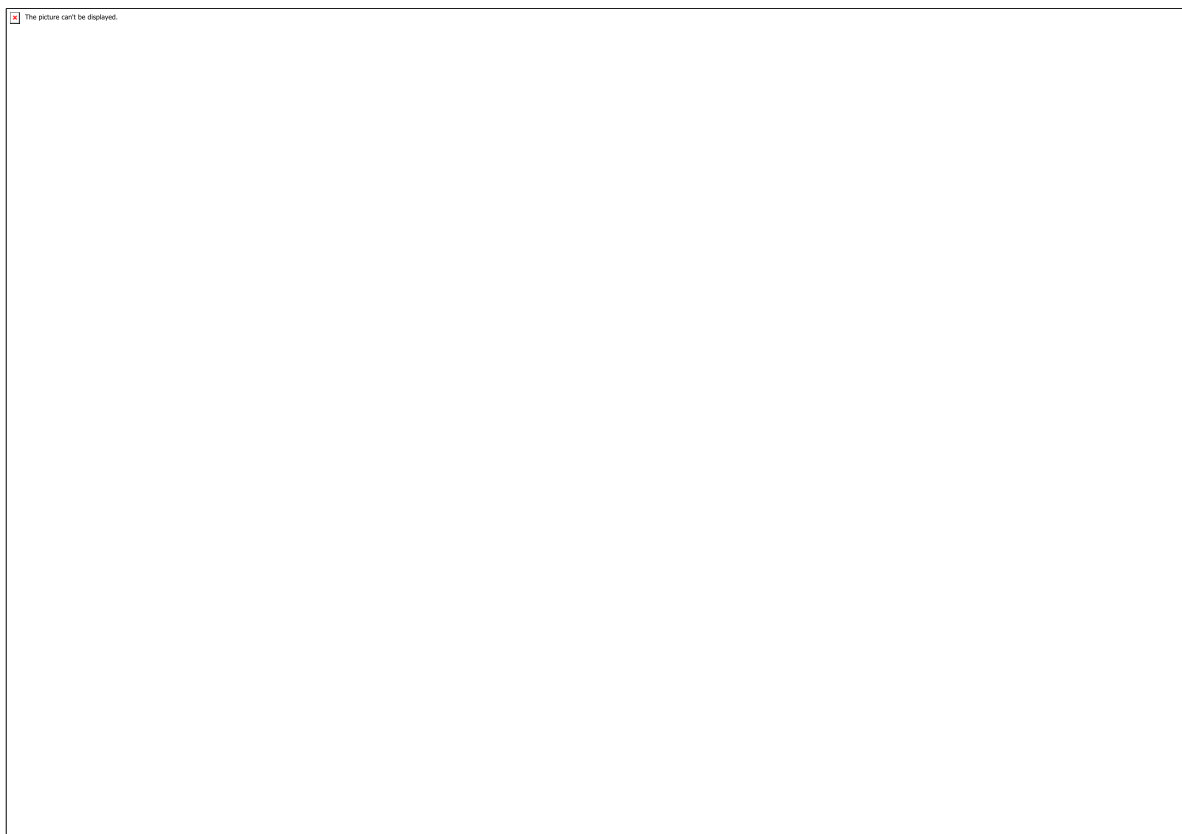


Figura 4

CÓDIGO: ET0884

AUTOR: JOSE VITOR DE SOUZA MEDEIROS

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: Novos Cristais Líquidos Termotrópicos Derivados do Heterociclo Quinoxalina: Organização Supramolecular Induzida Por Ligações de Hidrogênio

Resumo

Os Cristais Líquidos compreendem uma classe de materiais moleculares avançados com propriedades bastante interessantes e de alto impacto na sociedade. Estes materiais são caracterizados por apresentarem um mesófase, sendo está um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. O trabalho tem por objetivo principal a síntese de derivados quinoxalínicos potencialmente aplicáveis como cristais líquidos. Mais especificamente, almeja-se a obtenção do composto 3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2-diidroquinoxalina. A metodologia se baseia, principalmente, em procedimentos relatados na literatura e/ou adaptação dos mesmos. É pretendido obter o composto em quatro etapas, sendo que, até o momento, duas foram executadas, sendo os produtos obtidos com bons rendimentos e adequadamente caracterizados por IV e RMN.

Palavras-chave: Síntese orgânica; cristais líquidos; quinoxalina.

TITLE: New Thermotropic Liquids Crystals Derived from the Quinoxaline Heterocycle: Supramolecular Organization Induced by Hydrogen Bonding

Abstract

Liquid crystals are relevant advanced molecular materials, since their properties allow them to be applied in several fields. These type of materials are characterized by the presence of mesophase, an intermediate state between crystalline solid and isotropic liquid. This work aims the obtainment of quinoxaline derivatives, more specifically, the target compound 3-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,2-diidroquinoxaline, potentially applied as liquid crystal. The synthetic protocol is based in reported methods and/or their adaptation. The target compound is proposed to be synthesized after four steps. At the moment, two synthetic intermediate were obtained in good yields and properly characterized by IR and NMR spectroscopies.

Keywords: Organic synthesis; liquid crystals; quinoxaline.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais orgânicos avançados compreende uma importante área de pesquisa, especialmente por conta de suas propriedades óptico-eletrônicas, e consequente aplicação em diferentes áreas. Neste contexto, moléculas contendo núcleos rígidos e cadeias alquílicas alongadas tem sido amplamente exploradas com cristais líquidos, especialmente pela capacidade de geração de sistemas auto-organizados.[1,2] A combinação das propriedades de mobilidade molecular e anisotropia ótica, elétrica e magnética propicia aos cristais líquidos diversas aplicações, incluindo mostradores eletrônicos (displays), além de telas de dispositivos eletrônicos, tais como tablets, celulares, televisores e notebooks [1, 3].

Estruturalmente, os Cristais Líquidos são compostos por um ou mais núcleos rígidos, que dá a molécula a propriedade de ordenação orientacional, em alguns casos, capacidade de transporte de carga.[1] Por outro lado, a parte da estrutura flexível oferece a desordenação posicional, que é fundamental para obtenção de filmes finos de alinhamento uniforme, além de atuarem como camadas isolantes em torno do centro rígido [4]. Como consequência dos aspectos estruturais, os cristais líquidos apresentam a chamada mesofase, as quais podem ser dependentes da temperatura, e caracterizando a classe dos cristais líquidos temotrópicos.[4] Em geral, estas mesofases são divididas em três tipos principais, dependendo do nível organização supramolecular: nemática, esmética e colunar.[5,6]

Compostos heterocíclicos, tais como derivados de 1H-benzimidazol e quinoxalina, popularmente conhecidos por suas atividades biológicas para variados fins [7], também são importantes centros rígidos para cristais líquidos. Recentemente, nosso grupo de pesquisa relatou a síntese e propriedades líquido cristalina do composto 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-1H-benzoimidazol.[8] Neste estudo, foi evidenciado por técnicas experimentais e computacionais, que os sistema se auto-organiza por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares.[8] Ainda, foi verificado que o composto 1-dodecilquinoxalina-2,3(1H,4H)-diona, mesmo não apresentando mesófase, mostrou organização molecular colunar interessante com base na dimerização via grupos amida, e sugerindo ser um sistema promissor para obtenção de novos materiais funcionais da classe dos cristais líquidos. Como continuidade de nossos estudos envolvendo cristais líquidos, o presente trabalho visa a obtenção de derivados de 3-arylquinoxalin-2(1H)-onas. Após sintetizados, estes compostos serão estudados em função de suas propriedades térmicas e ópticas, especialmente por conta das possíveis propriedades líquido cristalinas que estes possam vir a apresentar.

Metodologia

2. METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes: catecol, 1-bromo-octano, 1-bromo-decano, 1-bromo-dodecano, carbonato de potássio, iodeto de potássio, cloreto de acila e cloreto de alumínio foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. Os solventes de uso habitual: acetona, acetato de etila e diclorometano também foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. As placas de CCD são da Silicycle (Ultrapure SILICA GELS, 250).

2.2 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE

A metodologia de síntese do presente trabalho, se baseia em reações sequenciais de: i) alquilação do catecol (1) para obtenção de derivados 1,2-alcoxibenzeno (2), que serão acilados na posição de 4 de modo a gerar o composto 3. A metodologia pretende ser concluída pela halogenação do carbono α das referidas acetofenonas de forma a gerar compostos do tipo 4, que então deverão reagir com 1,2-diaminobenzeno para gerar os produtos finais 3-arilquinoxalin-2(1H)-onas (5).

2.2.1 Síntese de 1,2-dodeciloxibenzeno (2)

Para a obtenção do composto (2), reagimos o catecol (1) com os respectivos brometos de alquila com 8, 10 e 12 carbonos, carbonato de potássio como base para desprotonação das hidroxilas presentes no composto, iodeto de potássio como catalizador, utilizando acetona como solvente, a reação foi mantida em refluxo por 48h. O meio reacional foi vertido em metanol para ressuspensão formando aglomerados esbranquiçados, em seguida foi filtrado a vácuo e lavado em etanol.

2.2.2 Síntese de 1-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etanona (3)

Para a obtenção do composto (3), reagimos o composto (2) com cloreto de acila e cloreto de alumínio, numa acilação de Friedel-Crafts em diclorometano, numa temperatura controlada a -5°C para a adição do cloreto de acila, sucessivamente refluxada por 2h. Após esse período, foi vertida em água e foi adicionado ao meio ácido clorídrico concentrado. O solvente orgânico foi evaporado, obtendo o material filtrado com 80% de rendimento.

2.2.2 Propostas de síntese para obtenção de 3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2-diidroquinoxalina (5)

As sínteses para obtenção do composto (5) correspondem a mono-halogenação (4) do composto (3) e subsequentemente reagirá com o-fenilenodiamina e formará o núcleo

quinoxalínico chegando à molécula alvo. Essa etapa está em fase de pesquisa da melhor alternativa para a obtenção do produto final.

2.2.3 Caracterização

Todas moléculas almeçadas e intermediários sintéticos deste presente trabalho serão caracterizados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas. Análises das propriedades ópticas serão realizadas com base nos dados obtidos a partir das espectroscopias de UV-vis e de fluorescência. O comportamento térmico, incluindo possível propriedade de cristal líquido será investigado por microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios-x.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O **esquema 1** apresenta a proposta de síntese para o presente trabalho.

A metodologia tem início pela alquilação de catecol (1) por bromododecano, em Acetona, K_2CO_3 , e quantidades catalíticas de KI, para formação do composto 2. Este, por sua vez, foi acilado através do tratamento com cloreto de acetila em presença de $AlCl_3$, para forma o composto 3 com 80% de rendimento.

Pela inspeção do espectro de infravermelho do composto 3 (**Figura 1**), pode-se notar duas bandas bem intensas, em 2915 e 2920 cm^{-1} , referentes à deformação angular das ligações C-H das cadeias alquílicas. Uma banda característica de carbonila de cetonas pe verificada em 1660 cm^{-1} , confirmando assim o sucesso da reação de acilação. A banda em 1270 cm^{-1} oriunda de deformação angular do éter aromático.

A inspeção do espectro de RMN 1H do composto 3 (**Figura 2**) mostra os hidrogênios aromáticos verificados como um dubleto em δ 6,9 ppm e um multiplete 7,53 ppm, com integrações para um e dois hidrogênios, respectivamente. O singlete em δ 2,25 ppm com integral para três hidrgênios, referente à metila ligado ao carbono carbonílico. Em aproximadamente δ 4,06 ppm pode-se ver um tripleto com integral para dois hidrogênios e que são referentes aos hidrogênios metilênicos adjacentes ao átomo de oxigênio do grupo alcóxi. Os demais sinais de hidrogênio dos grupos metilênicos são associados ao multiplete em 1,28 ppm, enquanto a metila terminal da cadeia alquílica é observada em δ 0,9 ppm, cujo sinal se traduz em um tripleto com integração para três hidrogênios).

Conclusão

4. CONCLUSÃO

Até o momento, foi obtido um importante intermediário sintético, a cetona 3, através de um protocolo em duas etapas. Todos os compostos foram obtidos com rendimentos superiores a 80%. O composto 3, como esperado, apresentou ponto de fusão inferior ao composto de partida. Ainda, através das técnicas de espectroscopia de infravermelho e RMN, pode-se confirmar sucesso nas transformações almejadas. Como perspectivas futuras o composto final 5 deverá ser obtido e avaliado quanto ao seu possível comportamento líquido-cristalino.

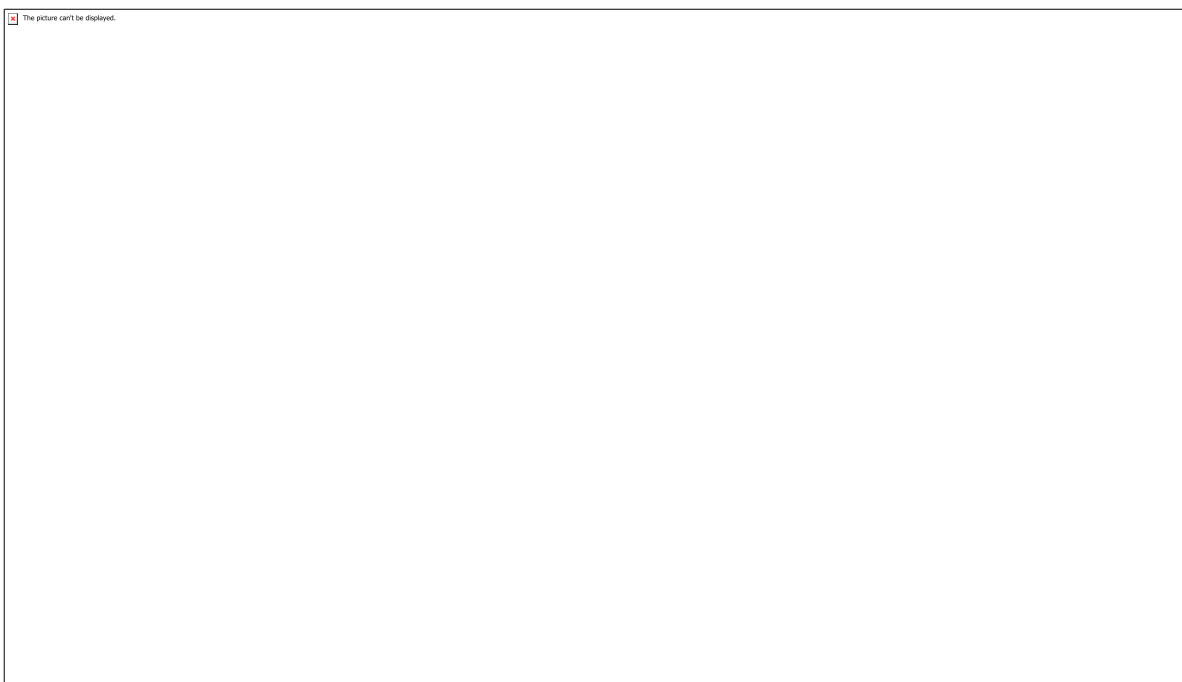
Referências

5. REFERÊNCIAS

- [1] J. Du, X. Wang, Z. Tan, G. Zou; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 128 (2017) 271.
- [2] J.W. Goodby, I.M. Saez, S.J. Cowling, V. Gortz, M. Draper, A.W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S. Lee, E.P. Raynes; Angewandte Chemie International Edition 47 (2008) 2754.
- [3] J. W. Goodby; Chemical Society Reviews 36 (2007) 1855.
- [4] WÖHRLE, Tobias et al.; Discotic Liquid Crystals, 2016, Chemical Reviews.
- [5] D. Andrienko; Journal of Molecular Liquids 267 (2018) 520.
- [6] Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. (2007). Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. [S.l.]: Wiley.
- [7] Queroz, M-J. R. P.; Calhelha, R. C.; Vale-silva, L. A.; Pinto, E.; Nascimento, M. S-J. Novel 6-[(hetero)arylamino]thieno[3,2b]pyridines: Synthesis and antitumoral activities, European Journal of Medicinal Chemistry, v. 45, n. 12, p. 5732-5738, dez. 2010.
- [8] OLIVEIRA, André H.; SILVA, Welisson P.; SILVA, Jordan K.; FREITAS, Júlio C.O.; SOUZA, Miguel A.F.; CRISTIANO, Rodrigo; MENEZES, Fabrício G. Non-symmetrical three and two-core ring mesogens based on quinoxaline and benzimidazole derivatives: Supramolecular layers through amphoteric donating/accepting H-bonds. Journal of Molecular Structure, Natal, RN, ano 2018, p. 399-405, 6 dez. 2018.

[9] WESTPHAL, Eduard; BECHTOLD, Ivan H.; GALLARDO, Hugo. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules: Article*, Florianópolis, SC, ano 2009, n. 43, p. 1319-1328, 21 dez. 2009.

Anexos



Esquema 1: Rota reacional para obtenção do derivados 1-(3,4-bis(octiloxi)fenil)etanona (3)

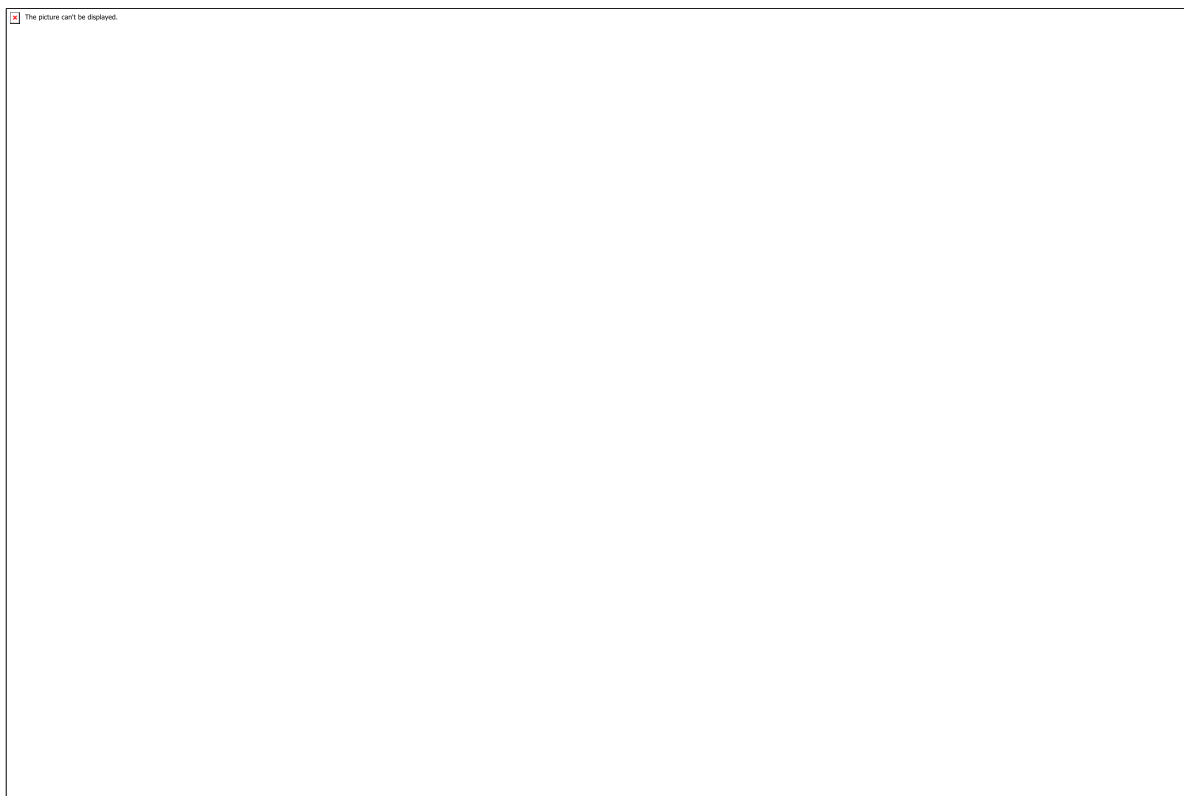


Figura 1. Espectro de IV-ATR do derivado 1-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etanona (3)

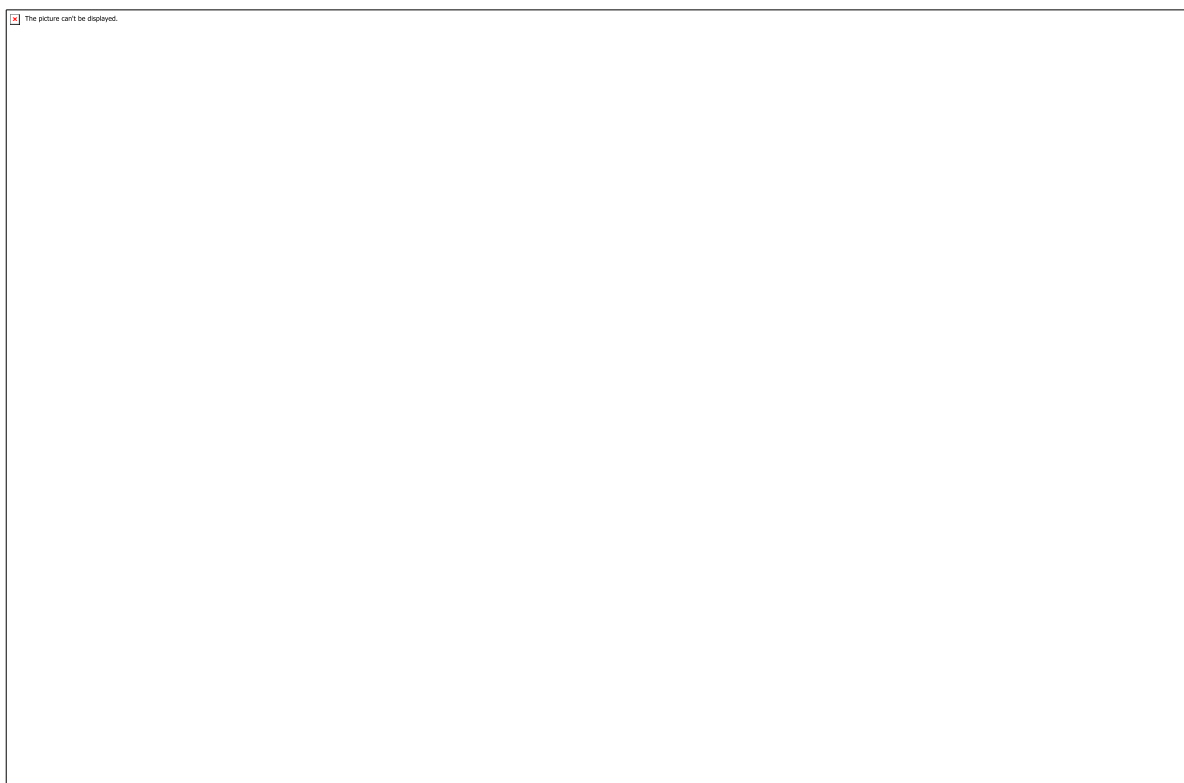


Figura 2. Espectro do derivado 1-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etanona (3)

CÓDIGO: ET0924

AUTOR: MARIA ALINE CORREIA DE LIMA

ORIENTADOR: DAVI SERRADELLA VIEIRA

TÍTULO: AVALIAÇÃO IN SILICO DO EFEITO DE PONTES SALINAS EM UMA
QUIMERA XILANASE-XBP

Resumo

As Xilanases (E.C. 3.2.1.8) são enzimas produzidas por vários tipos de microrganismos, desde fungos a leveduras e bactérias. Essas macromoléculas vem ganhando o foco nos processos industriais biotecnológicos, mais recentemente, na produção de combustíveis a partir da biomassa (etanol de 2º geração). Neste contexto, um conjunto de enzimas deve ser aplicado durante todo o processo (rota enzimática), e as xilanases compõem o grupo das enzimas utilizadas. As xilanases são chamadas de enzimas acessório, pois hidrolisam a xilana possibilitando o acesso à celulose, que por outras vias enzimáticas, produzirá o etanol. Foram realizadas mutações em uma xilanase da família GH11 e em uma quimera, constituída de uma xilanase inserida na posição 271 de uma proteína ligadora de xilose (XBP). As estruturas resultantes foram avaliadas a partir de análises das simulações de dinâmica molecular (DM). Os resultados apresentam baixos valores de RMSD indicando a estabilidade das estruturas e, os dados de RMSF corroboram com trabalhos anteriores quando apresenta que a flexibilidade na região do polegar da xilanase reduz significativamente quando inserida à XBP.

Palavras-chave: Xilanases, Quimeras, dinâmica molecular, mutações, pontes

TITLE: IN SILICO EVALUATION OF THE EFFECT OF SALINE BRIDGES ON A
XYLANASE-XBP CHIMERA

Abstract

Xylanases (E.C. 3.2.1.8) are enzymes produced by various types of microorganisms, from fungi to yeast and bacteria. These macromolecules have gained focus on industrial biotechnological processes, more recently, on the production of biofuels (2nd generation ethanol). In this context, a set of enzymes is applied throughout the process (enzymatic route), and xylanases constitute the group of enzymes employed. Xylanases are called accessory enzymes because they hydrolyse xylan, allowing an easy access to cellulose, which through other enzymatic routes, will produce ethanol. Mutations were performed on GH11 xylanase and quimera formed by Gh11 xylanase inserted at 271 position in a xylose binding protein (XBP). Resultant structures were evaluated by molecular dynamics (DM). Structures generated presented low RMSD values indicating structural stability and, RMSF corroborate previous works in the matter the thumb region of the xylanase domain exhibits lower flexibility when in quimeric form.

Keywords: Xylanases; Chimeras; molecular dynamics; mutations; salt bridges.

Introdução

A fabricação desses biocombustíveis pode ser realizada a partir da fermentação da glicose, sendo esta o produto final da hidrólise de biomassa celulósica, constituída por celulose, hemicelulose e lignina. Esse processo dá origem ao denominado etanol de 2^o geração. A hidrólise desse material lignocelulósico pode ser realizada com suporte de agentes inorgânicos fortes, porém, o método apresenta rendimento baixo e gera produtos indesejáveis nessa etapa. Diante disso, o uso dessa rota para produzir biocombustíveis não é viável para a economia e nem sequer para o meio ambiente.

Para contornar esse problema, tem se discutido a produção de combustíveis da biomassa por rotas enzimáticas, nas quais um “coquetel” de enzimas deve ser empregado no processo de obtenção do etanol. Nesse contexto, as técnicas e metodologias teóricas têm recebido grande atenção devido ao alcance do ponto de vista atômico dificilmente obtido por técnicas experimentais, desse modo as metodologias teóricas conseguem avaliar eficientemente as interações inter e intramoleculares, efeito do solvente e efeito de concentrações iônicas na estrutura molecular. Portanto, aspectos da estabilidade enzimática, catálise enzimática, inibição e desenho racional de fármacos são tratados com sucesso pelas metodologias teóricas, atuando como um conjunto poderoso de ferramentas disponíveis para complementar as pesquisas em biotecnologia.

No processo de produção do etanol de 2^a geração por rotas enzimáticas, as xilanases, glicosil hidrolases da família 11 (GH11) (EC 3.2.1.8), são enzimas chave para a sacarificação da biomassa devido à capacidade de hidrolisar as ligações beta-1,4 da xilana (PAES, G.; BERRIN, JG.; BEAUGRAND, J., 2012), liberando xilose como produto final da hidrólise. A Xilanase é a primeira enzima a ser adicionada no processo de conversão de biomassa em etanol. Ela tem a função de facilitar o acesso da enzima celulase até a celulose. Nesse contexto, ela é definida como uma enzima acessória.

Em um trabalho recente Ribeiro e colaboradores (RIBEIRO et al., 2015, 2016) apresentaram versões híbridas/quimeras, da enzima Xilanase, que obtiveram atividade catalítica melhorada, mesmo na presença de moléculas responsáveis pela sua inibição (xilose). O processo consistiu em uma estratégia semi-racional de fusão de proteínas, através da inserção de uma Xilanase GH11 da bactéria *Bacillus subtilis* a uma proteína ligadora de Xilose (XBP, do inglês, xylose binding protein). As inserções nas posições 209, 262 e 271 da XBP produziram quimeras com diferentes propriedades catalíticas por exemplo, a xilanase-XBP(271) apresentou um maior poder catalítico do que as demais quimeras e também uma maior ativação por xilose (melhor eficiência catalítica na presença de xilose) (RIBEIRO et al., 2016). A quimera 271 apresenta fatores estruturais adicionais que podem estar ligados à melhor estabilização interfacial Xilanase|XBP e, consequentemente, a maior atividade xilanolítica. Esses fatores são pontes

salinas detectadas por simulação por DM na tese de doutorado de Sérgio Ruschi B. da Silva (SILVA, S.R.B., 2018).

O presente plano de trabalho visa avaliar, por mutação *in silico* e simulação por DM, o efeito da deleção de pontes salinas na estabilidade das interfaces protéica da quimera 271. Sabe-se que pontes salinas são importantes fatores que causam estabilidade às estruturas terciárias de proteínas via interação eletrostática, conferindo rigidez local e tornando as mesmas mais resistentes à desnaturação (KESSEL, A.; BEN-TAL, N., 2011). As quimeras mutantes obtidas, se apresentarem resultados satisfatórios pela DM (energia de interface melhorada), serão propostas aos parceiros experimentais como mutantes otimizados para futuros estudos e aplicações. Os mutantes estudados serão: R344A e D267A. Com esses mutantes propõe-se a deleção das pontes salinas pela mutação dos resíduos de arginina e ácido aspártico, respectivamente, no domínio xilanase e XBP.

Metodologia

A Xilanas GH11 contém 185 aminoácidos em sua sequência primária e sua estrutura lembra o formato de uma mão direita com palma, polegar e quatro dedos como exemplificado na figura X. A inserção dessa proteína na XBP gera uma quimera com 478 aminoácidos. Com isso, duas mutações foram realizadas para avaliar o efeito da deleção das pontes salinas em regiões intra e inter domínio da xilanase por meio da substituição das cadeias laterais dos aminoácidos de interesse. A Arginina na posição 73 foi modificada por uma Alanina. Esta posição é referente a xilanase isolada, mas na forma de quimera (Xilanase + XBP) o mesmo aminoácido se encontra na posição 344. Portanto, para me referir à mutação da proteína isolada usarei o código R433A_WT e para a mesma mutação na quimera usarei o código R344A_SX. O ácido aspártico na posição 267 da quimera foi substituído por uma Alanina (D267A_SX).

As mutações na estrutura tridimensional da proteína isolada e da quimera 271 foram realizadas pelo programa PyMOL a partir das estruturas obtidas de simulações de 100ns (SILVA, S.R.B., 2018).

As estruturas resultantes foram submetidas às simulações de DM por 10ns, usando o programa GROMACS 2019 (M.J. ABRAHAM et al., 2019), nas mesmas condições das realizadas nos trabalhos de Ribeiro et al (2015 e 2016). A dinâmica da xilanase foi investigada por RMSD (root mean square deviation), RMSF (root mean square fluctuation) e pelas distâncias entre grupamentos atômicos para avaliar a abertura do cleft catalítico da xilanase e como parâmetro para avaliar se o alosterismo foi afetado pela deleção das pontes salinas. Os parâmetros, algoritmos e referências das demais metodologias usadas serão as mesmas dos trabalhos (RIBEIRO et al., 2015, 2016).

Resultados e Discussões

A estabilidade das estruturas geradas via simulações de DM foram determinadas através da análise da raiz do desvio quadrático médio (RMSD) tomando como referência para o seu cálculo os carbonos alfa. Os valores de RMSD para R344A_WT, R344A_SX e D267A_SX são, respectivamente, $0,19 \pm 0,025$, $0,21 \pm 0,025$ e $0,20 \pm 0,027$.

Sabe-se que as pontes salinas são fatores que contribuem para uma maior rigidez na estrutura protéica, portanto, portanto podem contribuir para que a xilanase exponha sua região catalítica por um tempo maior. É esperado, então, que a deleção das referidas pontes proporcionem um aumento na flexibilidade na região do sítio catalítico da xilanase.

Para poder estimar a flexibilidade de determinados grupos, resíduos de aminoácidos, em uma simulação de DM são utilizados os dados de RMSF. Um alto valor de RMSF indica que houve grande oscilação na estrutura desses átomos, logo, pode-se afirmar que aquele grupo apresenta alta flexibilidade.

O RMSF calculado (Fig. 3) revela diferenças na flexibilidade nas posições dos átomos de C α quando comparado à R344_WT e às quimeras R344_SX e D267_SX. Variações significativas são observadas na região do polegar da xilanase (resíduos 380 a 395) em todas as estruturas, sendo mais elevada na R344_WT, e de menor valor nas quimeras. Esses resultados corroboram os resultados anteriores que a fusão da XBP à xilanase reduz significativamente a flexibilidade na região do polegar. Os dados quando comparados com aqueles obtidos da tese de doutorado de Sérgio Ruschi B. da Silva (SILVA, S.R.B., 2018) apresentam um valor quase duas vezes menor para a proteína isolada, enquanto, para as quimeras os valores se mantêm próximos. Diante disso, não foi possível detectar o comportamento esperado pela deleção das pontes salinas.

A disponibilidade do sítio ativo das xilanases às moléculas do substrato pode ser avaliada através da distância abre-fecha do polegar à região dos dedos. A figura 4 traz esse resultado para a R344A_WT, R344A_SX e D267_SX, onde as médias das distâncias para os respectivos sistemas foram $2,05 \pm 0,30$, $1,65 \pm 0,16$ e $1,41 \pm 0,17$. Esses valores quando comparados aqueles obtidos de simulações dos mesmos sistemas, mas sem mutações, não apresentam diferenças significativas.

Outra maneira de investigar a disponibilidade do sítio catalítico da xilanase é a análise da área superficial acessível ao solvente (ASAS). Ela tem a função de calcular a exposição de biomoléculas, ou sub regiões dela, às moléculas do solvente que as circundam. Neste trabalho, um subprograma presente no GROMACS foi utilizado para o cálculo das ASAS por resíduo durante o tempo simulado. O método implementado no programa foi desenvolvido por Eisenhaber e colaboradores (EISENHABER et al., 1995). Uma esfera é utilizada, em geral tem o raio parecido com uma molécula de água ou do solvente desejado, para

preencher regiões da espécie analisada, então, espaços ocupados com essa esfera também estarão disponíveis para o solvente durante uma simulação. Por exemplo, é comum que cadeias laterais de proteínas sejam mais expostas e tenham elevados valores de ASAS enquanto que os átomos internos apresentam valores praticamente nulos.

Mesmo diante de um tempo de simulação curto, os resultados estão de acordo com trabalhos anteriores para sistemas parecidos, como a maior flexibilidade da proteína isolada e uma menor movimentação do dedão quando essa é inserida na XPB. Mas, esse tempo curto, também, é um fator para não se conseguir determinar diferenças significativas a partir das mutações realizadas. Portanto, são desejáveis simulações com tempos maiores bem como a utilização de outros parâmetros para a análise dos sistemas. Um exemplo, é a quantificação do volume do sítio ativo da xilanase que pode ser calculado usando a ferramenta EPOSPB (EYRISCH; HELMS, 2007).

Conclusão

O trabalho apresenta metodologias computacionais de simulações de Dinâmica Molecular para avaliar a deleção de pontes salinas em uma proteína Xilanase GH11 na sua forma isolada e na forma quimérica. A análise dos resultados indica que as simulações geraram estruturas estáveis e que os resíduos de aminoácidos que compõem a região do polegar da xilanase isolada é cerca de duas vezes maior que nas quimeras. Pode-se dizer que a região do polegar região tem uma movimentação mais intensa na xilanase nativa isolada. Mesmo com tempo de simulação curto foi possível avaliar a exposição da região catalítica da xilanase a partir da distância abre-fecha dos polegares e dedos e da área superficial acessível ao solvente. O prolongamento do tempo de simulação bem como o uso de outros parâmetros para a análise, como exemplo, o cálculo do volume do sítio ativo por ferramentas como o EPOSPB, são necessários para a conclusão do trabalho.

Referências

EISENHABER, F. et al. The double cubic lattice method: Efficient approaches to numerical integration of surface area and volume and to dot surface contouring of molecular assemblies. *Journal of Computational Chemistry*, v. 16, n. 3, p. 273–284, mar. 1995.

EYRISCH, S.; HELMS, V. Transient Pockets on Protein Surfaces Involved in rotein– rotein nteraction. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 50, n. 15, p. 3457–3464, jul. 2007.

KESSEL, A. AND BEN-TAL, N., *Introduction to Proteins – Structure, Function and Motion*, CRC Press (2011).

M.J. ABRAHAM, D. VAN DER SPOEL, E. LINDAHL, B. HESS, and the GROMACS development team, GROMACS User Manual version 2019.3, <http://www.gromacs.org>.

MURAKAMI, M. T. et al. Correlation of temperature induced conformation change with optimum catalytic activity in the recombinant G/11 xylanase A from *Bacillus subtilis* strain 168 (1A1). *FEBS Letters*, v. 579, n. 28, p. 6505–6510, 21 nov. 2005.

PAES, G., BERRIN, JG., BEAUGRAND, J., GH11 Xylanases: structure/function/properties relationships and applications. *Biotechnol. Adv.*, 30(3), 564-592, 2012.

RIBEIRO, L.F., NICHOLAS, N., TULLMAN, J., RIBEIRO, L.F.C., FUZO, C.A., VIEIRA, D.S., FURTADO, G.P., OSTERMEIER, M., WARD, R.J., Insertion of a xylanasein xilose binding protein results in a xylose stimulated xylanase, *Biotech Biofuels*, 8:118, 1-15, 2015.

RIBEIRO, L.F., TULLMAN, J., NICHOLAS, N., SILVA, S.R.B., VIEIRA, D.S., OSTERMEIER, M., WARD, R.J. (2016) A xylose-stimulated xylanase-xylose binding protein chimera createdby random nonhomologous recombination. *Biotech Biofuels*, 9:119, 1-12.

SILVIA, S.B.R. Avaliação da termoestabilidade, atividade e resistência à ambientes ácidos de uma enzima de interesse biotecnológico via dinâmica molecular. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2018).

Anexos

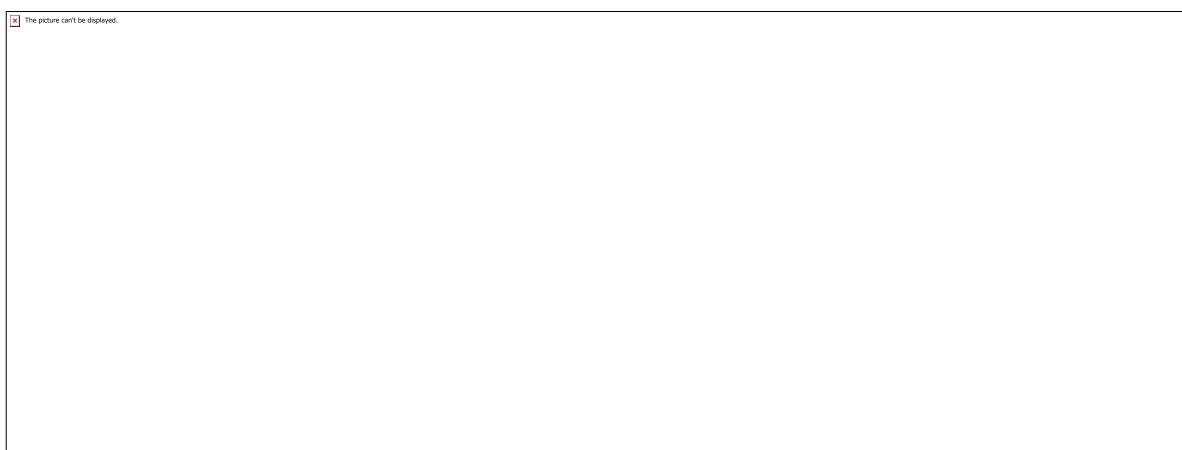


Figura 1 - Estrutura representativa de uma xilanase GH 11 (MURAKAMI et al., 2005). Evidenciando regiões importantes e os resíduos catalíticos (vermelho). Fonte: (SILVA, S.R.B., 2018).

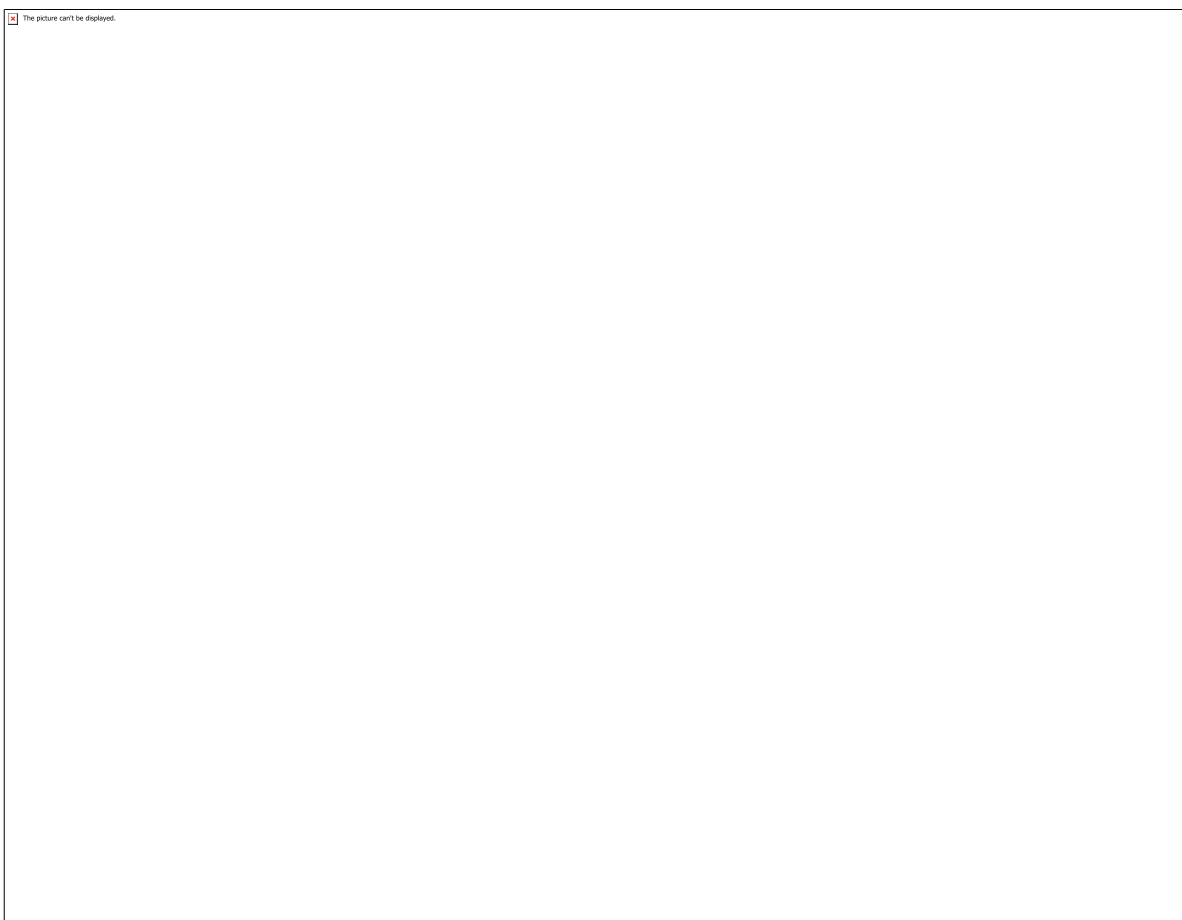


Figura 2 – RMSD, em função do tempo, calculado usando como referência os átomos Ca para as estruturas R344A_WT (Preto), R344A_SX (Vermelho) e D267A_SX (Verde).

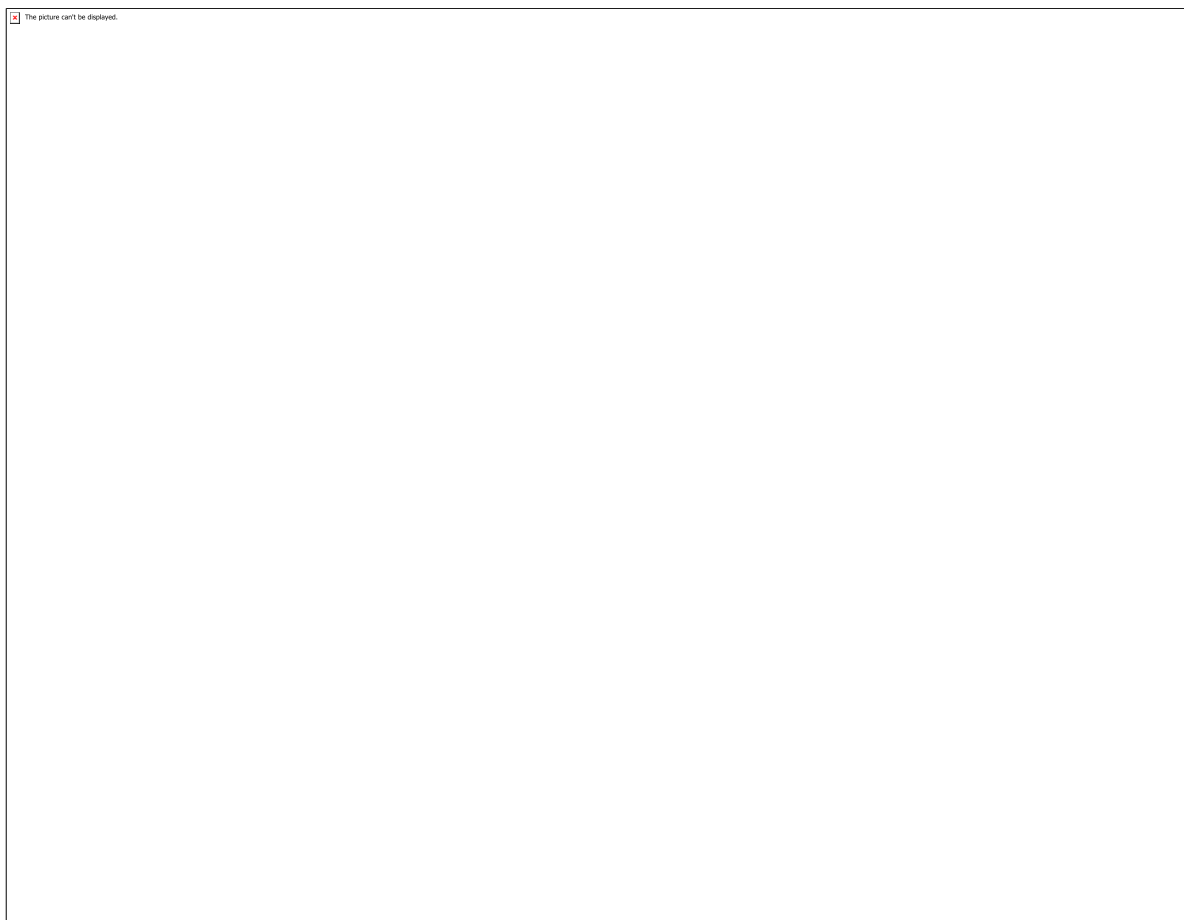


Figura 3 - Raiz da flutuação quadrática média (RMSF) por resíduo dos sistemas mutados: R344A_WT (Preto), R344A_SX (Vermelho) e D267A_SX (Verde).

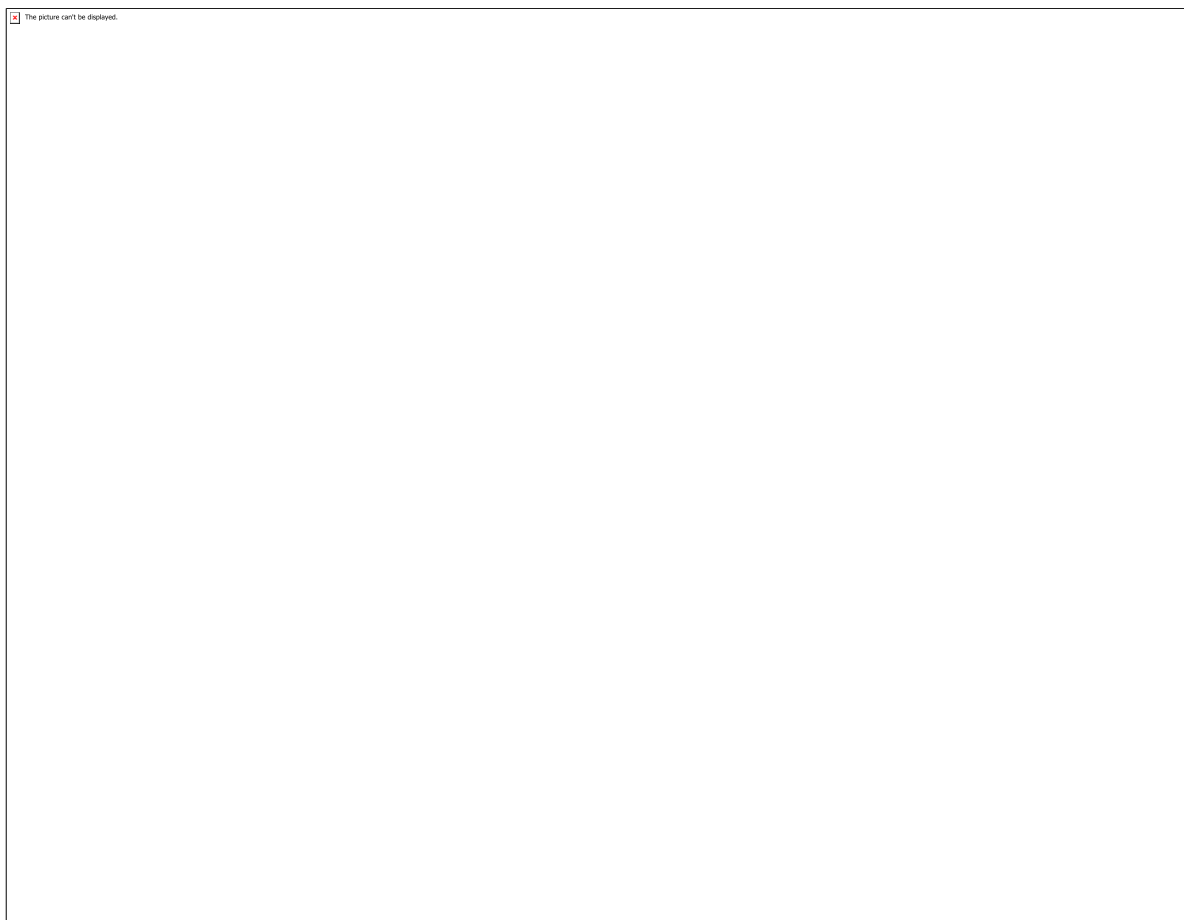


Figura 4 - Distância Abre-Fecha em longo de 10 ns para as estruturas mutadas da xilanase isolada R344A_WT (preto) e as quimeras R433A_SX (vermelho) e D267A_SX (verde).

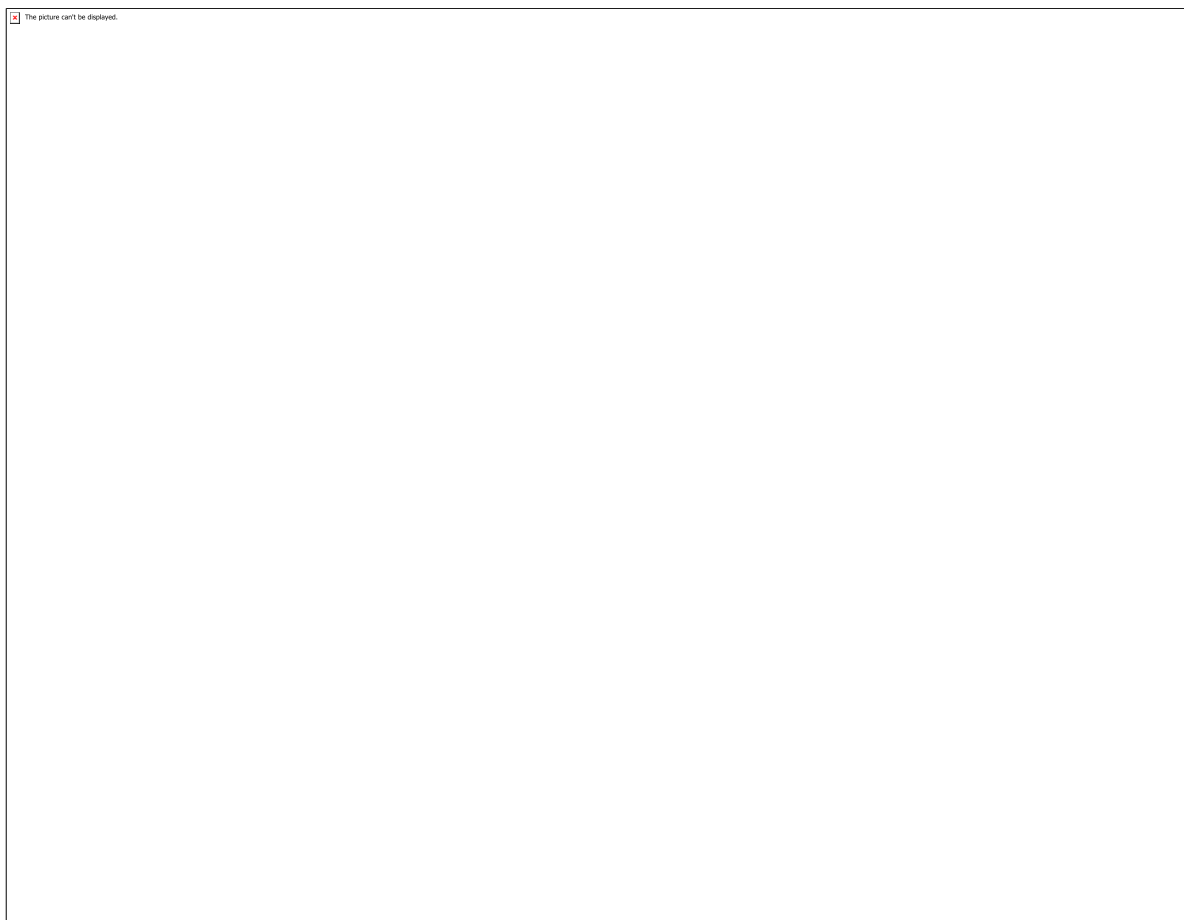


Figura 5 - Área superficial acessível ao solvente (ASAS) para os aminoácidos presentes nas estruturas mutadas da xilanase isolada R344A_WT (preto) e as quimeras R433A_SX (vermelho) e D267A_SX (verde).

CÓDIGO: ET1090

AUTOR: JOSÉ CLAUDIANO DANTAS NETO

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo da Síntese e escalonamento de carvões mesoporosos para a composição do Banco de Materiais do Labpemol

Resumo

Os materiais mesoporosos são materiais com elevada acessibilidade quando comparados com materiais microporosos, como as zeólitas. Esses materiais podem ser a base de sílica, como os da família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50) ou de carbono como CMK-3, CMK-8, CMK-1, entre outros. Estes materiais podem ser empregados industrialmente como catalisadores, adsorventes e em processos de separação. Apesar de serem conhecidas desde a década de 90, ainda existem algumas limitações para consolidar seu emprego em uso industrial. Na sua síntese, são empregadas grandes quantidades de surfactante ou de copolímeros que são posteriormente eliminados por calcinação. Sendo assim, é preciso desenvolver um procedimento de síntese em grande escala e economicamente viável, onde a solução seja minimizar o uso destes agentes orgânicos ou reutilizá-los em uma nova síntese. Em vista disso, é importante o estudo da síntese destes materiais visando seu escalonamento. Desta forma, o presente estudo procurou aumentar a escala de produção de materiais mesoporosos a base de carbono, saindo de escalas de miligramas mais comuns nos artigos, para a produção de até 10 gramas em uma só síntese.

Palavras-chave: Materiais mesoporosos, escalonamento, surfactantes, copolímeros

TITLE: Synthesis and scaling study of mesoporous coals for the composition of the LABPEMOL material bank

Abstract

Mesoporous materials are materials with high accessibility compared to microporous materials such as zeolites. These materials can be silica based, such as those from the M41S family (MCM-41, MCM-48 and MCM-50) or carbon like CMK-3, CMK-8, CMK-1, among others. These materials can be used industrially as catalysts, adsorbents and in separation processes. Although they have been known since the 1990s, there are still some limitations to consolidate their employment in industrial use. In its synthesis, large amounts of surfactant or copolymers are employed which are further eliminated by calcination. Thus, it is necessary to develop a large-scale and economically viable synthesis procedure, where the solution is to minimize the use of these organic agents

or reuse them in a new synthesis. In view of this, it is important to study the synthesis of these materials aiming at their scheduling. Thus, the present study sought to increase the production scale of carbon-based mesoporous materials, moving from the most common milligram scales in the articles, to the production of up to 10 grams in a single synthesis.

Keywords: Mesoporous materials, scaling, surfactants, copolymers

Introdução

Os sólidos porosos são uma classe especial de materiais para a catálise heterogênea, dentre estes, as peneiras moleculares. A presença de poros bem definidos nesses materiais permite que a entrada seletiva de moléculas em seu interior de acordo com o tamanho cinético das mesmas. Os materiais mais representativos desta classe são as zeólitas (materiais microporosos) e as sílicas mesoporosas.

Carbonos com porosidade controlada na região dos mesoporos tem apresentado grandes potencialidades permitindo sua aplicação em áreas emergentes, com armazenamento de energia, adsorção e catálise heterogênea, atuando como suporte para catalisadores. Os materiais de carbono mesoporosos podem ser classificados como não ordenados e ordenados. Os carbonos com mesoporosidade ordenada utilizam silicatos mesoporosos ordenados com template, logo, apresentação uma estrutura porosa sendo a réplica inversa daquela que lhe deu origem.

Metodologia

A síntese do material mesoporoso ordenado de sílica SBA-15 teve o intuito de sintetizar um material com tamanhos de partículas pequenos, gerando 10 g de produto final. Para isso, colocou-se 16,3 g de Pluronic P123 em uma solução contendo 519,2 g de água e 96,7 g de HCl (37 wt%). Essa mistura manteve-se em agitação por 3 horas a 40 °C, para dissolução do copolímero. Passadas as 3 horas, adicionou-se 34,8 g de TEOS. Essa solução permaneceu em agitação por mais 20 horas e depois foi transferida para uma autoclave de teflon com capacidade

para 1 L e colocada na estufa a 100 °C por 48 horas. O sólido resultante foi separado por filtração, seco e calcinado a 550 °C por 6 horas.

As réplicas foram sintetizadas baseadas na metodologia de replication (RYOO et al., 1999). A quantidade de cada reagente foi definida pelo volume total de poros do template de sílica. Para os cálculos dos reagentes utilizados, tomou-se como base o valor de 0,90 cm³/g de volume de poros do template utilizado por Ryoo e seus colaboradores. Todos os materiais foram sintetizados utilizando duas etapas de impregnação do precursor orgânico (sacarose).

A Figura 1 representa esquematicamente a metodologia de síntese utilizada para as réplicas de carbono. Em todas as sínteses foram realizadas duas impregnações com o precursor orgânico (sacarose), seguidas de tratamento térmico a 100 e 160 °C.

Resultados e Discussões

Os resultados da Figura 1 mostram o difratograma de raios X para o material de sílica (SB_LC), para o material de sílica com o composto orgânico carbonizado em seus poros (SB_LC/Carbon) e o material de carbono após a remoção do template de sílica (OMC_LC). Podemos observar que a réplica de carbono manteve a organização de poros do seu template de sílica. O pequeno deslocamento da reflexão 100 para ângulos de 2 theta menores indicam que os mesoporos do material de carbono são levemente menores que os materiais de sílica, porém, há um acréscimo na quantidade de microporos, como pode ser evidenciado na Figura 2, onde é demonstrado a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.

A Figura 2 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras de sílica e carbono mesoporos ordenado. Como afirmado no parágrafo anterior, podemos observar um acréscimo no volume de microporos no material de carbono, que pode ser visto em pressões relativas mais baixas. A organização dos mesoporos do material de carbono apresentou-se um pouco menos uniforme do que o material de sílica. Isso pode ser evidenciado pela leve deformidade na histerese apresentada na isoterma do material de carbono. Esse fato pode ser justificado pelo aumento de escala. Quando ocorre o aumento de escala, a demanda de N₂ para passar pela amostra durante o processo de carbonização, deve ser maior, impedindo a entrada de oxigênio pela outra extremidade do tubo de carbonização. Nesse caso, o fluxo de N₂ não foi forte o suficiente e a presença de oxigênio desestruturou um pouco a organização dos mesoporos de carbono.

Conclusão

Os materiais de carbono possuem uma grande aplicação em diversos segmentos da indústria química, podem ser aplicados para armazenamento de energia, eletroquímica, remediação de efluentes e em catalisadores para a petroquímica. O estudo da sua produção em larga escala deve ser estudado com mais detalhes. O presente trabalho apresentou resultados satisfatórios no aumento de escala desse tipo de material, produzindo, no final do processo, mais de 10 gramas de carbono mesoporoso ordenado. Em comparação com as metodologias apresentadas em artigos científicos, isso representa um acréscimo de 10 vezes. Além do aumento de escala, o material manteve a sua organização, tendo potencial para diversas aplicações.

Referências

1. Schüth, F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. *Chem. Mater.* 13, 3184–3195 (2001).
2. Lee, J., Han, S. & Hyeon, T. Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates. *J. Mater. Chem.* 478–486 (2004).
3. Ryoo, R., Joo, S. H. & Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B.* 103, 7743–7746 (1999).
4. Shinae Jun, † et al. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10712–10713 (2000).

Anexos

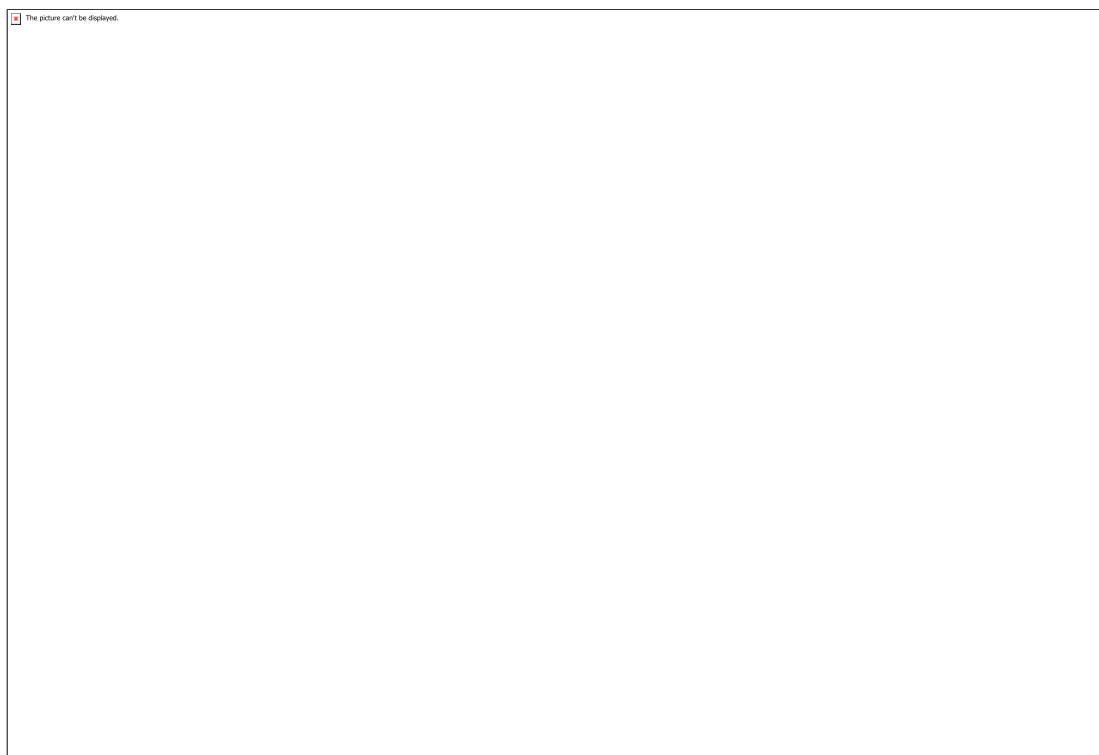
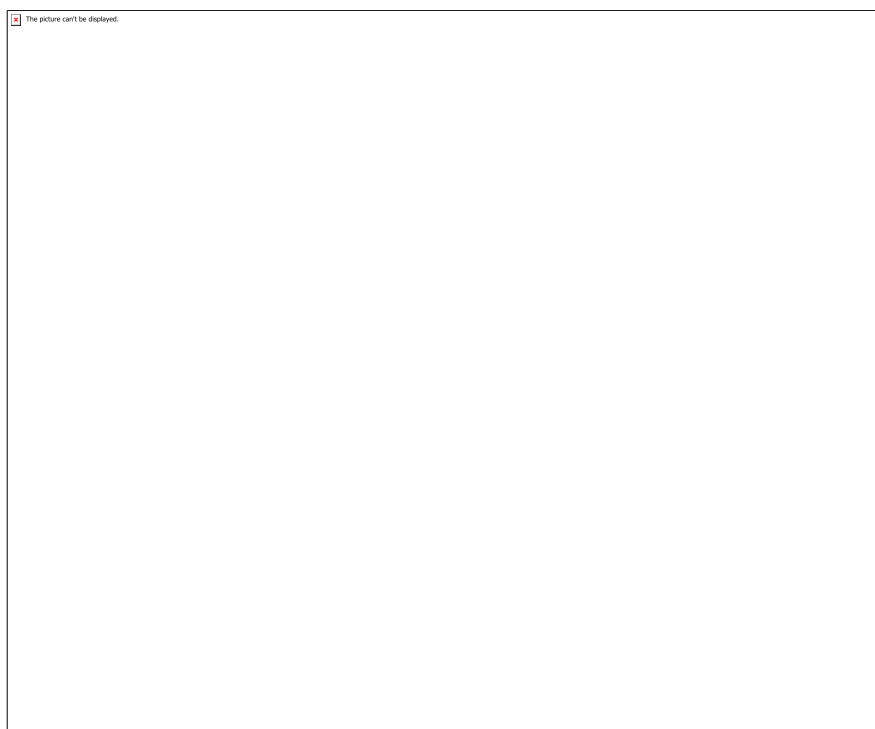


Figura 1: difratograma de raios X



a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras de sílica e carbono mesoporos ordenado

CÓDIGO: ET1140

AUTOR: LETICIA MILENA GOMES DA SILVA

COAUTOR: FABIO HENRIQUE DE SOUSA COSME

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Fabricação e caracterização de microeletrodos

Resumo

Este trabalho relata a construção e caracterização eletroquímica de microeletrodos de disco de platina e arranjos de microeletrodos de ouro utilizando microchips obsoletos, que visam diversas aplicações. Os sensores eletroquímicos de Pt foram fabricados através do encapsulamento de uma microfibra de Pt em um capilar de vidro. E os sensores a partir dos microchips foram fabricados com exposição do arranjo de microeletrodos de ouro pelo polimento do microchip com lixa d'água. A caracterização foi realizada previamente por inspeção visual utilizando microscópio óptico e em seguida voltamogramas cíclicos em solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L⁻¹ + KCl 0,1 mol L⁻¹ foram obtidos com perfil sigmoidal típico para microeletrodos.

Palavras-chave: Microssensores eletroquímicos; miniaturização, instrumentação analítica

TITLE: Fabrication and characterization of electrochemical microsensors

Abstract

This paper reports the construction and electrochemical characterization of platinum disc microelectrodes and gold microelectrode arrays using obsolete microchips for various applications. Electrochemical Pt sensors were fabricated by encapsulating a Pt microfiber into a glass capillary. And the sensors from the microchips were fabricated by exposing the gold microelectrode array by polishing the microchip with water sandpaper. The characterization was previously performed by visual inspection using optical microscope and then cyclic voltammograms in $K_4[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L⁻¹ + 0.1 mol L⁻¹ KCl solution were obtained with typical sigmoidal microelectrode profile.

Keywords: Microsensoress; miniaturization, analytical instrumentation

Introdução

Uma tendência da ciência contemporânea é a miniaturização dos sistemas analíticos (Castro, 2011). No caso específico dos métodos eletroanalíticos, uma série de vantagens podem ser observadas em consequência da utilização de microeletrodos, os quais tem sido amplamente empregados para o monitoramento de diferentes espécies eletroativas em diferentes matrizes (Lowinsohn; Bertotti, 2006; Arbault et al., 2004). Microeletrodos são sensores eletroquímicos com dimensões micrométricas ou

submicrométricas, que, em uma determinada condição experimental, possuem dimensão comparável ou menor do que a camada de difusão. (Stulik et al., 2000). Apesar das grandes vantagens de utilizar microeletrodos para técnicas de análise, existem fatores que dificultam o uso desses sensores tais como o alto custo, que pode tornar restritivo seu uso em laboratórios de pesquisa. Com isso, a fabricação de microeletrodos surge como uma alternativa de baixo custo para obtenção desses dispositivos. Assim, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos miniaturizados consiste em área de crescente interesse em função de algumas características favoráveis destes dispositivos. A portabilidade, seletividade, alta sensibilidade, ampla faixa linear de concentração, facilidade de automação, custo relativamente baixo, viabilidade de medições em campo, obtenção de dados em tempo real e principalmente, a possibilidade de miniaturização, são algumas das vantagens que fizeram estes dispositivos serem amplamente utilizados nos últimos anos (Correia et al., 1995).

Metodologia

FABRICAÇÃO DE MICROELETRODOS DE DISCO DE PLATINA Diversos métodos podem ser empregados para a construção de microssensores, através da utilização de diferentes materiais e geometrias tais como: a deposição química em fase de vapor, desgaste eletroquímico, ablação a laser e o encapsulamento em vidro por aquecimento. (Paixão; Bertotti, 2009). Devido a simplicidade e baixo custo este último método tem sido amplamente utilizado por diversos grupos de pesquisa em eletroquímica e eletroanalítica, se tornou o foco de estudo e desenvolvimento de um dos microssensores o intuito de desenvolver uma linha de investigação em nosso grupo de pesquisa. Para a fabricação dos microeletrodos foi utilizado o encapsulamento de uma microfibras no interior de um capilar de vidro que foi aquecido para selagem e formação dos microeletrodos de disco (Castro, 2011). O procedimento para a fabricação desse tipo de eletrodo se deu através do estabelecimento do contato elétrico entre um fio de Cobre e uma microfibras de Platina de aproximadamente 2 cm de comprimento, com auxílio de cola de prata. Após a secagem da cola de prata, o sistema foi inserido em um capilar de vidro, atentando-se a uma pequena fração da fibra que permaneceu exposta (Queiroz, 2018). Para selar a extremidade do capilar, foi utilizada a chama de um bico de Bunsen. Por fim, a extremidade selada foi polida a fim de expor a superfície da fibra, para formação do microdisco de Pt. (Paixão; Bertotti, 2009). O polimento da superfície dos microeletrodos de disco foi feito por abrasão manual em lixa d'água (# 1200) e alumina 1 μm . Para finalizar este procedimento, água destilada foi utilizada para lavagem da superfície eletroativa.

FABRICAÇÃO DE MICROSSENSOR UTILIZANDO MICROCHIPS No Brasil ainda existe uma deficiência muito grande nas políticas públicas quando o assunto é reciclagem de componentes eletrônicos, fazendo com que se torne o maior gerador de lixo eletrônico dos países emergentes (Celinski, 2011). Desta forma, a reutilização de microchips de computadores obsoletos para a fabricação de sensores eletroquímicos miniaturizados (SEM) se torna bastante interessante não apenas do ponto vista ambiental, mas também no sentido de desenvolver instrumentação analítica portátil, de baixo custo e

com elevada sensibilidade em suas determinações (Lowinsohn, 2006). Para a fabricação desse tipo de sensor eletroquímico, foram utilizados microchips PhoenixBios de referência D688 BIOS, o procedimento de obtenção dos eletrodos se deu através da exposição do arranjo de microeletrodos de ouro se deu através do polimento do microchip com lixa d'água (#100) para exposição e (#1500) para acabamento final (Augelli, 1997). Em seguida, foi feito o contato elétrico de um suporte universal de microchips (32 saídas) utilizando fio de Ni/Cr com posterior revestimento desse suporte com durepox para isolamento da parte condutora. Sobre o microchip com o arranjo de microeletrodos já exposto foi fixado um tubo de plástico formando uma microcélula com capacidade de 1mL de solução, utilizando resina epóxi. Um pseudo-minieletrodo de referência foi inserido formando a Minicélula eletroquímica que pode ser utilizada para a quantificação de diversos analitos em pequenos volumes de amostra, como suor e urina.

Resultados e Discussões

Após a fabricação, uma inspeção óptica dos microssensores eletroquímicos foi realizada. No caso do microeletrodo de disco de platina, foi necessário observar o encapsulamento da microfibras de platina no vidro fundido, sem a presença de bolhas ou qualquer outro defeito visual. Para o arranjo de microeletrodos de ouro foi necessário observar diversos micropontos de ouro na superfície do microchip. Esta etapa pode ser considerada uma das mais importantes visto a necessidade de se obter superfícies perfeitamente polidas e sem qualquer defeito visual. A limpeza do dispositivo também é crítica, visto que qualquer sujeira na superfície eletroativa ocasiona distorções nos voltamogramas cíclicos. Em seguida, foi realizada a caracterização eletroquímica a fim de verificar o desempenho dos microeletrodos produzidos. Desta forma, voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de ferricianeto de potássio 10 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹ na faixa de potencial de -0,2 a 0,5 V vs. Ag|AgCl|KCl 3 M. Os voltamogramas para os microeletrodos de disco de Platina demonstraram um formato sigmoidal característicos para este tipo de dispositivo. Como pode ser observado nos voltamogramas existe uma baixa histerese, que se deve ao regime de difusão radial com correntes limite do estado estacionário na ordem de 35 nA (Castro, 2011). Para o cálculo do raio do microeletrodo de disco de Platina, utilizou-se a Equação 1, que descreve a corrente limite para um microeletrodo de disco, onde i_L = corrente do estado estacionário (A); n = número de elétrons envolvidos; F = constante de Faraday (96485 C mol⁻¹); D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa (cm² s⁻¹); C^* = concentração da espécie eletroativa (mol cm⁻³); r = raio do microeletrodo (cm) (Correia et al., 1995). $i_L = 4nFDrC^*$ Equação 1 Para o microeletrodo produzido neste trabalho, o raio calculado foi de 9,89 μ m, valor que está de acordo com o valor nominal da microfibras utiliza que foi de 10 μ m de raio. As etapas seguintes do trabalho com o microchip consistem no estudo da melhor modificação da superfície do arranjo de microeletrodos de ouro, utilizando nanopartículas ou filmes finos, para o monitoramento de biomarcadores em fluidos biológicos como suor, saliva ou urina.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, fica claro que a fabricação de sensores a partir da reutilização de microchips é eficaz não só do ponto de vista ambiental, como também da praticidade e do desenvolvimento de instrumentação analítica portátil. Do ponto de vista eletroquímico, um imediato perfil de estado estacionário é alcançado em consequência da elevada e eficiente taxa de transporte de massa em direção a superfície eletródica sendo obtido voltamogramas com perfil sigmoidal. Do ponto de vista prático, estes dispositivos abrem inúmeras possibilidades para monitoramento em microambientes, como, por exemplo, em uma única gota de amostra, como sangue, suor ou saliva (Stulik et al., 2000). Desta forma, uma aplicação deste microsensor está sendo realizada utilizando a voltametria de onda quadrada com redissolução anódica em filme de bismuto para a quantificação de chumbo em amostras de urina.

Referências

STULÍK, Karel et al. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical report). Pure and Applied Chemistry, v. 72, n. 8, p. 1483-92, 2000. CASTRO, Pollyana Souza; BERTOTTI, Mauro. Fabricação de microeletrodos para aplicações em microscopia eletroquímica de varredura. 2011. LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. Química Nova, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006. PAIXÃO, Thiago RLC; BERTOTTI, Mauro. Methods for fabrication of microelectrodes towards detection in microenvironments. Química Nova. V. 32, n. 5, p. 1306-1314, 2009.

CÓDIGO: ET1210

AUTOR: PAULO VITOR MATIAS FARIA

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: A Reatividade das Piridinas (tipo N-óxido): Um Estudo Teórico-Computacional

Resumo

Fazendo o uso de metodologias atuais de química computacional, pretende-se investigar o papel mecanístico desempenhado pelos sais de fosfônio nas reações de aminação com piridinas (tipo N-óxido). Partindo da apuração do mecanismo proposto por Londregan, assim esclarecendo suas limitações para desenvolver propostas mecanísticas baseada em novas e adequadas evidências de cálculo que possam sugerir explicações para ativação dessas piridinas com aditivos. Promovendo uma contribuição teórica para a compressão dessas reações e atuando como suporte as pesquisas futuras que envolvam reatividade de aminopiridinas, e o comportamento dos sais de fosfônio tanto em reações de aminação quanto em suas demais aplicações usuais.

Palavras-chave: N-óxido de piridina. Mecanismo de Londregan. Sais de fosfônio. DFT

TITLE: Reactivity of N-oxide Pyridines: A Theoretical and Computational Study
Abstract

Using current methodologies of computational chemistry, we this study intends to investigate the mechanistic role made by phosphonium salts in the amination reactions with pyridines (N-oxide type). Based on the investigation of the mechanism proposed by Londregan, thus clarifying its limitations to develop mechanistic proposals based on new and adequate calculation evidence that may suggest explanations for activation of these pyridines with additives. Promoting a theoretical contribution to the compression of these reactions and supporting future research involving aminopyridine reactivity, and the behavior of phosphonium salts in both amination reactions and their usual applications.

Keywords: Pyridine N-Oxide.Londregan mechanism.Phosphonium salts.DFT

Introdução

Na última década o interesse em pequenas moléculas de aminopiridinas tem crescido substancialmente, devido principalmente ao seu potencial uso quimioterapêutico.¹ Convencionalmente, a síntese dessas moléculas são realizadas a partir de uma reação de aminação, por exemplo, a síntese de 2-aminopiridinas envolve um deslocamento nucleofílico (ou substituição nucleofílica aromática, S_NAr) de 2-halogenopiridinas correspondentes com uma amina de interesse. Entretanto, os rendimentos para a reação de aminação convencional são frequentemente baixos e, na maioria dos casos, necessitam de temperaturas e pressões elevadas.^{2,3} Tais condições agressivas podem resultar numa degradação indesejada do substrato ou produto, tornando o processo catalítico pouco atrativo. Outro procedimento alternativo que vem se destacando na síntese de 2-aminopiridinas é a partir de piridinas (tipo N-óxido) em vez das 2-halogenopiridinas.^{6,7} A reação ocorre a partir de piridinas (tipo N-óxido) com um agente de ativação (A-X = Ts₂O, TsCl, Ac₂O, etc.), que aumenta o caráter eletrofílico da posição 2, permitindo assim a adição nucleofílica da amina sob condições relativamente brandas quando comparado as outras estratégias sintéticas supracitadas. Infelizmente, sob estas condições esta reação de aminação a partir das piridinas (tipo N-óxido) não apresenta a seletividade desejada, uma vez que têm sido relatadas reações colaterais como, por exemplo, a adição do contra-íon (X-) na posição 4.⁸ Uma estratégia eficiente tem se destacado para transformar N-óxido de piridina em 2-aminopiridinas, usando aditivos de cloreto de fosforila ou sais de fosfônio no meio reacional.⁹ Esse tipo de aditivo tem permitido expandir e melhorar a reatividade de aminas com piridinas (tipo N-óxido), mantendo as condições brandas desejáveis e minimizando reações colaterais indesejáveis, ou seja, melhorando a seletividade.

Londregan e colaboradores tem publicado um estudo sistemático sobre a eficiência de uma série de sais de fosfônio na reação de aminação de piridinas (N-óxido, e uma proposta de mecanismo reacional para a síntese de 2-aminopiridinas.⁴

Contudo, avanços são necessários para potencializar a reatividade de aminas com piridinas (tipo N-óxido) e, neste caso é de suma importância compreender o papel desempenhado pelos aditivos nas reações de aminação com piridinas (tipo N-óxido), obtendo assim informações necessárias ao controle físico-químico e de rendimento reacional, tal proposta dispõe uma grande contribuição, pois com uma rota de síntese definida em conjunto as informações de controle físico-químico adquiridas, temos a possibilidade de uma síntese de maior rendimento e rapidez, além da contribuição teórica aos estudos de reações similares.

Em vista que o mecanismo proposto aparenta anormal diante as características dos reagentes e sua dupla carga positiva em intermediários, é de intento a

pesquisa, estudar o mecanismo de Londregan e desenvolver novas propostas mecanísticas, baseadas na abordagem da química teórico-computacional que sugira explicações para ativação dessas piridinas com aditivos, com finalidade em descobrir o mecanismo mais favorável levando a compreensão do papel mecanístico desempenhado pelos sais de fosfônio nas reações de aminação com N-óxido de piridina.

Metodologia

Em química, uma questão fundamental a ser respondida é por que e como ocorre uma reação. É preciso, por exemplo, entender o que acontece quando as moléculas interagem umas com as outras. Uma tarefa realizada com frequência nos laboratórios de química é a determinação de mecanismos de reação. Para isso, é necessárias informações sobre a estabilidade termodinâmica das moléculas e as suas velocidades de reações.

Do ponto de vista da química teórico-computacional a investigação de um processo reacional passa inicialmente pela caracterização da superfície de energia potencial (PES, do inglês potential energy surface), que corresponde à energia potencial em função das posições dos átomos que participam da reação.^{10,11} Então, muitas reações químicas ocorrem no estado eletrônico de mais baixa energia. Nesse aspecto temos moléculas estáveis no estado fundamental representando os mínimos nas PES. Conforme uma reação prossegue, teremos algumas ligações químicas sendo formadas e outras quebradas. Neste ponto da PES a energia potencial aumenta até um valor máximo. A geometria neste momento é chamada de estado de transição (TS, do inglês transition state). Observa-se que as moléculas podem sofrer algumas modificações geométricas no TS com relação às estruturas referentes aos mínimos mais próximos.

A investigação dos processos reacionais em química computacional passa, essencialmente, por cálculos de energia eletrônica, em que se obtêm informações sobre as energias e as mudanças estruturais relativas das espécies envolvidas nas reações químicas. Neste caso, a confiabilidade da proposta de um provável mecanismo reacional está fortemente conectada com a exatidão do método de estrutura eletrônica escolhido para caracterizar a PES.¹²

A quantidade de métodos quânticos de estrutura eletrônica é enorme na atualidade.^{13,14} A escolha dos métodos de estrutura eletrônica no estudo de propriedades moleculares, geralmente, depende da relação custo-benefício, ou seja, demanda computacional versus exatidão. Os métodos pós-HF, particularmente os métodos MR-CISD, CASPT2 e CCSD(T), apresentam alta exatidão e alta demanda computacional. Diferentemente, métodos como funcionais da densidade (DFT, do inglês density functional theory) e semiempíricos são conhecidos pela de menor demanda computacional, porém,

é necessário ter garantias (que algumas vezes não são possíveis obter) da aplicabilidade destes métodos em “nichos” específicos de propriedades e sistemas moleculares.^{15,20}

Os métodos baseados na teoria do funcional da densidade se tornaram muito populares nos últimos anos. Isso por que estes métodos possuem um custo/benefício aceitável se comparado aos métodos pós-HF, além de uma grande potencialidade de aplicações. Neste sentido, o desenvolvimento de funcionais da densidade tornou-se uma área bastante ativa e, de fato, a lista atual de funcionais disponíveis é grande nos vários softwares de química quântica, podendo tornar a escolha do funcional adequado ao estudo de interesse uma tarefa um pouco complicada. Na literatura há vários Benchmarks que auxiliam na escolha do funcional mais adequado para o problema em questão.²¹ Por exemplo, Thrular e colaboradores têm desenvolvido uma série de funcionais chamados de Minnesota Functionals²² que apresentam ampla aplicabilidade em química. Entre eles, a classe de funcionais M06 (que incluem M06-2X, M06 e M06-L) vem recebendo destaque pelos bons resultados para propriedades termodinâmicas dos elementos do grupo principal, interações não covalentes e sistemas com metais de transição.

Resultados e Discussões

Utilizando o funcional m062x, sem solvente com a função de base 6-31+G(d), foram realizados os cálculos de otimização e frequência dos reagentes, estados de transição (TS), intermediários e produtos do mecanismo proposto por Londregan.

Porém, o perfil energético com essa metodologia, figura 2, não demonstrou ser representativo quando o calculado apresentou um valor positivo, que não possui semelhança ao experimental, uma vez que em todos os ensaios, os resultados demonstram ser extremamente favoráveis a acontecerem em condições ambiente. (Referência) Isso indica, uma necessidade de uma nova abordagem metodológica, então todos os cálculos foram refeitos com efeito de solvatação mantendo o funcional e conjunto de base, onde o solvente utilizado foi o diclorometano.

Diante a capacidade computacional disponibilizada pelo NPAD-UFRN (Núcleo de processamento de alto desempenho), foi possível implementar mais uma leva de cálculos incluindo um funcional mais atual e um conjunto de base mais adequada para o elemento bromo, onde igualmente foi incluído a solvatação. Com os resultados dessas três abordagens foram gerados um mapa de perfil energético reacional 1, 2 e 3 representando as diferentes metodologias, sendo apresentados respectivamente como figura 2, 3 e 4.

É notável a diferença exorbitante dos perfis energéticos entre os três perfis, em destaque a mudança de espontaneidade termodinâmica quando incluído o efeito de solvatação, ao contrário dos resultados obtidos no primeiro perfil, o primeiro

intermediário (INT1) apresenta uma diferença de 146,679 kcal.mol⁻¹ quando descrito com solvente pelo m062x, todos esses detalhes indicam a importância do efeito solvente nessa reação e sua possível influência na estabilização das duplas cargas positivas geradas pelos intermediários INT1 e INT2.

Inicialmente, antes dos cálculos dos perfis 2 e 3, não se imaginava a importância do solvente para essa reação, e sim que talvez uma substituição não seria o mecanismo mais adequado para essa reação com o sal de fosfônio, então antes da inclusão dessas duas metodologias foi elaborada algumas propostas mecanísticas, onde incluso a ideia de que poderia ocorrer uma adição da piridina N-óxido ao sal de fosfônio em posição cis ou trans, assim como talvez ocorresse uma ativação dessa piridina na posição orto pelo pirrol antes da substituição ou adição. Esses cálculos levaram a resultados bem mais prováveis diante a substituição direta sem solvatação, apresentando barreiras de intermediários de 50 kcal.mol⁻¹ ao invés de 170 kcal.mol⁻¹ como no perfil 1, o que tomou como foco por um bom tempo a pesquisa, no entanto, após refazer os cálculos com a solvatação inclusa, já que nem os produtos se enquadravam as evidências experimentais, percebeu-se uma virada uma grande de perfil energético na proposta de Londregan, destacando-a novamente como mais adequada para a descrição da reação, não existindo então a necessidade de explorar no momento outras propostas.

Conclusão

Baseando-se nos resultados dos cálculos o mecanismo proposto pelo Londregan, mostrou-se adequado para essa reação quando em solvatação de diclorometano, apesar dessa conclusão os resultados apontam para diversas perguntas importantes relacionadas a esse mecanismo reacional, que podem ser utilizadas para o entendimento da reatividade das espécies envolvidas, como a contribuição do solvente para a estabilização dos intermediários e produtos, levando em consideração a dupla carga dos INT1 e INT2, como do íon bromo na substituição, tão quanto a influência da estrutura do aditivo de fosforo para rendimento da reação, onde é necessário mais sequências de cálculos para discutir esse comportamento.

Referências

- [1] S. Hilton, et al., Bioorg. Med. Chem., 2010, 459.
- [2] D. M. Goldstein, et al., PCT Int. Appl. WO 2008028860, 2008.
- [3] A. Kling, et al., Bioorg. Med. Chem., 2003, 11, 1319.
- [4] D. Maiti and S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17423.
- [5] Q. Shen and J. F. Hartwig, Org. Lett., 2008, 10, 4109.
- [6] J. M. Keith, J. Org. Chem., 2010, 75, 2722.
- [7] T. Storz, et al., Synthesis, 2008, 2, 201.

- [8] J. Yin, J. Org. Chem., 2007, 72, 4554.
- [9] A. T. Londregan, S. Jennings and L. Wei, Org. Lett., 2010, 12, 5254.
- [10] E. V. Anslyn and D. A. Dougherty, Modern Physical Organic Chemistry. California: University Science Book, 2006. Cap. 7.
- [11] S. M. Bachrach, Computational Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [12] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models. 2^a. ed. Chichester: Wiley, 2004.
- [13] N. H. Morgon and K. Coutinho (Eds.). Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Livraria da Física, 2008.
- [14] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry. 2^a. ed. Chichester: Wiley, 2007.
- [15] M. J. G. Peach, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 558.
- [16] T. Chen-Wei, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 8352.
- [17] Y. Zhao, N. G. García, and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 2012.
- [18] O. Tishchenko and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3, 2834.
- [19] F. Yu, J. Comput. Chem., 2012, 33, 1347.
- [20] S. Zahn, D. R. MacFarlane and E. I. Izgorodina, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 13664.
- [21] Y. G. Proenza, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 26769.
- [22] R. Peverati and D. G. Truhlar, Phil. Trans. R. Soc. A, 2014, 372, 20120476.

Anexos

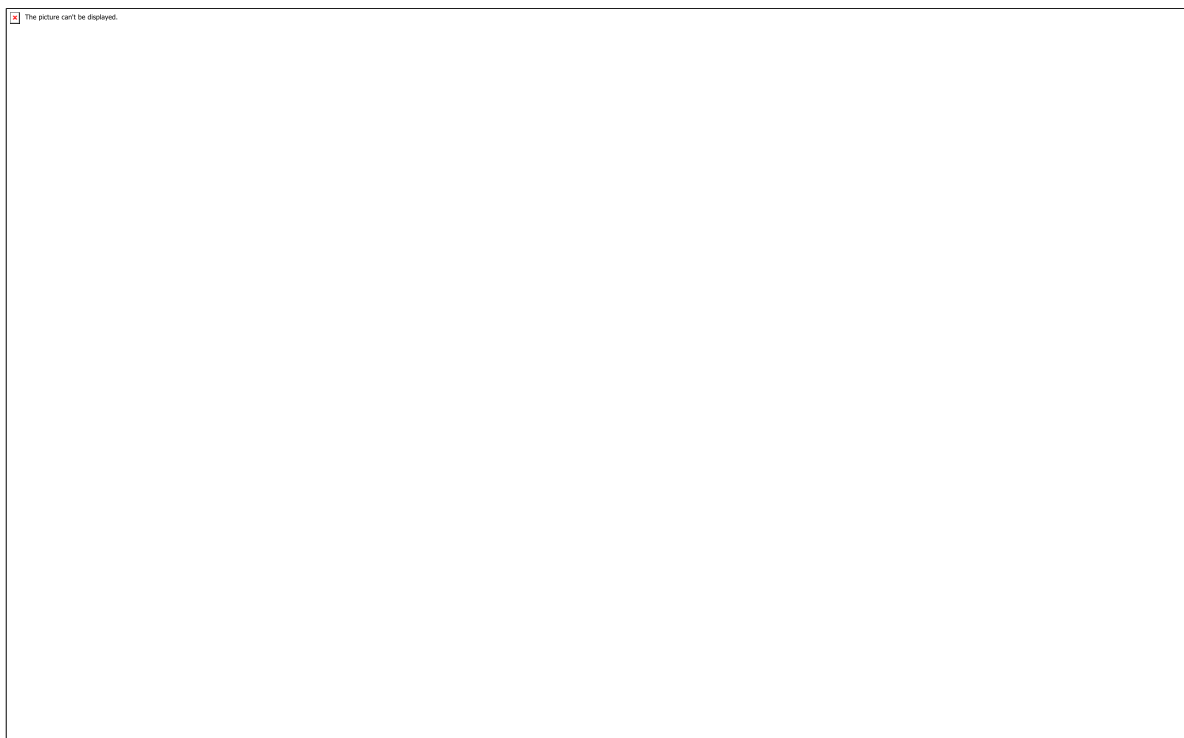


Figura 1: Esquema reacional proposto por Londregan Fonte: A. T. Londregan, S. Jennings and L. Wei, Org. Lett., 2010, 12, 5254.

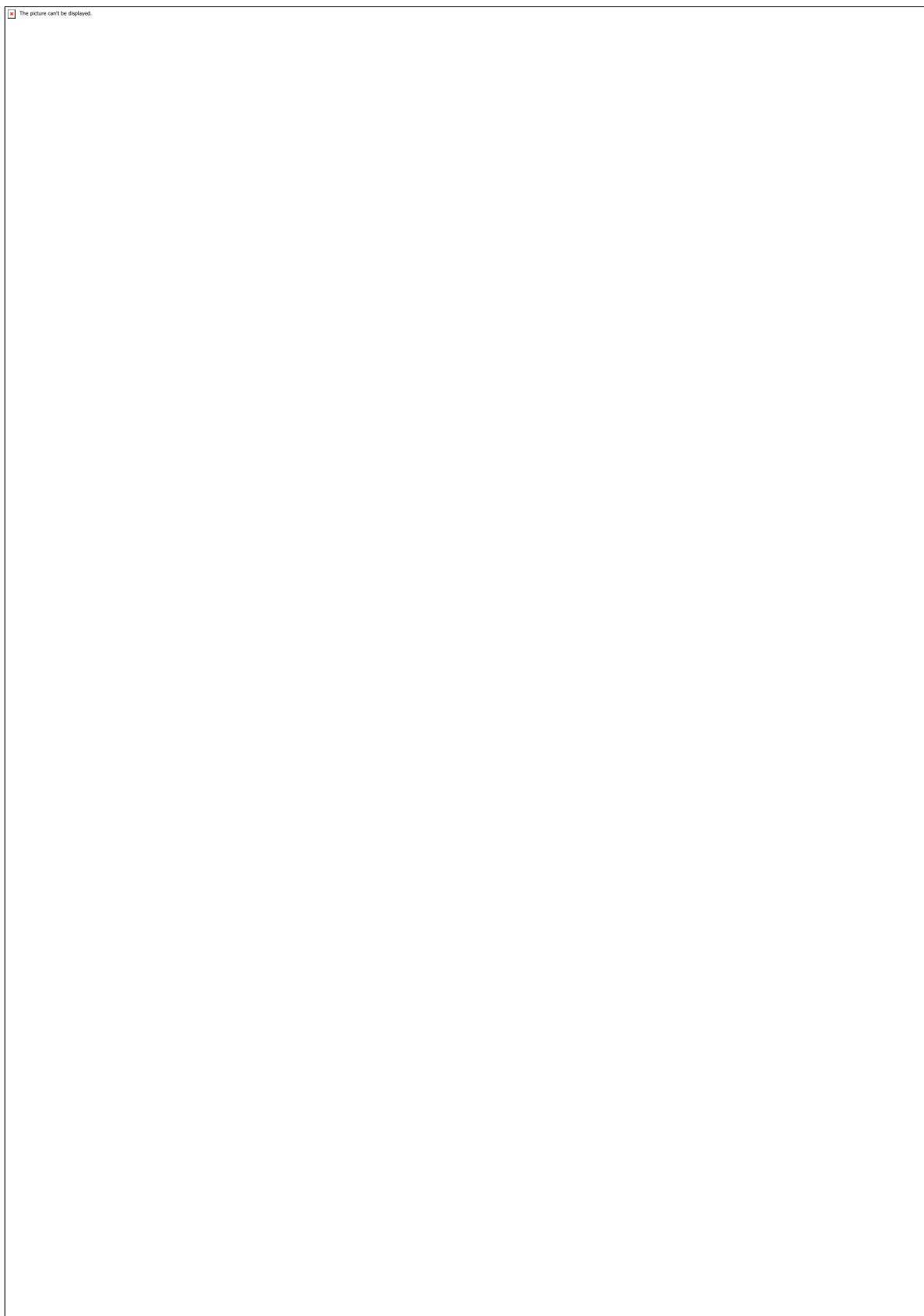


Figura 2. Mapa de perfil energético reacional empregando a metodologia m062x 6-31+g(d,p) sem solvente. Fonte: Autoria própria


 The picture can't be displayed.

Figura 3. Mapa de perfil energético reacional empregando a metodologia m062x 6-31+g(d,p) com solvente. Fonte: Autoria própria

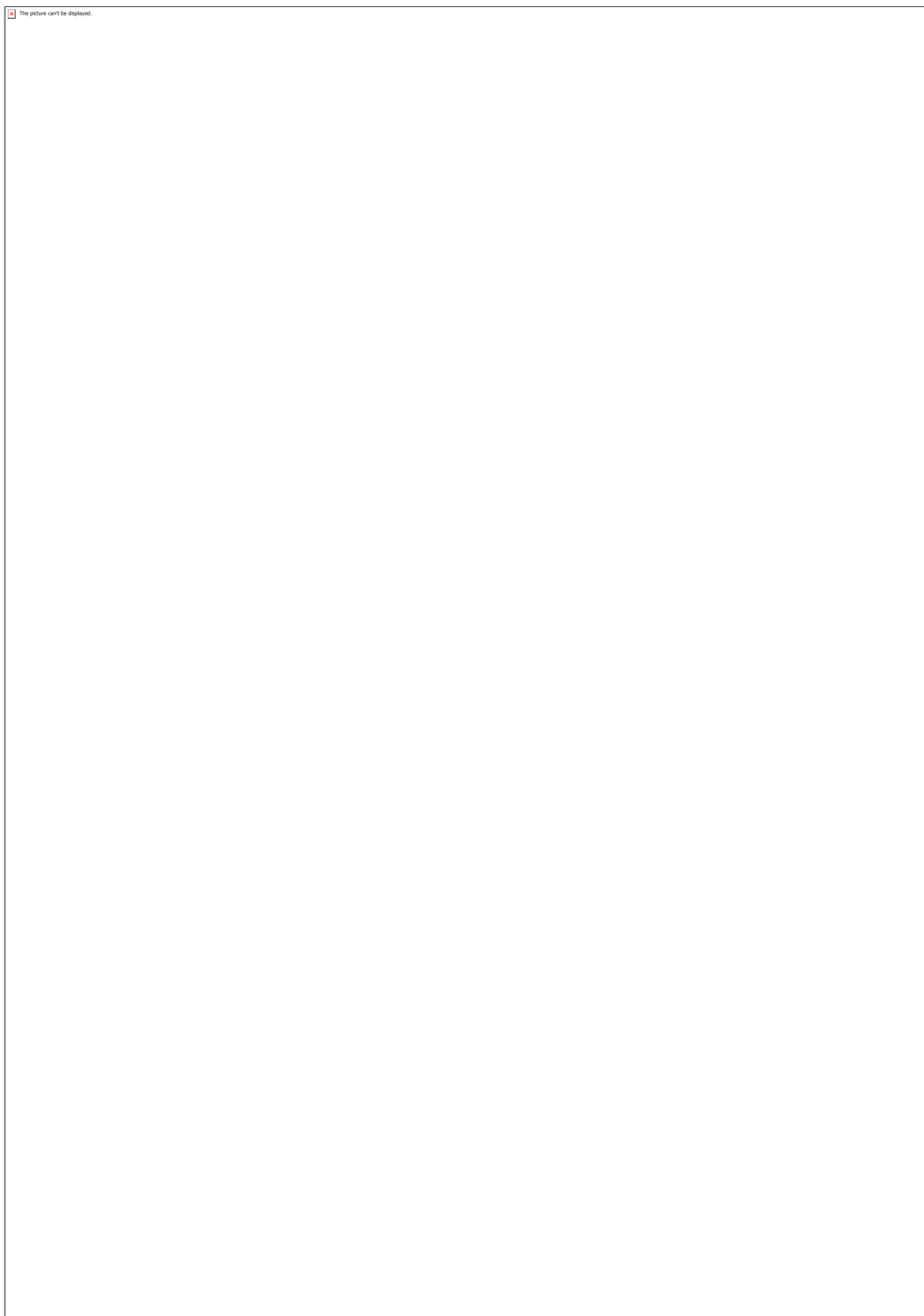


Figura 4. Mapa de perfil energético reacional empregando a metodologia APFD 6-311+g(3df,2p) com solvente. Fonte: Autoria própria

CÓDIGO: ET1224

AUTOR: CARLOS ARTHUR ROCHA RIBEIRO DE SOUSA

COAUTOR: FILIPE SILVA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: PASTAS DE CIMENTO CONTENDO RESINA DE POLIURETANO (P.U) PARA APLICAÇÃO EM POÇOS COM RISCOS DE MIGRAÇÃO DE GÁS

Resumo

Avaliar a aplicabilidade de aditivos químicos em pastas de cimento para poços com risco de migração de gás. Este trabalho foca no estudo de aditivos químicos juntamente com a resina poliuretano (P.U) para a análise de suas propriedades quando em sistema de pasta de cimento para se aplicada na operação em poços de petróleo com o risco de migração de gás e, dessa maneira, ser avaliada sua possível aplicabilidade neste cenário e situação que pode por vezes ocorrer em uma operação de perfuração de poço, cimentação ou ate mesmo se estender para outras fases em longo prazo da vida útil do poço perfurado, sendo que, foi desenvolvido este estudo para avaliar a aplicabilidade da resina ainda em curto prazo de tempo logo após o final da fase de circulação da pasta de cimento no interior do poço ate à sua pega.

Palavras-chave: migração de gás,risco,curto prazo, aditivos, resina, p.u

TITLE: Evaluate the applicability of chemical additives in cement pastes for wells with risk of gas migration.

Abstract

This paper focuses on the study of chemical additives together with polyurethane resin (PU) for the analysis of their properties when in a cement paste system to be applied in the operation of oil wells with the risk of gas migration and, thus, Its possible applicability in this scenario and situation that may sometimes occur in a well drilling operation, cementing or even extending to other long term phases of the well drilling life can be evaluated. the applicability of the resin in a short period of time soon after the end of the cement paste circulation phase inside the well until its handling.

Keywords: \gas migration, risk, short term, additives, resin, p.u

Introdução

INTRODUÇÃO A cimentação de poços de petróleo é uma das áreas da engenharia de maior crescimento tecnológico na atualidade, com o desenvolvimento de pastas de cimento para aplicação em diversos estágios nesta operação, como na fixação dos revestimentos de superfície, intermediário e etc. como também casos que surgem durante a fase de circulação do cimento e vida útil do poço. Uma boa cimentação é de

extrema importância, pois resulta primeiramente em uma maior segurança de trabalho conferindo uma maior estabilidade da estrutura, um selo mecânico e isolamento zonal que não permite a migração de fluidos/gás tanto da formação rochosa para o interior do poço ou do poço para a formação. O design das pastas de cimento é feito em função da problemática existente e das propriedades desejadas para cada etapa, logo, o desenvolvimento destas se dá visando propriedades que proporcionem tanto boas condições de superfície como em condições de fundos de poço, desde o bombeio para dentro da estrutura, seu posicionamento, e tempo de operação do poço. Um dos maiores desafios quanto a cimentação esta relacionada à migração de gás, com o influxo ocorrendo por causa de um diferencial no balanço das pressões de áreas de maior pressão na formação para uma de menor pressão no interior do poço, podendo ocorrer em qualquer período de tempo, durante circulação da pasta de maneira imediata, também em curto prazo entre o tempo de posicionamento e pega do cimento e, até uma migração de longo prazo após a completa pega do cimento. A migração em curto prazo, a qual este trabalho se refere e propõe estudar meios de se evitá-la, se classifica como sendo um influxo que ocorre após o final do deslocamento da pasta e antes do tempo de pega sendo de difícil previsão tendo fatores de ocorrência definidos como sendo devido à perda de pressão hidrostática durante a pega da pasta de cimento de correntes da perda de filtrado, retração química, entre outros. Intervenções para interromper o fluxo de gás pelo anular são difíceis de serem implantadas, por isso evitar que ela aconteça é a melhor maneira de promover a segurança e proteger o ambiente (MARTINEZ e MACDONALD, 1980). Portanto, foi realizada a aditivação da pasta de cimento com silicato de cálcio(Ca_2SiO_4) e resina de poliuretano(P.U) e analisados seus respectivos efeitos sobre às propriedades de reologia e filtrado, cujos testes são indicativos primordiais para pastas potencias para aplicação em poços com risco de migração de gás.

Metodologia

Para obtenção das características desejadas foram preparadas pasta de densidade 15,6 lb/gal, contendo como aditivos químicos antiespumante, dispersante, controlador de filtrado e silicato de cálcio ou poliuretano (P.U) segundo os padrões estabelecido por norma API RP 10B Ensaios tecnológicos norma API Preparo das pastas Foi preparada a água de mistura, água com aditivos químicos e componentes das pastas, em um misturador Chandler modelo 30-60. Em seguida, adicionou-se o cimento, através de um funil de colo curto. Foi realizada adição de modo uniforme a uma velocidade de 4000 rpm \pm 200 rpm, durante 15 segundos. Ininterruptamente, agitou-se a pasta por 35 segundos a uma velocidade de 12000 rpm \pm 500 rpm (NBR 9831, 2006).

Homogeneização das pastas formuladas Posteriormente após a mistura das pastas, realizou-se a homogeneização das mesmas, em uma célula de um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200. As pastas foram depositadas para o interior da célula do consistômetro e homogeneizadas por 20 min a 150 rpm \pm 15 rpm (NBR 9831, 2006). Com temperatura de teste durante a homogeneização das pastas a 109 °C.

Reologia das pastas formuladas Feita as pastas e, em seguida, realizada sua homogeneização (NBR 9831, 2006), as misturas foram vertidas em copo térmico e

cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de cisalhamento, de acordo com a norma de ensaios reológicos definidas pela API. As leituras foram realizadas aplicando-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes de duração de 10 segundos, Sendo as taxas empregadas de 3, 6, 10, 20, 60, 100, 200 e 300 rpm. Manteve-se a temperatura constante até o final do ensaio. Para a obtenção do Gel inicial (G_i), ao se fazer a leitura em 3 rpm, aumenta-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 min. Em seguida, o motor é desligado e após 10 s, o mesmo foi novamente ligado acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada. Para o Gel final (G_f) desliga-se novamente o motor desta vez por 10 min e, ao término deste tempo, o motor foi ligado, registrando-se a deflexão máxima observada. Obtidos os valores das deflexões, determina-se os seguintes parâmetros: Limite de escoamento (LE) e Viscosidade plástica (VP), aplicando-se o modelo matemático de Bingham, o qual relaciona linearmente estes dois parâmetros, de acordo com a Equação. Ensaio de determinação de Filtrado Da mesma forma que o teste de reologia, para a realização deste teste, as pastas formuladas foram misturadas e homogeneizadas e, em seguida, a pasta foi colocada em uma célula do Filtroprensa Fann HPHT série 387. Na célula foi colocado uma peneira com filtro de abertura de 44 μm (325 mesh), para filtrar a pasta que foi pressurizada a 1000 psi com N_2 durante 30 min ou até completar a desidratação completa da pasta, registrando-se o período de tempo e encerrando o teste (API RP 10B, 2005). Os testes de filtrado que se estenderam ao período de tempo final de 30 minutos, foi calculada a perda de fluido multiplicando-se por dois o volume de fluido coletado durante o teste. Para os testes que apresentaram desidratação da pasta em um período de tempo inferior a 30 minutos, extrapolou-se o volume de filtrado para um tempo igual a 30 minutos, mediante a Equação. De modo que: Q_{30} - Perda de fluido estipulado a um tempo de 30 minutos, em centímetros cúbicos (ou mL); Q_t - Volume de fluido coletado até o momento “t” da desidratação, em centímetro cúbico (ou mL); t - Tempo em que ocorreu a desidratação (final do teste), em minutos.

Resultados e Discussões

RESULTADO E DISCUSSÃO Formulações; Componentes: Água, Cimento Aditivos: antiespumante, dispersante, Controlador de Filtrado, Resina Poliuretano (P.U) Os resultados observados na fase experimental estão apresentados e discutidos de acordo com a ordem descrita a seguir. • Reologia; • Filtrado. Estudo Reológico As pastas de cimento formuladas foram submetidas à temperatura de 109 °C, temperatura de circulação do poço (BHCT), onde foi observado a influência da utilização da resina P.U nas propriedades reológicas (Viscosidade plástica, Limite de escoamento, gel inicial e final). A presença da resina P.U influenciou, principalmente, na viscosidade das pastas, evidenciado pelos altos valores na leitura do reômetro, devido a interação química existente que promove uma maior interação entre as partículas e formação de uma estrutura gelificada no sistema, posteriormente, tentando-se corrigir fazendo modificações na concentração de dispersante. Volume de Filtrado O gráfico abaixo evidencia que a resina P.U mesmo com variação do dispersante que se faz necessário devido a alta reologia, nas formulações auxilia a

diminuir a perda de água para a formação, apresentando uma redução nos demais testes realizados.

Conclusão

CONCLUSÃO Ao ser analisado os dados obtidos com os testes reológicos e de filtrado com a aditivação das pastas de cimento observou-se que a resina P.U tem um efeito de auxiliar no controle de filtrado devido sua interação com o sistema, deixando a pasta mais viscosa e, dessa maneira, não permitindo uma maior passagem de água para a formação. Porém, foi constatado que, a uma influencia também nas propriedades reológicas de força Gel, onde, ao passo que viscosifica a pasta e não permite grande perda de água, também aumento os valores de viscosidade plástica (V_p) e limite de escoamento (LE) evidenciado pela observação de altas leituras na deflexão no reômetro.

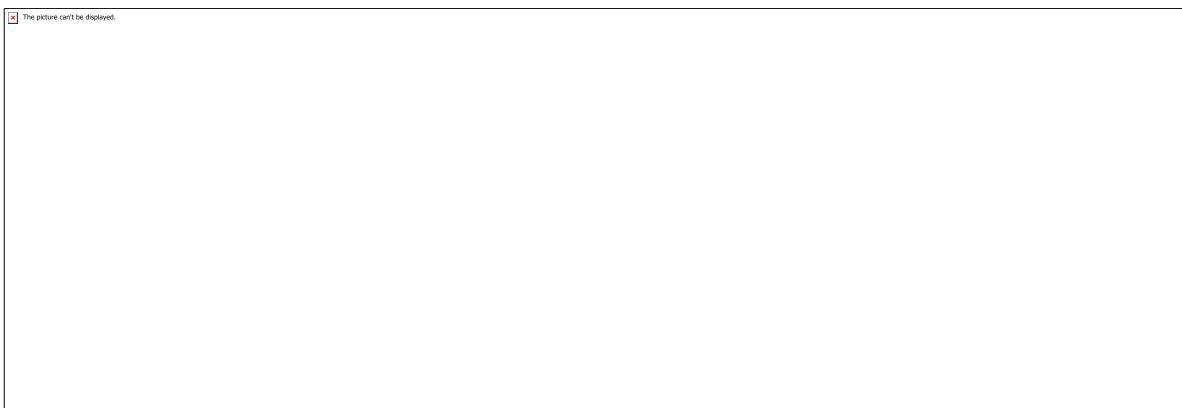
Referências

REFERÊNCIA CADIX, A. et al. Short Term Gas Migration Control in Well Cementing: Comparative Behavior of Fluid Loss Control Polymers. 2017. ERICBRONI-BEDIAKO1; JOEL2ANDGRACEOFORI-SARPONG3, O.; ERICBRONI-BEDIAKO. Oil Well Cement Additives: A Review of the Common Types. n. June, 2016. NELSON, E.B., Well cementing, Saint-Etienne: Schlumberger Educational Services, 1990.

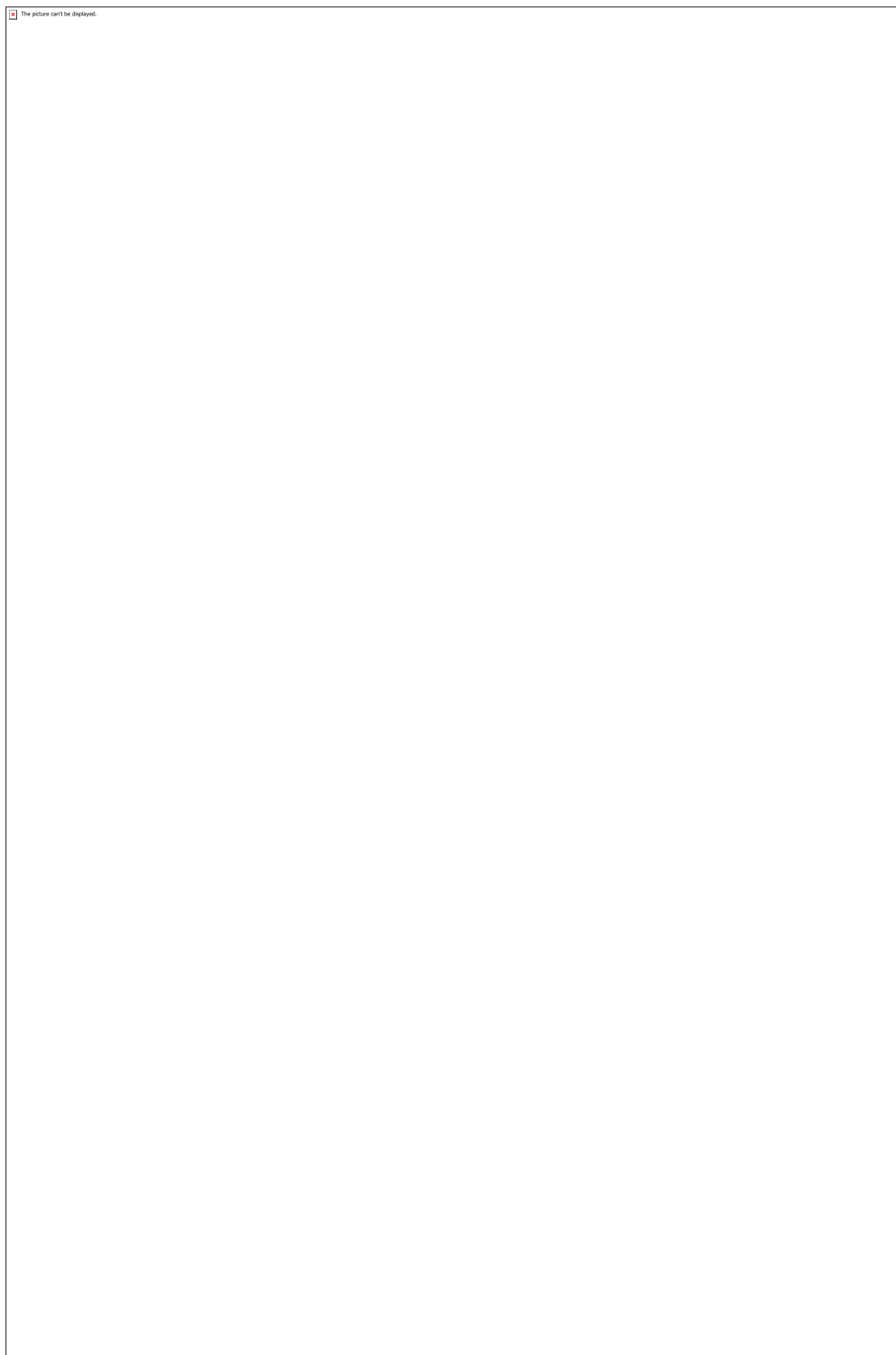
Anexos

The picture can't be displayed.

Desenvolvimento da migração de gás (NELSON, 1990).



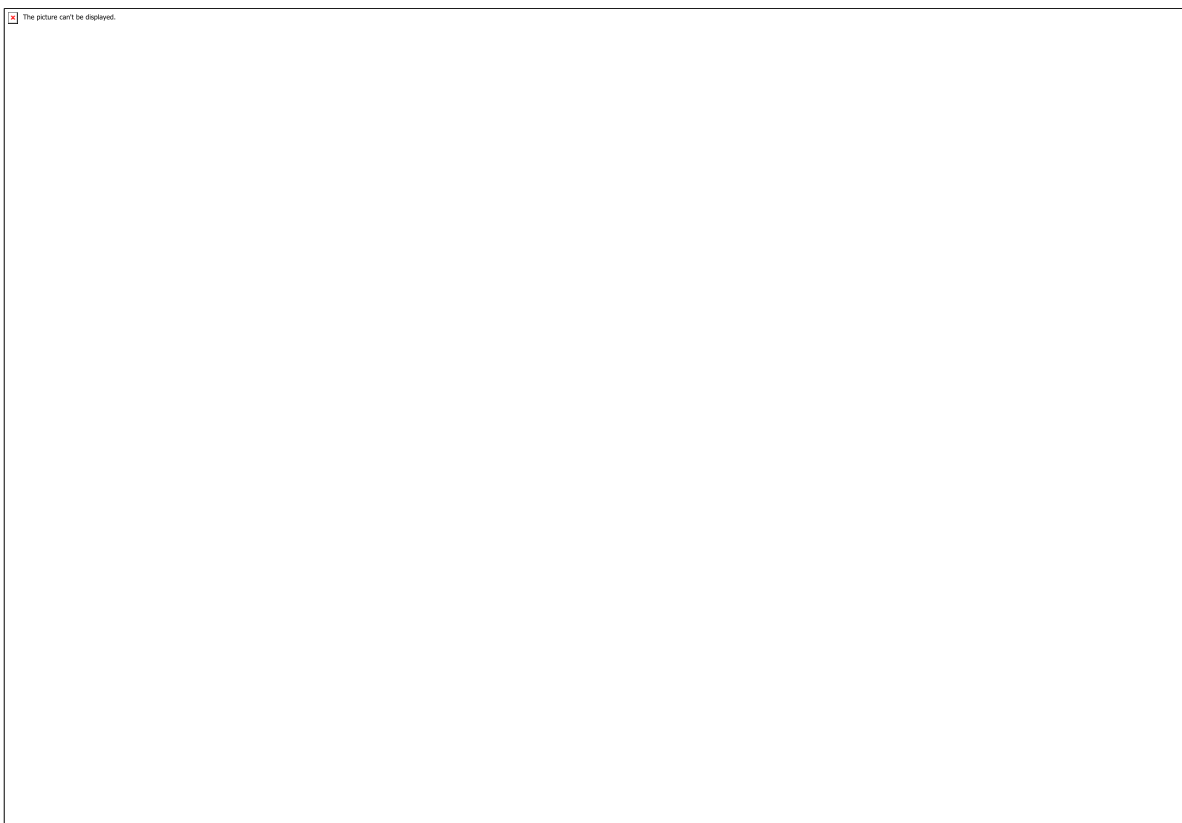
Fatores responsáveis pela migração de gás (NELSON, 1990).



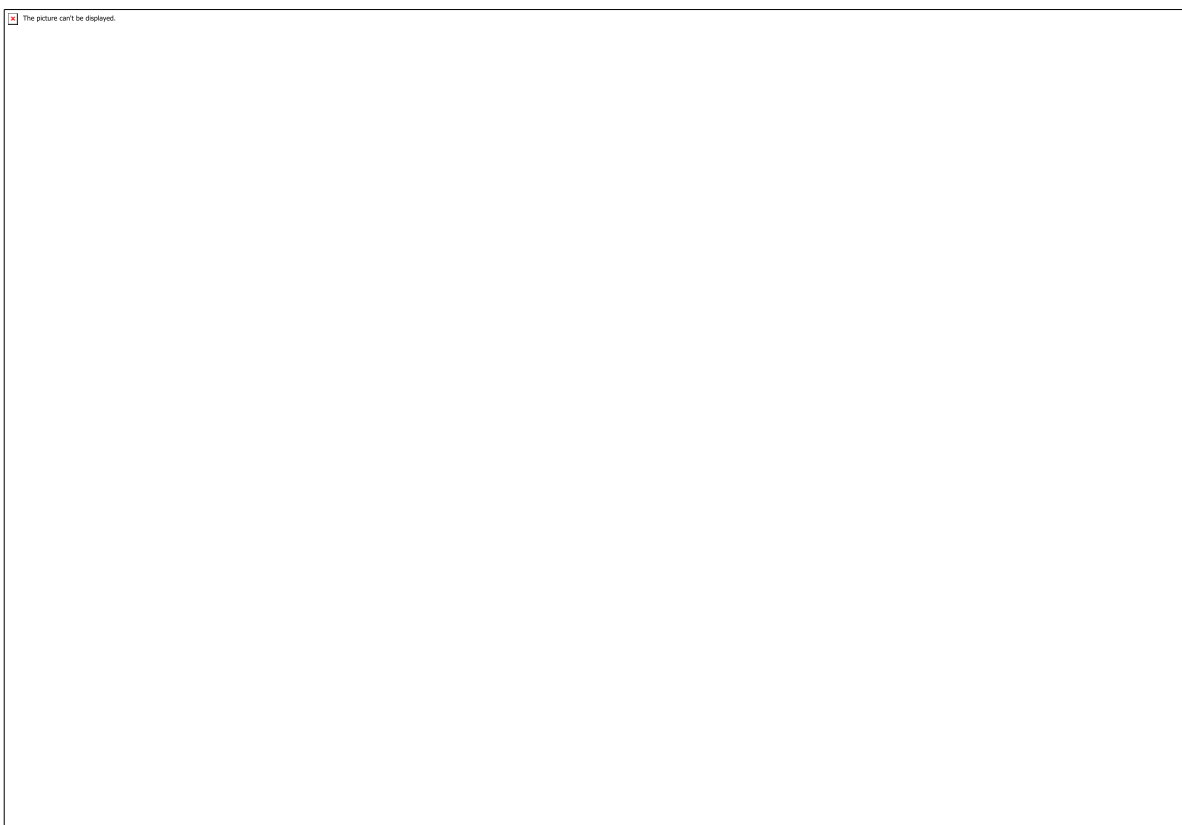
metodologia formulações de pasta



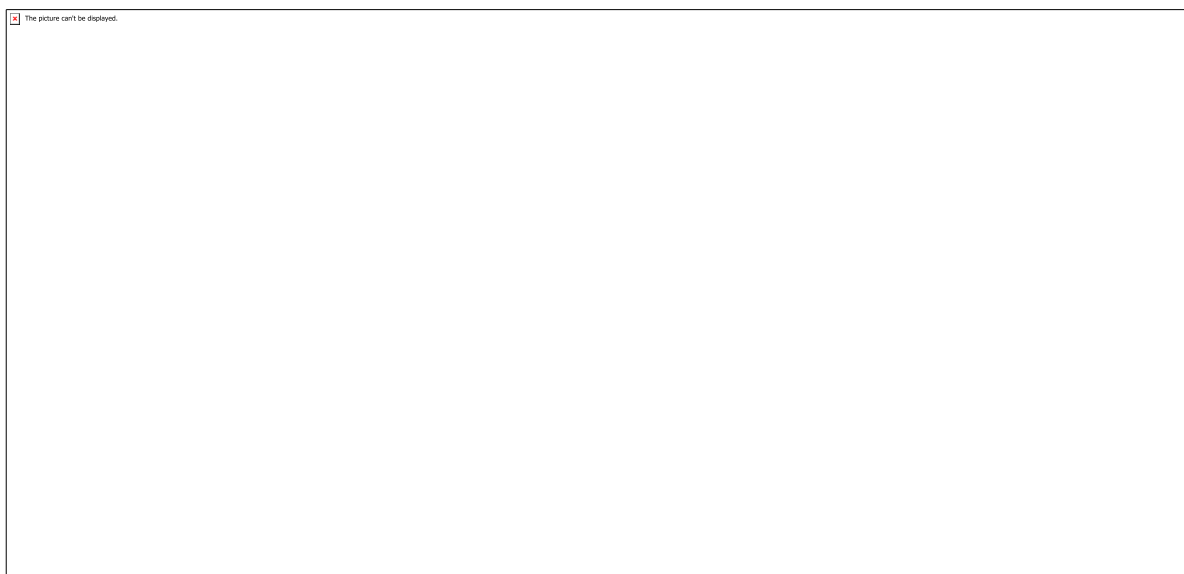
Caracterização de pastas e variantes



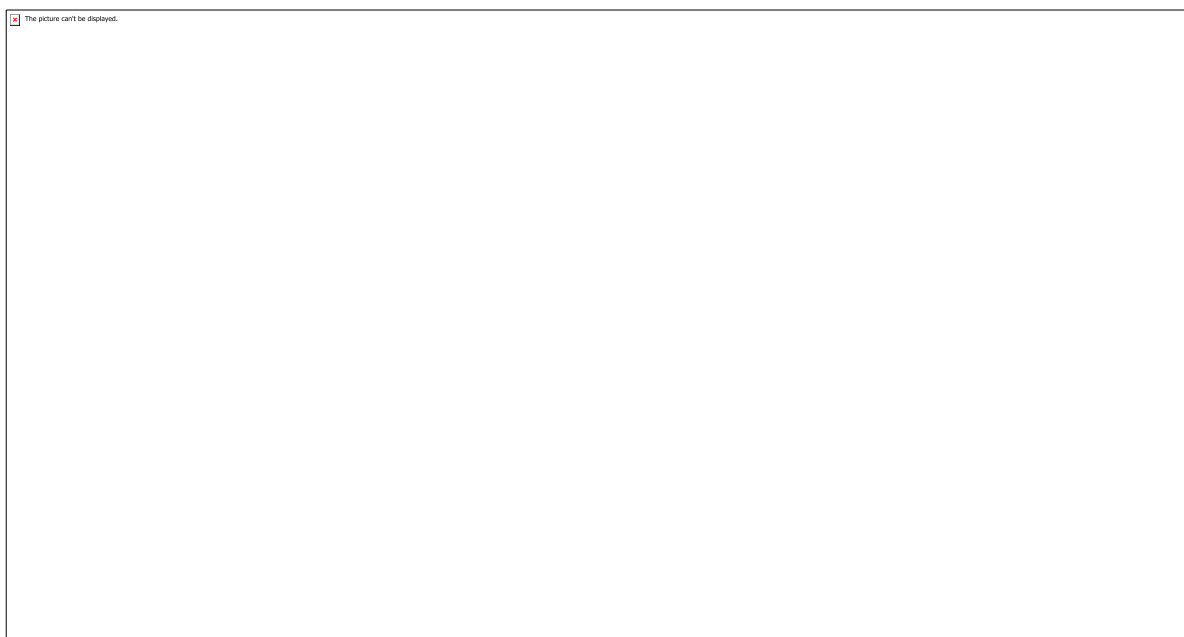
Gel inicial e final das pastas



reologia e filtrado de pastas



valor de filtrado x numero da amostra



valor de filtrado x concentração

CÓDIGO: ET1245

AUTOR: MARIA JOSE DE OLIVEIRA PESSOA

ORIENTADOR: FRANCISCO JOSE SANTOS LIMA

TÍTULO: MODELAGEM MOLECULAR, PARÂMETROS DE REATIVIDADE E ESTUDOS ESPECTROQUÍMICOS DA ORTOFENANTROLINA E A ϵ -CAPROLACTAMA

Resumo

Foram realizadas as modelagens moleculares e calculados os parâmetros de reatividade da o-fenantrolina e da ϵ -caprolactama com o propósito de avaliar a possibilidade de interação na formação de compostos moleculares complexos. Os principais átomos doadores de elétrons estão centrados principalmente nos átomos de oxigênio e nitrogênio estericamente mais favoráveis destas espécies e que possuem densidades eletrônicas favoráveis. Foram registrados espectros na região do infravermelho para caracterizar as transições vibracionais de maiores relevâncias na identificação dos grupos funcionais presentes nestas espécies, com o propósito de reconhecer quando presentes em outros sistemas moleculares. Os grupos predominantes investigados que apresentam transições vibracionais sensíveis as interações químicas estão compreendidas entre as ligações C=N, C-N, C=O observados neste trabalho. Espectros moleculares de absorção na região do uv-visível foram registrados objetivando avaliar as propriedades espectroquímicas destes ligantes individuais, para posteriormente verificar suas influências em sistemas moleculares complexos. Os parâmetros avaliados compreendem a absorvidade molar e, coeficiente de absorção integrado e a força do oscilador. Foi observado que o parâmetro ϵ indica transições moleculares na região de 190 – 300 nm e no infravermelho próximo, e a força do oscilador é típica de moléculas usadas como corantes e sensibilizadores para sistemas ópticos de emissão de luz.

Palavras-chave: o-fenantrolina, ϵ -caprolactama, propriedades espectroquímicas.

TITLE: MOLECULAR MODELING, REACTIVITY PARAMETERS AND SPECTROCHEMIC STUDIES OF ϵ -CAPROLACTAME AND ORTOPHENANTROLINE

Abstract

the molecular modeling was performed and the reactivity parameters of o-phenanthroline and ϵ -caprolactame were calculated in order to evaluate the possibility of interaction in the formation of complex molecular compounds. It has been observed that the major electron donor atoms are centered mainly on the more sterically favorable oxygen and nitrogen atoms of these species and have favorable electron

densities. Infrared spectra were also recorded to characterize the most relevant vibrational transitions in the identification of the functional groups present in these species, with the purpose of recognizing when present in other molecular systems. The predominant groups investigated that present vibration transitions sensitive to chemical interactions are comprised between the bonds C=N, C-N, C=O observed in this work. Molecular absorption spectra in the uv-visible region were recorded aiming to evaluate the spectrochemical properties of these individual ligands, to further verify their influence on complex molecular systems. The evaluated parameters include molar absorptivity ϵ , integrated absorption coefficient and oscillator strength. It has been observed that the parameter ϵ indicates molecular transitions in the region of 190 - 300 nm and near infrared, and the oscillator strength is typical of molecules used as dyes and sensitizers for light-emitting optics

Keywords: o-phenanthroline, ϵ -caprolactam, spectrochemical properties.

Introdução

A ϵ -caprolactama é uma amina de cadeia cíclica que possui a fórmula molecular $C_6H_{11}NO$. Na indústria química é utilizada como precursor de polímeros denominados nylon 6 (BONMFIM et al., 2009). Esse composto tem sido estudado como ligante em compostos de coordenação, e de acordo com estudos, pode-se observar que, devido à deslocalização do par de elétrons não ligados do nitrogênio, o oxigênio comporta-se como um grupo doador e é o principal ponto de ligação da molécula (ALVAREZ, 1998).

A Ortofenantrolina é um composto orgânico heterocíclico de fórmula molecular $C_{12}H_8N_2$ que pode ser utilizado como ligante na química de coordenação, onde é comumente utilizado como agente quelante para íons metálicos. A força de ligação da phen com o metal é proveniente de sua habilidade como receptor π de elétrons, e tal fato contribui entalpicamente para formação de complexos (MALDONADO, 2017).

A importância da modelagem molecular dos compostos estudados se deve ao fato do fornecimento de dados estruturais e da melhor visualização do ambiente químico em torno desses compostos. Além disso, a modelagem é amplamente empregada na interpretação de resultados experimentais e construção de materiais com propriedades específicas (COELHO et al., 1997 apud LIMA et. al., 2015).

O parâmetro de reatividade também tem se verificado útil na avaliação e interpretação das propriedades das substâncias, fatos esse que possibilita uma melhor compreensão acerca de quais metais formarão compostos de coordenação mais estáveis, e qual local mais provável para a formação da ligação metal-ligante, quem podem ser verificados experimentalmente por meio de estudos espectroquímicos (LIMA et. al., 2015).

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica espectroscópica de absorção na região do infravermelho. Além de identificar a composição de compostos, a espectroscopia IV também é utilizada em análises químicas qualitativas, principalmente nas áreas síntese, transformações orgânicas e de química de produtos naturais (MARIN, 2013).

Para realizar estudos da interação da radiação eletromagnética com moléculas, átomos ou íons utiliza-se a técnica de espectroscopia de absorção atômica, na região do UV-Vis. Essa técnica baseia-se na absorção de radiação que promove elétrons de um estado de mais baixa energia para outro estado de mais alta energia (LIMA et. al., 2017).

De acordo com (DRAGO, 1965; FIGGS 1966 e LIMA et. al, 1996 apud LIMA et. al., 2017), “os espectros eletrônicos das moléculas permitem avaliar algumas de suas propriedades espectrais sendo possível calcular a força do oscilador, que tem como objetivo quantificar a intensidade de uma transição”.

Diante do apresentado, o objetivo do trabalho é realizar estudos espectroquímicos (UV-vis e infravermelho), parâmetros de reatividade molecular e modelagem molecular da ϵ -caprolactama e da ortofenantrolina, para posteriores investigações de suas funcionalidades como ligantes em compostos de coordenação.

Metodologia

A partir do programa WebLab ViewerPro foram obtidas as modelagens moleculares, os parâmetros de reatividade teóricos da ϵ -Caprolactama e da o-Fenantrolina e também foi possível avaliar a nuvem de potencial eletrostático, distâncias de ligação, ângulos de ligações e cargas parciais dos átomos em cada molécula. (MELO, 2007; WEBLAB, 1998).

Os parâmetros foram calculados com a seguinte fórmula:

Onde q_i é a carga do átomo que está sendo avaliado e $\sum q_i dt/2$ é a soma das cargas parciais de todos os átomos da molécula.

Os espectros de infravermelho das duas amostras foram registrados no equipamento espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo: FRONTIER, fabricado por Perkin Elmer, com número de scans igual a 16, na faixa de 700 – 4000 cm^{-1} e resolução igual a 4 cm^{-1} .

Foram registrados espectros de UV-vis para as soluções de ϵ -caprolactama aquosa ($1,18 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), o-Fenatrolina aquosa ($1,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e o-Fenatrolina etanólica ($1,01 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). As amostras precisaram ser diluídas para obter os espectros, tendo suas concentrações reduzidas nas seguintes proporções: ϵ -Caprolactama - diluída 100x (em água); o-Fenantrolina aquosa - diluída 1000x (em água) e o-Fenantrolina etanólica - diluída 1000x (em álcool etílico absoluto). Os espectros de UV-vis foram registrados no equipamento espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV 1800 fabricado por SHIMADZU no intervalo de 200 – 1000 nm, rápida velocidade de scan, cubeta de Quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os cálculos dos parâmetros espectrais seguiram a metodologia descrita na literatura (LIMA et al., 2015; LIMA et. al., 2017) onde a força do oscilador f foi calculada pelo método de Drago e Figs, segundo as expressões:

DRAGO: $\tau = 4,6 \times 10^{-9} \text{ s}$ Eq. 01

FIGGS: $\tau = 4,32 \times 10^{-9} \text{ s}$ Eq. 02

Resultados e Discussões

The picture can't be displayed.

The picture can't be displayed.

Figura 01 - Modelagem obtida para a ϵ -Caprolactama através do programa WebLab ViewerPro©

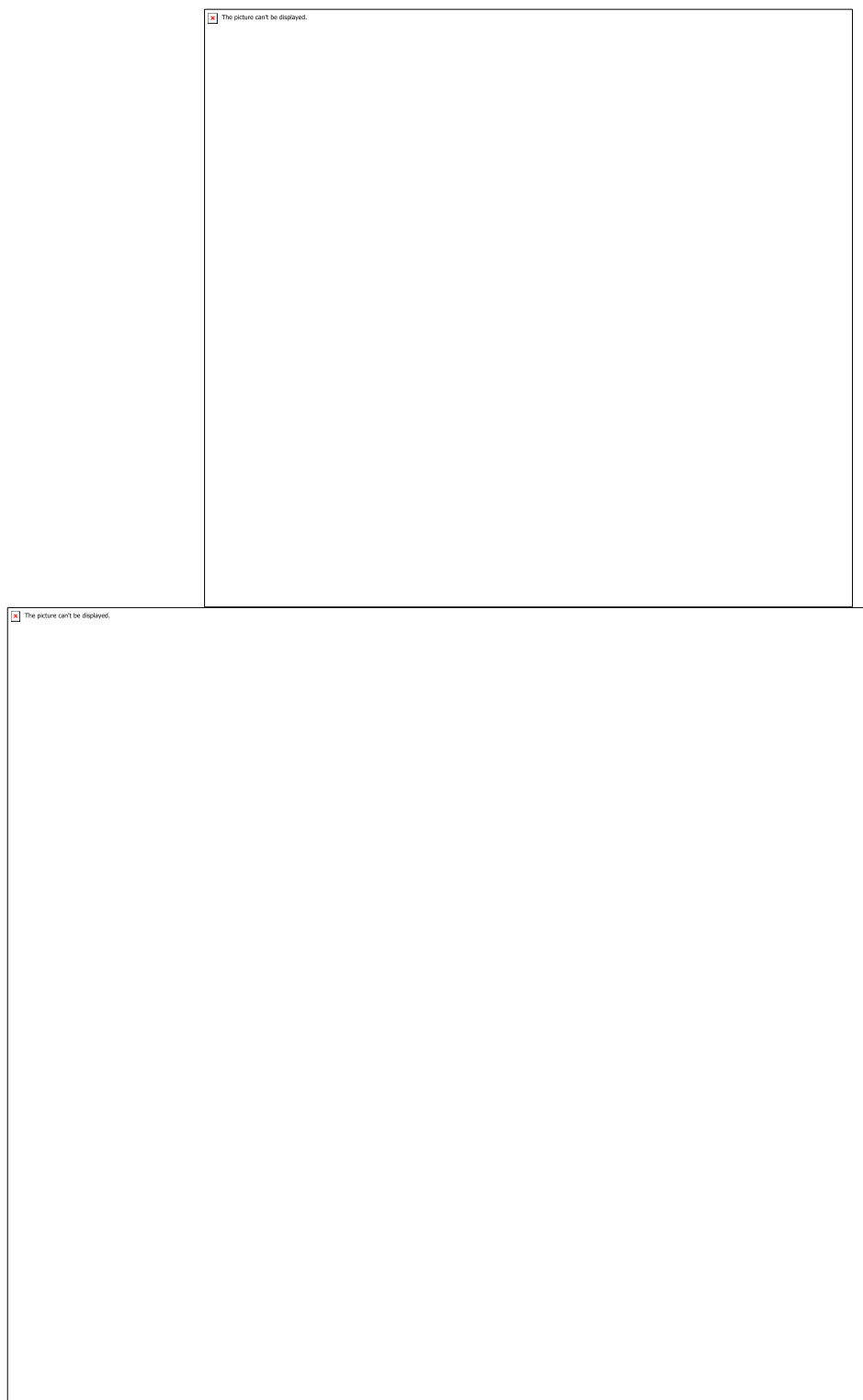


Figura 02 - Modelagem obtida para a o-Fenantrolina através do programa WebLab ViewerPro©

Tabela 01 - Cargas parciais e parâmetros de reatividade para a ϵ -Caprolactama

Átomos	Cargas parciais		PRM	
	δ^-	δ^+	\Re^-	\Re^+
O ₁	-0,2777	0	-0,3822	
C ₁	0	0,2117		0,2913
C ₂	0	0,0243		0,0334
H ₁	0	0,0364		0,0501
H ₂	0	0,0364		0,0501
C ₃	-0,0446	0	-0,0614	
H ₃	0	0,0272		0,0374
H ₄	0	0,0272		0,0374
C ₄	-0,0513	0	-0,0706	
H ₅	0	0,0267		0,0367
H ₆	0	0,0267		0,0367
C ₅	-0,0376	0	-0,0517	
H ₇	0	0,0282		0,0388
H ₈	0	0,0282		0,0388
C ₆	0	0,0110		0,0151
H ₉	0	0,0467		0,0643
H ₁₀	0	0,0467		0,0643
N ₁	-0,3154	0	-0,4341	
H ₁₁	0	0,1493		0,2054

Σ	-0,7266	0,7267	-1,000	1,0058
----------	---------	--------	--------	--------


Tabela 02 - Parâmetros de reatividade para a o-Fenantrolina

Átomos	Cargas Parciais		Parâmetros de Reatividade	
	δ^-	δ^+	\Re^-	\Re^+
C ₁ / C ₁₂		0,0276		+0,0262
C ₂ /C ₁₁		0,0432	-0,0541	
C ₃ / C ₆ / C ₇ / C ₁₀	-0,0512		-0,0641	
C ₄ / C ₈		0,0024		+0,0028
C ₅ / C ₉		0,0964		+0,0916
H ₁ / H ₁₂		0,0840		+0,0798
H ₂ / H ₁₁		0,0639		+0,0598
H ₃ / H ₄ / H ₅ / H ₆ / H ₇ / H ₈ / H ₉ / H ₁₀		0,0630		+0,0598
N ₁ / N ₂	-0,2539		-0,3178	

 The picture can't be displayed.

The picture can't be displayed.

Figura 03 – Espectro infravermelho da ϵ -Caprolactama

 The picture can't be displayed.

The picture can't be displayed.

Figura 04 – Espectro infravermelho da o-Fenantrolina

Tabela 3- Atribuições de transições vibracionais para o-Fenantrolina

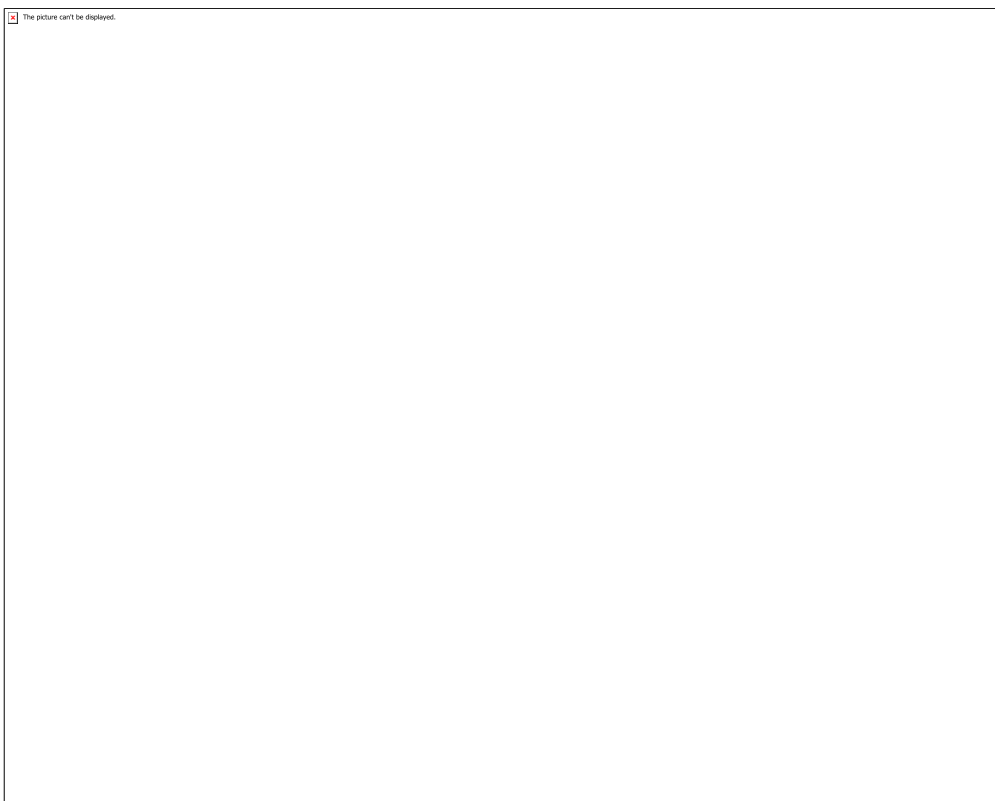
Silverstein, 2007		Maciel et al, 2015	Wikipédia, 2019	Experimentais
				3369
				3060

C=C	1900 - 1500	C=C (ν_{sim} e ν_{assim})	1600 1400	C=N C=C	1700 - 1615 1600 1450	1645, 1616, 1586, 1561, 1503, 1421, 1420, 1412
C-N arom.	1342 - 1266					1344
C-N	1250 - 1000					1217, 1139, 1091
C-C	1300 - 800	C=N δ angular	726			988, 851, 778, 736 693, 692, 622, 507, 506, 410

Tabela 4 – Atribuições de transições vibracionais para ϵ -Caprolactama


Silverstein, 2007		Wikipédia, 2019		Cardoso et al, 2017		Experimentais
N-H	3350 - 3180	N-H	3500-3400			3294, 3197, 3073 2928, 2857
C=O	1760 1720 - 1706	C=O	1690-1680	C=O	1663	1562
				C-N	1461	1486, 1437, 1417
	1342					1365, 1333, 1315

C-N	1266	C-N	1220-1200			1291, 1239,
C-C (axial)	1200					1198, 1125, 1088, 982, 964, 892
	800					823, 804
C-C (ang)	500					693, 583, 505




The picture can't be displayed.

Figura 05 – Espectro uv-vis da ϵ -caprolactama ($1,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

 The picture can't be displayed.

The picture can't be displayed.

Figura 06 – Espectro uv-vis da o-Fenantrolina (sol. aquosa - $1,15 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹)

 The picture can't be displayed.


 The picture can't be displayed.

Figura 07 – Espectro uv-vis da o-Fenantrolina (sol. etanólica - $1,01 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹)

Tabela 05 - Intervalo espectral, área pelo método da Gaussiana e Força do Oscilador pelo método de Drago e Figs para as soluções aquosas e etanólica dos ligantes.

				Coeficiente de Absorção Integrado	Força do Oscilador f (adimensional)

Ligante	Intervalo Espectral (nm)	Área Método Gaussiana (cm ⁻¹)	Absortividade Molar $\epsilon_{\text{máx}}$ (L mol cm ⁻¹) x10 ³	$\int \epsilon(\sigma) d\sigma$ (L mol ⁻¹ cm ⁻²)		
					Drago	Figgs
ϵ-capro						
Transição 1	948,5 – 999,5	100,60	1,585	8,52530x10 ⁵	3,9x10 ⁻³	3,68x10 ⁻³
o-phen (aq.)						
Transição 1	217-234	3826,7	99,391	3,32753x10 ⁸	1,5	1,44
Transição 2	251,5 -278,5	2956,6	66,696	2,57098x10 ⁸	1,2	1,11
Transição 3	948,0 -1000,0	104,22	16,522	9,06256x10 ⁶	4,2x10 ⁻²	3,92x10 ⁻²
o-phen (et.)						
Transição 1	215,5-234,5	3507,9	92,468	3,4766x10 ⁸	1,6	1,50
Transição 2	249,5-278	1988,7	47,968	1,9710x10 ⁸	0,91	0,852
Transição 3	900,5-930	9,8631	2,775	9,7751x10 ⁵	4,5x10 ⁻³	4,22x10 ⁻³

Conclusão

A modelagem molecular, a carga parcial d e os parâmetros de reatividade \hat{A} para os elementos de maiores densidades negativas corroboram que estas espécies possuem uma característica de base de Lewis, que podem funcionar como moléculas doadoras de elétrons em sistemas que sejam deficitários de bombeamento de elétrons para

intensificação dos efeitos indutivos e de ressonância para otimizar sistemas químicos que apresentam propriedades ópticas.

Os espectros na região do infravermelho identificam com precisão estas espécies e se apresentaram com boa resolução o que permite a caracterização destas moléculas em sistemas químicos complexos. Suas principais transições C=N, C-N e C=C que ocorrem em torno de 1645, 1616, 1421, 1420, 1217, 1139, 778, 736, cm⁻¹ na o-fenantrolina e as transições que ocorrem para a e-caprolactama C=O, C-N, C-C(axial) e C-C (ang) em 1562, 1486, 1437, 1417, 1365, 1333, 1315, 1198, 1125, 1088, 823, 804. 505 cm⁻¹ têm particular utilidade no reconhecimento destas espécies.

Os espectros uv-vis mostram com clareza que tanto a o-fenantrolina como a e-caprolactama não absorvem no visível entre 400 – 760 nm, porém absorvem com certa intensidade na região do ultra-violeta e infravermelho próximo, o que pode proporcionar a estas espécies uma tendência de atuar como bombeadores ópticos em sistemas complexos, especialmente pelos valores obtidos para seus parâmetros espectroquímicos de absorvidade molar $\epsilon_{\text{máx}}$, coeficiente de absorção integrado $\int \epsilon(\sigma) d\sigma$, e a força do oscilador f .

Referências

ALVAREZ, Hubert Augusto. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E TERMOANALÍTICOS DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO DE TRIFLUOROMETANOSSULFONATOS DE LANTANÍDEOS(III) COM O LIGANTE E-CAPROLACTAMA. 1998. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Inorgânica, Instituto de Química, Usp, São Paulo, 1998.

BOMFIM, Marcus Vinicius Justo; ABRANTES, Shirley de Mello Pereira; ZAMITH, Helena Pereira da Silva. ESTUDOS SOBRE A TOXICOLOGIA DA E-CAPROLACTAMA. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 45, n. 1, jan/mar, 2009.

CARDOSO, M.C.C.; BELARMINO, L.D.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., 2007 - ESTUDO TERMOANALÍTICO DE COMPOSTOS DE LANTANÍDEOS CONTENDO e - CAPROLACTAMA - Trabalho apresentado no XLVII Congresso Brasileiro de Química 17 a 21 de setembro. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/2/2-303-504.htm>

LIMA, Francisco José Santos; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; SILVA, Ademir Oliveira da. ESTUDO TÉRMICO E ESTEREOQUÍMICO DO ACETATO DE URÂNIO DI-HIDRATADO. Periódico Tche Química, 2015, vol. 12(23).

LIMA, Francisco José Santos; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; SILVA, Ademir Oliveira da; AZEVEDO, D. M. Parâmetros de Reatividade Molecular e a Correlação com Condutividades Molares da Quinolina-N-Óxido, Nicotinamida-N-Óxido e a 2,2-

Dithiobispiridina-N-Óxido. 1º Simpósio Nordeste de Química, Natal/ RN, 27-29 de Abril de 2015.

LIMA, Francisco José Santos; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; SILVA, Ademir Oliveira da; PEREIRA, Francisco Claudece. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO UV-VIS PARA OS LIGANTES QUINOLINA-N-ÓXIDO, NICOTINAMIDA-N-ÓXIDO E 2,2-DITHIOBISPIRIDINA-N-ÓXIDO. Periódico Tche Química, 2017, vol. 15(29).

MACIEL, J. W O., Vilela Filho, N. C., 2015 - Síntese, Caracterização por Infravermelho e Uv-Visível do Composto $[\text{Fe}(\text{Cn})_3(\text{Phen})(\text{Oh}_2)]-1$, 55º Congresso Brasileiro de Química, 02 a 06 novembro, Goiânia, GO.

MALDONADO, Igor Antunes Vogel. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FENANTROLINA-COBRE(II).2017. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Centro De Ciências Matemáticas e da Natureza – CCMN, Instituto De Química – IQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MARIN, Eder Prodossimo. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E SUAS APLICAÇÕES. 2013. 73 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/119826>> Acesso em: 22 de ago. de 2019.

SILVERSTEIN, Robert Milton; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed. Rio de Janeiro: Lct, 2007. Tradução de: Spectrometric identification of organic compounds.

Wikipedia. Espectroscopia de infravermelho. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho Acesso em: 17 de jul. de 2019.

Anexos

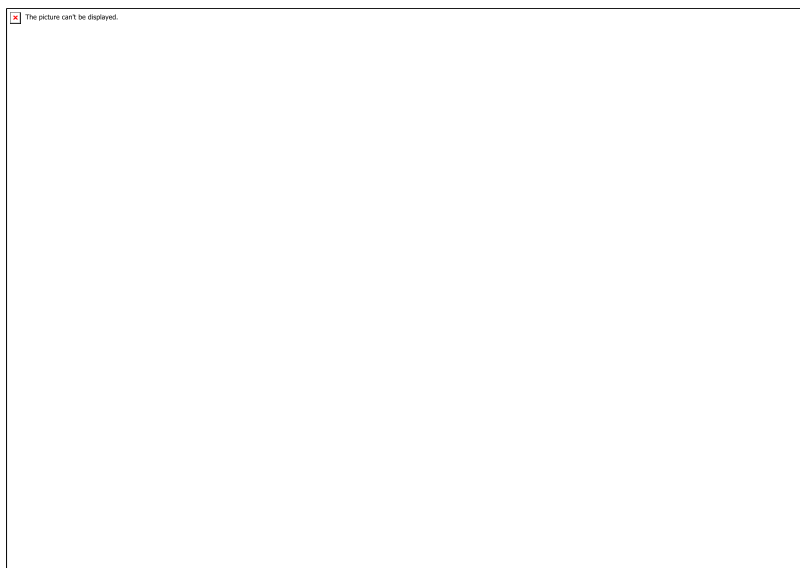


Figura 01 - Modelagem obtida para a ϵ -Caprolactama através do programa WebLab ViewerPro

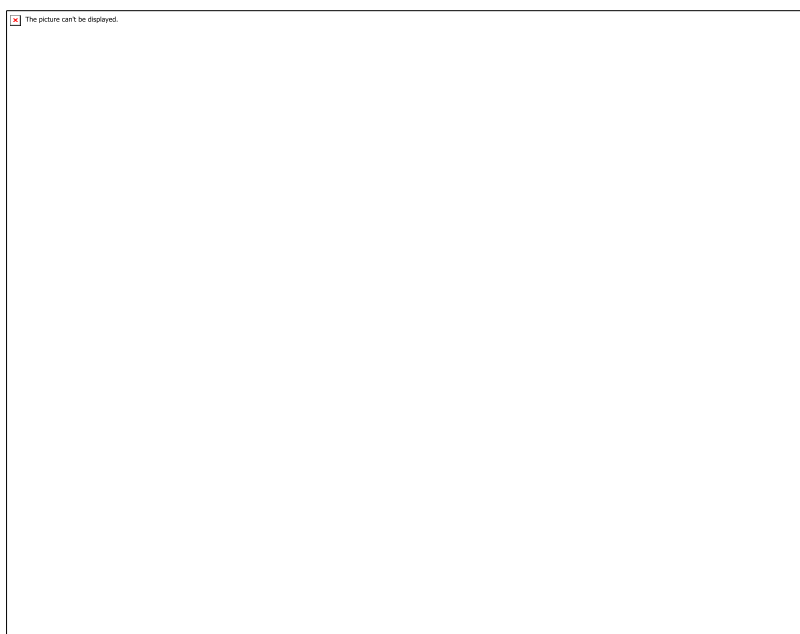


Figura 02 - Modelagem obtida para a o-Fenantrolina através do programa WebLab ViewerPro©

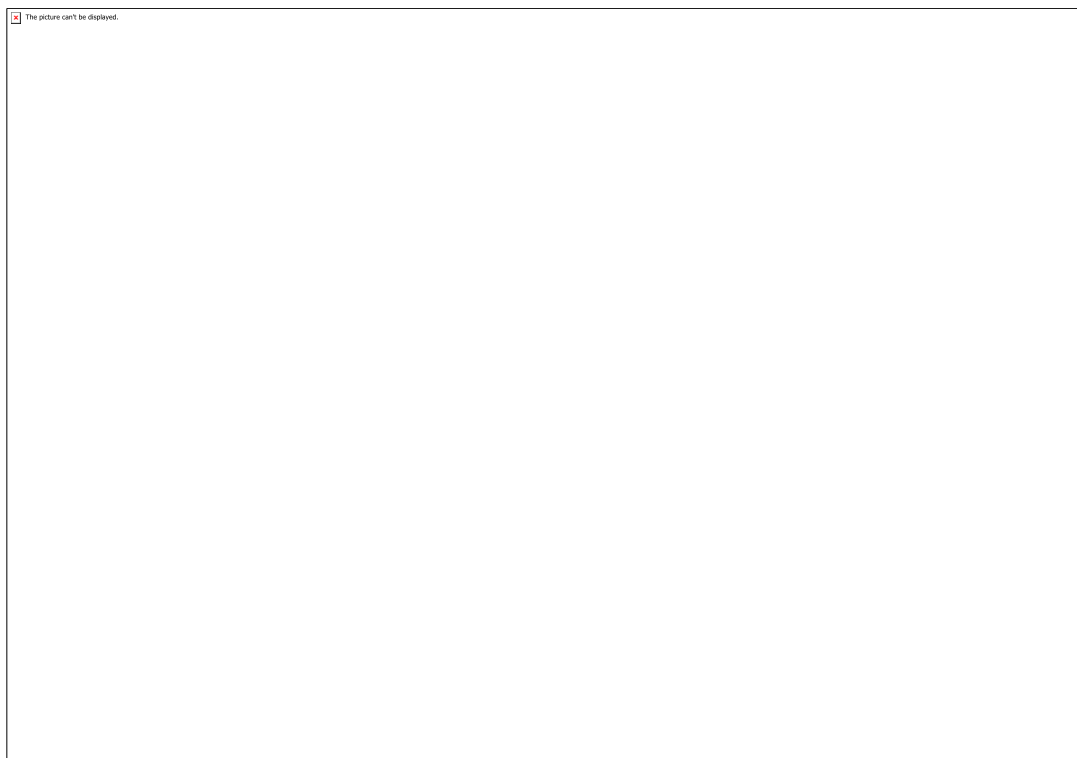


Figura 03 – Espectro infravermelho da ϵ -Caprolactama

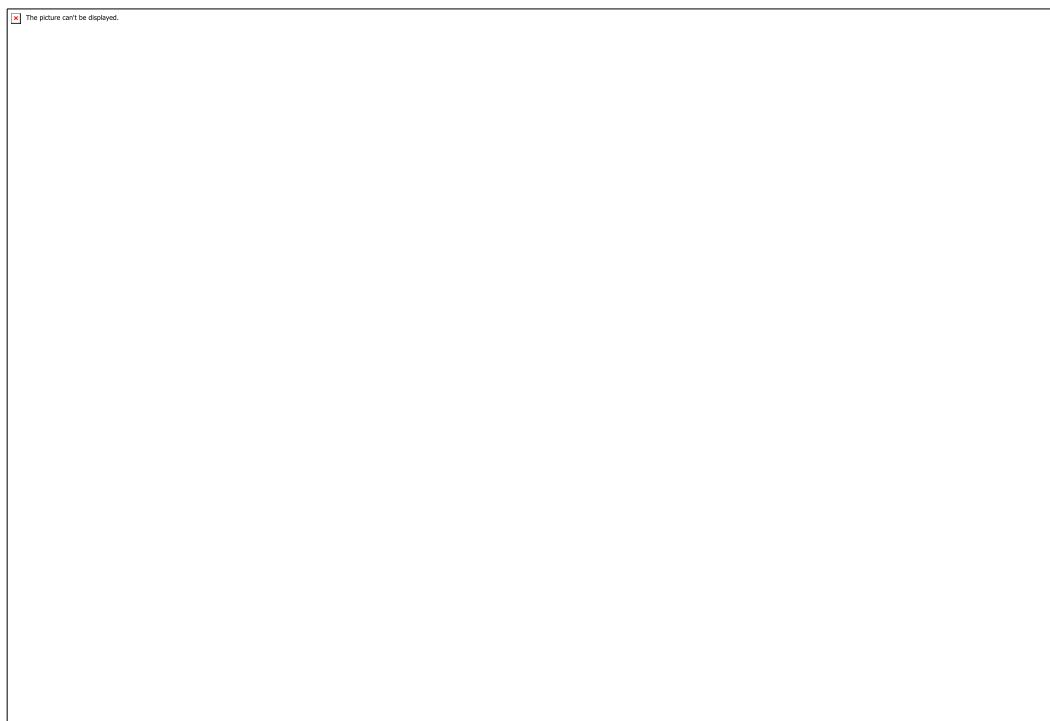


Figura 04 – Espectro infravermelho da o-Fenantrolina

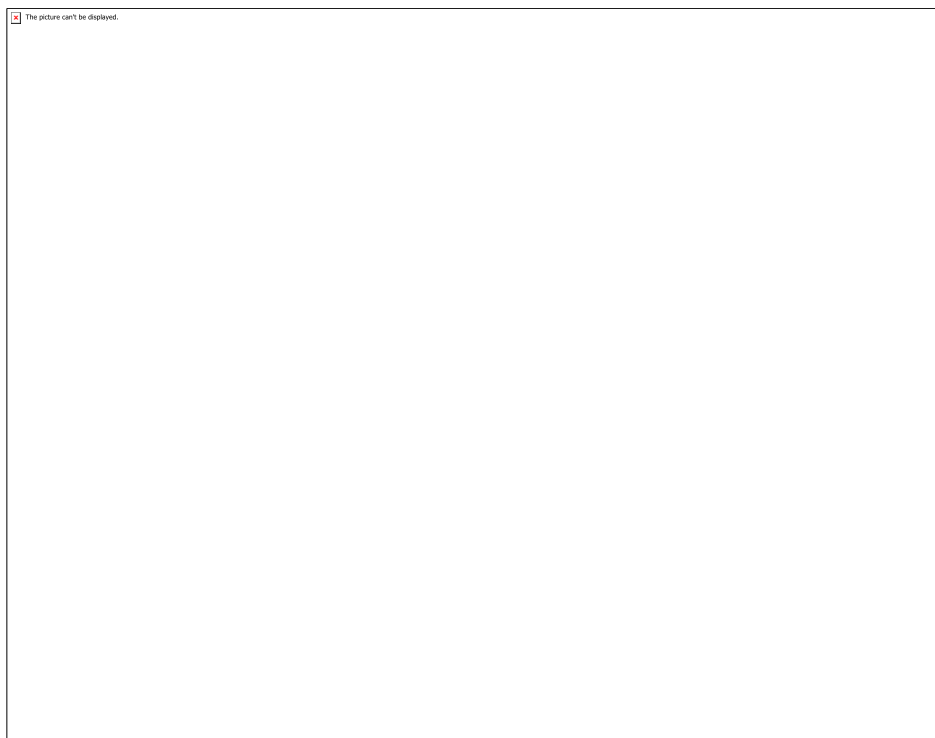


Figura 05 — Espectro uv-vis da ϵ -caprolactama ($1,18 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹)

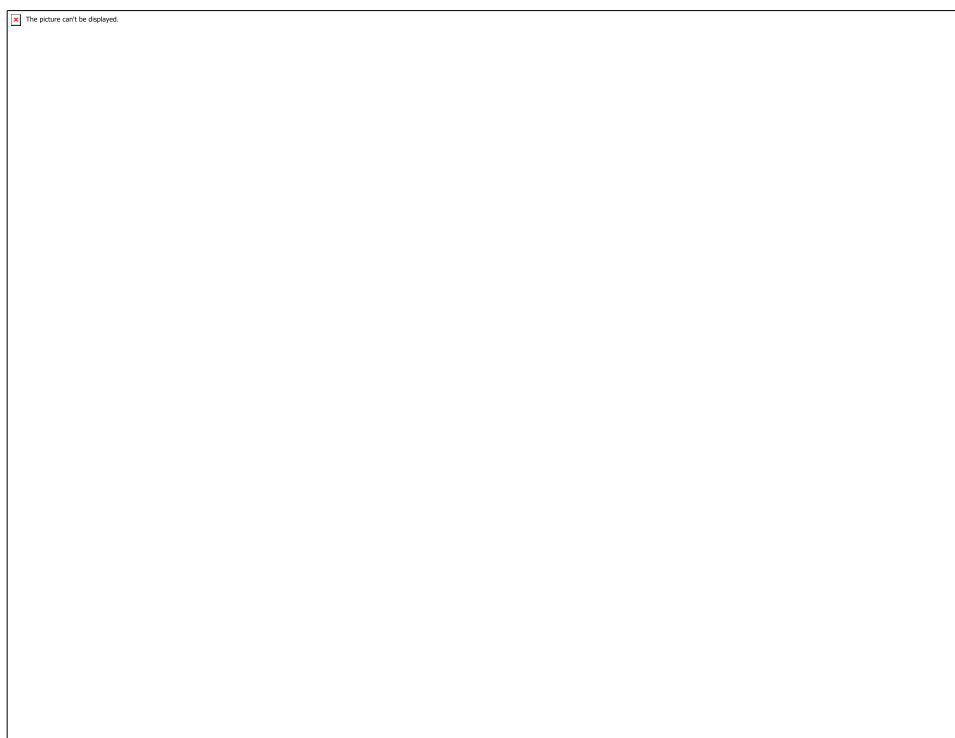


Figura 06 — Espectro uv-vis da o-Fenantrolina (sol. aquosa - $1,15 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹)

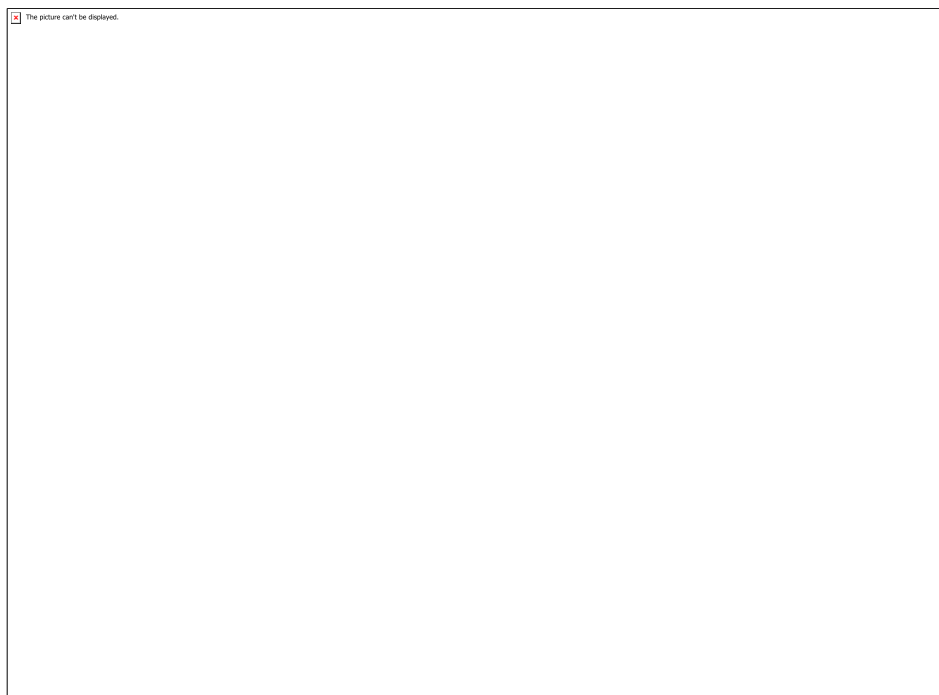


Figura 07 — Espectro uv-vis da o-Fenantrolina (sol. etanólica - $1,01 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹)

CÓDIGO: ET1320

AUTOR: PEDRO ITALO DA CRUZ

COAUTOR: LETICIA STRECK

ORIENTADOR: MARCIA RODRIGUES PEREIRA

TÍTULO: Adsorção de Tetraciclina em Membranas Poliméricas de Quitosana e Caracterização Físico-química

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da tetraciclina, que é um fármaco antibiótico, em membranas de quitosana (CS) reticuladas ou puras, através de estudos de adsorção em temperatura controlada. Para a preparação das membranas de quitosana puras e reticuladas foi desenvolvida uma metodologia experimental para melhorar o rendimento de obtenção das membranas. As membranas foram caracterizadas por infravermelho, difração de raio X e análise térmica (DSC). Os estudos de adsorção permitiram concluir que a membrana CS sem reticulação apresentou uma maior capacidade em adsorver o fármaco tetraciclina. A sorção de água, avaliada pelo índice de intumescimento em pH 6,8, mostrou que as membranas reticuladas com ácido sulfúrico não interferiram na capacidade de sorção de água quando comparado com a membrana pura (CS). As análises por infravermelho, DSC e DRX mostraram que a tetraciclina foi parcialmente adsorvida pela membrana após 74 horas, reduzindo sua concentração na solução em até 5 vezes da concentração inicial na membrana pura (CS).

Palavras-chave: quitosana, fármaco, análise térmica, infravermelho, UV-Vis.

TITLE: Tetracycline Adsorption in Chitosan Polymeric Membranes and Physicochemical Characterization

Abstract

The present work aimed to evaluate the adsorption capacity of tetracycline, which is an antibiotic drug, in crosslinked or pure chitosan membranes (CS) through temperature controlled adsorption studies. For the preparation of pure and crosslinked chitosan membranes an experimental methodology was developed to improve the membrane yield. The membranes were characterized by infrared, X-ray diffraction and thermal analysis (DSC). The adsorption studies showed that

the CS membrane without crosslinking had a higher capacity to adsorb the drug tetracycline. Water sorption, evaluated by the swelling index at pH 6.8, showed that sulfuric acid crosslinked membranes did not interfere with water sorption capacity when compared to pure membrane (CS). Infrared, DSC and XRD analyzes showed that tetracycline was partially adsorbed to the membrane after 74 hours, reducing its concentration in the solution by up to 5 times the initial pure membrane (CS) concentration.

Keywords: chitosan, drug, thermal analysis, infrared, UV-Vis.

Introdução

A quitosana, que pode ser obtida através da desacetilação da quitina sob condições alcalinas, é um dos biopolímeros mais utilizados e promissores que apresenta propriedades antimicrobianas excelentes contra diversos microrganismos (bactérias, leveduras e fungos), sendo assim o polissacarídeo natural mais abundante na natureza e de fácil extração. A partir da quitosana podemos obter filmes biodegradáveis que podem ser usados em inúmeras aplicações, como para produção de embalagens de biomateriais para alimentos (SABBAH et al., 2019).

Esse polissacarídeo é o componente principal encontrado em cascas de crustáceos, em que a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade são suas vantagens mais importantes, sendo muito utilizada em aplicações biomédicas. A caracterização da quitosana é realizada pela presença de dois grupos funcionais presente em sua estrutura, tanto os grupos hidroxilo como o grupo amino, o que precisa ser solúvel em meio ácido e apresentar um grau de desacetilação de no mínimo 50 % para ser caracterizado (BONILLA et al., 2019; BRITO et al., 2019).

A tetraciclina, fármaco da classe dos antibióticos, apresenta baixa volatilidade e um caráter altamente hidrofílico, sendo bastante encontrada em águas residuais da pecuária (RYDZYŃSKI et al., 2019; WU et al., 2019). O grande uso desse antibiótico acarreta a poluição de ambientes de água e solo, por isso, foram desenvolvidas metodologia para remoção de tetraciclinas nesses ambientes. Os processos de adsorção são utilizados para remover a tetraciclina da água, como por exemplo a utilização de membranas que absorvem o fármaco presente no meio aquoso (LU et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para a preparação de membranas de quitosana puras e reticuladas, para serem aplicadas em estudos de adsorção de fármacos monitorada através de leituras no espectrofotômetro de UV-Vis. A capacidade de adsorção e a influência da adição de ácido sulfúrico na adsorção dos fármacos também foi investigada. Além desta análise, foram determinados os índices de intumescimento e realizado a caracterização físico-química das membranas antes e após o contato com o fármaco, através da espectroscopia de infravermelho, difração de raios X e análise térmica (DSC).

Metodologia

2.1 Materiais

A quitosana foi adquirida da Polymar LTDA e apresenta um grau de desacetilação de 85%. O ácido acético glacial P.A. 99,7% utilizado foi obtido da Ultrapure Chemicals do Brasil LTDA, o hidróxido de sódio micropérola P.A. 98% adquirido da LABSYNTH Produtos para Laboratórios LTDA (Synth) e a tetraciclina foi adquirida da A Fórmula. Todos foram utilizados assim como recebidos.

2.2 Técnicas e métodos

2.2.1 Preparação das membranas poliméricas de quitosana puras e reticuladas

A solução de quitosana 2% (m/v) foi obtida através da pesagem do polímero em pó que foi dissolvido em uma solução de ácido acético 2% (v/v) por 24 h, sob agitação mecânica utilizando um orbital shaker (modelo OS 10 basic) produzido pela IKA (Laboratory Equipment). Após as 24 h, a solução obtida foi filtrada para retirar todas as impurezas, usando primeiro um filtro de náilon e, em seguida, um filtro Millipore® Millex com diâmetro de poro de 0,40 μm .

A partir da solução filtrada, foram adicionados 25 mL dessa solução em cada placa de Petri que, posteriormente, foram colocadas numa estufa aberta sob a temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h. Com as membranas de quitosana secas nas placas de Petri, foi adicionada NaOH 5% (v/v) para realizar a neutralização das membranas foi mantido por 2 h em contato com a membrana. Após as 2h de contato, as membranas foram retiradas das placas e foram lavadas com água destilada. Por fim, foram colocadas em extensor por 24 h à temperatura ambiente $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, foram retiradas do extensor e colocadas em um dessecador até o momento do uso.

O preparo das membranas reticuladas seguiu o mesmo procedimento das membranas puras, no entanto, a partir da solução filtrada, foi adicionado ácido sulfúrico na proporção de volume 1:30 (H_2SO_4 :Solução após filtração, v:v). Após esta etapa, o procedimento seguiu de maneira idêntica como para as membranas puras.

2.2.2 Obtenção da curva de calibração da tetraciclina

A curva de calibração da tetraciclina foi construída em triplicata com diferentes concentrações (0,0448 g/L, 0,0224 g/L, 0,0112 g/L, 0,0056 g/L, 0,0028 g/L, 0,0014 g/L e 0,0007 g/L), sendo que a absorvâncias dessas concentrações foi medida no comprimento de onda de 358 nm. As leituras das absorvâncias foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis (Genesys 10 UV-Vis, Thermo Electron Corporation, USA) utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm³. A solução estoque de tetraciclina (0,56 g/L) foi preparada após

a pesagem da tetraciclina em uma balança analítica (precisão 0,0001 g), e completado o volume com água bidestilada em um balão volumétrico de 200 mL (m:v). A partir da solução estoque foram obtidas soluções nas sete concentrações da curva analítica (v:v).

2.2.3 Estudo de cinética e equilíbrio adsorção da tetraciclina nas membranas poliméricas de quitosana puras e reticuladas

Os estudos adsorção da tetraciclina foram realizados a partir de uma solução de tetraciclina na concentração de 0,0448 g/L em comprimento de onda de 358 nm. Esta solução foi colocada em contato com a membrana em temperatura e pH controlados, 37 °C e 6,8, respectivamente, e em volume definido de 100 mL da solução de tetraciclina (0,0448 g/L). O experimento seguiu sob agitação magnética (150 rpm) até o final do teste. Este estudo foi acompanhado por leituras no espectrofotômetro de UV-Vis de 5 em 5 minutos durante os primeiros 30 min de contato entre a membrana e a solução do fármaco, depois em 1 h e a cada 1 h durante 10 h e, posteriormente, a cada 24. Através da curva de calibração da tetraciclina foram obtidas as concentrações resultantes de tetraciclina na solução.

2.2.4 Determinação do índice de intumescimento

Os ensaios de intumescimento das membranas foram realizados utilizando uma balança analítica (Micronal S/A Mettler Toledo, modelo AL204). As membranas foram pesadas secas para determinação da massa inicial e depois foram colocadas submersas em meio aquoso com pH controlado (6,8) à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Em tempos pré-determinados a membrana foi retirada do meio aquoso e com um papel toalha foi removido o excesso de água e, em seguida, a membrana foi pesada. Esse procedimento foi repetido a cada 1 hora durante as primeiras 10 horas de experimento e, após este período, foram realizadas medidas em 24 e 48 horas. O índice de intumescimento (I) foi calculado utilizando a equação abaixo, em que m_t é a massa no tempo t de experimento e m_o é massa da membrana seca ou massa inicial.

$$I = [(m_t - m_o) / m_o] \times 100 \text{ (equação 1)}$$

2.2.5 Caracterização físico-química das membranas poliméricas de quitosana

As membranas poliméricas (pura e reticulada) foram caracterizadas antes e após o contato com o fármaco. A caracterização físico química ocorreu através da técnica de espectroscopia por infravermelho utilizando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Shimadzu, PIKE Technologies, EUA), por difração de raios -X (DRX) utilizando um difratômetro de mesa Bruker D2 Phaser (Bruker, Alemanha) e por análise térmica - DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) utilizando um Calorímetro exploratório diferencial (Q20, TA Instruments) numa razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Resultados e Discussões

Inicialmente, a curva de calibração da tetraciclina foi obtida através da espectrofotometria de UV-Vis em comprimento de onda de 358 nm em 7 concentrações diferentes. A equação da reta foi gerada através da curva, além de apresentar um coeficiente de correlação entre os pontos experimentais de 0,99956. A figura 1 apresenta a curva de calibração da tetraciclina e a equação da reta.

A partir curva de calibração foi possível calcular as concentrações de fármaco presentes na solução de tetraciclina após o contato com a membrana.

A avaliação da capacidade de absorção do fármaco nas membranas poliméricas puras (CS puras) e reticuladas (CS reticulada) com espessura média de 50 μm estão apresentadas na Figura 2. A Figura 2 apresenta as curvas da concentração (g/L) em função do tempo (h) para as membranas de CS pura e CS reticulada.

Através da Figura 2 podemos observar o comportamento das membranas CS pura e CS reticulada quanto a capacidade de adsorção de tetraciclina, sendo que a CS pura apresentou uma maior eficiência em absorver o fármaco, como pode ser visto no gráfico, em que temos uma diminuição mais significativa da concentração da tetraciclina quando em contato com a CS pura. A concentração de tetraciclina em solução decai muito lentamente depois de 72 h de contato com as membranas de quitosana. Assim, a capacidade de adsorção da CS pura é alta, porém o processo é lento. A fim de melhorar a capacidade de adsorção, foram desenvolvidas membranas de quitosana reticuladas com ácido sulfúrico. No entanto, este processo de reticulação influenciou de maneira a diminuir a adsorção de tetraciclina, sendo que menos da metade da tetraciclina pode ser adsorvida até o final do teste (74 h). Este efeito pode ser explicado devido aos sítios ativos da quitosana estarem ocupados com a ligação com o ácido sulfúrico, reduzindo os sítios livres para a ligação com o fármaco

A Figura 3 apresenta o espectro de FTIR da tetraciclina em que mostra os picos intensos em 3500-3180 cm^{-1} referentes as absorções do O-H e N-H e em 3150-2920 cm^{-1} atribuídos ao C-H de aromáticos. Os picos referentes a flexão aromática do C-H e CH₃ são, respectivamente, 1452 e 1359 cm^{-1} . Os picos vibracionais que se estendem de 2785-2600 e 1700-1500 cm^{-1} são referentes, respectivamente, ao alongamento CH₃ e alongamento C-C (PARSA; PAYDAYESH; DAVACHI, 2019).

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para caracterizar os principais grupos funcionais da quitosana e investigar a presença da tetraciclina na matriz polimérica tendo o espectro da tetraciclina (Figura 3) e o da quitosana pura como referência.

A Figura 4 apresenta os espectros das membranas CS pura (a), CS reticulada (b), CS pura com tetraciclina (c) e CS reticulada com tetraciclina (d). A partir da

Figura 4 podemos observar que nos espectros das membranas CS pura (a) e CS reticulada (b) apresenta uma banda característica da quitosana em torno de 1725-2500 cm^{-1} que é atribuído ao estiramento C=O (amida I) e a banda em 1500 cm^{-1} é referente a deformação do grupo NH₂ (amida I). Também podemos observar a banda em 1300-1000 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétricos C-O-C presentes em anéis de seis membros. Através do aparecimento da banda em 1650 cm^{-1} referente a vibração do grupo NH₃⁺ e baixa intensidade do sinal da banda em 1725-2000 cm^{-1} a região de absorção do grupo NH₂ (Figura 4 c), além do surgimento de um pico pequeno em torno de 1149 cm^{-1} sobreposto a banda em 1021 cm^{-1} referentes a presença dos íons SO₄²⁻ na matriz polimérica. Assim, podemos concluir que a membrana de quitosana passou pelo processo de reticulação com o ácido sulfúrico e tornou-se uma membrana de quitosana reticulada (MA et al., 2019).

O efeito da tetraciclina nas membranas de CS pura e CS reticulada pode ser avaliado comparando os espectros das membranas CS pura, CS reticulada, CS pura com tetraciclina e CS reticulada com tetraciclina. Através da espectros da CS pura com tetraciclina (Figura 4 b) e da CS reticulada com tetraciclina (Figura 4 d) é possível observar o aparecimento de bandas largas em 3640-2800 cm^{-1} e 3550-2950 cm^{-1} referente as absorções do NH e OH, respectivamente. No espectro da CS pura com tetraciclina (Figura 4 b) podemos observar duas bandas próximas características da quitosana em 2370-2335 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento C=O (amida I). o espectro da CS reticulada com tetraciclina (Figura 4 d) vemos a diminuição do sinal da banda em 1725-2500 cm^{-1} que é referente ao estiramento C=O (amida I) além do aumento do sinal da banda em 1725-1500 cm^{-1} que são atribuídos aos alongamentos CH₃ e C-C devido a presença da tetraciclina na membrana. Desta forma, o infravermelho prova que ocorreu a adsorção de tetraciclina nas membranas de quitosana.

Os experimentos para determinação do índice de intumescimento foram realizados para analisar o comportamento das membranas em meio neutro (pH 6,8), sendo que esse parâmetro que interfere na capacidade de adsorção de espécies químicas (AZMY et al., 2019). A Figura 5 apresenta o comportamento das membranas CS pura e CS reticulada em meio aquoso em pH 6,8.

A Figura 5 revela que ambas as membranas (puras e reticuladas) apresentaram o mesmo comportamento com relação a capacidade de absorção de água, o que ocorre rapidamente e mantém o equilíbrio até o final do teste, este comportamento mostre que a quitosana possui bastante afinidade com a água. Além disso, podemos concluir que a reticulação não interferiu diretamente no índice de intumescimento da membrana, já que a membrana não reticulada e a reticulada apresentaram resultados semelhantes quanto a capacidade de sorção de água.

Pela análise do DRX é possível observar que a quitosana é um sólido semicristalino que apresenta três picos característicos ($2\theta = 10^\circ$, $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 28^\circ$), sendo que o pico em $2\theta = 10^\circ$ é referente ao cristal hidratado gerado pelas ligações de hidrogênio entre os grupos amino da quitosana com as moléculas de

água. Enquanto que os picos de $2\theta = 20^\circ$ e 28° são atribuídos a rede cristalina regular da quitosana (LEMES et al., 2018). As análises de DRX realizadas em membranas de CS pura, CS reticulada pura, CS pura com tetraciclina e CS reticulada com tetraciclina estão apresentadas na Figura 6.

O desaparecimento da primeira reflectância ($2\theta = 10^\circ$) pode ser explicado pela interação quitosana-tetraciclina, em que a tetraciclina substitui as moléculas de água presente na interação intramolecular quitosana-água. Além disso, é possível notar a mudança no padrão dos difratogramas de DRX do biopolímero devido a adsorção da tetraciclina nas membranas, onde podemos observar que no pico $2\theta = 20^\circ$ temos o aparecimento de picos que pode ser atribuído a presença de tetraciclina nas membranas CS pura com tetraciclina e CS reticulada com tetraciclina (TAKARA et al., 2019).

As análises de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) foram realizadas a fim de conhecer o processo de degradação da quitosana presente nas membranas de quitosana (CS pura, CS pura com tetraciclina, CS reticulada pura e CS reticulada com tetraciclina). Além disso, foi observada a degradação da tetraciclina presentes nas membranas. Através das curvas de DSC (Figura 7), podemos observar que a degradação da macromolécula consiste em um processo exotérmico e a perda de água consiste em um processo endotérmico (BOGGIONE et al., 2017; LEBEDEVA et al., 2019).

A partir das entalpias de desidratação das membranas, podemos concluir que existe uma diferença significativa entre a CS pura com CS reticulada pura em termos energéticos, sendo que a CS pura apresenta o maior valor de entalpia, por volta de 295°C , quando comparada com a CS reticulada pura devido ao processo de reticulação que causa a diminuição da estabilidade térmica da membrana de quitosana. Nas membranas de quitosana puras e reticuladas com tetraciclina adsorvida (CS pura com tetraciclina e CS reticulada com tetraciclina), podemos observar a diminuição significativa do pico endotérmico e do pico exotérmico quando comparado com CS pura e reticulada pura, devido a presença da tetraciclina, sendo que os valores de entalpia observados são referentes, respectivamente, a desidratação e degradação da tetraciclina. A estrutura da tetraciclina apresenta menos grupos hidroxílicos que a da quitosana, o que gera picos endotérmicos e exotérmicos menores quando comparados com a quitosana, que apresenta muitos grupos hidroxílicos em sua estrutura. A CS pura e CS reticulada pura apresentam picos mais intensos, já que quanto maior o número de grupos hidrofílicos na sua estrutura, maior o número de ligações de hidrogênio, consequentemente, maior será a energia para quebrar as ligações presentes na macromolécula (YAHIA et al., 2019; YU et al., 2018).

Conclusão

Neste trabalho podemos concluir que a metodologia utilizada para preparação das membranas poliméricas puras e reticuladas apresentou resultados

satisfatórios com relação ao rendimento. Os índices de intumescimento mostraram que a reticulação não interfere na capacidade de adsorção de água das membranas de quitosana. Através dos estudos de adsorção de tetraciclina nas membranas CS pura e CS reticulada podemos concluir que a CS pura apresentou uma maior capacidade de adsorção de tetraciclina, sendo que nas primeiras horas de experimento foi observado a diminuição mais significativa devido aos sítios livres da quitosana. As análises de DSC mostraram o efeito da tetraciclina nos processos de degradação e desidratação das membranas, em que tanto o pico exotérmico como o endotérmico foram deslocados, onde o pico exotérmico foi deslocado para temperaturas menores e o pico endotérmico para temperaturas maiores. Através das análises por infravermelho foi possível caracterizar os principais grupos funcionais da quitosana e da tetraciclina, além de analisar o efeito da tetraciclina nos espectros obtidos. Também foi possível observar diferenças entre as membranas puras e com tetraciclina por meio das análises de DRX, pelo desaparecimento da primeira refletância e pelo aparecimento de picos na segunda refletância referentes a tetraciclina presente nas membranas. Assim, concluímos que as membranas de quitosana pura apresentaram resultados superiores na adsorção da tetraciclina quando comparado com as membranas reticuladas com ácido sulfúrico, sendo eficientes para remoção do fármaco em meios com pH controlado.

Referências

AZMY, Eman A.M. et al. Synthesis, characterization, swelling and antimicrobial efficacies of chemically modified chitosan biopolymer. *Journal of Molecular Liquids*, v. 284, p. 748–754, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.054>>.

BOGGIONE, María Julia et al. Synthesis and characterization of chitosan membranes functionalized with amino acids and copper for adsorption of endoglucanase. *Powder Technology*, v. 315, p. 250–257, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.014>>.

BONILLA, Franklin et al. Chitosan and water-soluble chitosan effects on refrigerated catfish fillet quality. *Food Bioscience*, v. 31, n. May 2018, p. 100426, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212429218304541>>.

BRITO, E. L. et al. Superparamagnetic magnetite/IPEC particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 560, n. September 2018, p. 376–383, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.067>>.

LEBEDEVA, Natalya Sh et al. Thermochemical research of chitosan complexes with sulfonated metallophthalocyanines. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 137, p. 1153–1160, 2019.

LEMES, Bruna M. et al. Physicochemical, biological and release studies of chitosan membranes incorporated with *Euphorbia umbellata* fraction. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, v. 28, n. 4, p. 433–443, 2018.

LU, Tingting et al. Super hydrophilic PVDF based composite membrane for efficient separation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 151–159, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.009>>.

MA, Xianguang et al. Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 135, p. 240–245, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.158>>.

PARSA, Parisa; PAYDAYESH, Azin; DAVACHI, Seyed Mohammad. Investigating the effect of tetracycline addition on nanocomposite hydrogels based on polyvinyl alcohol and chitosan nanoparticles for specific medical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 121, p. 1061–1069, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.074>>.

RYDZYŃSKI, Dariusz et al. Investigation of chlorophyll degradation by tetracycline. *Chemosphere*, v. 229, p. 409–417, 2019.

SABBAH, Mohammed et al. Improved shelf-life of Nabulsi cheese wrapped with hydrocolloid films. *Food Hydrocolloids*, v. 96, n. May, p. 29–35, 2019.

SAFDAR, Rizwan et al. Potential of Chitosan and its derivatives for controlled drug release applications – A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, v. 49, n. July 2018, p. 642–659, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.10.020>>.

TAKARA, Eduardo A. et al. About endothermic sorption of tyrosine on chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, v. 206, n. October 2018, p. 57–64, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.102>>.

WU, Fan et al. Enhanced photocatalytic activities of Ag₃PO₄/GO in tetracycline degradation. *Chemical Physics Letters*, v. 724, n. January, p. 90–95, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.058>>.

YAHIA, Youcef et al. Crosslinked palygorskite-chitosan beads as diclofenac carriers. *Applied Clay Science*, v. 180, n. June, p. 105169, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105169>>.

YU, Xiaolong et al. Callicarpa nudiflora loaded on chitosan-collagen/organomontmorillonite composite membrane for antibacterial activity of wound dressing. International Journal of Biological Macromolecules, v. 120, p. 2279–2284, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.113>>.

ZHANG, Xiaonuo et al. Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment. International Journal of Biological Macromolecules, v. 124, p. 418–428, 2019.

Anexos

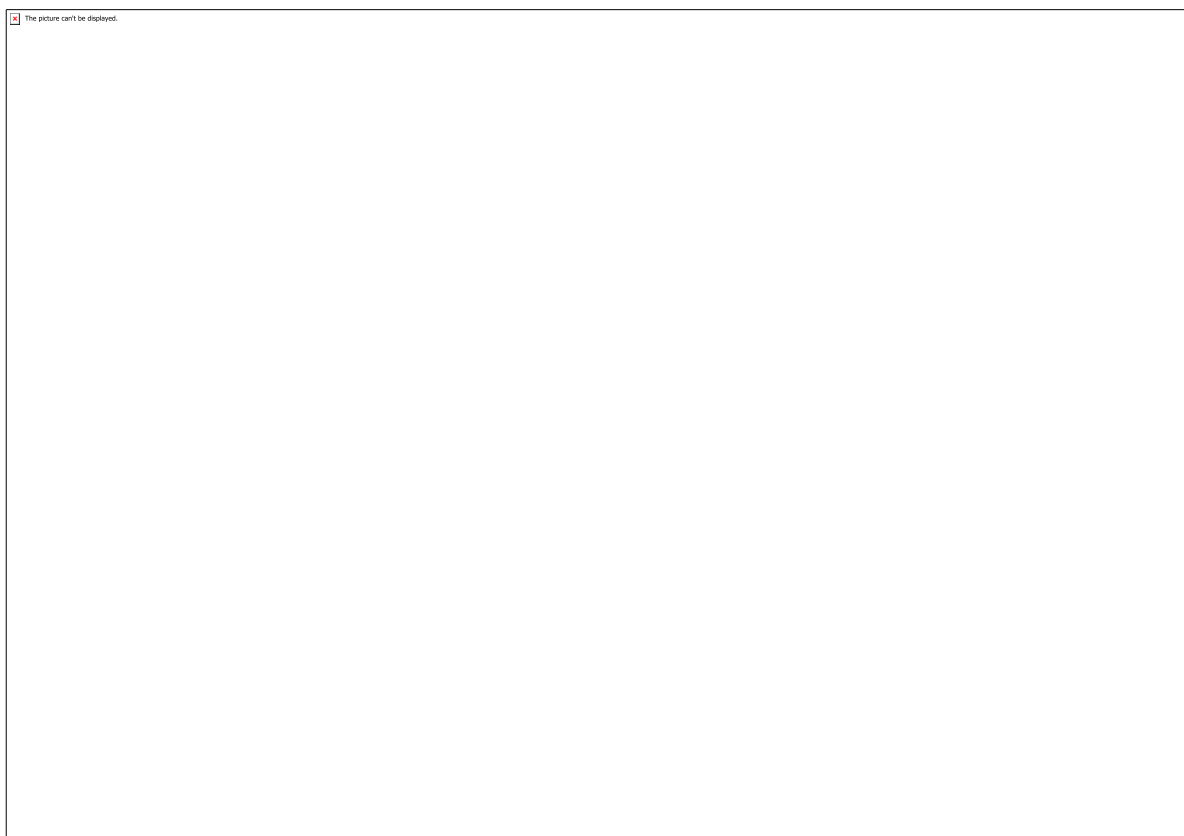


Figura 1 - Curva de calibração da tetraciclina.

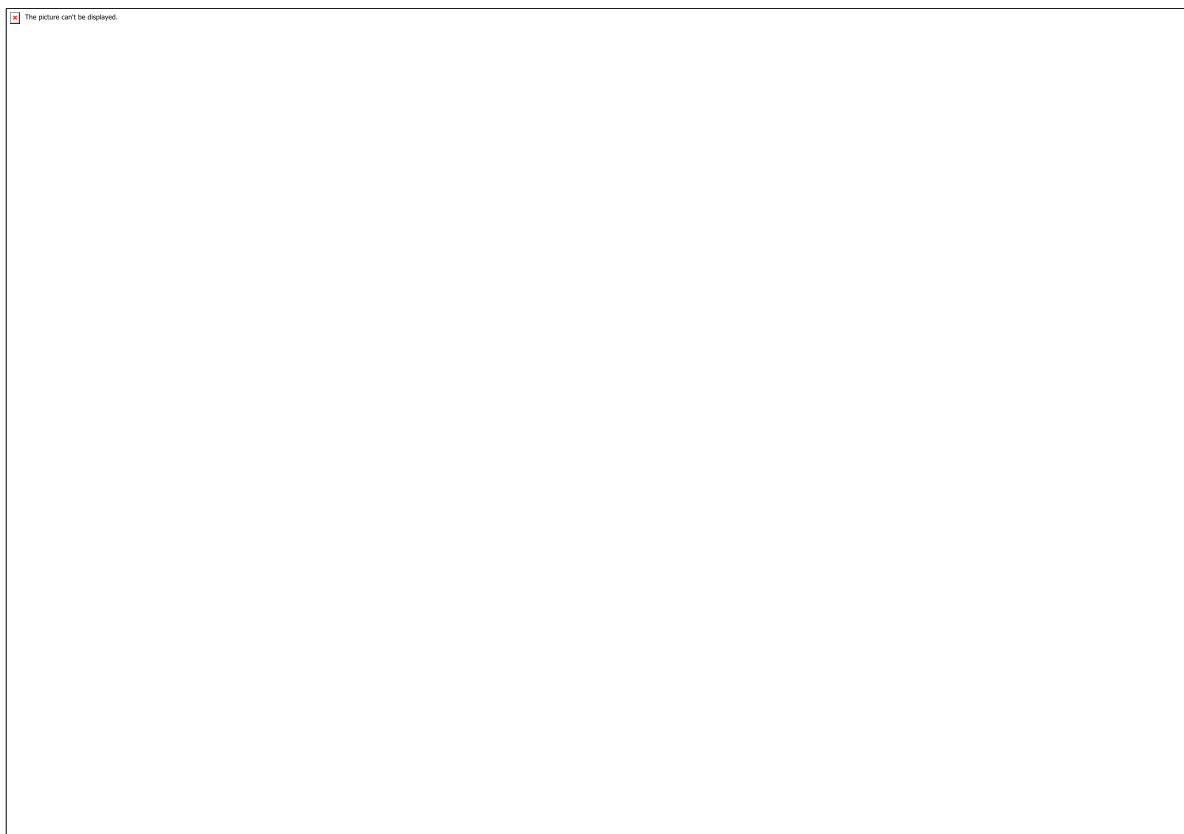


Figura 2 - Curvas de adsorção de tetraciclina nas membranas de quitosana.

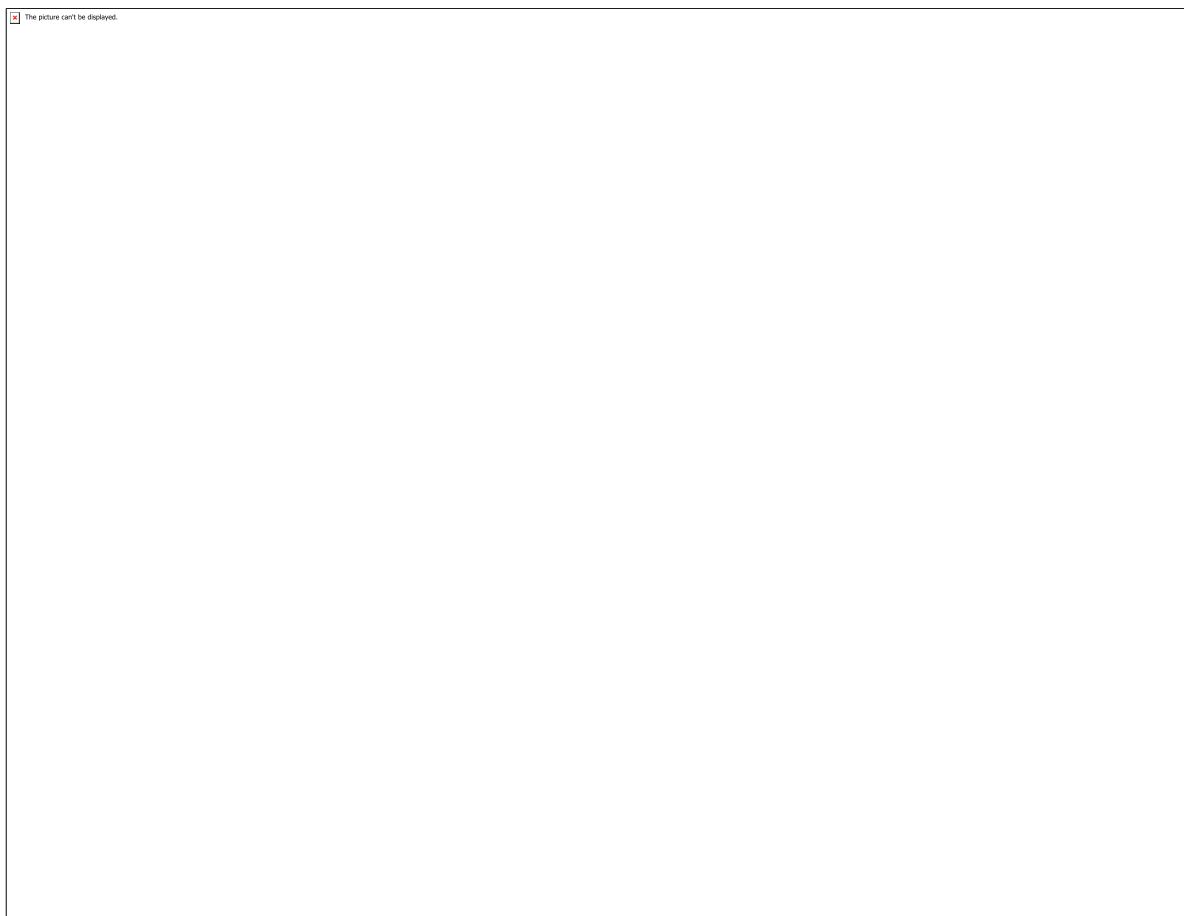


Figura 3 - Espectro de FTIR da tetraciclina.

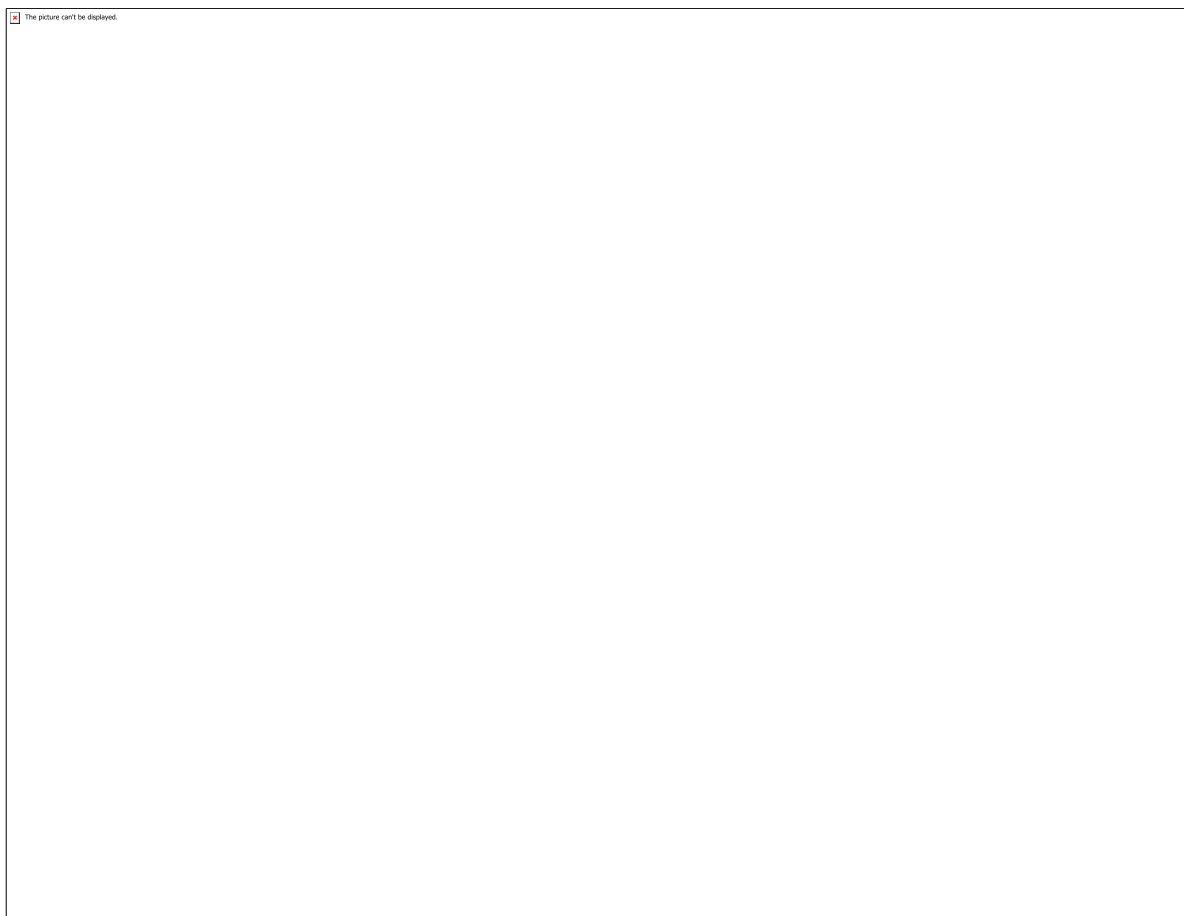


Figura 4 - Espectros de FTIR das membranas de quitosana: (a) CS pura, (b) CS pura com tetraciclina, (c) CS reticulada pura e (d) CS reticulada com tetraciclina.

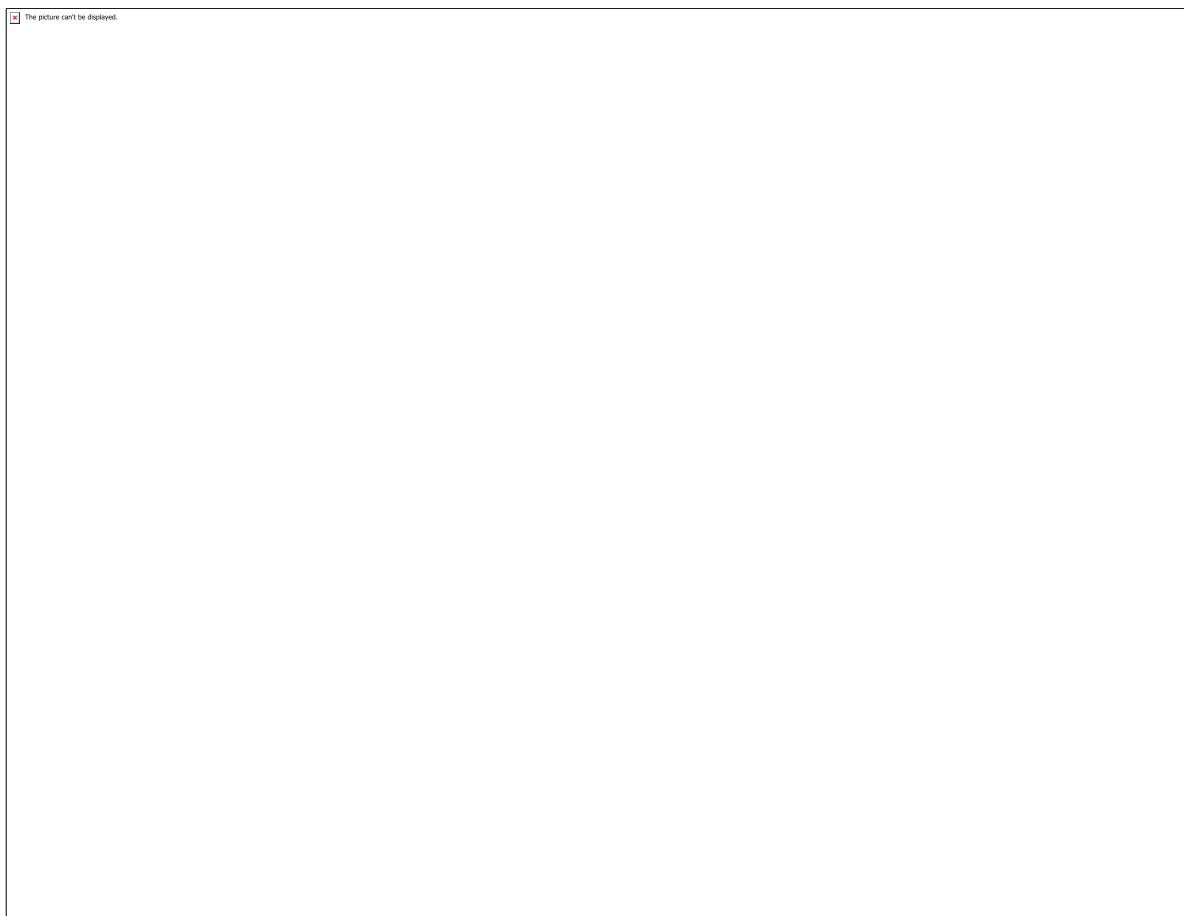


figura 5 - Índices de intumescimentos em pH 6,8 das membranas CS pura e CS reticulada.

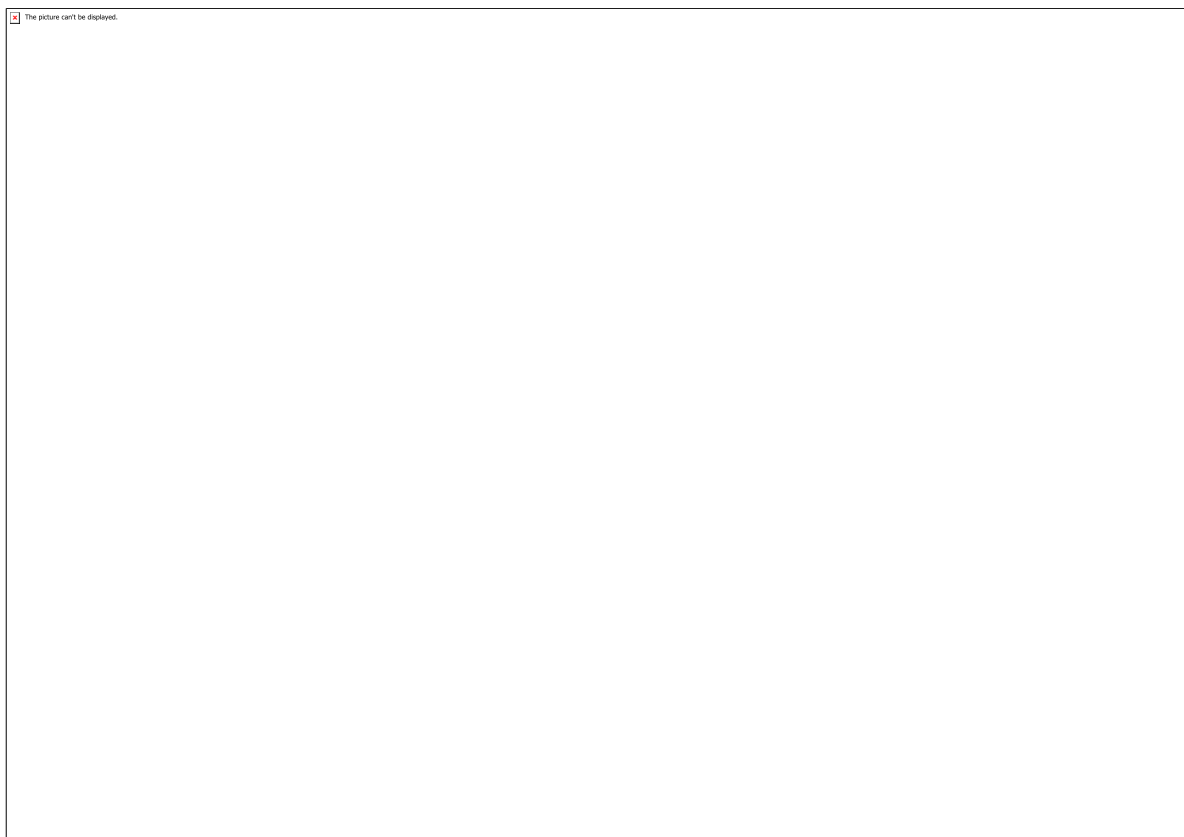


Figura 6 - DRX das membranas de quitosana.

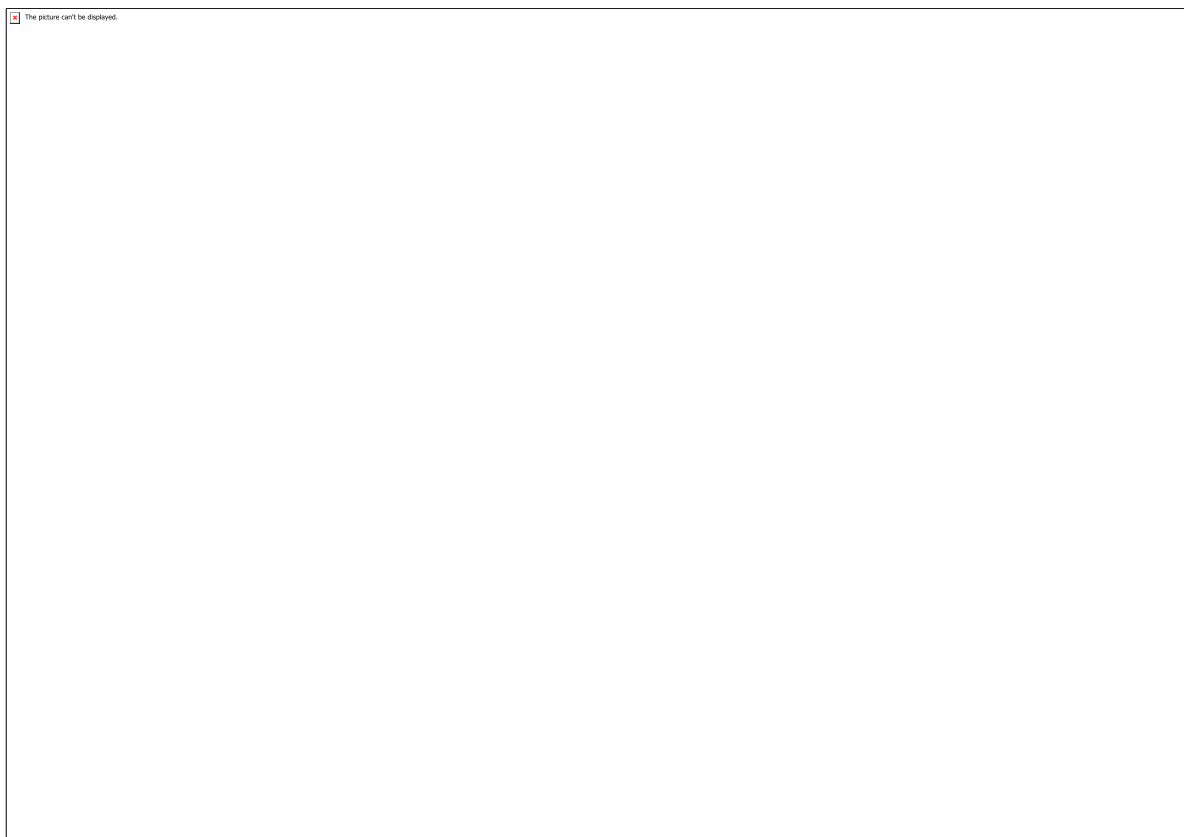


Figura 7 - Curvas de DSC da CS pura, CS reticulada pura, CS pura com tetraciclina e CS reticulada com tetraciclina.

CÓDIGO: ET1340

AUTOR: MAYARA LOPES GUNDIM DE MACEDO

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL NA PRESENÇA DE Mo/AISBA-15

Resumo

Com o constante aumento da proporção de biocombustíveis definido pela Legislação, a necessidade de novas alternativas de matérias-primas que são utilizadas para a produção dos biocombustíveis torna-se cada vez maior. No Brasil, a mistura de biodiesel (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória em 2008, desde então a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel proveniente do petróleo torna-se crescente. Desde 2018, a mistura de biodiesel é de 10%, conforme a Lei 13.263/2016. E o uso do etanol anidro se dá pela mistura desse a gasolina A, que desde 2015 o percentual é de 27% de etanol adicionado à gasolina. Com isso, novas fontes de energia vêm sendo pesquisadas, entre elas a biomassa e os catalisadores a serem utilizados nos processos de conversão de biocombustíveis. No presente trabalho, analisou-se a eficiência da síntese dos catalisadores AISBA-15 e Mo/AISBA-15, com molibdênio na porcentagem de 10% em relação ao suporte, quanto as análises de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Adsorção/Dessorção de nitrogênio. Afim de utiliza-la no próximo trabalho com a aplicação dos catalisadores para a desoxigenação do óleo de girassol.

Palavras-chave: Catalisador mesoporoso. SBA-15. Molibdênio. Desoxigenação. Oleaginosas

TITLE: DEOXYGENATION OF SUNFLOWER OIL IN THE PRESENCE OF Mo/AISBA-15

Abstract

With the increasing proportion of biofuels defined by the Legislation, the need for new raw material alternatives is used for biofuels production is increasing. In Brazil, a blend of biodiesel (B100) with diesel oil was required in 2008, resulting in a growing percentage of biodiesel to diesel derived from petroleum. Since 2018, a biodiesel blend is 10%, according to Law 13,263 / 2016. And the use of ethanol is 27% of ethanol in gasoline. Thus, new sources of energy must be researched, among them are biomes and catalysts are used in biofuel conversion processes. In the present work, an analysis of the synthesis of the catalysts AlsBA-15 and Mo / AISBA-15 was performed, based on the percentage of 10% in relation to the support. Scanning Electronics (SEM) and

Nitrogen Adsorption / Desorption. In order to use the next work with an application of the catalysts for the deoxygenation of sunflower oil.

Keywords: Mesoporous Catalyst, SBA-15, Molybdenum, Deoxygenation, Oilseeds

Introdução

A busca por novas fontes de energia está se tornando cada vez mais necessária, devido à alta demanda no consumo de energia de fontes não renováveis no mundo. Desse modo, estudos nas áreas de biocombustíveis estão sendo realizados para suprir essa necessidade, desde a escolha das melhores matérias-primas a serem utilizadas até o melhor método de conversão em fonte de energia. Os principais critérios de seleção estão relacionados ao melhor custo-benefício, com produtos que geram maior rendimento energético, com menores impactos ambientais e sociais. A principal matéria-prima utilizada nos estudos atuais é a biomassa proveniente de plantas oleaginosas, já que possuem em sua composição ácidos graxos C8-C24 (OOI et al., 2019), compostos que são convertidos em biocombustíveis com maior facilidade de acordo com a faixa de hidrocarbonetos que se pretende obter. Através da reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool metílico ou etílico é possível obter ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, de acordo com o álcool utilizado. Essa reação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores (KIM et al., 2004). E por meio da reação de craqueamento, em que ocorre a clivagem da cadeia carbônica dos triglicerídeos, obtém-se bio-óleo, que produz diferentes biocombustíveis, de acordo com o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos formada na reação (MA e HANNA, 1999). Nesta reação também são utilizados catalisadores. Afim de se obter melhores resultados, a biomassa geralmente é acompanhada por catalisadores, que de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, é uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem modificar a mudança de energia global de Gibbs padrão na reação (IUPAC). Catalisadores mesoporosos do tipo SBA-15 são bastante utilizados nas reações de conversão de biomassa, devido à sua estrutura de poro, que é hexagonal e possui grande volume de poros. A incorporação do alumínio na estrutura SBA-15 é necessária para que seja possível a introdução de um metal ativo – geralmente metais de transição – no suporte, e assim, utilizá-lo em diversas reações catalíticas, como desoxigenação e hidrodessoxigenação (BAHARUDIN et al., 2019). A partir desses conhecimentos, este trabalho possui como principal objetivo avaliar a degradação térmica e termocatalítica do óleo de girassol na presença dos catalisadores AISBA-15 e Mo/AISBA-15, através do modelo cinético model-free para que uma nova fonte de energia seja aprimorada e assim, tornar-se possível a substituição dos combustíveis de origem fóssil.

Metodologia

2.1. Síntese hidrotérmica dos materiais mesoporosos do tipo AISBA-15

A síntese dos materiais mesoporosos do tipo AISBA-15 foi realizada a partir de adaptações da metodologia proposta por Zhao et al. (1998, a, b), através do método

hidrotérmico. Os reagentes utilizados para produzir os materiais mesoporosos AISBA-15 (razão Si/Al = 50), e Mo/AISBA-15 (concentração de Mo = 10) foram os seguintes: 1) Fonte de Silício: Tetraetilortosilicato (TEOS) da Sigma-Adrich; 2) Direcionador de estrutura: copolímero tribloco 123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO20PPO70PEO20) da Sigma-Adrich; 3) Meio ácido: ácido clorídrico (HCl) a 37% da Sigma-Adrich; 4) Fonte de alumínio: pseudobohemita (Al_2O_3); 5) Fonte de molibdênio: heptamolibdato de amônio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$; 6) Solvente: água destilada.

O AISBA-15 com razão Si/Al = 50 foi sintetizado dissolvendo, inicialmente, o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35 °C. Em seguida, adicionou-se a fonte de alumínio pseudobohemita e alcançada a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica TEOS, para obter a razão silício alumínio igual a 50. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento na faixa de temperatura entre 35-40 °C por 24h (pH = 0-1) para obter um gel homogêneo com a seguinte composição molar:

1.0 TEOS : 0,017 P123 : 0,01 Al_2O_3 : 5,7 HCl : 193 H_2O

Na sequência, o gel foi transferido para autoclaves de teflon e acondicionado em estufa por 48h, previamente aquecida a 100 °C, para o tratamento hidrotérmico.

2.1.1. Lavagem, secagem e calcinação

Os materiais obtidos foram lavados com 50 mL de uma solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol e filtrados a vácuo, para auxiliar a remoção do direcionador orgânico dos poros do material e reduzir o tempo de calcinação. Posteriormente, o material foi colocado em uma placa de petri para secar a temperatura ambiente pelo período de 24h. Para total remoção do P123 dos poros do material foi realizada a calcinação a 550 °C e razão de aquecimento de 1 °C/min. A temperatura adequada para esse procedimento foi encontrada a partir dos resultados obtidos pela termogravimetria.

2.1.2. Impregnação do catalisador com o metal Molibdênio

A impregnação do metal ao catalisador foi feita por meio da técnica por gotejamento. Em que a solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ foi gotejada sobre o suporte com o uso de uma bureta. A massa do sal precursor foi calculada de forma a se atingir a concentração final de 10% do metal no catalisador calcinado. Em seguida, o material foi seco por duas horas em estufa a 100 °C. E calcinado a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante o período de duas horas.

2.2. Caracterização dos catalisadores

2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro D2Phaser da Bruker, utilizando um detector Lynxeye, filtro de Ni e radiação Cu-K α (10 mA e 30 kV). Os varrimentos foram recolhidos ao longo de um intervalo de 2θ de 0,5° a 5° com um tamanho de passo de 0,01° e tempo de aquisição de 0,3s e em um intervalo de 2θ de 3° a 70° com um tamanho de passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,1s.

Objetivando a verificação da estrutura mesoporosa dos materiais.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens micrográficas das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) da Zeiss, modelo Auriga acoplado a um sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS) da Bruker, modelo XFlash Detector 410-M. As amostras foram obtidas a partir da fixação do sólido sobre fita condutora de carbono e metalizadas com ouro, utilizando um metalizador da marca BALTEC, modelo SCD 005. As análises foram realizadas com ampliações variando na escala de 5000 a 10000 vezes.

2.2.3. Adsorção e dessorção de N₂

Os catalisadores foram analisados por meio de fisissorção de N₂ em um instrumento ASAP 2020. As medições de adsorção e dessorção no gás nitrogênio ocorreram em temperaturas aproximadas de -195 °C.

2.3. Degradação térmica e termocatalítica do óleo de girassol através do modelo cinético model-free

Para o estudo cinético as amostras de óleo puro e do óleo de girassol na presença do suporte e catalisador, as quais foram preparadas misturando 12% de AISBA-15 e Mo/AISBA-15 ao óleo. As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica utilizando um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo do modelo SDTQ600, da TA Instruments. Nas análises foram aplicadas as razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20° C.min⁻¹, variando a temperatura ambiente até 600° C utilizando atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

Resultados e Discussões

3.1. Caracterização dos catalisadores

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

Nas Figuras 1 e 2a são apresentadas os difratogramas para as amostras de AISBA-15 e Mo/AISBA-15, respectivamente, para as análises feitas em baixo ângulo. A partir delas, pode-se comprovar a formação da estrutura mesoporosa e simetria hexagonal (p6mm), já que os picos apresentados correspondentes aos planos de difração de (100), (110) e (200) estão de acordo com a literatura, proposta por Zhao et al., (1998a). E o difratograma para a amostra de Mo/AISBA-15 para a análise em alto ângulo está representado na Figura 2b, observa-se picos com maior intensidade em $2\theta = 12,79^\circ$; $23,27^\circ$; $27,32^\circ$ e $38,94^\circ$; eles de acordo com o difratograma padrão para o óxido de molibdênio (JCPDS nº 05-0508) (MUHAMAD et al., 2009).

Figura 1 – DRX da amostra AISBA-15 em baixo ângulo

Figura 2 – DRX da amostra Mo/SBA-15 em baixo ângulo (a) e em alto ângulo (b)

Os valores de espaçamentos foram obtidos pela Lei de Bragg, a partir da Equação 1, utilizando os picos de difração referentes aos planos (100) e a distância interplanar foram de $d(100) = 9,748$ nm e $d(100) = 10,086$ nm, para as amostras de AISBA-15 e Mo/AISBA-15, respectivamente. Estes dados demonstram que após a impregnação do óxido de molibdênio, a estrutura do SBA-15 permanece e estão de acordo com os descritos na literatura.

(Equação 1): $\lambda \text{CuK}\alpha = 2d(100) \cdot \sin(\theta)$

Em que: $\text{CuK}\alpha$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å); θ = ângulo de Bragg para o pico de maior intensidade hkl (100); $d(100)$ = distância interplanar relativa ao plano hkl (100).

E o parâmetro de célula unitária foi calculado a partir da Equação 2, apresentando valores de $a_0 = 11,256$ nm e $a_0 = 11,646$ nm, para as amostras de AISBA-15 e Mo/AISBA-15, respectivamente.

(Equação 2): $a_0 = ((2d(100))/\sqrt{3})$

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens apresentadas na Figura 3 se referem as micrografias de varredura das amostras de AISBA-15 e Mo/SBA-15. Nas Figuras 3a e 3b, observa-se que o suporte SBA-15 possui uma estrutura fibrosa na forma de tubos cilíndricos, com aglomerados de fibras longas com tamanho relativamente uniforme e constituídos por subpartículas em forma de hastes, semelhantes a bastonetes (KOSUGE et al., 2004; KATIYAR et al., 2006; NASCIMENTO et al., 2014; ZHAO, 1998a). E nas Figuras 3c e 3d são apresentadas as micrografias para a amostra Mo/AISBA-15, em que a estrutura do suporte permanece, porém verifica-se a presença de rugosidades nas superfícies dos materiais, o que pode evidenciar a impregnação do metal sobre o suporte (NASCIMENTO et al. 2014).

Estes resultados estão de acordo com os apresentados no DRX, em que a estrutura do SBA-15 permanece, mesmo após a impregnação do molibdênio.

Figura 3 – Micrografia das amostras AISBA-15 ampliadas (a) 5000x e (b) 10000x e Mo/AISBA-15 ampliadas (c) 5000x e (d) 10000x.

Em complemento aos resultados das análises de MEV, os espectros de EDS retratados na Figura 4 apresenta os elementos presentes na amostra de AISBA-15, que são apenas o alumínio e silício e na amostra de Mo/AISBA-15, que além destes, encontra-se também o molibdênio, confirmando a impregnação do metal no material mesoporoso.

Figura 4 – EDS para as amostras (a) AISBA-15 e (b) Mo/AISBA-15

3.1.3. Adsorção e dessorção de N_2

A Figura 5 apresenta as curvas de adsorção e dessorção de N_2 referente a amostra de AISBA-15 puro, em que apresenta isoterma do tipo IV, condizentes com a classificação da IUPAC para matérias mesoporosos. A isoterma também indica que o material SBA-15 formado na síntese tem mesoporos uniformes (SHI et al., 2013).

Figura 5 – BET da amostra AISBA-15

A partir da Figura 6, observa-se que após a impregnação do metal, não houve alteração na estrutura mesoporosa, corroborando com os resultados obtidos através do DRX e MEV. E os catalisadores possuem o tipo de histerese H1, característicos das estruturas cilíndricas (BAHARUDIN et al., 2019).

Figura 6 – BET da amostra Mo/SBA-15

3.2. Degradação térmica e termocatalítica do óleo de girassol através do modelo cinético model-free

As curvas TG mostraram que a degradação térmica do óleo puro iniciou em 129,76 °C e após a adição do AISBA-15 e do catalisador Mo/AISBA-15, a decomposição começou em 123,27 e 169,46 °C, respectivamente, tornando-se mais significativa em temperaturas a partir de 200 °C, principalmente para a amostra com molibdênio,

apesar dessa amostra iniciar a decomposição em uma temperatura mais alta, a faixa de temperatura em que a decomposição ocorre é menor, como apresentado na Tabela 1 e na Figura 8. Constatando-se a diminuição nas faixas de temperaturas para a reação de pirólise do óleo de girassol nas amostras com os sólidos e indicando a atividade catalítica durante a reação.

Figura 7 – Curvas de TG do (a) Óleo de girassol; (b) SBA-15/Óleo de girassol e (c) Mo/SBA-15/Óleo de girassol

Tabela 1 – Faixas de temperatura da degradação do óleo puro e na presença de catalisador

A partir da Tabela 1, que apresentada as faixas de temperaturas para as perdas de massas mais acentuadas, obtivemos o intervalo de temperaturas a serem utilizadas no estudo cinético.

Figura 8 – Conversão do (a) Óleo de girassol; (b) SBA-15/Óleo de girassol e (c) Mo/SBA-15/Óleo de girassol

Para o estudo cinético, os dados foram tratados no Origin e os métodos utilizados para a obtenção dos resultados foram os Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Afim de verificar a confiabilidade e linearidade do método utilizado, os coeficientes de correlação (R^2) são analisados, de tal modo que a partir da Figura 9, pode-se afirmar que os métodos são confiáveis, devido os coeficientes de correlação apresentarem valores acima de 0,9 a medida que ocorre o progresso da reação. Esses resultados indicam que a reação de degradação do triglicerídeos é possível nas condições aplicadas durante o experimento.

Figura 9 – Coeficientes de correlação (R^2) em relação à conversão do (a) Óleo de girassol; (b) AISBA-15/Óleo de girassol e (c) Mo/AISBA-15/Óleo de girassol

Com relação as energias de ativação obtidas no estudo cinético e demonstradas na Figura 10, pode-se comprovar a eficiência do catalisador, já que os valores de energia de ativação diminuíram na presença do mesmo, em comparação a amostra de óleo puro. Além de verificar que ocorre pouca variação de valores, comparado aos métodos utilizados, corroborando com os valores que foram obtidos por meio da Figura 9.

Figura 10 – Comparação das curvas de Energia de Ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica do óleo de girassol utilizando os métodos FWO e KAS

Conclusão

Observou-se que a síntese do suporte SBA-15 e a impregnação do catalisador foram realizadas com êxito e que o Molibdênio estava presente, através das diversas técnicas de caracterização de materiais utilizadas neste trabalho. E que a impregnação do molibdênio não alterou significativamente a estrutura do suporte. Com relação à estrutura do material mesoporoso, pode-se comprovar tanto pelo DRX como pelo MEV, que o AISBA-15 e na presença de Mo apresentaram comportamentos semelhantes.

E finalizando com o estudo cinético, para verificar a eficácia do catalisador diante da reação de degradação do óleo de girassol, em que mostrou que seu uso é satisfatório para a realização da reação.

Referências

- BAHARUDIN, K. B. et al. Mesoporous NiO/Al-SBA-15 catalysts for solvent-free deoxygenation of palm fatty acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 276, p. 13–22, 2019.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.
- KATIYAR, A. et al. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, nº 1–2, p. 13-20, 2006.
- KIM, H. J. et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* v. 93–95, p. 315–320, 2004.
- KOSUGE, K. et al. Morphological Control of Rod- and Fiberlike SBA-15 Type Mesoporous Silica Using Water-Soluble Sodium Silicate. *Chemistry of Materials*, v. 16, nº 5, p. 899-905, 2004.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MUHAMAD, E. N. et al. A Comparative Study of Various Prepared Carbon-Supported Pt / MoO_x Anode Catalysts for a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, p. B1361-B1368, 2009.
- NASCIMENTO, A. R. et al. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. *Cerâmica*, v. 60, n. 356, p.482-489, 2014.
- OOI, X. Y. et al. Overview on catalytic deoxygenation for biofuel synthesis using metal oxide supported catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 112, p. 834–852, 2019.
- SHI, L. et al. Direct synthesis of Al-SBA-15 containing aluminosilicate species plugs in an acid-free medium and structural adjustment by hydrothermal post-treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 203, p. 281–290, 2013.
- ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science (New York, N.Y.)*, v. 279, p. 548–552, 1998a.
- ZHAO, D. et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 120, p. 6024–6036, 1998b.

CÓDIGO: ET1345

AUTOR: EDUARDO FERREIRA DOS SANTOS

ORIENTADOR: FRANCISCO JOSE SANTOS LIMA

TÍTULO: MODELAGEM MOLECULAR, PARÂMETROS DE REATIVIDADE, ESTUDOS TÉRMICOS, CONDUTIMÉTRICOS, ESPECTROQUÍMICOS E SÍNTESE DE SISTEMAS METÁLICOS COMPLEXOS COM OS ÁCIDOS CÍTRICO E ASCÓRBICO

Resumo

A Modelagem Molecular, é uma técnica computacional que permite a construção e visualização da estrutura de substâncias. Análise termogravimétrica, Técnica analítica, dentre outras, que é utilizada para medir o ganho/perda de massa da amostra em função da temperatura ou tempo. O infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas e fornece como resultado espectros específicos. O objetivo deste trabalho é avaliar os parâmetros estruturais dos sistemas, tais como a estereoquímica molecular, densidades de cargas parciais e parâmetros de reatividade, e os espectros infravermelhos e ultravioleta visível. dessas ferramentas da modelagem molecular, utilizamos o PRM (Parâmetros de Reatividade Molecular), para obter os resultados. Análise térmica do ácido cítrico foi realizada por meio da técnica análise térmica diferencial. Para realização do UV-Vis, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis modelo UV 1800, fabricado por Shimadzu. Os espectros de absorção dos ácidos foram registrados na região de 4000 – 400 cm⁻¹ usando a técnica da pastilha de KBr, os resultados que obtivemos nos indica que com mais estudos e outras técnicas mais profundas, conseguiremos realizar um sistema complexo com o ácido cítrico.

Palavras-chave: Acido cítrico. Modelagem Molecular. Análise térmica.

TITLE: MOLECULAR MODELING, REACTIVITY PARAMETERS, THERMAL STUDIES, SPECTROCHEMIC WITH CITRIC ACID

Abstract

Molecular Modeling is a computational technique that allows the construction and visualization of the structure of substances. Thermogravimetric analysis, Analytical technique, among others, which is used to measure the mass gain / loss of the sample as

a function of temperature or time. Infrared corresponds to the part of the electromagnetic spectrum between the visible and microwave regions and provides as a result specific spectrum. The objective of this work is to evaluate the structural parameters of the systems, such as molecular stereochemistry, partial charge densities and reactivity parameters, and visible infrared and ultraviolet spectra. From these molecular modeling tools, we used the PRM (Molecular Reactivity Parameters) to obtain the results. Thermal analysis of citric acid was performed using the differential thermal analysis technique. To perform the UV-Vis, a UV-Vis spectrophotometer model UV 1800, manufactured by Shimadzu, was used. Acid absorption spectra were recorded in the region of 4000 - 400 cm^{-1} using the KBr pellet technique, the results we obtained indicate that with further studies and other deeper techniques, we will be able to perform a complex system with citric acid.

Keywords: Citric acid. Molecular modeling. Thermal analysis. Infrared.

Introdução

No presente trabalho pretendemos investigar as propriedades estruturais (modelagem molecular, distâncias e ângulos de ligação) e correlacionar com as propriedades empíricas através do registro experimental de suas estabilidades térmica e fotoquímica, do ácido cítrico. Para tal propósito, utilizaremos a técnica computacional de modelagem molecular, parâmetros de reatividade, análise térmica e estudos espectroscópicos na região do infravermelho e uv-visível.

O ácido cítrico, de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, é um essencial material no armazenamento e transporte de energia dentro do corpo vivo através do ciclo do ácido cítrico ou do ciclo de Krebs. É utilizado abundantemente como antioxidante na indústria alimentícia (BARTON, et al., 1979).

A Modelagem Molecular é uma técnica computacional que permite a construção e visualização da estrutura de substâncias, sendo possível analisar a posição dos átomos que as compõem, permitindo a simulação das melhores condições de reações e os melhores reagentes a serem utilizados (RACHELE et al, 2008). Uma das vantagens do cálculo computacional refere-se ao fato de ser uma técnica que pode indicar previamente o potencial químico das moléculas. Esses cálculos também podem fornecer informações sobre o estado de transição e espécies instáveis, às vezes experimentalmente inacessíveis (QUINTERO, 2009).

Análise termogravimétrica, Técnica analítica, dentre outras, que é utilizada para medir o ganho/perda de massa da amostra em função da temperatura ou tempo. A termogravimetria é um arranjo matemático usado para demonstrar a variação de massa em relação à variação do tempo, ou seja, é a primeira derivada da TGA, sendo que pode ser representada por DTG. Com grande potencial, as técnicas térmicas vêm sendo usadas em diversas aplicações (DENARI e CAVAHEIRO 2012).

O infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas e fornece como resultado espectros específicos para cada composto o qual possibilita a identificação das funções químicas do composto devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação na região do infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro (GUARIEIRO et. al., 2008).

A espectroscopia é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A luz visível e a luz ultravioleta fornecem energia causando as transições eletrônicas, que é a promoção de um elétron para um orbital de maior energia. Dependendo da energia necessária para a transição eletrônica, a molécula pode absorver na região do ultravioleta ou no visível. A luz ultravioleta é a radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 180 e 400 nm; a luz visível apresenta o comprimento de onda na região entre 400 e 780 nm (BRUCE, 2004).

Tem-se como objetivo neste trabalho, avaliar os parâmetros estruturais dos sistemas, tais como a estereoquímica molecular, densidades de cargas parciais e parâmetros de reatividade e assim, podermos correlacionar com outras propriedades físico-químicas experimentais, obtidas a partir dos estudos de análise térmica, condutâncias molares e espectroscopia na região do infravermelho e uv-visível. Através dos programas WEBLAB VIEWER-PRO, SIMP2FOS E POLAZ-F, avaliaremos o momento de dipolo, coeficiente de absorção integrado, força do oscilador e polarizabilidades eletrônicas, que podem ser comparadas com parâmetros teóricos (R_e , R_p entre outros), para justificar o comportamento empírico destes potenciais formadores de sistemas complexos (LIMA et al., 2007; COSTA et al., 2015; LIMA et al., 2015; SILVA, et al., 2017).

Metodologia

Os métodos utilizados para analisar os ácidos cítrico e ascórbico foram a modelagem molecular, análise térmica, espectros na região de infravermelho e uv-visível.

Modelagem molecular

A modelagem molecular abrange um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever comportamento de sistemas reais (RODRIGUES, 2001). A qual dessas ferramentas da modelagem molecular utilizamos o PRM (Parâmetros de Reatividade Molecular), para obter os dados descritos na Tabela 01, os quais foram calculados a partir das equações 01-03 (figura 1) (LIMA, 2007).

Análise térmica

A Análise térmica do ácido cítrico foi realizada por meio da técnica de TG (análise termogravimétrica) e DTG (análise térmica diferencial). As curvas termogravimétricas foram registradas em uma termobalança Shimadzu TGA-50H com razão de aquecimento

de 10 oC/min-1 sob atmosfera dinâmica de ar, permitindo obter a composição e a estabilidade de compostos intermediários e resíduos. A Figura 02 e Tabela 02 ilustram alguns dados relevantes no estudo de análise térmica.

Iv

Os espectros de absorção dos ácidos foram registrados na região de 4000 – 400 cm⁻¹ usando a técnica da pastilha de KBr. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm⁻¹, em um espectrofotômetro infravermelho do modelo GC210 PLUS SHIMADZU. Os quais dados obtidos estão apresentados na Tabela 03.

Uv-vis

O equipamento utilizado, para realização do UV-Vis, foi um espectrofotômetro UV-Vis modelo UV 1800, fabricado por Shimadzu. Onde foi utilizado uma faixa de varredura selecionada: 200 – 1000 nm, com velocidade de scan rápida e passo à 0.5 nm. Material da cubeta utilizada é quartzo. O caminho óptico selecionado foi de 1 cm. Amostra utilizada na leitura foi o ácido cítrico a uma concentração de 0,01 mol. L⁻¹. Os dados obtidos estão ilustrados na tabela 04.

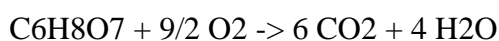
Resultados e Discussões

A modelagem molecular está mostrada na Figura 02 e a Tabela 01 contém os parâmetros de reatividade associados aos cálculos realizados segundo a literatura (LIMA, 2007).

Observou-se que os elementos que possuem maiores possibilidades de interações químicas e que apresentam densidades de carga negativa e parâmetro Δ apreciáveis são os átomos O5 (-0,3783; -0,1745) e O1/O7 (-0,3317; -0,1530), respectivamente. Outros elementos que também possuem parâmetros consideráveis são O3 (-0,3294; -0,1519), O2/O6 (-0,2667; -0,1230) e O4 (-0,2634; -0,1215), porém o impedimento estérico precisa ser considerado para se observar o ambiente químico mais acessível à formação de ligações químicas estáveis, o que depende também do tipo de ácido de Lewis receptor empregado.

As curvas de análise térmica TG e DTG estão mostradas na Figura 03 abaixo e na Tabela 02 estão mencionados alguns eventos experimentais relevantes.

Foi observado que a decomposição térmica se inicia em torno de 145 oC e evolui com perda acentuada até 295 oC, donde se encerra a primeira etapa e em seguida inicia-se uma segunda etapa lenta que se estende até aproximadamente 545 oC. A decomposição completa para o ácido cítrico é compreendida como



Segundo os estudos da literatura pesquisada (SILVA et al, 2010; ROSSO et al, 2005; MULLER et al., 2014), a decomposição térmica observada na Figura 03 e Tabela 02,

evidenciam que o primeiro evento está ligado a saída de moléculas de água e certamente também de CO₂. Pode-se notar também uma etapa mais lenta associada a decomposição final do ácido cítrico.

O espectro na região do infravermelho para o ácido cítrico está mostrado na Figura 04 abaixo e na Tabela 03 estão mencionadas as atribuições mais relevantes no reconhecimento dos grupos funcionais e grupamentos atômicos da molécula.

Nesta Tabela 03, temos os dados de estiramento e alongamento que foram observados em literaturas e dados da análise realizada. Essa comparação foi realizada com o objetivo de encontrar bandas de grupos funcionais (C=O e O-H-O) presentes no ácido cítrico que contribuir para sua determinação em sistemas complexos. De acordo com a literatura (Reddy e Yang, 2010) a ligação C=O indica que nessa banda, existe uma área propensa de formação de uma da ligação química com espécies receptoras de elétrons, tipo ácidos de Lewis e íons metálicos.

Os espectros uv-vis para o ácido cítrico estão mostrados nas Figuras 05 e 06 e mostram com clareza suas faixas de absorção características.

Observa-se na Figura 05, entre a região 255 a 906 nm, que a absorbância chega praticamente a zero, isso mostra que o ácido cítrico dentro dessa região não apresenta nenhuma interferência de cor, devido a transições mais energéticas que ocorrem na região do ultravioleta e na região do infravermelho próximo, o que pode ser interessante para a análise química e para aplicação em sistemas químicos metalo-complexos que se utilizem desta região como emissores de luz amplificada. Para alguns pesquisadores (BOUILLARD, 1983; OSAWA, 1982), quando se eleva a concentração de uma substância utilizada como amostra, temos em alguns casos o comprimento de onda ampliada em sua máxima absorção, certamente devido a transferência de radiação intra- e ou intersistemas.

Na Tabela 04 estão elencados os dados espectroquímicos obtidos a partir dos espectros de absorção na região do uv-vis para o ácido cítrico em solução aquosa.

Observando os dados espectrais da Tabela 04 percebe-se que o sistema eletrônico do ácido cítrico não apresenta valores intensos para a absorvidade molar em λ_{max} para banda investigada localizada na região do infravermelho próximo, apresentando uma força do oscilador de 2,4 e 2,22 ($\times 10^{-5}$), segundo os métodos de Drago e Figs (LIMA, 2015). No entanto observa-se uma forte absorção na região do ultravioleta, uma banda não resolvida, dado o limite de avaliação do equipamento, e por isso ainda não estudada.

Conclusão

Observou-se que a partir do PRM é sim possível compreender a reatividade na estrutura molecular dos elementos. Os resultados dos parâmetros que foram gerados pelos cálculos das cargas mostram que se esses resultados aliados a análises da geometria molecular do composto, proporcionam uma análise qualitativa e quantitativa, já que,

nos mostra as possíveis localidade mais reativas na estruturas dos sistemas moleculares em certas regiões de interação de moléculas.

Analisou-se o resultado da análise térmica, e ficou constatado que através da função da variação de temperatura, a estabilidade térmica do ácido cítrico ocorre até uma temperatura de aproximadamente 99 °C, onde podemos ver na figura 01.

Com o resultado do infravermelho do ácido cítrico e de pesquisa em literatura, conseguimos verificar que o grupo carboxila C=O apresenta uma indicação de uma área propensa à formação de ligações químicas com espécies receptoras de elétrons, a exemplo de metalo-compostos.

Nos resultados da análise do uv-visível, investigou-se a região de 200 a 1000 nm e constatou-se que o ácido cítrico abrange o que é considerada uma região branca, pois não absorveu nenhuma cor, chegando a ter absorbância quase ou igual a zero. Isso nos indica que é possível formar sistemas complexos que revelem características específicas de outras espécies absorventes nesta região, sem interferências indesejadas. Observando o espectro na região do ultravioleta (200 a 400 nm), é possível que moléculas do ácido cítrico possam transferir energia intersistemas, com o propósito de intensificar emissão de luz em sistemas ópticos promissores. A banda que aparece no infravermelho próximo (948,6 - 999,4 nm) apresentou parâmetros espectrais que podem indicar modificações no ambiente químico em sistemas complexos, que permitam a caracterização de ligações químicas específicas.

Referências

BOBBIO, F. O. BOBBIO, P. A. Introdução a química de alimentos, 2.ed. São Paulo: Varela, 1995. 223p.

BROUILLARD, R. The in vivo expression of anthocyanin colour in plants. Phytochemistry, v. 22, n. 6, p. 311-23, 1983.

BRUCE, Paula Y. Organic chemistry. 4th ed. California: Prentice Hall, 1228 p, c 2004.

COHEN, N. C. Guidebook on molecular modeling in drug design. San Diego: Academic Press, 1996. 361p.

Corripio, Rios & Diaz Andrea Selene, Lopez & Ramírez-Corona, Nelly & López-Malo, Aurelio & Enrique, Palou. (2017). Effect of short-wave ultraviolet radiation on selected properties of edible films formulated with pomegranate juice and chitosan. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 17. 63-73.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G., Princípios e Aplicação de Análise Térmico, Apostila, Universidade de São Paulo, São Carlo, 2012.

D. Barton and W.D. Ollis, Comprehensive Organic Chemistry Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1979, p. 769.

GUARIEIRO, Lílían Lefol Nani et al. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

LIMA, Francisco José Santos; MELO, Roseane Maria de; SILVA, Ademir Oliveira da; BRAGA, Cláudio César de Medeiros. Parâmetros de Reatividade Molecular. Tche Química, 2007, vol. 04 (07).

LIMA, Francisco José Santos; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; SILVA, Ademir Oliveira da. ESTUDO TÉRMICO E ESTEREOQUÍMICO DO ACETATO DE URANILO DI-HIDRATADO. Periódico Tche Química, 2015, vol. 12(23).

Lipkowitz, K. B. & Boyd, D. B.; (eds) Reviews in computational chemistry. VCH Pub, New York, 1990.

MULLER, M., VILLALBA, J. C. E ANAISSI, F. J. - Decomposição térmica (TGDTA) de sais de ferro $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ com análise morfológica e química do produto final, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, 2014, v. 35, n. 1, p. 9-14, jan./jun.

OSAWA, Y. Copigmentation of anthocyanins. In: MARKAKIS, P. Anthocyanins as food colors. New York: Academic Press, 1982.

QUINTERO, L.C.N. Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

RACHELE, K.G.; RIBEIRO, R. C. C.; CORREIA, J.C.G.; COELHO, R.R. Modelagem Molecular como Ferramenta de Avaliação do Pavimento Asfáltico. CETEM, 2008.

Reddy, N. y Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. Food Chemistry 118, 702-711.

ROA, K. Mallikabjuna; NABAYANASWAMY, C. K. Infrared spectrum of anhydrous citric acid in the solid state. Indian J. Phys, Department of Physics, Indian Institute of Technology, Madras, v. 44, n. 12, p. 34-38, 1969.

RODRIGUES, C. R. Modelagem Molecular. Química Nova na Escola, Edição Especial, fevereiro de 2001.

ROSSO, N. D., LIMA, R. C. A., CARUBELI, C. R. e SCHNITZE, E. - Estudos de equilíbrio, espectroscópicos e térmicos para caracterização do complexo formado entre o aspartame e o íon $\text{Cu}(\text{II})$, Revista Varia Scienti, 2005, V. 05, n. 10, p. 123-136.

SILVA, S. S., MAGALHAES, F., SANSIVIERO, M. T. C., - Nanocompositos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos, *Quim. Nova*, 2010, vol.33 n° 1 Sao Paulo.

VANNUCCHI, HELI E ROCHA, MARCELE. Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes - Ácido ascórbico (Vitamina C). Vol. 21. ILSI, Brasil, 2012.

Anexos

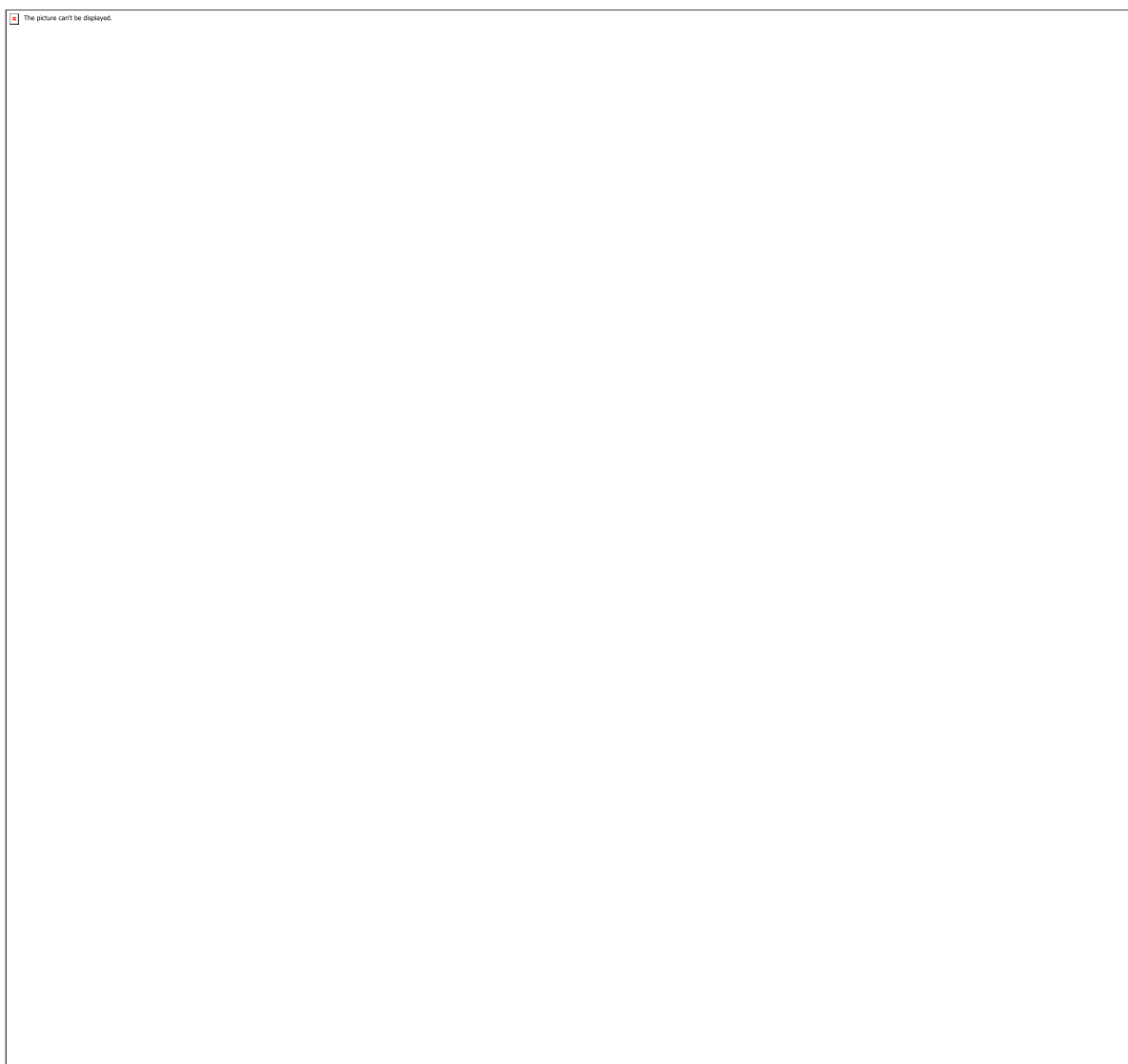


Figura 01. Equações 01 - 03.

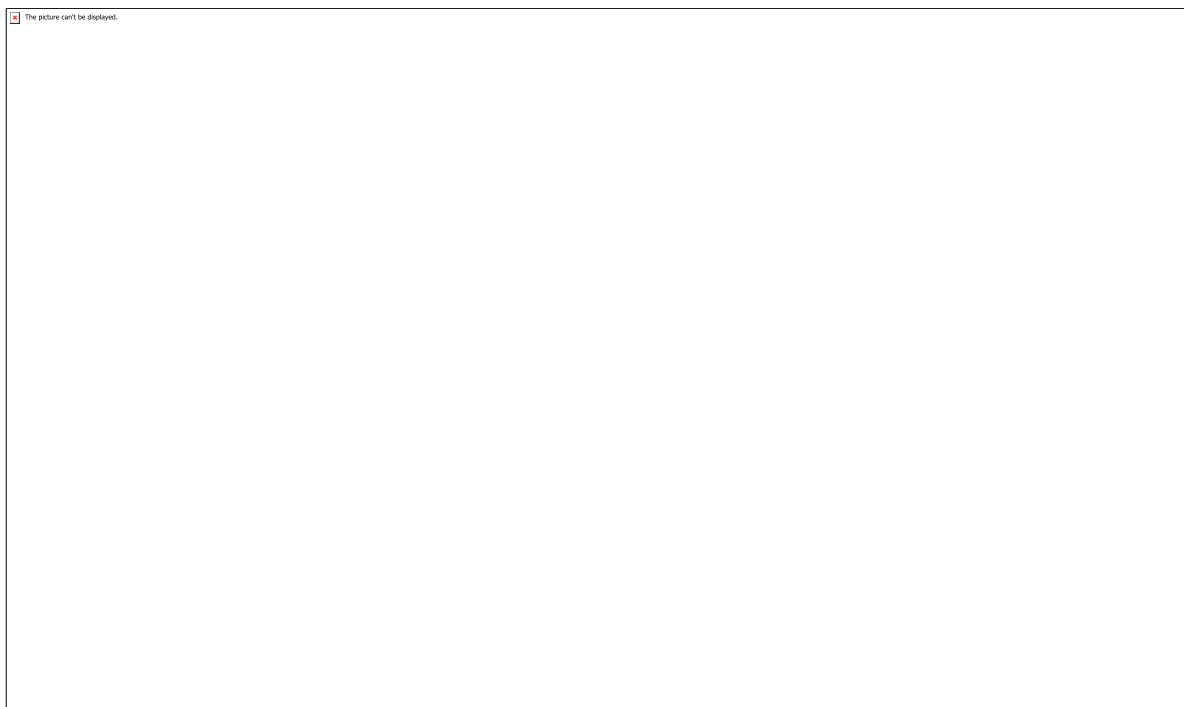


Figura 02. Modelagem molecular para o ácido cítrico

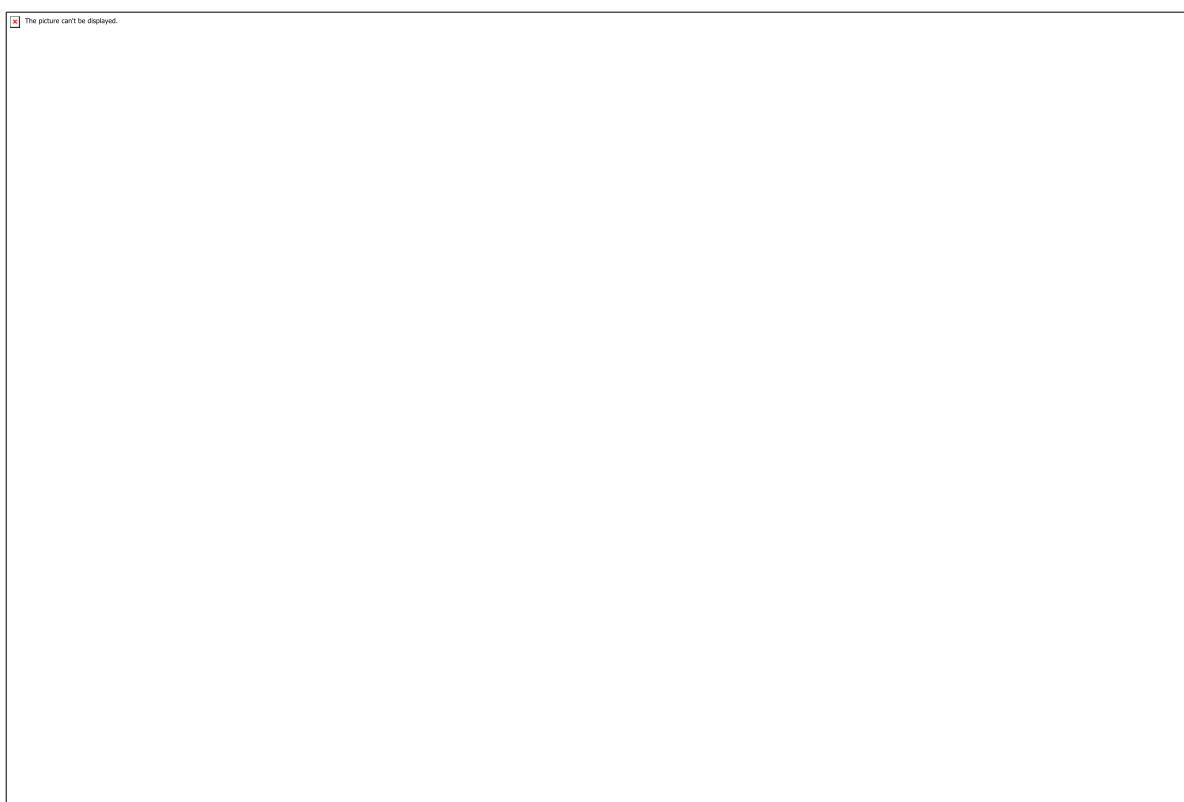


Figura 03. Decomposição térmica do ácido cítrico.

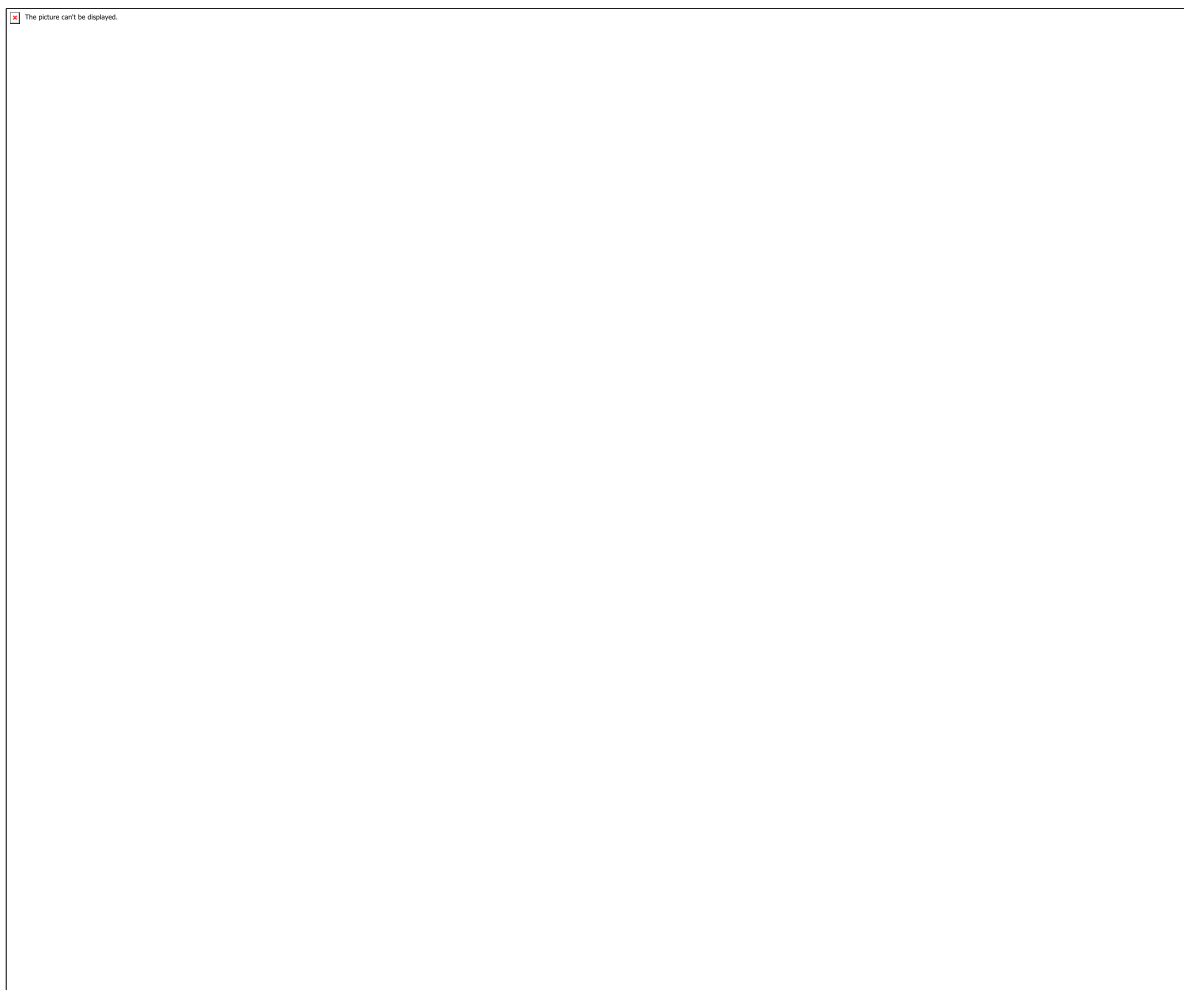


Figura 04. Espectro infravermelho do ácido cítrico.

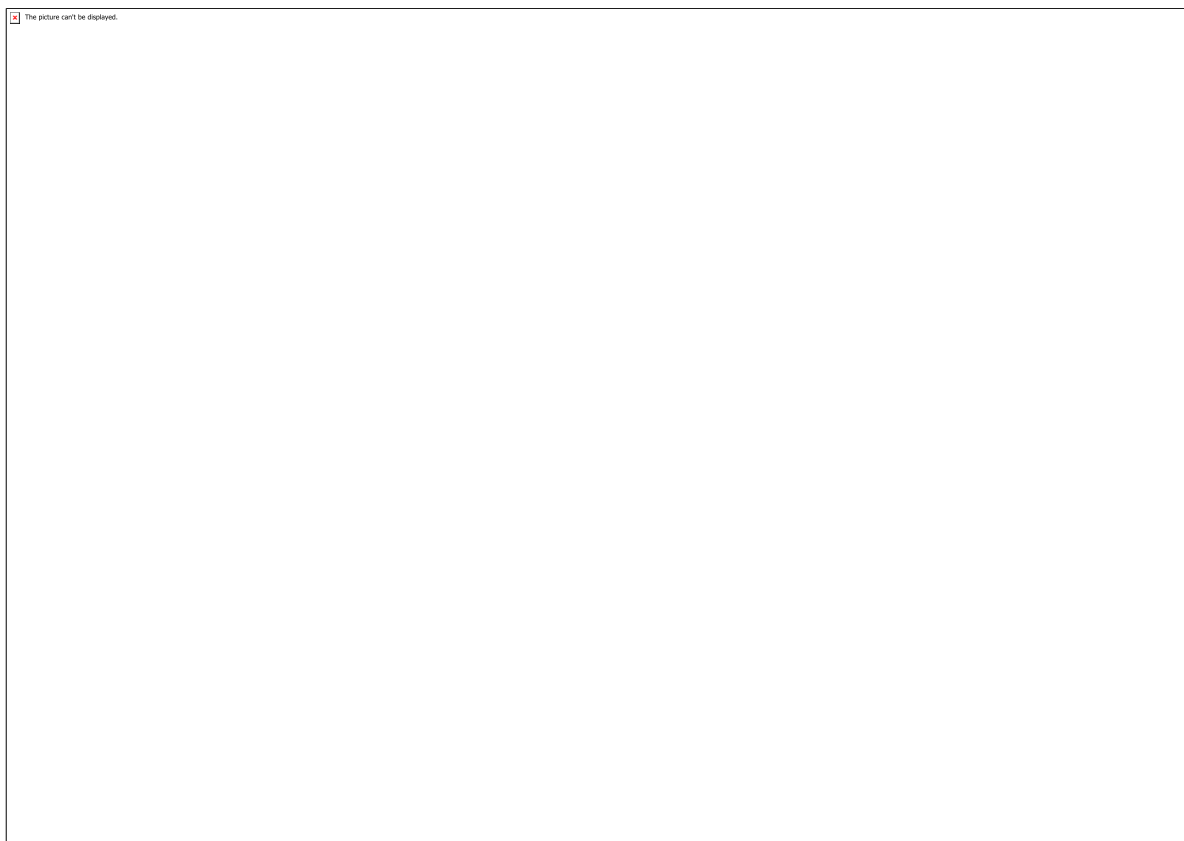


Figura 05. Espectro uv-vis do ácido cítrico em solução aquosa de concentração $M = 0,01 \text{ mol/L}$, abrangendo a região 100 a 1100 nm.

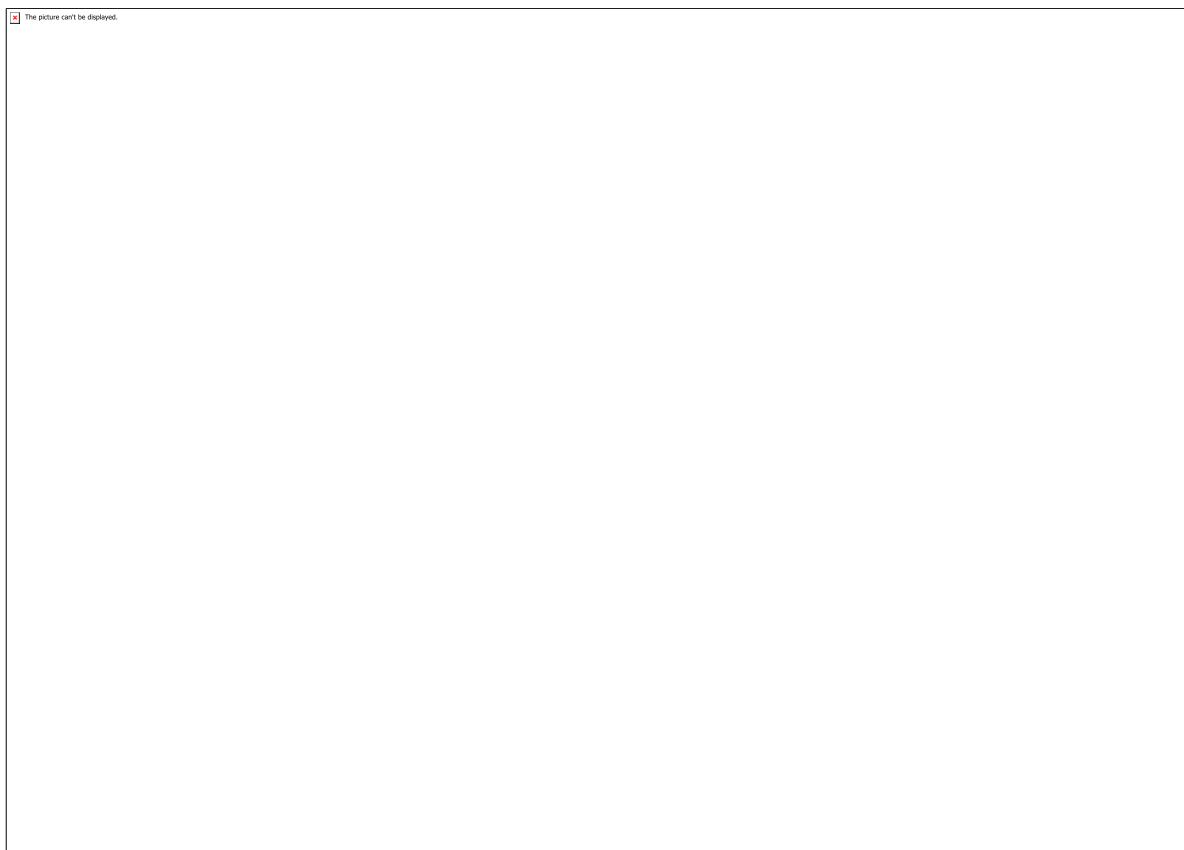


Figura 06. Espectro uv-vis do ácido cítrico em solução aquosa de concentração $M = 0,01 \text{ mol/L}$, abrangendo a região 900 a 1100 nm.

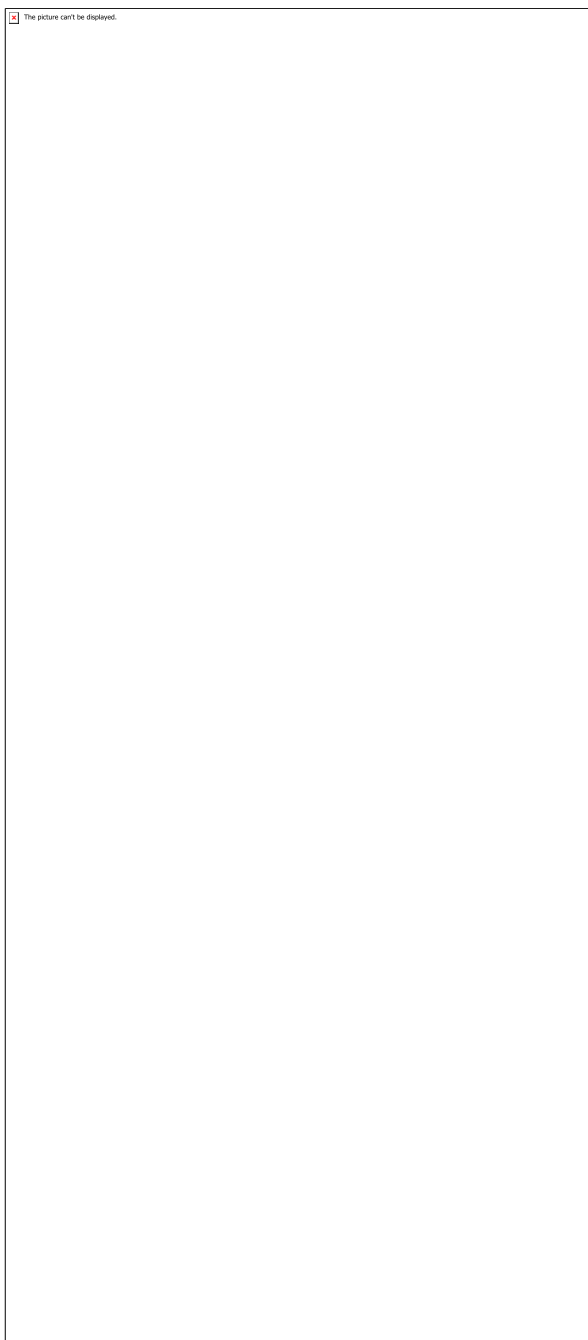


Tabela 01. Cálculos dos PRM para o ácido cítrico.

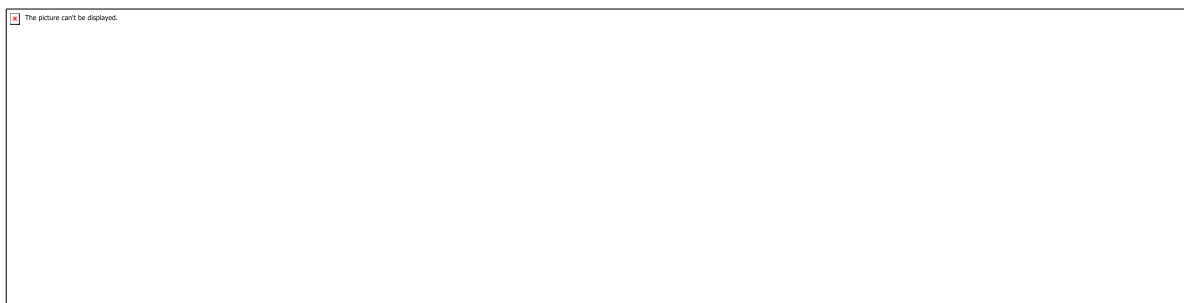


Tabela 02. Eventos térmicos experimentais.

Tabela 03. Infravermelho do ácido cítrico.

Tabela 04. Dados espectrais do ácido cítrico de concentração $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L em solução aquosa.

CÓDIGO: ET1380

AUTOR: DENNIS RODOLFO AQUILES BARBOSA LIMA

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: Efeito do pH na Morfologia de Ni/Al₂O₄ e Ni/Nb₂O₆ Sintetizados via Método de Pechini Modificado em meio de Agar para a Reforma a Seco do Metano: Obtenção de Nanovaras, Túneis e Sulcos

Resumo

Ações para reverter as mudanças climáticas, um dos objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU, diminuirão mundialmente de 2000 a 2016. A reforma a seco do metano (RSM), usando agar como agente gelante na síntese do catalisador, foi proposta como um agente de alto impacto ambiental e social, especialmente com o uso de agar proveniente de áreas rurais costeiras. Avanços recentes na RSM focaram em melhorar propriedades cinéticas, termodinâmicas e estruturais variando a composição e a morfologia do catalisador. Neste trabalho, Ni/Al₂O₄ e Ni/Nb₂O₆ foram sintetizados por síntese modificada de Pechini em solução tampão KCl de agar, variando o pH em 1 e 13 com HCl e NaOH, seguido de secagem e calcinação em forno a 550 e a 700 °C (4 amostras). Do FT-IR foi observado que a melhor temperatura de calcinação é acima de 700 °C para decompor o agar o suficiente para a reforma. No DRX foi observada formação de Ni/Nb₂O₆ e Ni/Al₂O₄. Duas morfologias foram observadas nas imagens do MEV em todos os compostos, exceto o Ni/Nb₂O₅ de rota ácida. Os efeitos do pH foram observados na diminuição do diâmetro de cristalito após redução na rota básica, e conferimento de maior homogeneidade morfológica superficial na rota ácida. Foram observados sulcos e rugosidades nos aluminatos; sulcos e túneis de 1 µm de diâmetro no niobato ácido, e nanovaras no niobato básico, que, junto aos diâmetros de cristalito do Ni de ca. 36 nm, tornam os materiais potenciais catalisadores para RSM.

Palavras-chave: reforma a seco, metano, nióbio, alumina, pH, agar, morfologia

TITLE: Effect of pH on Particle Morphology of NiAl₂O₄ and NiNb₂O₆ Synthesized via Modified Pechini Method in Agar Means for Dry Reforming of Methane: Achievement of Nanorods, Tunnels and Grooves

Abstract

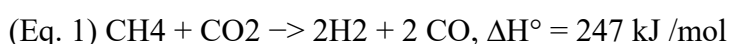
Climate action, a UN sustainable development goal, decreased worldwide from 2000 to 2016. Dry Reforming of Methane (DRM, i.e. RSM), using agar as gelling agent on the catalyst synthesis, was proposed as a high environmental and social impactor, specially using agar cultivated in rural coastal areas. Recent advances in DRM focused on enhancing kinetic, thermodynamic and structural properties by managing composition

and morphology. In the present work, Ni/Al₂O₃ and Ni/Nb₂O₅ were synthesized by modified Pechini method in KCl-buffer agar solution, varying the pH at 1 and 13 with HCl and NaOH, followed by drought and calcination in furnace at 500 and 700 °C (4 samples). From FT-IR it was observed that the best calcination temperature is above 700 °C to decompose agar enough to perform the reform reaction. On XRD it was observed the formation of Ni/Nb₂O₆ and Ni/Al₂O₄. Two morphologies were observed on the MEV images in all samples, except acidic-route niobate. The pH effects were observed on the diminishment of crystallite diameter after the basic-route reduction, and assess to higher surface morphological homogeneity on the acidic route. Grooves and rugosities were observed on the aluminates; grooves and 1 µm-wide tunnel on the acidic niobate, and nanorods on the basic niobate, which, along with the crystallite diameters obtained from XRD for Ni of ca. 36 nm, make the materials potential catalysts for DRM.

Keywords: dry reforming, methane, niobium, alumina, pH, agar, morphology

Introdução

Dentre os objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU, ações para reverter as mudanças climáticas cresceram pouco em países de baixa renda, enquanto diminuíram mundialmente de 2000 a 2016 [1], a evasão do qual tem sido ligado a ondas de calor mortais [2,3], alagamentos [4,5] e aumento no número de animais extintos [6,7]. Para obter impacto ambiental benéfico minimizando efeitos adversos em outras áreas, a pesquisa deve considerar benefícios simultâneos para trabalhadores de baixa renda, indústrias e ambiente [1], como exemplo dos projetos da organização da ONU para Agricultura e Alimentação (FAO) promovendo algicultura no litoral do nordeste brasileiro de 2003 a 2011 [8]. Assim, a Reforma a Seco do Metano (RSM, Eq. 1) catalisada [9] provê a indústria de combustíveis com H₂, a indústria sintética com gás de síntese (CO + H₂) [10-12], enquanto remove os gases estufa de indústrias e pastos, CH₄ e CO₂, da atmosfera [13] ou os recicla de atividade industrial [14].



No processo de síntese do catalisador, o aumento no uso de biopolímeros não animais, como agar na síntese aquosa [15] é uma potencial fonte de renda para pescadores rurais cultivadores de algas [16], que subsequentemente gera créditos de carbono que podem ser comprados por indústrias [17]. Não obstante, os resíduos da extração de agar podem ainda ser totalmente usados para gerar gases valiosos [18] como H₂ e CH₄.

A desativação do catalisador ocorre por crescimento de subprodutos como carbono amorfo e nanotubos de carbono (NTC) [20] envolvendo os sítios ativos. O processo é diretamente relacionado à morfologia da partícula, considerando a gestão de diferentes suportes, promotores e geometrias de grãos [21]. O uso de promotores bases de Lewis está associado a decréscimo nas taxas de desativação e de sinterização [19]; esta é mais notória no uso de metais básicos monovalentes, como potássio (K), explicado pela elevação da energia de ativação aparente [25]. Adendo, Juan-Juan [22] sugeriu que potássio age como facilitador de redução sobre Ni/Al₂O₃ na Redução Termoprogramada (RTP).

A atividade catalítica (taxa de reação por área superficial atômica) é altamente

dependente nas interações catalisador-suporte [25], que é quantificada ou pela variação de entalpia de adsorção em microcalorimetria [27] ou pela energia de band-gap obtida por técnicas espectroscópicas [28], como o band gap é afetado por dopagem e defeitos ao longo da estrutura.

À parte da atividade: a área superficial e a morfologia são os principais responsáveis pela alta performance catalítica, direcionando o crescimento de carbono amorfo ou nanotubos para longe do sítio ativo, ou elevando o sítio se o diâmetro do tubo for próximo do da partícula [21]. Adendo, Ma et al. mostraram que a performance catalítica pode ser melhorada se os catalisadores adsorverem nas paredes internas de nanotubos largos [32], que funcionam de maneira análoga a túneis no suporte cerâmico poroso. O aumento do pH na morfologia de nanopartículas cerâmicas é relacionado à suavização de arestas [34], porém seu efeito na ocorrência de nanossulcos e nanovarvas ainda é pouco conhecido. Também, nanomateriais com design de varas têm sido publicados com estruturas de complexidade cada vez maior, como nanoárvores [35] e varas com cavidade interna [36], com aplicações fotocatalíticas explicadas por confinamento quântico [37], mas sua atividade na reforma a seco do metano na via termal é raramente mencionada na literatura [35,38].

A partir disso, o objetivo deste trabalho foi elucidar a influência do pH nas morfologias de Ni/Nb₂O₅ e Ni/Al₂O₃ sintetizados pelo método modificado de Pechini com solução tampão KCl de agar em vias ácida e básica, para posterior estudo de seu efeito na performance catalítica na reforma a seco do metano.

Metodologia

Duas séries de soluções de agar (FarmaFormula) tamponadas foram preparadas de 0,375 g de agar e 100 mL de água destilada, solução tampão KCl+NaOH foi usada na série básica (pH=1), solução tampão HCl+KCl na série ácida.

A pureza do NaOH foi 99% (Vetec), e do HCl foi 100% (Vetec). Para ambos os tampões, KCl foi produzido de dissolução aquosa de lentilhas de KOH 85% (Vetec, maior impureza 2% K₂CO₃) e HCl. Os precursores metálicos foram Ni(NO₃)₂·6H₂O 97% flocular (Sigma-Aldrich), Al(NO₃)₃·9H₂O 98.5% pó (Sigma-Aldrich), e pó de Nb₂O₅ 100% (Demar, Universidade de São Paulo).

A síntese modificada de Pechini [34] foi usada com agar como agente gelante e complexante. Pó de agar foi lentamente adido aos erlenmeyers contendo água destilada, sob agitação magnética constante. A temperatura foi elevada de 30 a 80 °C, quando as soluções tampão (10 mL de HCl 0.103 M + KCl 0.4 M para rota ácida, 10 mL de NaOH 0.0974 M + 0.4 KCl para rota básica) foram adicionadas lentamente.

Subsequentemente, os reagentes precursores foram lentamente adidos: Al(NO₃)₃·9H₂O e Ni(NO₃)₂·6H₂O para as amostras A1 e A13, Nb₂O₅ e Ni(NO₃)₂·6H₂O para as amostras N1 e N13.

As soluções foram deixadas sob agitação a 95 °C por 20 min, e em seguida descansaram por 1 h até 25 °C. Em seguida, as soluções foram secas em forno (EDG f7000) até 550 °C à taxa de 10 °C/min, com 2 h de permanência. Em seguida, foram maceradas até obtenção de pó fino e enviadas para análise. Após as análises, as amostras foram calcinadas a 700 °C por 2 h ($\Delta T / \Delta t = 10$ °C/min) seguido de maceramento, depois

foram reduzidas a 700 °C (amostras básicas: A13, N13) e a 900 °C (amostras ácidas: A1, N1) com gás H₂ em cromatógrafo para posterior cálculo do diâmetro de cristalito da fase ativa (Ni(0)).

A Difratometria de Raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro Shimadzu (XRD-7000) operando em 40 kV, com radiação Cu-K_α (0,15409 nm), de 10° a 80° (2θ) a 1°/min e passo de 0,01°. Os diâmetros de cristalito foram calculados da equação de Scherrer [39]. A Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo (MEV) foi feita em modelo Zeiss Auriga 40, operando com potencial de 5 kV. A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada em fase sólida no espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21, com pastilhas de KBr e resolução de 8 cm⁻¹. Todos os dados estão disponíveis do autor sob solicitação.

Paralelamente, foram sintetizados aluminatos contendo magnésio e lantânio, que não foram totalmente caracterizados devido à alta espera em caracterizações consideradas essenciais no escopo do trabalho. Ensaios de termorredução programada e teste catalítico em cromatógrafo a gás não foram executados em tempo ábil. Estes não constam neste relatório e serão alvo de publicação científica futura.

Resultados e Discussões

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Nos espectros de infravermelho (Fig. 1), observaram-se a diminuição das bandas de deformação angular de C-H em 1610 cm⁻¹, e de estiramento C-C de anel aromático em 1350 cm⁻¹ aumentando a temperatura do forno até 700 °C, o que condiz com os subprodutos do agar estudados por Ouyang et al. [40].

Os sinais dos óxidos metálicos aparecem majoritariamente de 400 a 1000 cm⁻¹, como denotado na Fig. 1 [41, 42]. A alfa-Al₂O₃ usada como padrão interno para comparação tinha pureza 100%, marca Alfa Aesar, e o Nb₂O₅ foi do próprio reagente usado na síntese dos niobatos.

Difratometria de Raios-X (DRX)

No difratograma (Fig. 2), denotaram-se em todas as amostras picos característicos de KCl (28,4°) [43], K₂O (23,9°) [43], NiO (40,5°; 63°; Ruff ID: R080121.9); nas de niobatos, de Nb₂O₅ (28,4°; 23,9°), NiNb₂O₆ (32,0°) [45]; e nas de aluminatos, NiAl₂O₄ (37,4°; 43,5°) [44]. O pico de Ni em 44,3° [45] comprovou a redução do material, como esperado. Notoriamente, as fases Ni/Al₂O₃ e Ni/Nb₂O₅ foram obtidas após a redução de Ni/Al₂O₄ e Ni/Nb₂O₆, respectivamente.

Na Tabela 1, os picos em 28° e em 44,3° foram selecionados para cálculo do diâmetro de cristalito (D) de NiO e Ni, que é a fase ativa do catalisador antes e após a redução. No DRX, o efeito do pH de síntese foi notado somente após a redução, com obtenção de menor diâmetro de cristalito em todas as amostras de rotas básicas, em comparação com as ácidas, com diferença média entre elas de 11,0 nm para NiO, e de 2,8 nm para Ni.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV / FESEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 3) foram feitas com as

amostras calcinadas a 550 °C. Elas evidenciaram a coexistência de múltiplas morfologias em todos os materiais em nanoescala, exceto para o N1. As duas fases superficiais observadas para A1 são (a) rugosa e (b) rugosa ordenada, ambas com protuberâncias cerca de 32 nm distantes. As duas fases para A13 foram (c) rugosa e (d) superfícies planas.

A imagem de N1 sugere a formação de única fase, com estrutura repleta de cavidades, algumas com paredes internas distantes 43 nm, e túneis com 1 micrômetro de diâmetro. As microscopias eletrônicas de Raba [46] de sínteses sol-gel neutra e básica de pentóxido de nióbio mostraram morfologia semelhante, com agregações globulares e cavidades homogeneamente distribuídas, mas sem paredes internas (de sulcos) evidentes. Nelas, a rota básica levou a maior dispersão de diâmetros de partícula. Neste trabalho, a elevada agregação particular de N1 é atribuída a ambos a presença de níquel e meio ácido.

Três fases foram observadas em N13: (e) flocos esponjosos, (f) superfícies planas, e (g) nanovaras de 1 micrômetro de extensão. Varas similares foram estudadas na literatura para KNbO₃ sintetizado de KOH e Nb₂O₅ usando síntese hidrotermal na presença de surfactante [46], e para Nb₁₇W₂O₂₅ [45]. Os túneis e nanovaras obtidos são morfologias ideais para catálise heterogênea gasosa.

Conclusão

Neste estudo foram feitas sínteses de Ni/Nb₂O₅ e Ni/Al₂O₃ em pH ácido e básico pelo método modificado de Pechini em solução tampão KCl de agar, variando a temperatura de calcinação em 550 e 700 °C. O efeito do pH foi denotado no diâmetro de cristalito dos materiais após o ensaio de redução, com pH básico promovendo menor diâmetro de cristalito de NiO e de Ni em relação ao ácido.

Como visto nas imagens de MEV, o pH ácido promoveu maior homogeneidade na estrutura superficial tanto no Ni/Nb₂O₆ quanto no Ni/Al₂O₄.

A partir disso, concluiu-se que o pH exerceu papel fundamental na morfologia das estruturas de Ni/Nb₂O₆ e Ni/Nb₂O₅, enquanto foi menos evidente nas morfologias de Ni/Al₂O₄ e Ni/Al₂O₃. Também foi fator importante no controle do tamanho de cristalito das fases ativas Ni e NiO em todos os materiais obtidos.

Os materiais apresentaram características ideais para a reforma a seco do metano, como a rugosidade nas aluminas, os sulcos e túneis no niobato ácido e as nanovaras no niobato básico. Estudos complementares são necessários para quantificar atividade dos materiais na reação de Reforma a Seco do Metano.

Estudos futuros são necessários para identificar outros fatores, além do pH, que determinam a extensão, diâmetro e abundância de nanovaras e de poros nos niobatos de níquel.

Referências

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq, sob o código PVB 15667-2018. É agradecida a

cessão de pentóxido de nióbio pelo professor Uilame Umbelino Gomes do grupo de Tecnologia do Pó e Materiais da UFRN.

Referências

- [1] BARBIER, E. et al. Sustainable development goal indicators: Analyzing trade-offs and complementarities. *World Development*, v. 122, p. 295-305, 2019.
- [2] MARTINEZ, G. et al. Heat-health action plans in Europe: Challenges ahead and how to tackle them. *Env. Research*, v. 176, p. 108548, 2019.
- [3] FISCHER, E. et al. Anthropogenic contribution to global occurrence of heavy-precipitation and high-temperature extremes. *Nature Climate Change*, v. 5, n. 6, p. 560-564, 2015.
- [4] BOOIJ, M. Impact of climate change on river flooding assessed with different spatial model resolutions. *J. of Hydrology*, v. 303, n. 1-4, p. 176-198, 2005.
- [5] BARNARD, P. et al. Dynamic flood modeling essential to assess the coastal impacts of climate change. *Sci. Rep.*, v. 9, n. 1, 2019.
- [6] VALENZUELA, N. et al. Extreme thermal fluctuations from climate change unexpectedly accelerate demographic collapse of vertebrates with temperature-dependent sex determination. *Sci. Rep.*, v. 9, n. 1, 2019.
- [7] THOMAS, C. et al. Extinction risk from climate change. *Nature*, v. 427, n. 6970, p. 145-148, 2004.
- [8] FREDDI, A., et al. J. TCP/BRA/0065 Small-scale seaweed farming in North East Brazil. *FAO Aquaculture Newsletter*, n. 34, p. 34-35, 2005.
- [9] SUN, Y. et al. Thermodynamic analysis of mixed and dry reforming of methane for solar thermal applications. *J. of Natural Gas Chem.*, v. 20, n. 6, p. 568-576, 2011.
- [10] ER-RBIB, H. et al. Production of Synthetic Gasoline and Diesel Fuel from Dry Reforming of Methane. *Energy Proc.*, v. 29, p. 156-165, 2012.
- [11] SHI, L. et al. An Introduction of CO₂ Conversion by Dry Reforming with Methane and New Route of Low-Temperature Methanol Synthesis. *Accounts of Chem. Research*, v. 46, n. 8, p. 1838-1847, 2013.
- [12] MORTENSEN, P. et al. I. Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas. *Applied Catalysis A: General*, v. 495, p. 141-151, 2015.
- [13] CLERBAUX, C. et al. Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 9, n. 16, p. 6041-6054, 2009.
- [14] OLAH, G. et al. Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *The J. of Org. Chem.*, v. 74, n. 2, p. 487-498, 2009.
- [15] HORN, S. et al. Ethanol production from seaweed extract. *J. of Ind. Microbiol. and Biotech.*, v. 25, n. 5, p. 249-254, 2000.
- [16] BUSCHMANN, A. et al. Seaweed production: overview of the global state of exploitation, farming and emerging research activity. *European J. of Phycol.*, v. 52, n. 4, p. 391-406, 2017.
- [17] MCLEOD, E. et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. *Frontiers in Ecol. and the Env.*, v. 9, n. 10, p. 552-560, 2011.
- [18] GUAN, Q. et al. Kinetic model for supercritical water gasification of algae. *Phys.*

Chem. Chem. Phys., v. 14, n. 9, p. 3140, 2012.

- [19] ARAMOUNI, N. et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sust. Energy Rev.*, v. 82, p. 2570-2585, 2018.
- [20] DE SOUSA, F. et al. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behaviour of catalysts. *Int. J. of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 4, p. 3201-3212, 2012.
- [21] ARORA, S. et al. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Advances*, v. 6, n. 110, p. 108668-108688, 2016.
- [22] JUAN-JUAN, J. et al. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. *App. Cat. A: General*, v. 301, n. 1, p. 9-15, 2006.
- [23] JIA, Z. et al. Controllable and Large-Scale Synthesis of Carbon Nanostructures: A Review on Bamboo-Like Nanotubes. *Catalysts*, v. 7, n. 9, p. 256, 2017.
- [24] CORTHALS, S. et al. The beneficial effect of CO₂ in the low temperature synthesis of high quality carbon nanofibers and thin multiwalled carbon nanotubes from CH₄ over Ni catalysts. *Carbon*, v. 50, n. 2, p. 372-384, 2012.
- [25] COURSON, C. et al. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming. *Cat. Today*, v. 63, n. 2-4, p. 427-437, 2000.
- [27] LEW, W. et al. The Energy of Adsorbed Hydroxyl on Pt(111) by Microcalorimetry. *The J. of Phys. Chem. C*, v. 115, n. 23, p. 11586-11594, 2011.
- [28] GÄRTNER, M. et al. Bandgap Widening of Titania through Semiconductor Support Interactions. *ChemPhysChem*, v. 6, n. 4, p. 714-718, 2005.
- [29] WEIBIN, Z. et al. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. *Surface and Interface Analysis*, v. 45, n. 8, p. 1206-1210, 2013.
- [30] NICO, C. et al. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Mat. Sci.*, v. 80, p. 1-37, 2016.
- [31] MAITI, A. et al. Theory of carbon nanotube growth. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 20, p. 14850-14858, 1995.
- [32] MA, Q. et al. Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming. *Fuel*, v. 108, p. 430-438, 2013.
- [33] LE, C. et al. Molecular dynamics simulation of phase transformation and mechanical behavior in Al₂O₃ model. *Vacuum*, v. 167, p. 175-181, 2019.
- [34] THANGARAJU, D. et al. Influence of pH and microwave calcination on the morphology of KGd(WO₄)₂ particles derived by Pechini Sol-Gel method. *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.*, v. 58, n. 2, p. 419-426, 2011.
- [35] LIU, F. et al. Fabrication of Nb₂O₅ nanotrees with controlled branching degrees. *Phys. Scripta*, v. T139, p. 14074, 2010.
- [36] YAN, C. et al. Formation of Nb₂O₅ Nanotube Arrays Through Phase Transformation. *Adv. Mat.*, v. 20, n. 5, p. 1055-1058, 2008.
- [37] ARSLAN, O. et al. Controlled modulation of 1D ZnO nano/micro structures: Evaluation of the various effects on the photocatalytic activity. *J. of Phys. and Chem. of Solids*, v. 108, p. 88-97, 2017.

- [38] SINGH, S. et al. Influence of LaNiO_3 Shape on Its Solid-Phase Crystallization into Coke-Free Reforming Catalysts. *ACS Cat.*, v. 6, n. 7, p. 4199-4205, 2016.
- [39] ALEXANDER, L. et al. Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer. *J. of App. Phys.*, v. 21, n. 2, p. 137-142, 1950.
- [40] OUYANG, Q. et al. Thermal degradation of agar: Mechanism and toxicity of products. *Food Chem.*, v. 264, p. 277-283, 2018.
- [41] DESAI, S. et al. A study of the structure and bonding of small aluminum oxide clusters by photoelectron spectroscopy: Al_xO_y ($x=1-2$, $y=1-5$). *The J. of Chem. Phys.*, v. 106, n. 4, p. 1309-1317, 1997.
- [42] BRANDÃO, R. et al. Synthesis, characterization and use of Nb_2O_5 based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *JBCS*, v. 20, n. 5, p. 954-966, 2009.
- [43] SWANSON, H. et al. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. *Phys. Today*, v. 7, n. 8, p. 22-22, 1954.
- [44] ZHOU, L. et al. Effect of NiAl_2O_4 Formation on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Stability during Dry Reforming of Methane. *ChemCatChem*, v. 7, n. 16, p. 2508-2516, 2015.
- [45] SOUSA, L. et al. Investigation of structures and metallic environment of the $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ by different in situ treatments – Effect on the partial oxidation of methane. *App. Cat. A: Gen.*, v. 537, p. 100-110, 2017.
- [46] RABA, A. et al. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. *Mat. Research*, v. 19, n. 6, p. 1381-1387, 2016.

Anexos

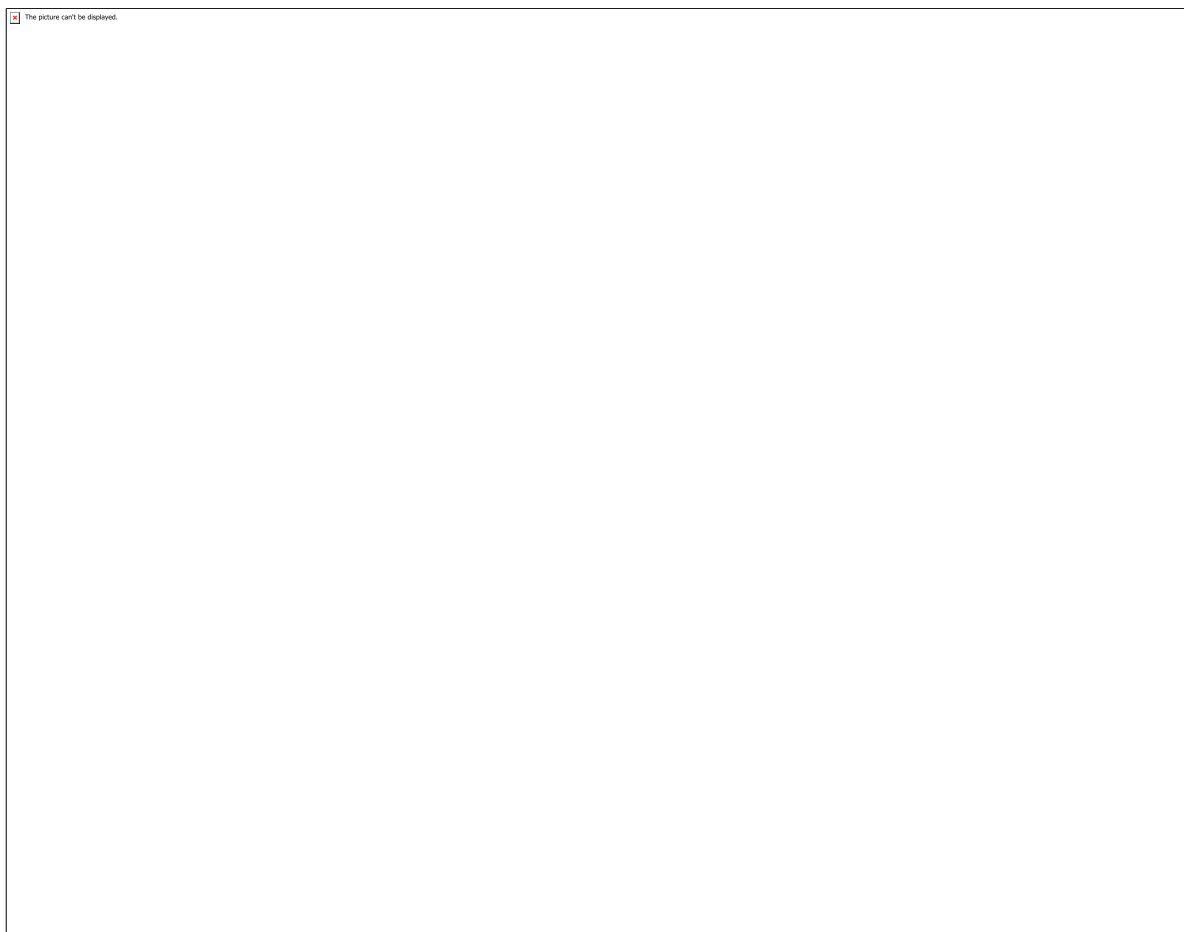


Figura 1 - Espectros de infravermelho.

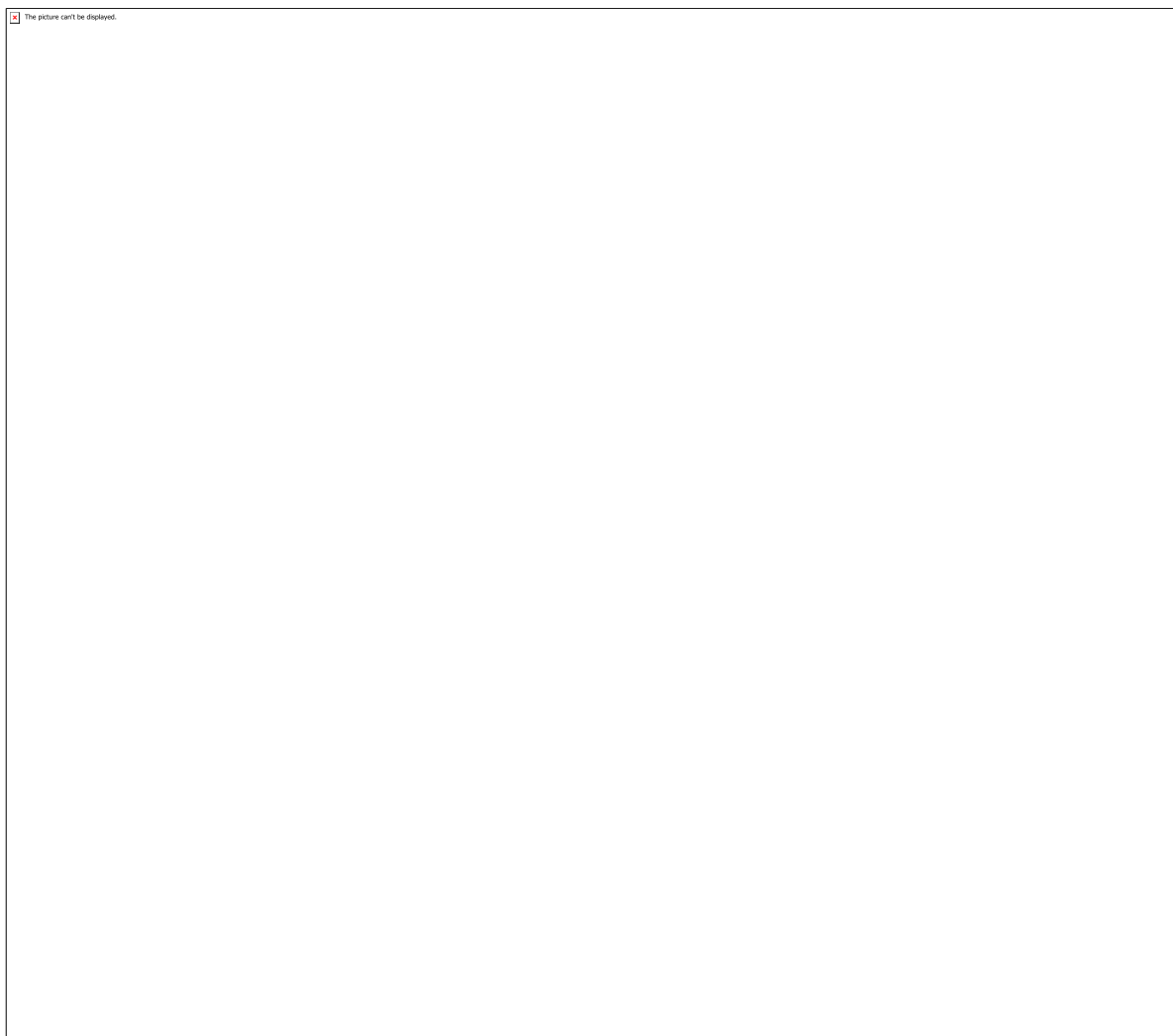


Figura 2 - Difratogramas de Raios-X.

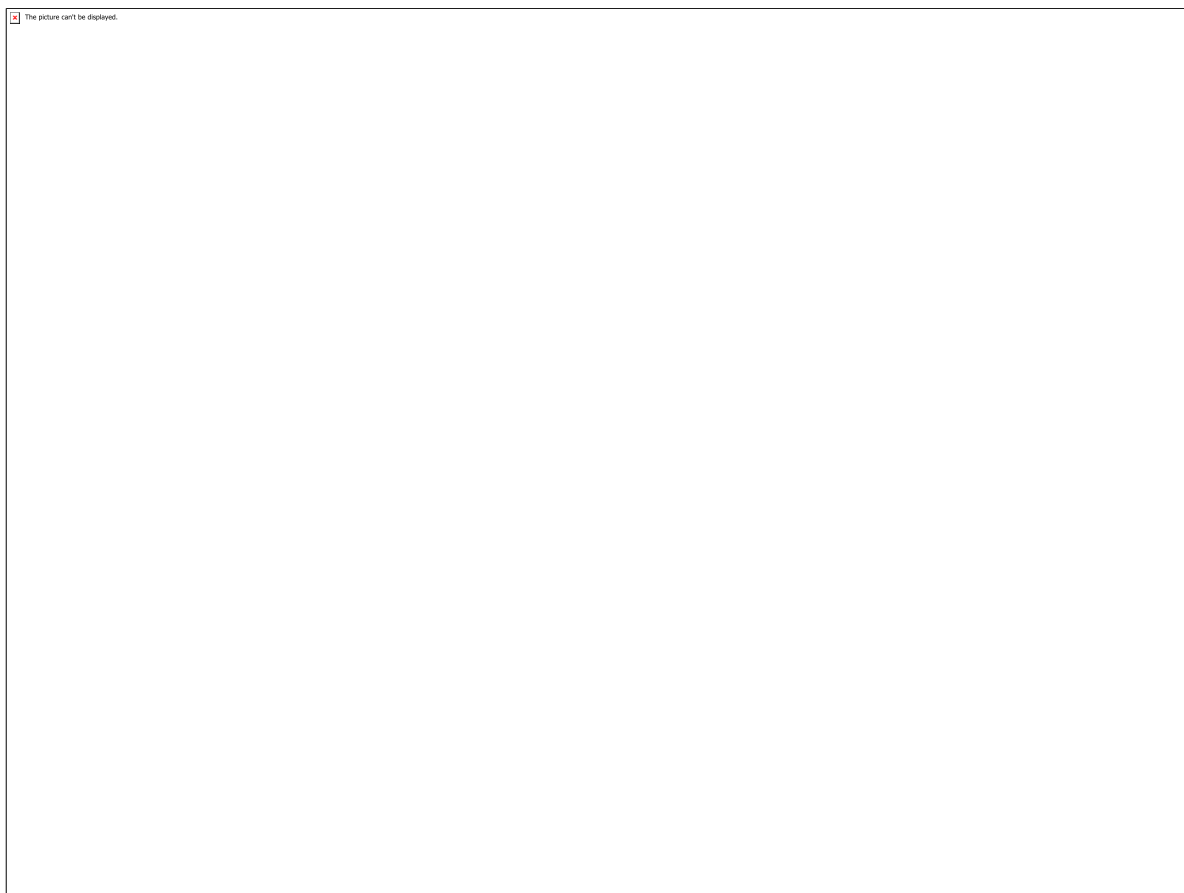


Figura 3 - Microscopias Eletrônicas das amostras calcinadas a 550 °C.

A large rectangular area intended for a table containing crystalite diameters of NiO and Ni. The area is currently blank, with a small error message in the top-left corner: "The picture can't be displayed."

Tabela 1 - Diâmetros de cristalito de NiO e de Ni.

CÓDIGO: ET1386

AUTOR: GIOVANNA BERGAMIN JANUARIO

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: PIRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE GIRASSOL NA PRESENÇA DO CATALISADOR (Mo/AISBA-15) PARA OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS

Resumo

Para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir de girassol, pode ser utilizada a pirólise catalítica que promove a desoxigenação do óleo. Foi realizada a síntese do catalisador AISBA-15 e a posterior impregnação com molibdênio. A caracterização dos catalisadores foi realizada por termogravimetria (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise de energia dispersiva por raios-X (EDX) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada em fourier (FTIR). O espectro de infravermelho mostrou bandas características de materiais do tipo SBA-15, como bandas em 1088 cm⁻¹, 804 cm⁻¹ e 467 cm⁻¹ referentes aos estiramentos vibracionais assimétrico, simétrico e a deformação da ligação Si-O-Si respectivamente, presente na estrutura do SBA-15. Adicionalmente, verificou-se a presença de uma banda a 964 cm⁻¹ associada ao estiramento da ligação Si-OH dos grupos silanóis que compõem a estrutura do material mesoporoso. As amostras com os catalisadores também tiveram os produtos das suas decomposições avaliados por FTIR. Os resultados obtidos através de TGA-FTIR das amostras com os catalisadores mostraram bandas na faixa de 2400-2250 referente à ligação C=O do grupo CO₂ que permitiram concluir que os catalisadores AISBA-15, e especialmente o Mo/AISBA-15, resultaram na desoxigenação do óleo de macaúba com a consequente produção de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos renováveis. AISBA-15. Molibdênio. Desoxigenação.

TITLE: CATALYTIC PYROLYSIS OF SUNFLOWER OIL IN THE PRESENCE OF THE CATALYST (Mo / AISBA-15) FOR RENEWABLE HYDROCARBONS

Abstract

To obtain renewable hydrocarbons from sunflower, catalytic pyrolysis that promotes oil deoxygenation can be used. The synthesis of the catalyst AISBA-15 and subsequent impregnation with molybdenum were performed. The characterization of the catalysts was performed by thermogravimetry (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled to X-ray dispersive energy analysis (EDX) and infrared spectroscopy. Fourier transform infrared (FTIR). Infrared spectrum showed characteristic bands of SBA-15

type materials, such as bands at 1088 cm⁻¹, 804 cm⁻¹ and 467 cm⁻¹ referring to asymmetric, symmetrical vibrational stretching and Si-O-Si bond deformation respectively. , present in the structure of the SBA-15. Additionally, a band at 964 cm⁻¹ associated with the stretching of the Si-OH bond of the silanol groups that make up the structure of the mesoporous material was found. The samples with the catalysts also had their decomposition products evaluated by FTIR. The TGA-FTIR results from the samples with the catalysts showed bands in the range of 2400-2250 regarding the C = O bond of the CO₂ group which allowed us to conclude that the AISBA-15 catalysts, and especially the Mo / AISBA-15, resulted. deoxygenation of macauba oil with the consequent production of hydrocarbons

Keywords: Renewable hydrocarbons. AISBA-15. Molybdenum. Deoxygenation.

Introdução

São fontes de energia renováveis a biomassa, a energia hídrica, eólica, solar, geotérmica, marinha e hidrogênio, sendo recursos energéticos limpos e inesgotáveis, reduzindo os impactos ambientais e fornecendo 14% da demanda mundial de energia. (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011). O biodiesel, é um combustível ecológico e renovável, produzido a partir da biomassa, por exemplos os óleos vegetais como, óleo de semente de borraça, óleo de mamona, óleo de algodão, óleo de girassol, entre outros. Apresenta uma redução nas emissões líquidas de CO₂, por ser oriundo de uma fonte renovável e não tóxica, e os produtos com uma certa toxicidade como CO, SO_x, hidrocarbonetos não queimados e partículas de fuligem, também são reduzidos quando queimados no motor a diesel. (GRANADOS et al., 2007) Como exposto, o biodiesel pode ser obtido por óleos vegetais, dentre eles o óleo de girassol. O óleo de girassol apresenta ótimas propriedades físico-químicas como, alta relação de ácidos graxos poliinsaturados/saturados (65,3%/11,6%). O girassol é uma planta rústica com fácil adaptação à diversos tipos de solo, mas características como solo fértil, plano, bem drenado, melhora o desenvolvimento das raízes, apresenta uma maior resistência às secas, viabilizando uma melhor absorção de água e de nutrientes, aumentando o rendimento na produção de girassol. (CASTRO. C, 1996) Em geral os óleos vegetais, apresentam uma alta viscosidade que não é muito boa para a produção de combustíveis renováveis, e o melhor método para reduzir a viscosidade é o processo de transesterificação, que é uma reação orgânica em que ocorre a troca do grupo alcóxi de um composto éster por outro álcool. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011) e (GARCIA, 2006) A função do uso do catalisador para a produção de biocombustível, é aumentar a velocidade da reação sem que o processo sofra mudanças na natureza química, mas os catalisadores na reação de transesterificação não são totalmente recuperados. A utilização de catálise homogênea é adequada em processos industriais, por apresentar melhor rendimento em temperatura ambiente, sendo mais fácil a manipulação e menos corrosivos. Mas a produção de sabão e um aumento na razão molar álcool/óleo, apresentam desvantagens, além de possuir um longo período de síntese, e diminuir o rendimento da transesterificação. Uma boa alternativa para tais desvantagens, é o uso de catálise

heterogênea, tornando o processo mais limpo, apresentando uma maior eficiência, melhor efetividade econômica e ambiental, permitindo a purificação dos ésteres monoalquílicos e facilitando a recuperação e purificação da glicerina. (COSTA, 2011). Podemos citar como catalisador heterogêneo o SBA-15, um material a base de sílica, que apresenta estrutura mesoporosa unidimensional, com um alto diâmetro médio entre os poros, elevadas áreas superficiais, paredes de poros espessas, resultando em uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica. São ordenados de maneira hexagonal e interligados por microporos promovendo um melhor alojamento e/ou difusão das grandes moléculas. (FERNANDES, 2016; ZHAO et al., 1998). O biocombustível pode ser produzido através de processos térmicos, como a pirólise. O processo de pirólise é a conversão de uma estrutura orgânica, através de calor, em uma atmosfera inerte ou com um baixo teor de oxigênio podendo-se utilizar ou não catalisador. Sua decomposição térmica gera produtos como alcanos, alcenos, alcadienos e compostos aromáticos com grupos ácidos carboxílicos, (RAMOS et al., 2011). A presença desses compostos oxigenados tornam o uso desses biocombustíveis como produto inviáveis de forma que o uso de catalisadores, tais como o material mesoporoso SBA-15 pode permitir alcançar altas conversões desses compostos em hidrocarbonetos (SILVA et al., 2016).

Metodologia

O material mesoporoso do tipo AISBA-15 com razão Si/Al = 50 foi sintetizado partindo do copolímero tribloco pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO20PPO70PEO20), ácido clorídrico 37%, água destilada, Tetraetilortosilicato (TEOS) e pseudobohemita (Al_2O_3), utilizando adaptações do método hidrotérmico proposto por Zhao e colaboradores (1998, a, b; MELO, 2018). Esses reagentes foram misturados em ordem com objetivo de obter um hidrogel reativo com a seguinte composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 0.01 Al_2O_3 : 5.7 HCl: 193 H_2O . Inicialmente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35 °C. Feito isso, adicionou-se a pseudobohemita como fonte de alumínio para obter a razão silício alumínio igual a 50. Alcançada a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, Tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento na faixa de temperatura entre 35-40 °C por 24 h (pH = 0-1) para obter um gel homogêneo; posteriormente, foi transferido para autoclaves de teflon e acondicionado em estufa por 48 h, previamente aquecida a 100 °C. A Figura 13 apresenta um esquema geral para síntese da AISBA-15. (MELO, 2018)

3.1.1 Lavagem, Secagem e Calcinação

A partir da conclusão da síntese hidrotérmica, os materiais obtidos foram lavados com 50 mL de uma solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol e filtrados a vácuo. Esse procedimento auxilia na remoção do direcionador orgânico dos poros do material, reduzindo, assim, o tempo de calcinação. (MELO, 2018) Após esta etapa, o material foi colocado em uma placa de petri para secar a temperatura ambiente pelo período de 24 h. Para a remoção total do P123 dos poros do material mesoporoso foi realizada a calcinação do material a 550 °C e razão de aquecimento de 1 °C/min. A temperatura adequada para esse procedimento foi encontrada a partir dos resultados obtidos pela termogravimetria.

(MELO, 2018) 3.1.2 Impregnação do Catalisador com o metal Molibdênio O catalisador impregnado com molibdênio foi preparado a partir do uso da técnica de impregnação por gotejamento. Na primeira etapa foi utilizada a solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetra hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. A massa do sal precursor foi calculada de forma a se atingir a concentração final de 10% do metal no catalisador calcinado. (MELO, 2018) Em seguida, o material foi seco por duas horas em estufa a 100 °C. Após o período de secagem, o catalisador foi calcinado a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante o período de duas horas. De forma que ao final foram obtidos os materiais AISBA-15 e Mo/AISBA-15. (MELO, 2018) 3.2

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Os catalisadores alcançados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e microscopia eletrônica por varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

(MELO, 2018) 3.2.1 Termogravimetria (TGA) A termogravimetria foi utilizada com objetivo de estimar a decomposição térmica, encontrar as faixas de perda de massas características dos componentes de materiais do tipo SBA-15, bem como estabelecer a temperatura ideal para calcinação. Para realizar tais análises foi utilizado o equipamento da marca NETZSCH TG 209 F1 Libra, em que utilizou-se em torno de 5 mg da amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente (25 °C) até 900 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min. O cadinho utilizado foi de alumina. (MELO, 2018) 3.2.2

Difração de Raios -X (DRX) Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), através do método do pó, com o objetivo de evidenciar a formação da estrutura mesoporosa característica do SBA-15. Com isso, foi realizada a análise em baixo ângulo entre 0,5 a 3,0° para as amostras AISBA-15 e Mo/AISBA-15. Em seguida, com o intuito de identificar as fases cristalinas do óxido de molibdênio formado na amostra impregnada, foi realizada a análise de DRX a alto ângulo na faixa entre 5 a 80° para o Mo/AISBA-15. No experimento, os materiais foram caracterizados em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, com passo de 0,01°, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye. Os cálculos dos valores de d espaçamento basal e o parâmetro de célula unitária (ao) referente ao parâmetro de cela para o índice de Miller (100) são calculados de acordo com as equações a seguir. (MELO, 2018) Distância interplanar para o plano (100): $\lambda \text{ CuK}\alpha = 2d(100) \cdot \sin(\theta)$ Equação 1 Onde: $\text{CuK}\alpha$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) θ = ângulo de Bragg para o pico de maior intensidade hkl (100) Parâmetro de arranjo hexagonal mesoporoso ao (parâmetro de rede) da estrutura: $ao = (2d(100))/\sqrt{3}$ Equação 2 Onde: $d(100)$ = distância interplanar relativa ao plano hkl (100)

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com a fim de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes nos materiais mesoporosos do tipo SBA-15, assim como na estrutura do direcionador (P123) nos poros das amostras na forma não calcinada. Desse modo, foi possível avaliar a eficiência da calcinação na remoção do direcionador orgânico através do desaparecimento de algumas bandas.

Resultados e Discussões

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Termogravimetria (TGA) Os dados obtidos a partir da termogravimetria realizada na amostra de AISBA-15 não calcinada, compreendendo a faixa de temperatura de 28 a 900 °C e uma razão de aquecimento de 10 °C/min. O objetivo da técnica é encontrar as condições ideais para a calcinação do material, sendo de grande importância para obtenção de materiais mesoporosos de alta qualidade. (FERNANDES et al., 2016; MELO, 2018) Existem duas regiões de perda de massa bem definidas. Uma na faixa de 28 a 145 °C e outra que se inicia em 240 °C e vai até 690 °C sendo mais acentuada. Essas duas perdas de massa representam a saída de água fisissorvida dos poros do material e a decomposição do direcionador orgânico de estruturas, respectivamente. Podemos observar as porcentagens de variação de massa atrelado com as faixas de temperatura correspondentes, na tabela. Tabela 1 - Porcentagens de variação de massa para o material AISBA-15 Fonte: MELO, 2018 Com as faixas de perda de massa, é possível observar que após 550°C já não há nenhuma perda de massa significativa na amostra. Assim, essa é a temperatura ideal para calcinação do material. Após a realização da calcinação, as amostras calcinadas AISBA-15 e Mo/AISBA-15 foram levadas à difração de raios-X (DRX) para observar se houve a formação de sua nanoestrutura mesoporosa. (MELO, 2018)

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX) Observa-se difratogramas a baixo ângulo (0,5 a 3°) das amostras Al-SBA-15 e Mo/Al-SBA-15 calcinadas. Os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos na forma calcinada foram utilizados para identificar a estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 proposta por Zhao et al., (1998a). As amostras de AISBA-15 e Mo/AISBA-15 apresentaram três reflexões no difratograma bem definidas, cujos índices de miller são (100), (110) e (200), respectivamente. Implicando, portanto, que todos eles possuem simetria hexagonal (p6mm) altamente ordenada e estrutura mesoporosa bem organizada, correspondendo aos resultados encontrados por Zhao e colaboradores (GAO et al., 2015). Com isso, evidenciamos que a impregnação e nova calcinação não destruiu e não deformou as características estruturais do AISBA-15, demonstrando uma grande semelhança entre os materiais para o primeiro índice de Miller (100), o que indica uma organização estrutural satisfatória. (MELO, 2018) Os valores de espaçamentos foram calculados de acordo com a (Equação 1) sendo utilizado os picos de difração referentes aos planos (100), os quais corresponderam a $d_{100} = 10,7$ nm (AISBA-15) e $d_{100} = 9,22$ nm (Mo/AISBA-15). Para os parâmetros de célula unitária (a_0) foi utilizada a (Equação 2). Os valores obtidos para a_0 foram de 12,35 nm (AISBA-15) e 10,65 nm (Mo/AISBA-15). Esses valores encontrados se assemelham àqueles descritos na literatura. (MELO, 2018)

Figura 3 - DRX em baixo ângulo da Amostra AISBA-15 Fonte: MELO, 2018

Figura 4 - DRX em baixo ângulo da Amostra Mo/AISBA-15 Fonte: MELO, 2018

A Figura 5, mostra o DRX a alto ângulo entre 5 a 80° para a amostra de Mo/AISBA-15. Essa análise foi realizada para determinar qual a fase de óxido de molibdênio presente na sílica mesoporosa após a impregnação e nova calcinação. Para tanto, a identificação de fases foi realizada utilizando o software MAUD. O óxido suportado na sílica mesoporosa AISBA-15 apresentou reflexões características do MoO₃, segundo Crystallography Open Database por meio da ficha cristalográfica (1011043.cif). (MELO, 2018)

Figura 5 - DRX em alto ângulo da Amostra Mo/AISBA-15 Fonte: MELO, 2018

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) Para verificar a

eficiência da calcinação na remoção do direcionador orgânico na amostra de AISBA-15, foram utilizada espectroscopia vibracional de FTIR antes e depois da calcinação. Observa-se as frequências vibracionais referentes aos grupos funcionais orgânicos que compõem o direcionador de estrutura (P123), bem como frequências vibracionais referentes à estrutura do SBA-15. A Figura 8 apresenta os espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} das amostras AISBA-15 calcinada e não calcinada. (MELO, 2018) Figura 8 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de AISBA-15 calcinada e não calcinada Fonte: MELO, 2018 Os espectros vibracionais para as amostras de AISBA-15 calcinada e não calcinada permitiram observar diferentes bandas, as quais estão listadas na Tabela 2. Segundo Rostamnia, Doustkhah e Zeynizadeh (2016), a banda na região de 1635 cm^{-1} pode ser atribuída a frequência de vibrações da água absorvida na estrutura da sílica, ou seja, a interação da água com a superfície do suporte. Quanto à banda em torno de 3500 cm^{-1} , essa é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos hidroxilas internos e externos da estrutura mesoporosa. Como podemos observar, ambas as bandas sofreram um aumento após o processo de calcinação. No primeiro caso (1635 cm^{-1}), esse aumento pode estar relacionado a liberação de volume poroso após a retirada do direcionador orgânico, possibilitando uma maior interação entre a água e a superfície do suporte. No segundo caso (3500 cm^{-1}), o aumento pode estar relacionado com uma maior concentração de grupos silanois após a retirada do direcionador orgânico da estrutura. A banda observada na faixa de 3015-2850 cm^{-1} se refere ao estiramento das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do direcionador orgânico (GHORBANI-VAGHEI; HEMMATI; VEISI, 2014; MELO, 2018) Segundo Gao et al. (2015), a banda por volta de 1088 cm^{-1} refere-se ao estiramento vibracional assimétrico da ligação Si-O-Si presente na estrutura do SBA-15, já as bandas 804 cm^{-1} e 467 cm^{-1} podem ser atribuída ao estiramento simétrico e a deformação da ligação Si-O-Si, respectivamente. Adicionalmente, uma banda a 964 cm^{-1} é associada ao estiramento da ligação Si-OH dos grupos silanois presentes no SBA-15 (XIE; ZHAO, 2014; MELO, 2018) Os dados obtidos através do espectro de infravermelho permitem afirmar que a etapa de calcinação foi eficiente na remoção do direcionador orgânico de estruturas, já que as bandas referentes a presença do mesmo (3015-2850 cm^{-1}) desapareceram para amostra calcinada. (MELO, 2018) Tabela 2 - Dados referentes às frequências vibracionais observadas e eventos atribuídos para os espectros de amostra de AISBA-15 Fonte: MELO, 2018

Conclusão

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, é plausível levantar as seguinte conclusões: que os materiais mesoporosos sintetizados pelo método hidrotérmico AISBA-15 e Mo/AISBA-15 foram obtidos com sucesso, conforme comprovado pelas técnicas de caracterizações realizadas: 1. As difrações de raios-X mostraram através das reflexões características que a estrutura hexagonal foi formada, e que a impregnação com o metal molibdênio não prejudicou a estrutura do material; 2. Os espectros de infravermelho apresentaram absorções típicas de materiais SBA-15, bem como para amostra calcinada o desaparecimento das bandas referentes ao direcionador orgânico de estruturas; 3. O suporte apresentou morfologia

do tipo vermicular com tubos cilíndricos característica de materiais do tipo SBA-15; 4. O catalisador contendo molibdênio na composição planejada foi obtido com sucesso, indicando a manutenção das características de estrutura e morfologia.

Referências

- ASHOK, B. et al. Lemon peel oil – A novel renewable alternative energy source for diesel engine. *Energy Conversion and Management*, v. 139, p. 110–121, 2017. CASTRO, C. Toussaint L'Ouverture, the hero of Saint Domingo, soldier, statesman, martyr; or, Hayti's struggle, triumph, independence, and achievements. 1996. COLOMBO, K.; BARROS, A. Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel. *Evidência-Ciência e Biotecnologia- ...*, v. 9, n. 1–2, p. 7–16, 2009. COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. p. 26, 2011. DEMIRBAS, A. biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines. [s.l.: s.n.]. v. العدد الحا FERNANDES, F. R. D. . Synthesis and characterization of mesoporous materials SBA-15 obtained with different synthesis conditions. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 6, p. 1855–1864, 2016. GARCIA, C. Vegetable oil transesterification. p. 136, 2006. GRANADOS, M. L. et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, n. 3, p. 317–326, 2007. GAO, D. et al. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s.l.], v. 165, p.269-284, abr. 2015. Elsevier BV. GAO, J. et al. Facile functionalized of SBA-15 via a biomimetic coating and its application in efficient removal of uranium ions from aqueous solution. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 286, p.325-333, abr. 2015. GHORBANI-VAGHEI, R; HEMMATI, S; VEISI, H. Pd immobilized on amidoxime- functionalized Mesoporous SBA-15: A novel and highly active heterogeneous catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, [s.l.], v. 393, p.240-247, nov. 2014. Elsevier BV. MELO, G. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Instituto De Química Programa De Pós-Graduação Em Química. Dissertação, 2018. NASCIMENTO, A. R. et al. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. *Cerâmica*, [s.l.], v. 60, n. 356, p.482-489, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). OLIVEIRA M.F. Bio-óleo: uma alternativa energética sustentável. 2016. OOI, Y. Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15. *Catalysis Communications*, [s.l.], v. 5, n. 8, p.441-445, ago. 2004. Elsevier BV. PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 3, p. 1513–1524, 2011. PIETRE, M. K. DE. HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS Orientador : Dr . Fernando José Luna de Oliveira UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF. 2006. RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011. ROSTAMNIA, S; DOUSTKHAH, E; ZEYNIZADEH, B. Cationic modification of SBA-15 pore walls for Pd supporting: PdSBA-15/IL DABCO as a catalyst for Suzuki coupling in water medium. *Microporous And Mesoporous Materials*, [s.l.], v. 222, p.87-93, mar. 2016. Elsevier BV. XIE, W; ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. *Energy Conversion And*

Management, [s.l.], v. 79, p.34-42, mar. 2014. Elsevier BV. ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science (New York, N.Y.), v. 279, p. 548–552, 1998a. ZHAO, D. et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. J. Am. Chem. Soc., v. 120, p. 6024–6036, 1998b.

CÓDIGO: ET1410

AUTOR: ANA LUDMILLA CORREIA BOTELHO

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: Pastas de cimento contendo Carboximetilcelulose e Hidroxietilcelulose para aplicação em poços com riscos de migração de gás

Resumo

O objetivo deste projeto foi avaliar a influência de polímeros de carboximetilcelulose (CMC) e hidroxietilcelulose (HEC) em pastas de cimento para aplicação em poços de petróleo com riscos de migração de gás. Nesta pesquisa, os polímeros CMC e HEC foram utilizados como controladores de perda de filtrado, auxiliando no controle da migração de gás. Estes polímeros atuam na hidratação do cimento formando uma película que impede a passagem do filtrado e do gás. Para garantir a composição dos polímeros utilizados, foram realizados dois testes de caracterização: análise termogravimétrica (TG / DTG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Além do controlador de filtrado, objeto de pesquisa deste estudo, a pasta de cimento foi aditivada com antiespumante, dispersante e retardador. Foi observado que o controlador de filtrado com concentração de 0,3%, em relação a massa de cimento, apresentou um valor de filtração estática de 46 mL/30min, resultado esse dentro dos limites de pastas propostas para cenários de migração de gás, demonstrando assim uma boa sinergia do controlador de filtrado com o sistema de pasta de cimento.

Palavras-chave: Pastas de cimento, CMC, HEC, migração de gás, cimentação de poços.

TITLE: Cement slurries containing Carboxymethylcellulose and Hydroxyethylcellulose to oil well applications with gas migration risks.

Abstract

The objective of this project was to evaluate the influence of carboxymethylcellulose (CMC) and hydroxyethylcellulose (HEC) polymers on cement slurries for application in oil wells with gas migration risks. In this research, CMC and HEC polymers were used as filtrate loss controllers, helping to control gas migration. These polymers act in the hydration of cement forming a film that prevents the passage of filtrate and gas. To ensure the composition of polymers used, two characterization tests were performed: thermogravimetric analysis (TG / DTG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Besides the fluid-loss controller, object of research of this study, the cement slurry was added with defoamer, dispersant and retarder. It was observed that the fluid-loss controller with a concentration of 0,3%, relative to the cement mass, presented a

static filtration value of 46 mL / 30 min, which result within the proposed paste boundaries for gas migration scenarios, demonstrating thus a good synergy of the fluid-loss controller with the cement slurry system.

Keywords: Cement slurries, CMC, HEC, gas migration, well cementing.

Introdução

Na cimentação, a pasta de cimento é posicionada no espaço anular entre a parede do poço e o revestimento descido em cada fase da perfuração, em que esta tem como principais objetivos isolar a formação rochosa e suportar o peso dos revestimentos utilizados (PETROBRAS, 2002).

O processo de endurecimento da pasta de cimento consiste na gelificação inicial, hidratação e pega da pasta. Durante a gelificação e hidratação, o cimento perde pressão hidrostática e em certo ponto se iguala com a pressão dos poros, nesse momento pode ocorrer a migração do gás até que o cimento endureça.

A migração de gás é um fenômeno onde o gás presente nos poros da formação infiltra-se na matriz de cimento, onde a incorporação destes gases pode levar à perda do controle das pressões de fundo de poço, ou em casos mais avançados, criar canais de comunicação da zona produtora com a superfície.

Podemos dividi-las em três tipos, sendo elas migração imediata, a curto prazo e a longo prazo. A migração de gás imediata ocorre durante o deslocamento da pasta de cimento, tendo como principal causa o desbalanceamento entre a pressão hidrostática e a pressão do gás na formação. Já migração a curto prazo ocorre na etapa a qual o cimento está em conversão de estado fluido para o estado sólido. Durante essa transição volumétrica natural do cimento, ocorre uma perda de pressão hidrostática podendo provocar influxo de gases. E a migração a longo prazo se manifesta após a cura do cimento, e está relacionada a permeabilidade e porosidade da matriz cimentícia, a aderência do cimento nas interfaces cimento/formação e cimento/revestimento, e por microfissuras ocasionadas pelas forças compressivas que atuam sobre a bainha de cimento (NELSON, 2006).

Em 20 de Abril de 2010, no campo produtor de “Deepwater Horizon”, localizado no golfo do México, costa do estado da Louisiana nos Estados Unidos, ocorreu o maior acidente envolvendo derramamento de óleo do mar, alcançando marcas superiores a 4,9 milhões de barris de petróleo, o que equivale a uma mancha de óleo de aproximadamente 75 quilômetros quadrados. As causas do acidente foram atribuídas a uma série de erros, que abrangem desde a parte de projeto, operação e execução, e falhas humanas no sistema de prevenção.

O relatório final apresentado pela Bureau of Ocean Energy Management (BOEM), intitulado: “REVIEW OF OPERATIONAL DATA PRECEDING EXPLOSION ON DEEPWATER HORIZON IN MC252 – FINAL REPORT”, em sua página 15, afirma que três falhas principais nas barreiras de fluxo da formação foram evidenciadas. Estas

falhas resultaram em perda do controle do poço e, subsequentemente, a sua erupção, também chamada de blowout. Uma destas falhas principais foi relacionada a qualidade da cimentação primária da zona produtora de gás, que permitiu a migração dos fluidos até a superfície, o que desencadeou toda a catástrofe.

Com o aumento da demanda por produtos mais eficientes, para diminuir a ocorrência de acidentes, surgiram estudos envolvendo alguns aditivos para controlar perda de filtrado, controlar a migração de gás, entre outros fatores. Dessa forma, verificou-se que um dos aditivos mais indicados para essas funções era o polímero, pois ele possui uma cadeia longa que reage com os grãos de cimento, controlando vários fatores como viscosidade e tempo de pega da pasta de cimento.

O polímero Carboximetilcelulose é um polímero derivado da celulose que apresenta a capacidade de absorver e intumescer em água ou solventes miscíveis com a água, formando géis de viscosidade variável.

Já o polímero Hidroxietilcelulose é um polímero não iônico e solúvel em água, derivado da celulose através de uma série de processos químicos e físicos.

As figuras 1 e 2 representam as estruturas moleculares dos polímeros CMC e HEC, respectivamente.

Nesse estudo serão utilizados os polímeros CMC e HEC como controladores de filtrado visando a otimização da perda do filtrado em sistemas de pasta de cimento aplicadas em poços sujeitos a migração de gás.

Metodologia

Neste trabalho será utilizado o cimento Portland classe G para poços de petróleo fornecido pela MIZU Cimentos Especiais, localizada em Baraúna – Rio Grande do Norte.

As pastas de cimento estudadas foram testadas seguindo procedimento estabelecido pela norma API RP 10B.

Os polímeros estudados foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TG) e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Todas as formulações elaboradas com densidade de 15 lb/gal.

A tabela 1 apresenta as formulações determinadas para esse estudo.

Além do cimento Portland Especial serão utilizados dois polímeros em quantidades de 0 a 0,5% por peso de cimento (BWOC). As pastas serão homogeneizadas e em seguida serão realizados os testes de reologia, filtrado e SGSA (Static Gel Strength Analyzers).

As figuras 3 e 4 representam os ensaios de caracterização dos polímeros e os ensaios tecnológicos API para avaliar a eficiência da pasta de cimento, respectivamente.

Ensaio tecnológicos API:

Mistura de pastas: As misturas das pastas serão realizadas em um misturador Chandler 30-60. Uma vez pronta a água de mistura (água e aditivos), adiciona-se o cimento, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra. A adição é realizada sob uma taxa uniforme, a uma velocidade de 4000 ± 200 rpm, durante 15 segundos. Ininterruptamente, agita-se a pasta por 35 segundos a uma velocidade de $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$ (NBR 9831, 2008).

Homogeneização das pastas formuladas: Imediatamente após a mistura das pastas, realiza-se a homogeneização das mesmas, em uma célula de um consistômetro atmosférico Chandler 1200. As pastas são vertidas para o interior da célula do consistômetro e homogeneizadas por 20 min a $150 \text{ rpm} \pm 15 \text{ rpm}$ (NBR 9831, 2008).

Reologia das pastas formuladas: Depois de misturadas e homogeneizadas (NBR 9831, 2008), as pastas são vertidas em copo térmico e cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de cisalhamento, de acordo com a norma de ensaios reológicos definidas pela API. As leituras serão realizadas aplicando-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes a intervalos de 10 segundos, mantendo-se a temperatura constante até o final do ensaio. As taxas empregadas são de 3, 6, 10, 20, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm.

Para caracterizar o comportamento de fluxo da pasta de cimento, em qualquer geometria (tubo, anular), deve ser selecionado um modelo que melhor represente os dados. Para fazer isto, os dados obtidos (velocidades angulares e leituras de torque) foram convertidos a taxas e tensões de cisalhamento, respectivamente. Nas equações de comportamento de fluxo considera-se que o fluido seja homogêneo, o deslizamento na parede seja negligenciável, o fluido exiba comportamento independente do tempo e que o regime de fluxo seja laminar.

Ao final, determinam-se os seguintes parâmetros: Limite de escoamento (LE) e Viscosidade plástica (VP), aplicando-se o modelo matemático de Bingham, o qual relaciona estes dois parâmetros.

Ensaio de determinação do Filtrado: Para a realização deste teste, as pastas formuladas foram misturadas e homogeneizadas. Antes do fechamento da célula, é colocado uma peneira com filtro, de abertura de $44 \mu\text{m}$ (#325 mesh), para filtrar a pasta que foi pressurizada a 1000 psi com N₂ durante 30 minutos ou até completar a desidratação completa da pasta, registrando-se o período e encerrando o teste (API, 2013).

Para os testes de filtrado que atingem o período final de 30 minutos, a perda de fluido é calculada multiplicando-se por dois o volume de fluido coletado durante o teste. Para os testes que apresentam desidratação da pasta em um período inferior a 30 minutos, extrapola-se o volume de filtrado para um tempo igual a 30 minutos.

SGSA (Static Gel Strength Analyzers): Para este teste é necessário repetir todas as formulações que foram utilizadas nos testes de reologia e filtrado. Logo após as pastas serem feitas no misturador, são colocadas em um recipiente cilíndrico que ao ser fechado vai para o equipamento Chandler 5265, para que ele realize o teste de medição da força gel (CHANDLER, 2015).

Análise e caracterizações dos aditivos químicos:

Análise térmica (TG/DTG): Para a análise termogravimétrica/termogravimétrica diferencial (TG/DTG) são pesadas cerca de 8 a 12 mg da amostra do HEC, do CMC e do HEC+CMC. As amostras são submetidas a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio até 600°C. O equipamento utilizado é uma termobalança TGA 51 Shimadzu. Esta análise é utilizada para determinar a estabilidade térmica dos componentes da formulação da pasta e informar quanto ao perfil de decomposição do polímero na formulação.

Espectroscopia de FT-IR: As análises de absorção na região do infravermelho são realizadas em um espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo 16FPC. As amostras são preparadas usando pastilhas de KBr e colocadas no porta amostra do aparelho. Estas amostras serão lidas no intervalo espectral de 4000 cm⁻¹ até 500 cm⁻¹. Este procedimento é usado para verificar a influência do polímero nas reações de hidratação do cimento. A espectroscopia do infravermelho é uma ferramenta importante para se caracterizar qualquer produto; isso porque essa ferramenta demonstra de forma clara as bandas de absorção presente na estrutura molecular dos compostos químicos, sejam eles aditivos ou outros produtos químicos.

Os ensaios de FTIR serão realizados através do acessório ATR, o qual permite analisar os espectros de substâncias no estado líquido.

Resultados e Discussões

O cimento anidro é constituído de quatro principais componentes, sendo eles C3S, C2S, C3A e C4AF, no qual cada uma possui uma reação de hidratação e produtos específicos. A hidratação do C3S e do C2S formam o C-S-H (silicato de cálcio hidratado) no qual irá se ligar aos íons cálcio presentes no cimento, formando uma ponte que une os grãos do cimento.

No entanto, Roshan e Asef (2010) mostraram que quando o polímero CMC entra em contato com o cimento, ele se converte para um polímero aniônico. Os íons livres do CMC se ligam com os íons cálcio do cimento formando uma camada dielétrica com o grão do cimento, pois possuem maior atração com os íons cálcio do que os íons da fase C-S-H do cimento, impedindo a formação da ponte entre dois grãos de cimento.

Entretanto a ponte pode ser formada através da ligação de outro grão de cimento com o polímero. Dessa forma, as partículas irão se unir, aumentando a viscosidade da pasta de cimento.

Esse fenômeno sugere que alguns íons livres no cimento ainda vão continuar livres, e isso não permite que o cimento forme o reboco para controlar a perda de filtrado. Dessa forma, outros polímeros são utilizados junto ao CMC para melhorar o seu desempenho como controlador de filtrado.

Alger (1989) mostrou que o HEC (Hidroxietilcelulose) é um polímero termoplástico, de alta massa molecular, obtido a partir de uma modificação da estrutura da celulose pela substituição de um ou mais dos três grupos hidroxila por grupos hidroxietil, por meio da reação entre álcali-celulose e óxido de etileno. Em 1995, Sarkar e Walker introduziram os grupos hidroxietil ao polímero conferindo atividade superficial e características únicas de hidratação-desidratação. A desidratação parcial de uma solução de HEC forma um gel que tem estrutura com ligações cruzadas. O gel pode absorver uma grande quantidade de água, mantendo sua estrutura tridimensional, e aumentando a viscosidade da fase aquosa por conta da sua natureza hidrofílica que faz com que ele permaneça fisicamente ligado a água.

Análise termogravimétrica (TG/DTG):

As figuras 5, 6 e 7 representam as curvas de TG do polímero CMC, HEC e os dois misturados.

Durante a decomposição, o CMC e HEC sofrem cisão da cadeia, gerando fragmentos moleculares leves, que são volatilizados à medida que a temperatura aumenta, e isso é evidenciado pela mudança de massa da amostra detectada pela TG.

A primeira queda na curva de TG ($T = 0$ a 100°C) corresponde ao primeiro processo de perda de massa, que também pode ser notado pelo pequeno pico na curva de DTG. Nesse estágio, houve uma porcentagem de perda de massa que está relacionada à perda de umidade da amostra, ou seja, evaporação de água ligada ao polímero.

O segundo estágio, bem evidente pela queda mais acentuada na curva de TG ($T = 200$ a 400°C), com uma porcentagem de perda de massa mais significativa. Esse estágio corresponde à degradação da cadeia lateral da carboximetilcelulose, com consequente perda de CO_2 do polissacarídeo, e cisão das ligações acetal na cadeia principal do polímero.

Portanto, deve-se utilizar o polímero carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose e carboximetilcelulose + hidroxietilcelulose em temperaturas abaixo de 200°C , porque acima dessa temperatura ele começa a se degradar.

Espectroscopia de FT-IR:

A figura 8 representa o espectro de infravermelho com transformada de Fourier do CMC. O resultado dos espectros mostrou que nossa amostra pode ser caracterizada como carboximetilcelulose devido às bandas de estiramento axial O-H, deformação axial C-H, estiramento de C-O-C, deformação axial COOH, deformação axial C-O, deformação simétrica ânion carboxilato e deformação assimétrica ânion carboxilato coincidirem com as bandas encontradas na literatura.

A tabela 2 representa as bandas do CMC encontradas na literatura.

A figura 9 representa o espectro de infravermelho com transformada de Fourier do HEC. O resultado dos espectros mostrou que nossa amostra pode ser caracterizada como hidroxietilcelulose devido às bandas de estiramento axial O-H, deformação axial C-H, estiramento de C-O-C, deformação axial COOH, deformação axial C-O, deformação simétrica ânion carboxilato e deformação assimétrica ânion carboxilato coincidirem com as bandas encontradas na literatura.

A tabela 3 apresenta as bandas do HEC encontradas na literatura.

A figura 10 representa o espectro de infravermelho com transformada de Fourier do CMC+HEC. O resultado dos espectros mostrou que nossa amostra pode ser caracterizada como carboximetilcelulose+ hidroxietilcelulose devido às bandas de estiramento axial O-H, deformação axial C-H, estiramento de C-O-C, deformação axial COOH, deformação axial C-O, deformação simétrica ânion carboxilato e deformação assimétrica ânion carboxilato coincidirem com as bandas encontradas na literatura.

Diante desses resultados, podemos realizar a formulação das pastas de cimento com os polímeros e os testes de reologia, filtrado e SGSA.

Conclusão

Diante dos resultados encontrados nos testes de caracterização dos polímeros, podemos concluir que a carboximetilcelulose e a hidroxietilcelulose, juntas, podem ser utilizadas na formulação de pastas de cimento no combate a migração de gás na cimentação de poços de petróleo em temperaturas inferiores a 200°C, porque ao reagirem com o cimento durante sua hidratação, se ligam aos íons cálcio do grão de cimento, impedindo a formação de uma ponte entre os grãos de cimento, aumentando a viscosidade da pasta, diminuindo o tempo de pega da pasta e formando um filme que impede a passagem de fluido e gás. A filtração estática para uma concentração de 0,3%, em relação a massa de cimento foi de 46 mL/30min, valor que está dentro dos limites de pastas propostas para cenários de migração de gás. A pasta apresentou reologia adequada para aplicação em campo, com valores de viscosidade plástica de 139 cP e comportamento de um fluido de Bingham com índice de correlação 0,9992. Isso demonstra uma boa sinergia do sistema com o controlador de filtrado.

Referências

ALGER, M.S.M. Polymer Science Dictionary. New York: Elsevier Applied Science, 1989.

AMERICAM PETROLEUM INSTITUTE. API RP10B-2: API Recommended Practice for Testing Well Cements. Washington, 2005.

AMERICAM PETROLEUM INSTITUTE. API RP65-2: API Recommended practice 65 part 2: isolating potential flow zones during well construction. Washington, 2010.

AMERICAM PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 10A: specification for cements and materials for well cementing. Washington, 2002.

HANANI, F., SHAHITHA, F., & HUSSAIN, J. (2014). Nanostructured materials from hydroxyethyl cellulose for skin tissue engineering. (Fevereiro 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.019>

<https://sites.google.com/site/sunrayinternational/products/sodium-carboxy-methyl-cellulose-cmc>

JOHN ROGERS SMITH, Petroleum Consulting, LLC, Deepwater Horizon Operational Data Review, July 1, 2010.

NELSON, E.; GUILLOT, D. (Ed.). Well cementing. 2. ed. Sugar Lands: Schlumberger, 2006, p. 289 317.

ORHAN, B., AYHAN, C., HAKAN, M.M & DOLAZ, M. (2018). Synthesis of hydroxyethyl cellulose from industrial waste using microwave irradiation. Sustainable Environment Research, 28(6), 403-411. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.07.004>

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., PETROBRÁS: Curso básico sobre cimentação primária, Rio de Janeiro, 2002.

ROSHAN, H., ASEF, M. R.. Characteristics of Oilwell Cement Slurry Using CMC. Society of Petroleum Engineers, v. 25, p. 328-335, 2010.

SANTOS, F.N. (2013). Preparação e estudo de filmes automontados de quitosana e carboximetilcelulose sobre substratos de poli(ácido láctico). 1-76. Retrieved from https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1183/SANTOS_Franciele_2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y

SARKAR, N.; WALKER, L.C.. Hydration-dehydration properties of methylcellulose and hidroxypropylmethylcellulose. Carbohydrate Polymers, Barking, GB, v. 27, p. 177-185, 1995.

Anexos

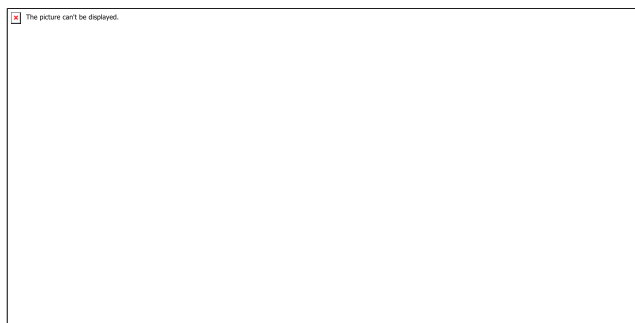


Figura 1 - Estrutura molecular do Carboximetilcelulose.



Figura 2 - Estrutura molecular do Hidroxietilcelulose.

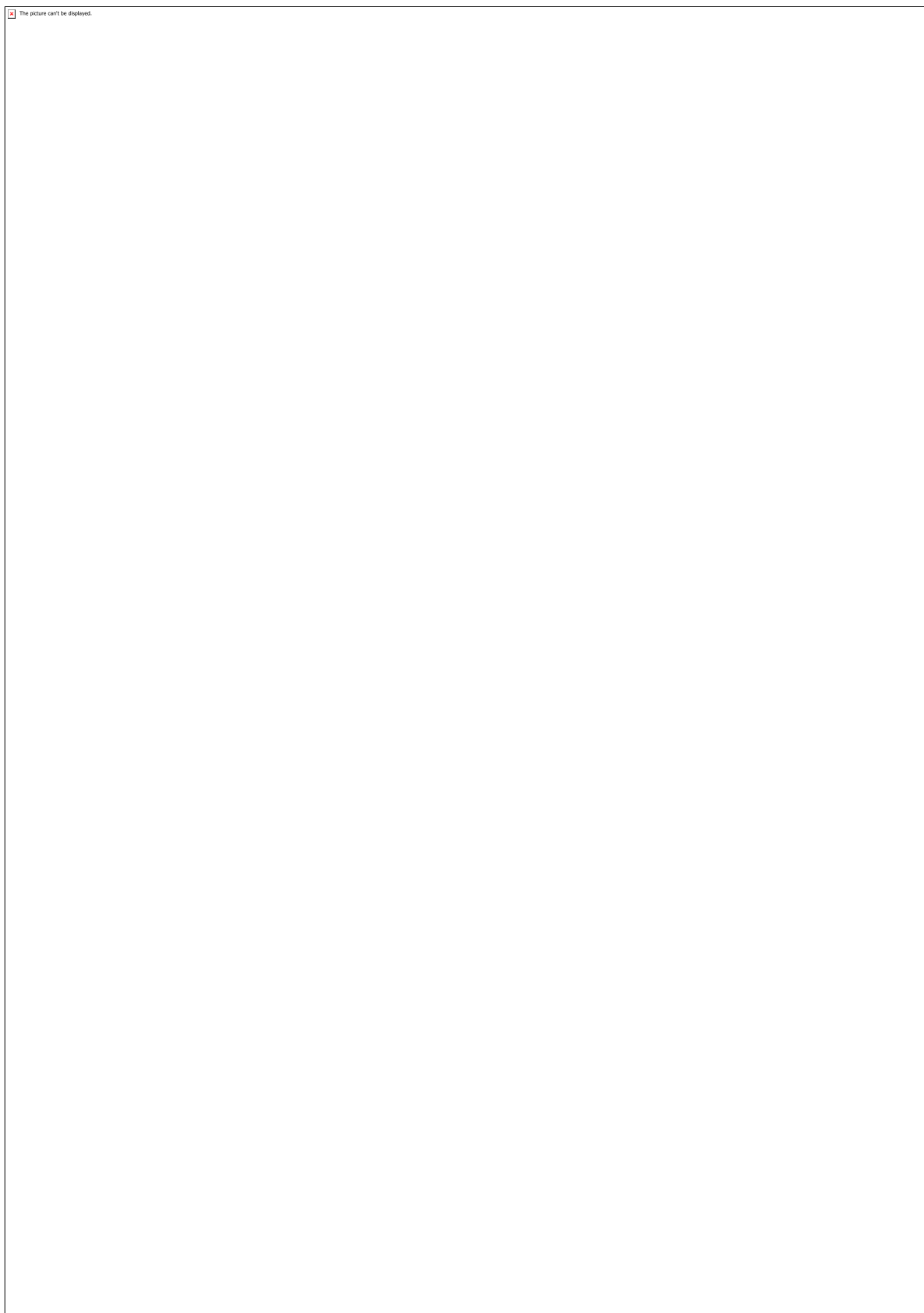


Figura 3 - Fluxograma de testes de caracterização dos polímeros.

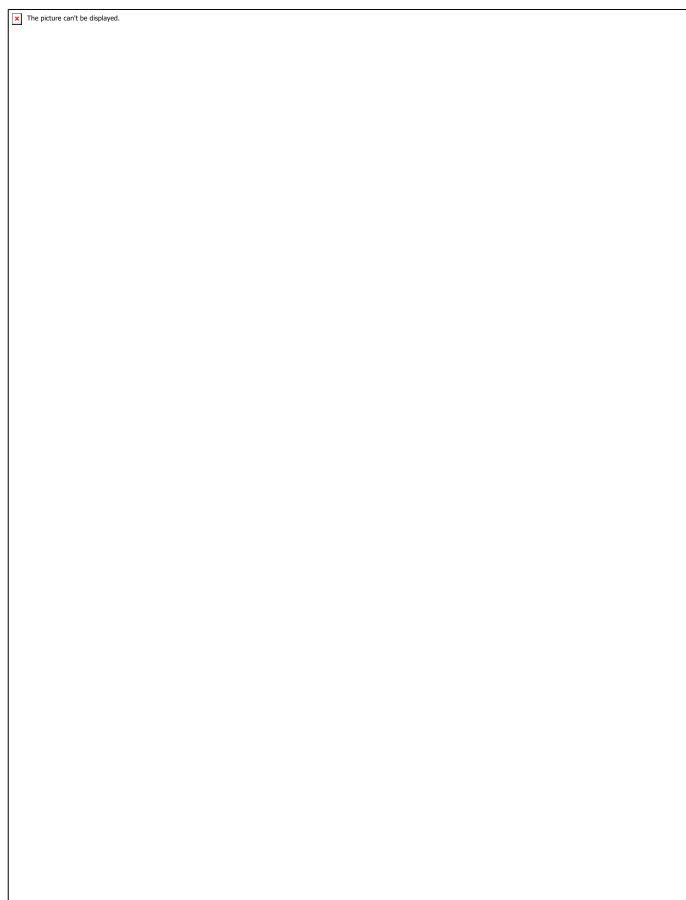


Figura 4 - Fluxograma de testes tecnológicos API.

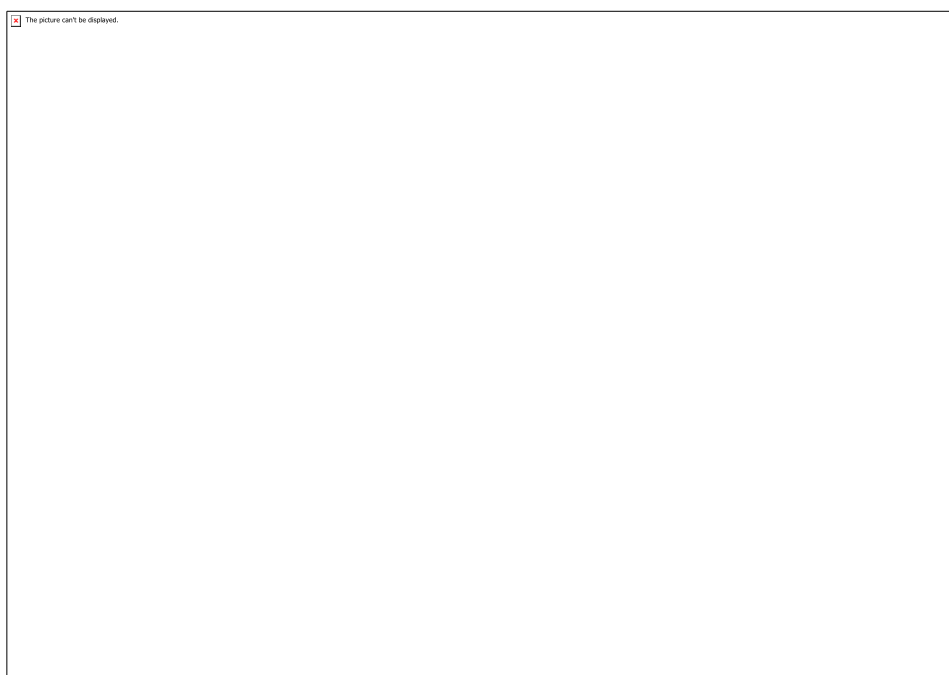


Figura 5 - Curva de TG do CMC.

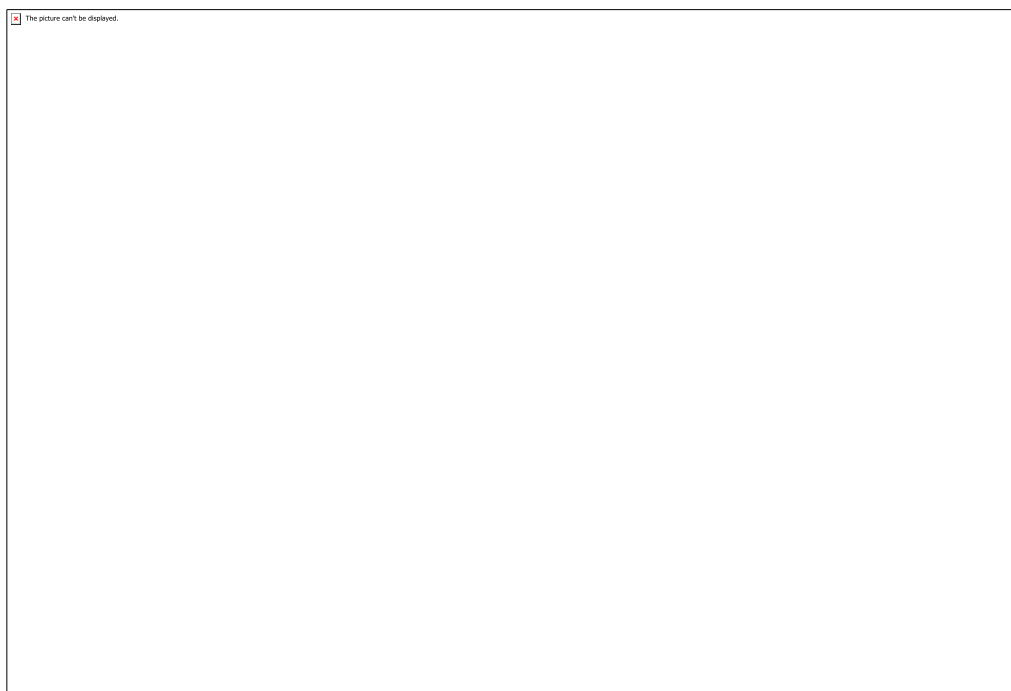


Figura 6 - Curva de TG do HEC.

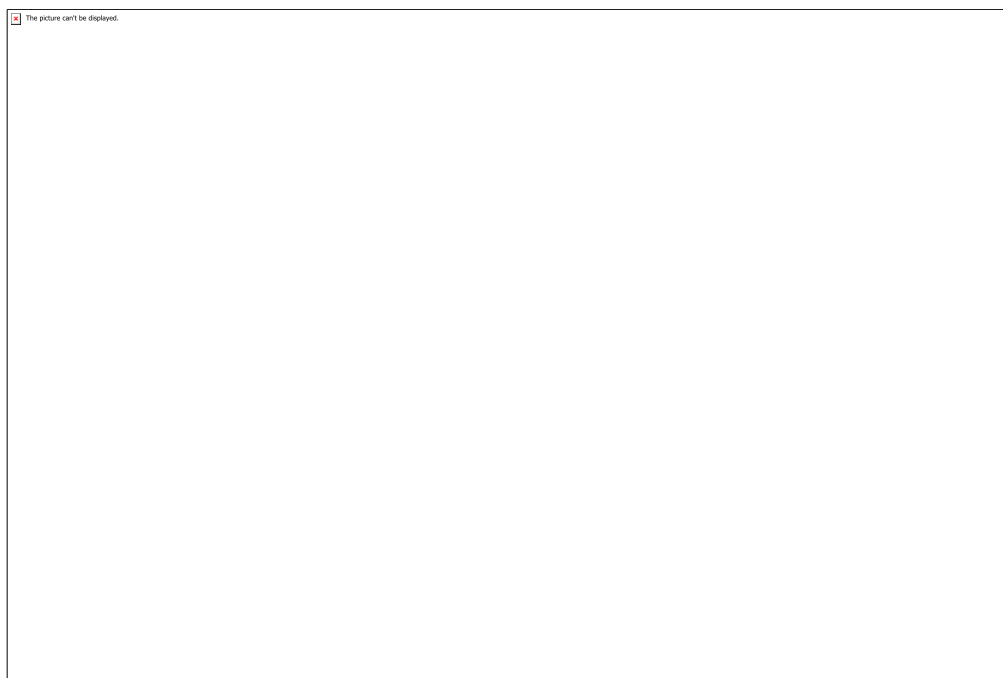


Figura 7 - Curva de TG do CMC+HEC.

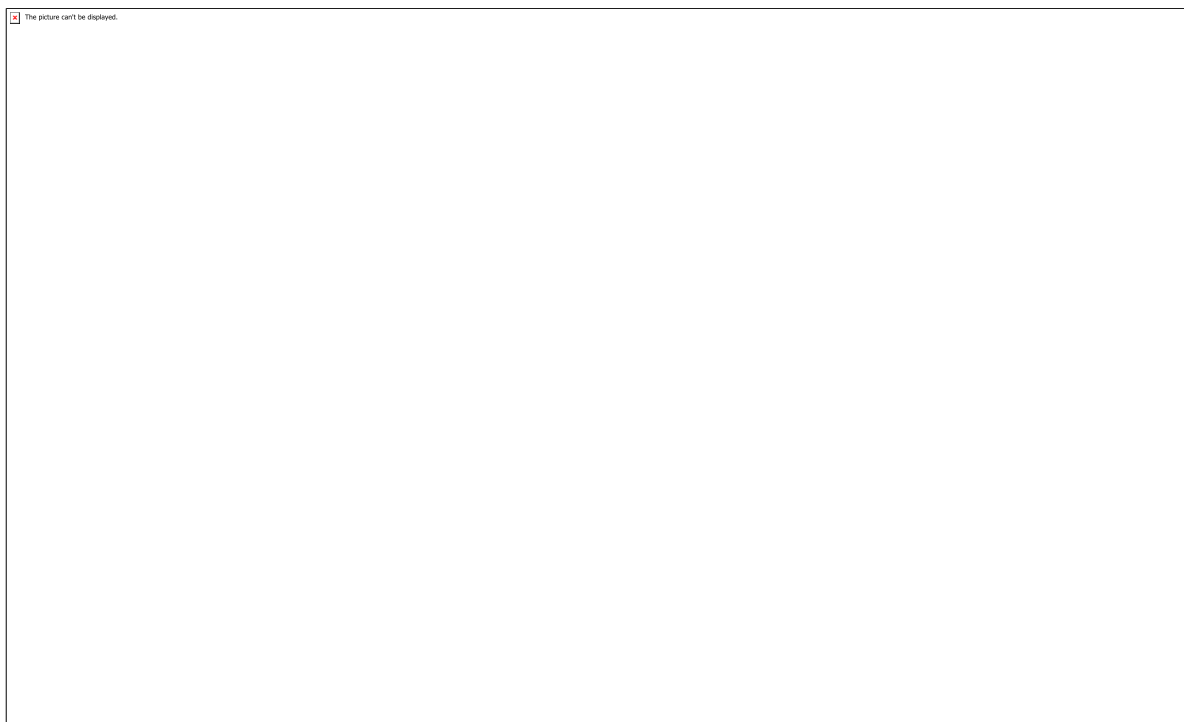


Figura 8 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do CMC.

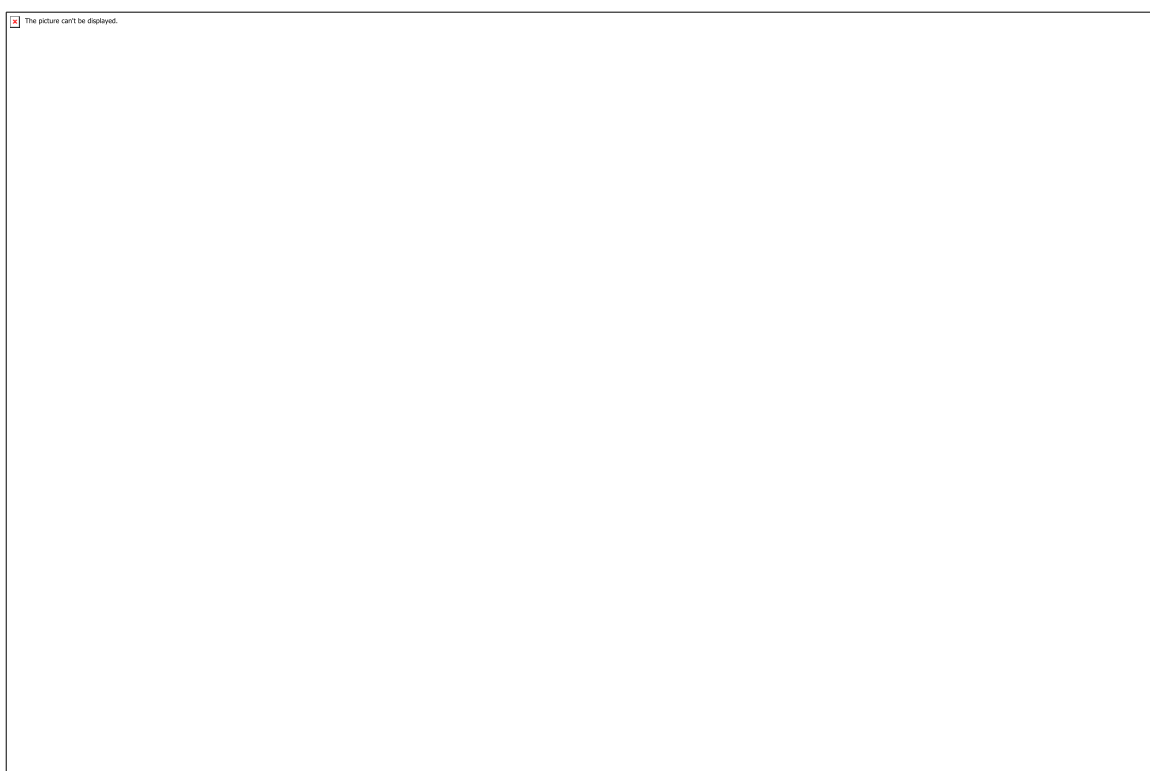
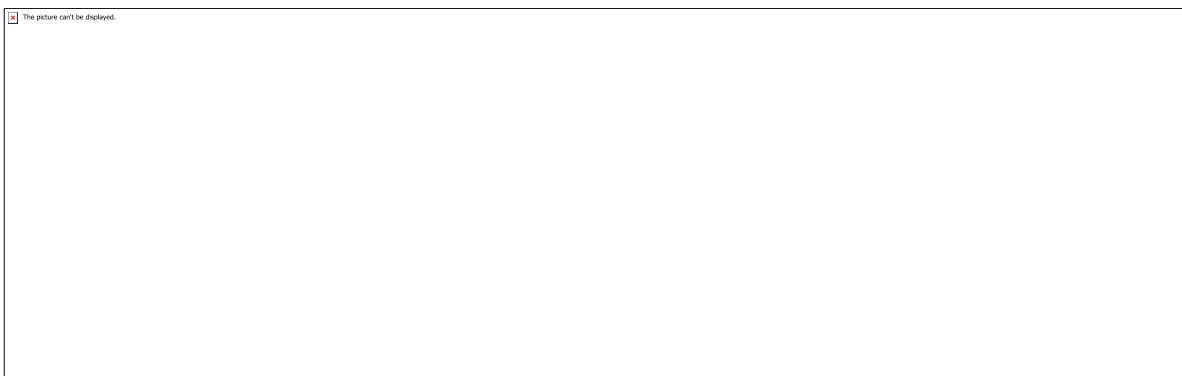
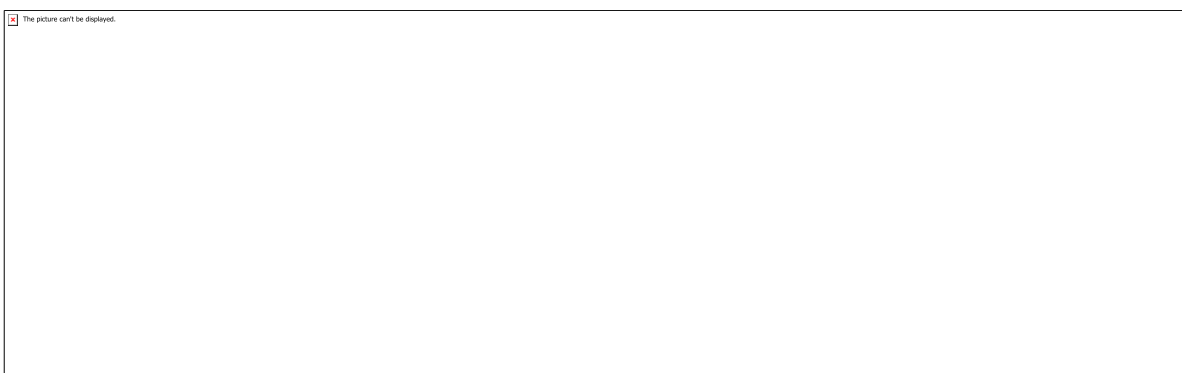


Figura 9 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do HEC.



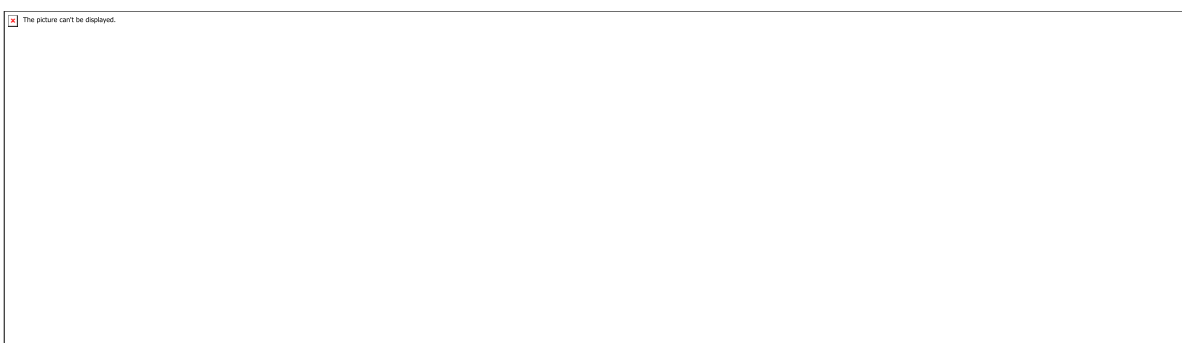
The image shows a large rectangular box intended for the content of Tabela 1. In the top-left corner, there is a small red square icon followed by the text "The picture can't be displayed."

Tabela 1 - Formulações utilizadas no estudo.



The image shows a large rectangular box intended for the content of Tabela 2. In the top-left corner, there is a small red square icon followed by the text "The picture can't be displayed."

Tabela 2 – Atribuição de bandas para CMC na literatura.



The image shows a large rectangular box intended for the content of Tabela 3. In the top-left corner, there is a small red square icon followed by the text "The picture can't be displayed."

Tabela 3 – Atribuição de bandas para HEC na literatura.

CÓDIGO: ET1416

AUTOR: CARLOS AUGUSTO LEAL DANTAS

ORIENTADOR: ELEDIR VITOR SOBRINHO

TÍTULO: Preparação de AISBA-15 para utilização como catalisador na eterificação do glicerol com etanol

Resumo

O biodiesel é obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, produzindo como principal subproduto o glicerol, utilizado em diversas aplicações, porém, o mercado não absorve todo o glicerol produzido, sendo assim, se faz necessário o desenvolvimento de alternativas que consumam e transformem este subproduto em materiais de alto valor agregado. Neste contexto, ocorreu o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente foi sintetizado o catalisador AISBA-15, para sua futura aplicação na reação de eterificação do glicerol com o etanol. A sua estrutura foi analisada a partir das técnicas de Análise Termogravimétrica, que determinou a temperatura ideal para ocorrer a calcinação ($200-500^{\circ}\text{C}$), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), que mostrou a eficiência da calcinação, Adsorção e Dessorção de Nitrogênio que determinou o tipo da isoterma (IV) e da histerese (I), o volume ($0,77\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), o diâmetro (5,4 nm) e a área específica dos poros ($574\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), e com a Difração de Raios X foi possível observar picos dos planos cristalinos cujos índices de Miller são (100), (110) e (200), portanto, a estrutura AISBA-15 foi sintetizada com êxito. A zeólita USY desaluminizada foi sintetizada pela combinação de tratamentos (hidrotérmico/ácido) em série, e caracterizada por diversas técnicas físico-químicas durante o desenvolvimento da tese de mestrado de SOBRINHO em 1993.

Palavras-chave: Biodiesel. Glicerol. Etanol. AISBA-15. Zeólita USY. Eterificação.

TITLE: Preparation of AISBA-15 for use as a catalyst in ethanol glycerol etherification

Abstract

Biodiesel is obtained through the transesterification reaction of vegetable oils and animal fats, producing glycerol as its main byproduct, used in various

applications, however, the market does not absorb all the glycerol produced, so it is necessary to develop alternatives that consume and transform this by-product into high value-added materials. In this context, the development of this work occurred, initially the catalyst AISBA-15 was synthesized for its future application in the etherification reaction of glycerol with ethanol. Its structure was analyzed using the techniques of thermogravimetric analysis, which determined the ideal temperature to occur the calcination (200-500 ° C), Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FT-IR), which showed the efficiency of calcination, adsorption and nitrogen desorption that determined the type of isotherm (IV) and hysteresis (I), volume (0.77 cm³.g⁻¹), diameter (5.4 nm) and specific area pores (574 m².g⁻¹), and with X-ray diffraction it was possible to observe peaks of crystalline planes whose Miller indices are (100), (110) and (200), therefore, the AISBA-15 structure was synthesized successfully. The desaluminized USY zeolite was synthesized by the combination of treatments (hydrothermal / acid) in series, and characterized by several physicochemical techniques during the development of the SOBRINHO master's thesis in 1993.

Keywords: Biodiesel. Glycerol. Ethanol. AISBA-15. USY Zeolite. Etherification.

Introdução

O biodiesel é um importante combustível alternativo utilizado no mundo, e por ser de origem vegetal contribui para o ciclo do carbono na atmosfera, sendo assim considerado uma fonte de energia renovável. A sua implementação no diesel fóssil é uma das melhores alternativas atualmente para reduzir os danos ao meio ambiente.

No ano de 2004 o Governo Federal por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), inseriu este combustível na matriz energética brasileira, e a partir deste mesmo ano o biodiesel começou a ser adicionado gradualmente ao diesel fóssil, alcançando em março de 2018 um percentual de 10% (B10).

A principal rota de produção deste biocombustível é a partir da transesterificação de um triglicerídeo sob catálise básica com um álcool primário (etanol ou metanol), tendo como principal subproduto o glicerol.

O termo glicerol é aplicado somente ao produto químico puro 1,2,3-propanotriol, o termo glicerina, se aplica aos produtos comerciais purificados. Existem vários níveis de designação para a glicerina comercial, diferindo na porcentagem de glicerol presente, tais como outras características. O termo glicerina loira geralmente é utilizado para designar a glicerina obtida a partir do processo de produção do biodiesel, contendo cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. Já a glicerina purificada possui cerca de 99% de glicerol.

Segundo Mota, et al., 2009 “para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina”. Apesar da glicerina ser utilizada como matéria-prima para fabricação de um elevado número de produtos tais como medicamentos, cosméticos e como agente adoçante, a sua demanda mundial é limitada. Esta quantidade de glicerol produzido, é muito superior à demanda do mercado de glicerol atualmente, assim, a viabilização do processo de obtenção do biodiesel passa pela necessidade do desenvolvimento de novas aplicações em larga escala deste subproduto com o intuito de transformá-lo em produtos de alto valor agregado.

Mota et al., 2009, abordam uma série de possibilidades de reações químicas para a transformação do glicerol em produtos com valores agregados, das quais vale destacar a acetalização, esterificação, eterificação, desidratação, hidrogenólise e reforma a vapor. Dentre essa elevada gama de possibilidades de produtos estão ésteres, ácido acrílico, álcoois, epóxidos, acetinas, di-hidróxi-acetona, gás de síntese e o ácido hidróxi-pirúvico.

Pariente et al., 2008, relatam que a partir da eterificação de glicerol com etanol, há possibilidade da produção de mono-etil-glicerol, para ser usado como um importante e promissor aditivo para o diesel. Além do caráter ambiental, visto que tais aditivos levam a uma menor emissão de particulados e de NO_x durante a queima do diesel.

Devido as características desejáveis do SBA-15, atualmente, este material tem sido o mais estudado da família SBA (Hu et al., 2006; Meynen et al., 2009). A estrutura mesoporosa SBA-15 apresenta pouca acidez, praticamente nula, o que é uma desvantagem na sua utilização direta em procedimentos catalíticos, todavia, a sua alta área específica aliada à sua estrutura porosa, que tem grande diâmetro médio, além da sua elevada estabilidade térmica e hidrotérmica tornam este material um excelente suporte catalítico (Abdullah et al., 2009). A incorporação de alumínio na estrutura da sílica aumenta o potencial catalítico do material mesoporoso (Liu et al., 2002). O alumínio ao ser incorporado ao SBA-15, passa a ser denominado como AISBA-15 (Martin & Cardoso, 2006).

Tendo em vista o apresentado, tem-se a necessidade do desenvolvimento e estudo da reação de eterificação do glicerol com etanol, substâncias verdes, em meio ácido, com o intuito de obter-se o mono-etil-glicerol para ser utilizado como aditivo químico nas frações entre diesel e gasolina.

Metodologia

ZEÓLITA USY

A zeólita USY foi sintetizada e caracterizada por diversas técnicas físico-químicas durante o desenvolvimento da tese de mestrado de SOBRINHO em 1993. A obtenção das amostras de zeólita Y desaluminizadas se deu pela

combinação de tratamentos (hidrotérmico/ácido) em série, iniciando-se de uma zeólita NaY comercial ($\text{Si}/\text{Al}=2,81$; 12,8% Na_2O). Utilizando uma solução de NH_4Cl 16% (p/p), temperatura de 60° C, $\text{pH}=4$ e razão $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ igual a 10, com o intuito de provocar uma troca-iônica semi-contínua na amostra inicial. A solução resultante, NH_4NaY , foi submetida a um tratamento hidrotérmico em um calcinador cilíndrico rotativo (650° C), com injeção de vapor d'água superaquecido (200° C), durante 90 minutos e sob pressão atmosférica. Após essa etapa, a amostra obtida (USY1), foi então lixiviada utilizando uma solução de H_2SO_4 25%, durante 30 minutos, com temperatura de 70° C e $\text{pH}=1,5$, resultando na ADZ1. Foram realizados mais três ciclos idênticos, apenas variando a quantidade de ácido utilizada, controlada pelo pH , o segundo ciclo com $\text{pH}=2$, o terceiro com $\text{pH}=1,5$ e o quarto com $\text{pH}=1,0$. Após essas etapas, utilizando-se de trocas-iônicas com NH_4Cl alternando-se com calcinações a 300° C, foram reduzidos os teores de sódio das amostras a valores menores do que 0,1% (Na_2O).

SÍNTESE DO ALSBA-15

Para a preparação do ALSBA-15 fez-se uso do método hidrotérmico proposto por Zhao et al., (1998). As informações dos materiais utilizados estão listadas na Tabela 1.

Para obtenção do gel de síntese baseou-se nas seguintes composições molares: 1 TEOS: 0,017 P123: 5,70 HCl: 193 H_2O : 0,05 Al_2O_3 , reportadas por RODRIGUES (2014). A pesagem de todos os componentes sólidos necessários para o procedimento, foi realizada em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Primeiramente, houve a formação de uma solução contendo o direcionador orgânico P123 utilizando como solvente a água e o HCl, a solução formada foi colocada em três Erlenmeyer de 150 ml, e mantidos sob mesmas condições, agitação de 120 rpm à temperatura de 40°C durante 3 horas. Após a dissolução do direcionador estrutural, ocorreu a adição do Al_2O_3 , fonte de alumínio, e o sistema foi mantido sob mesma agitação e mesma temperatura por 30 minutos, ocorrendo a adição do TEOS, fonte de sílica. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação em 120 rpm sob a mesma temperatura de 40°C durante 24 horas. Após esse período de agitação o gel obtido foi colocado em autoclave de teflon e levado à estufa, pré-aquecida em 100°C, durante o período de 24 horas. Passado o tempo de reação, o material sintetizado foi filtrado a vácuo em papel de filtro e lavado com água destilada, o material filtrado foi submetido a secagem a temperatura ambiente durante 24 horas. O sólido obtido foi por fim calcinado sob fluxo de nitrogênio 150 mL/min, e rampa de aquecimento de 10°C/min até alcançar a temperatura de 500°C, permanecendo assim durante 2 horas, um fluxograma geral do procedimento utilizado na síntese do ALSBA-15, relatado acima, é apresentado na Figura 1.

CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA ALSBA-15

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

A TG é uma técnica que relaciona a perda de massa de uma substância em função da temperatura sob programação controlada. Esta técnica foi utilizada para estabelecer a melhor condição para a efetiva remoção do direcionador orgânico (P123) dos mesoporos da estrutura sintetizada. As curvas termogravimétricas do AISBA-15 foram obtidas em uma termobalança TGA Q500 da TA Instruments, as amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura, iniciando em 30°C até a temperatura final de 800°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min, aplicando uma atmosfera dinâmica de Ar com fluxo de 60.0 ml/min e de Nitrogênio com fluxo de 40.0 ml/min.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os espectros de FT-IR da AISBA-15 foram obtidos em um equipamento Shimadzu, IRPrestige-21, na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹. As amostras do catalisador sintetizado foram inicialmente diluídas com KBr em uma concentração aproximadamente de 2% em peso, compactadas em pastilhas, e então, encaminhadas à análise. Esta técnica foi realizada com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do direcionador orgânico contido nas amostras do AISBA-15, como também verificar as principais frequências vibracionais na estrutura do catalisador sintetizado.

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Esse método foi utilizado com o objetivo de estimar a área específica e a estrutura de poro do AISBA-15 calcinado, baseando-se no princípio de adsorção do nitrogênio na sua temperatura de condensação. O equipamento utilizado para a realização da análise foi o Micrometrics ASAP 2020, do Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (IQ-UFRN). Para isso cerca de 60 mg do AISBA-15 calcinado foi previamente seca a 200°C pelo período de 8 horas sob vácuo, após isso a amostra foi submetida à adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K. A determinação da área específica foi feita utilizando a teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio pelo modelo de BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). O diâmetro e o volume de poros foram determinados usando o método BJH (BARRET, JOYNER e HALENDA, 1951).

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Essa técnica foi utilizada com o intuito de verificar a formação da estrutura hexagonal mesoporosa normalmente encontrada neste tipo de material. O difratograma foi obtido em um equipamento D2Phaser Bruker, com radiação de cobre (CuK α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) em um intervalo de varredura 2 θ entre 0,5° até 5°. As análises foram realizadas no LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (IQ-UFRN).

Resultados e Discussões

CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA ALSBA-15

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Ao ser sintetizado, o ALSBA-15 passa pela etapa de calcinação, para garantir uma alta qualidade da estrutura hexagonal calcinada, esta estrutura deve estar bem ordenada e isenta do direcionador orgânico. Com o objetivo de determinar a temperatura ideal para ocorrer a calcinação é realizada a análise termogravimétrica. A Figura 2 apresenta as curvas de TG e DTG para a amostra da ALSBA-15 não calcinada. Ao observar-se a curva de TG pode-se verificar que acontece uma perda de massa entre 200 e 450°C, o que pode ser atribuído a faixa de temperatura que acontece a remoção do direcionador orgânico, todavia, a curva de DTG apresenta com maior exatidão a temperatura final que esta remoção acontece, por volta de 450°C, não ocorrendo mais nenhuma mudança significativa na curva, sendo assim, a temperatura escolhida para ocorrer a calcinação foi de 500°.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Essa técnica foi realizada com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do direcionador orgânico contido nas amostras do ALSBA-15 e monitorar a eficiência da calcinação na remoção do P123, como também verificar as principais frequências vibracionais na estrutura do catalisador sintetizado. A Figura 3 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de ALSBA-15 não calcinado e calcinado.

Na Tabela 2 estão listadas as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições encontradas nesse estudo, facilitando a identificação dos principais grupos da estrutura estudada. Ao analisar-se os dados da tabela, pode-se verificar que estes estão em concordância com os diversos trabalhos encontrados na literatura. Na Figura 3 foi observada a presença de uma banda larga em torno de 3500 cm⁻¹, que se referem às vibrações da hidroxila (O-H) dos grupos silanois (Araujo, 2009). Na análise da amostra não calcinada observa-se a presença do direcionador orgânico P123, na região de 2996 – 2857 cm⁻¹ evidenciados pelos estiramentos das ligações entre o C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do direcionador, como também na faixa de 1428 – 1360 cm⁻¹ devido a deformação do -(CH₂)_n do direcionador P123 (Araujo et al., 2009, Coutinho et al., 2002). A banda de absorção na faixa de 1640 – 1566 cm⁻¹ são ocasionadas pela presença de água adsorvida na superfície do material (Ho & Chou, 1996). Na faixa de 1220 – 1019 cm⁻¹, observa-se estiramento assimétrico da ligação T-O-T (T=Si, Al). Foram observadas também bandas típicas referentes à deformação da ligação T-O-T (T=Si, Al) na faixa de 479 – 431 cm⁻¹, típicas da estrutura em análise. As vibrações Si-OH foram geradas pela presença de sítios

defeituosos na estrutura na faixa de 963 – 901 cm^{-1} (Wang et al., 2006; Coutinho et al., 2002; Calleja et al., 2002). Foi possível observar que antes e após a calcinação não houve alteração do conjunto de bandas referentes a estrutura do AISBA-15, indicando que durante este processo não ocorreu mudanças importantes na estrutura, como também pode-se verificar a eficiente remoção do direcionador orgânico, pois, o conjunto de bandas referentes ao mesmo não apareceu no espectro da amostra calcinada.

ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na Figura 4 é apresentada a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da AISBA-15 calcinada, a partir da análise desta amostra foi possível a obtenção de informações do sistema poroso, do volume de poros, do diâmetro de poros e da área específica dos poros. Segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1985) a isoterma obtida é do tipo IV com histerese do tipo I, comportamento este característico de materiais que possuem mesoporos cilíndricos com tamanho uniformes ordenados regularmente em sua estrutura, resultado este previsto por ZHAO et al., 1998.

A partir da isoterma de adsorção e dessorção, em conjunto com o algoritmo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), foi possível calcular o diâmetro de poro com um valor de 5,4 nm, além do valor do volume poroso que foi igual a 0,77 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Para a determinação do valor da área específica utilizou-se, também, a isoterma obtida, em conjunto com o método BET, obtendo o valor de 574 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. A distribuição de tamanho de poros do AISBA-15 é apresentada na Figura 5.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a verificação da formação da estrutura hexagonal mesoporosa AISBA-15, proposta por Zhao et al. 1998, foi realizada a difração de raios X pelo método de pó. Ao analisar-se o difratograma obtido neste estudo, Figura 6, pode-se observar picos bem definidos atribuídos aos planos cristalinos cujos índices de Miller são (100), (110) e (200), estes resultados estão em concordância com os resultados encontrados por Zhao et al. 1998, sendo assim, a estrutura AISBA-15 foi sintetizada com êxito.

Conclusão

Com a análise termogravimétrica foi possível determinar a temperatura ideal (200-500° C) para ocorrer a calcinação, na etapa de síntese do AISBA-15, tendo em vista que a remoção do direcionador orgânico P123 ocorre por volta de 450° C. A análise de infravermelho da estrutura mostrou que a calcinação do material foi eficiente, pois o conjunto de bandas referentes ao direcionador estrutural não apareceu no espectro da amostra calcinada, além da eficiente identificação das principais frequências vibracionais dos grupos funcionais presentes na estrutura do catalisador sintetizado. Na análise de adsorção e dessorção de nitrogênio da

AISBA-15 calcinada, a isoterma obtida foi do tipo IV com histerese do tipo I, resultado este previsto por Zhao et al., 1998. Obtendo assim, o volume (0,77 cm³.g⁻¹), o diâmetro (5,4 nm) e a área específica dos poros (574 m².g⁻¹). Por fim com o difratograma, foi possível observar picos bem definidos atribuídos aos planos cristalinos cujos índices de Miller são (100), (110) e (200), em concordância com os resultados encontrados por Zhao et al. 1998, portanto, a estrutura AISBA-15 foi sintetizada com êxito, podendo ser utilizada futuramente na reação de eterificação do glicerol com etanol, para obtenção do mono-etil-glicerol, importante aditivo de combustíveis nas frações entre diesel e gasolina.

Referências

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p. 340, 2006.

CHOUDARY, B.M et al., Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.159, p.411-416,2000.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.

CERON, L. B.; "Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas"; Dissertação de Mestrado, IF-UFMT, 2010.

IKENAGA, T, H; N. et. al.; Production of hydrogen by steam reforming of glycerine on Ruthenium catalyst. Energy & Fuels, v.19, p.1761- 1762, 2005.

RIBEIRO, F. "Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel". Dissertação IF-UFMT, 2009.

SRINIVAS, D.; et al., "A process for the preparation of primary alkyl glycerol ethers useful as biofuel additive from glycerol". WO 2009/113079 A1. PARIENTE, S.; et al., "Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts". Green Chem., 2008, 11, 1256-1261.

GALARNEAU, A. et al. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. New Journal Of Chemistry, [s.l.], v. 27, n. 1, p.73-79, 28 nov. 2002. Royal Society of Chemistry.

ABDULLAH, Z. A.; RAZALI, N.; LEE, K. T. Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology. Journal Fuel Processing Technology, v.90, p.958–964, 2009.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUSA de, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto. 2nd INTERNATIONAL WORKSHOP

ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE. São Paulo – Brazil – May 20th22nd – 2009.

ARAUJO, A. S. QUINTELLA, S. A. COUTINHO, ANA CS.L.S. Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials. Adsorption .v.15, p. 306–311, 2009.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society 73, 373-380, 1951.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. v.60, p. 309-319, 1938.

CHEN, L.; NOHAIR, B.; KALIAGUINE, S. Glycerol acetalization with formaldehyde using water-tolerant solid acids. Applied Catalysis A: General, v. 509, p. 143–152, 5 jan. 2016.

COUTINHO, D.; ACEVEDO, A. O.; DIECKMANN, G. R.; BALKUS, K. J. JR. Molecular imprinting of mesoporous SBA-15 with chiral ruthenium complexes. Microporous and Mesoporous Materials. v.54, p. 249–255, 2002.

FERREIRA, P. et al. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. Catalysis Communications, v. 10, n. 5, p. 481–484, 25 jan. 2009.

FREITAS, I. C.; MANFRO, R. L.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 220, p. 31–41, 2018.

GALLO, J.M.L R.; BISIO, C.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. O. One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption. Microporous and Mesoporous Materials. v.145, p.124–130, 2011.

HO, S.C .; CHOU, T.C. The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra. Ind. Eng. Chem. v.34, p. 2279-2284, 1996.

HU, W.; LUO, Q.; SU, Y.; CHEN, L.; YUE, Y.; YE, CHAOHUI.; DENG, F. Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy, Microporous and Mesoporous Materials. V.92, p.22-30, 2006.

JIANG, Y. et al. Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin. Fuel, v. 255, p. 115842, nov. 2019.

LIU, J.; ZHANG, X.; HAN, Y.; XIAO, F. S. Direct Observation of Nanorange Ordered Microporosity within Mesoporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.* v.14, p. 2536-2540, 2002.

LÓPEZ, A. et al. Study of hydrotalcite-supported transition metals as catalysts for crude glycerol hydrogenolysis. *Molecular Catalysis*, p. 9–18, 1 maio 2019.

MELERO, J. A. et al. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Technology*, v. 103, n. 1, p. 142–151, jan. 2012.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, v. 125, p.170-223, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Liceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NASCIMENTO, A.R.; FIGUEREDO, G. P.; RODRIGUES, G.; MELO, M. A. F.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. *Cerâmica* 60, 482-489, 2014.

NEVES, T. M. et al. Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 275, p. 244–252, 1 fev. 2019.

REINOSO, D. M.; TONETTO, G. M. Bioadditives synthesis from selective glycerol esterification over acidic ion exchange resin as catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 3399–3407, 1 abr. 2018.

VEIGA, P. M. et al. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 548, p. 2–15, 25 nov. 2017.

VEIGA, P. M. et al. Etherification of different glycols with ethanol or 1-octanol catalyzed by acid zeolites. *Molecular Catalysis*, v. 458, p. 261–271, 1 out. 2018.

WANG, X. ; CHAN, J. C.C.; TSENG, Y.H.; CHENG, S. Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.95, p. 57–65, 2006.

WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. *Applied Catalysis A: General*, v. 413–414, p. 109–116, 31 jan. 2012.

YUAN, Z. et al. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers. Energy and Fuels. Anais...21 jul. 2011.

ZAHER, S. et al. Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Molecular Catalysis, v. 438, p. 204–213, 2017.

ZHANG, F.; YAN, Y.; YANG, H.; MENG, Y.; YU, C.; TU, B.; ZHAO, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15. Journal of Physical Chemistry B 109, 8723-8732, 2005.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science 279, 1998.

IZA-SC, Structure Commission of the International Zeolite Association
https://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_main_image.php?STC=FAU acesso em 17/08/2019.

Anexos

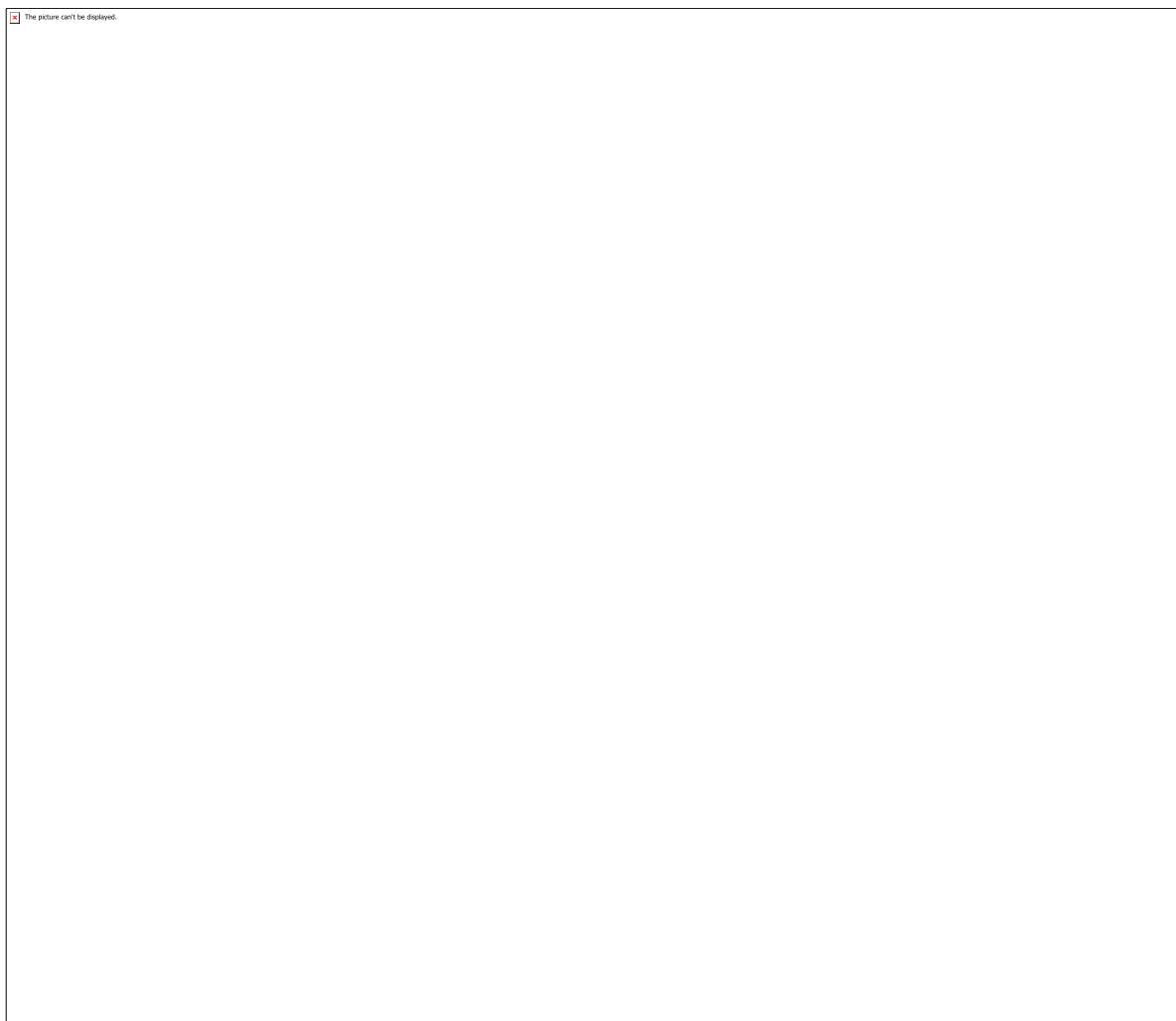


Figura 1

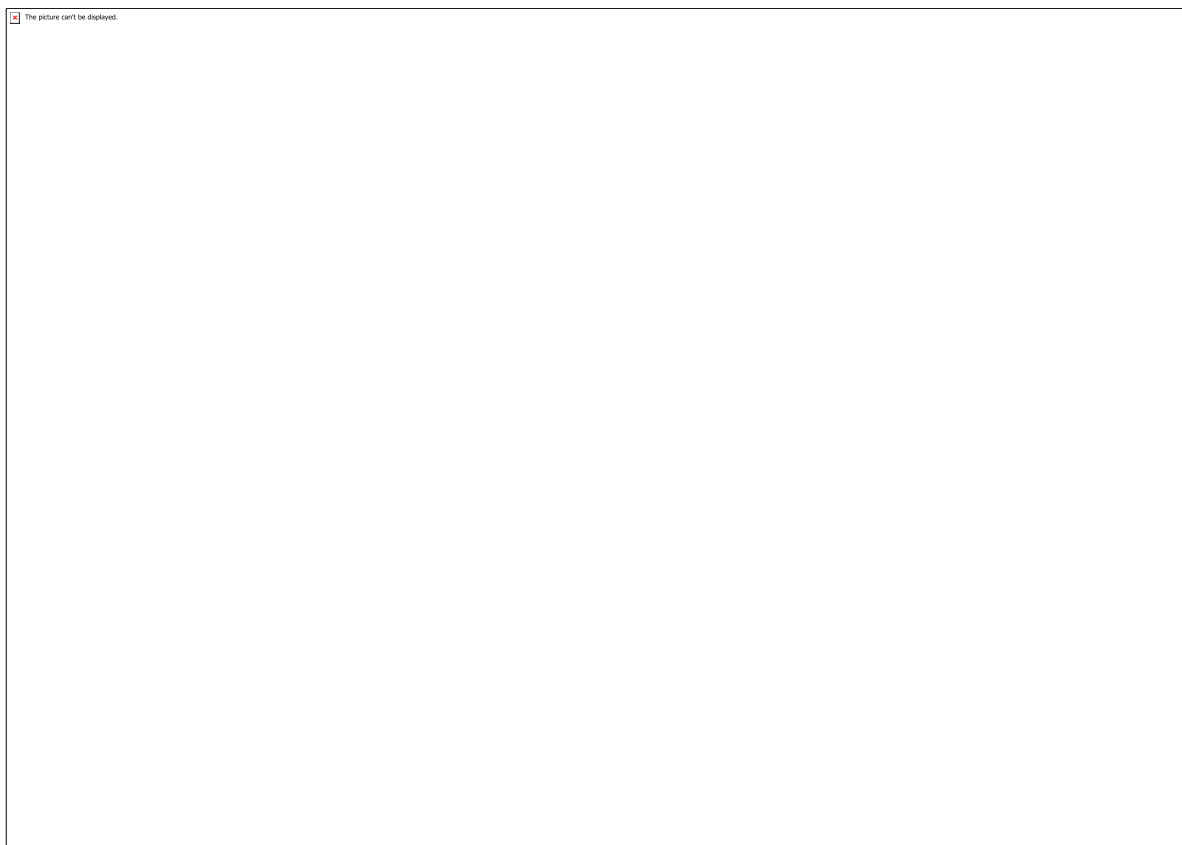


Figura 2

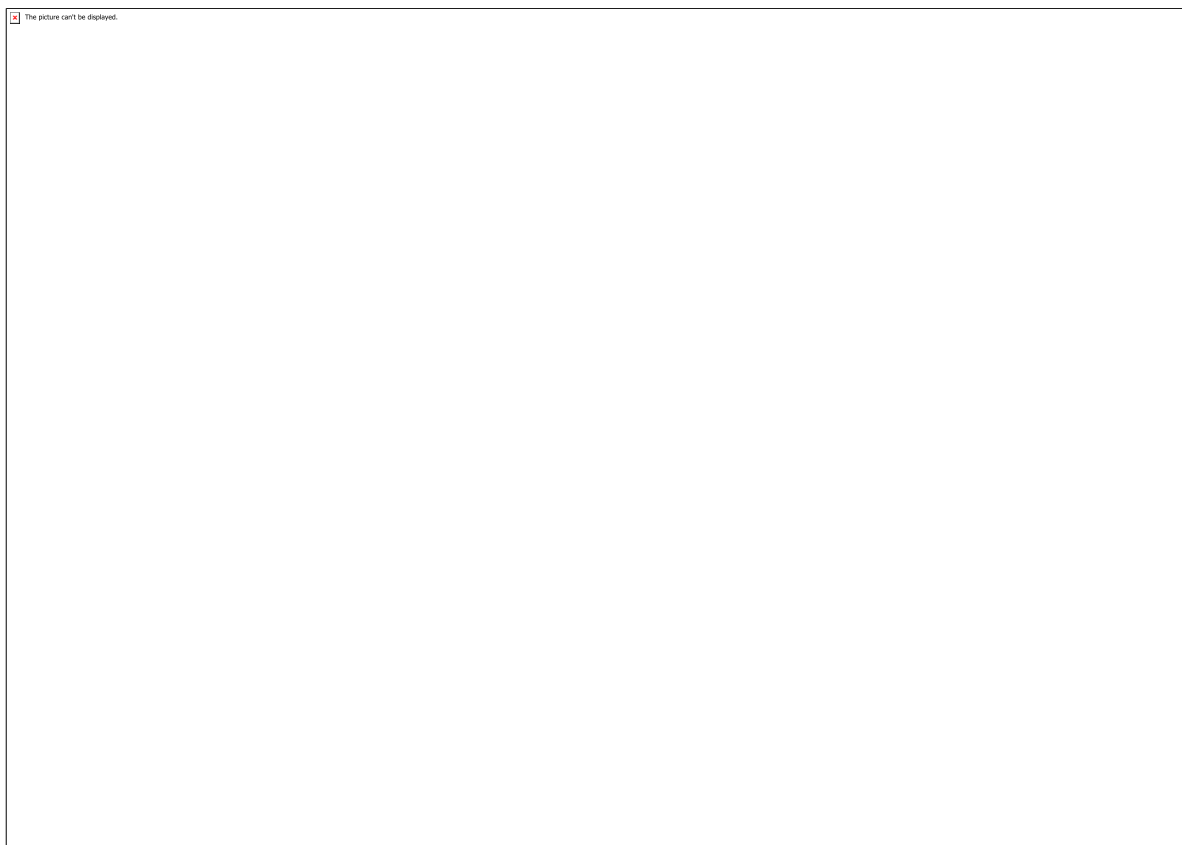


Figura 3

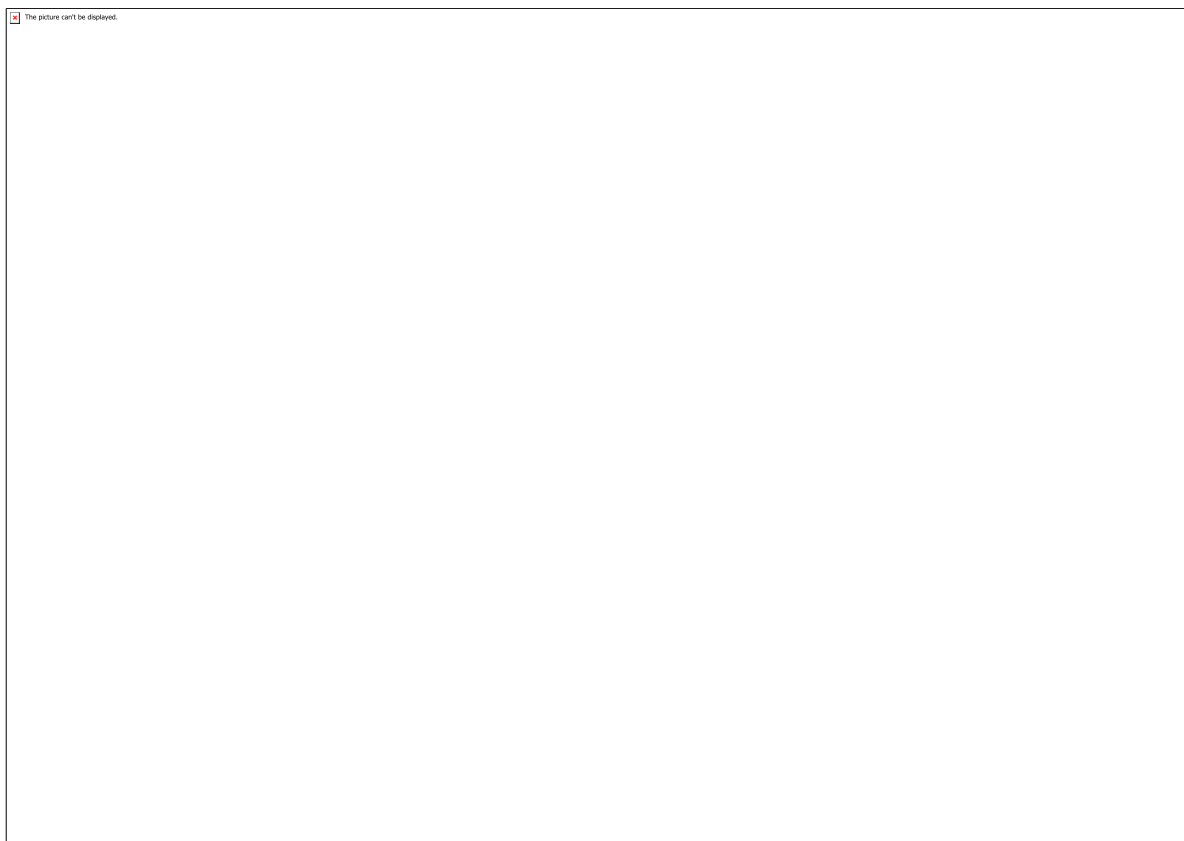


Figura 4

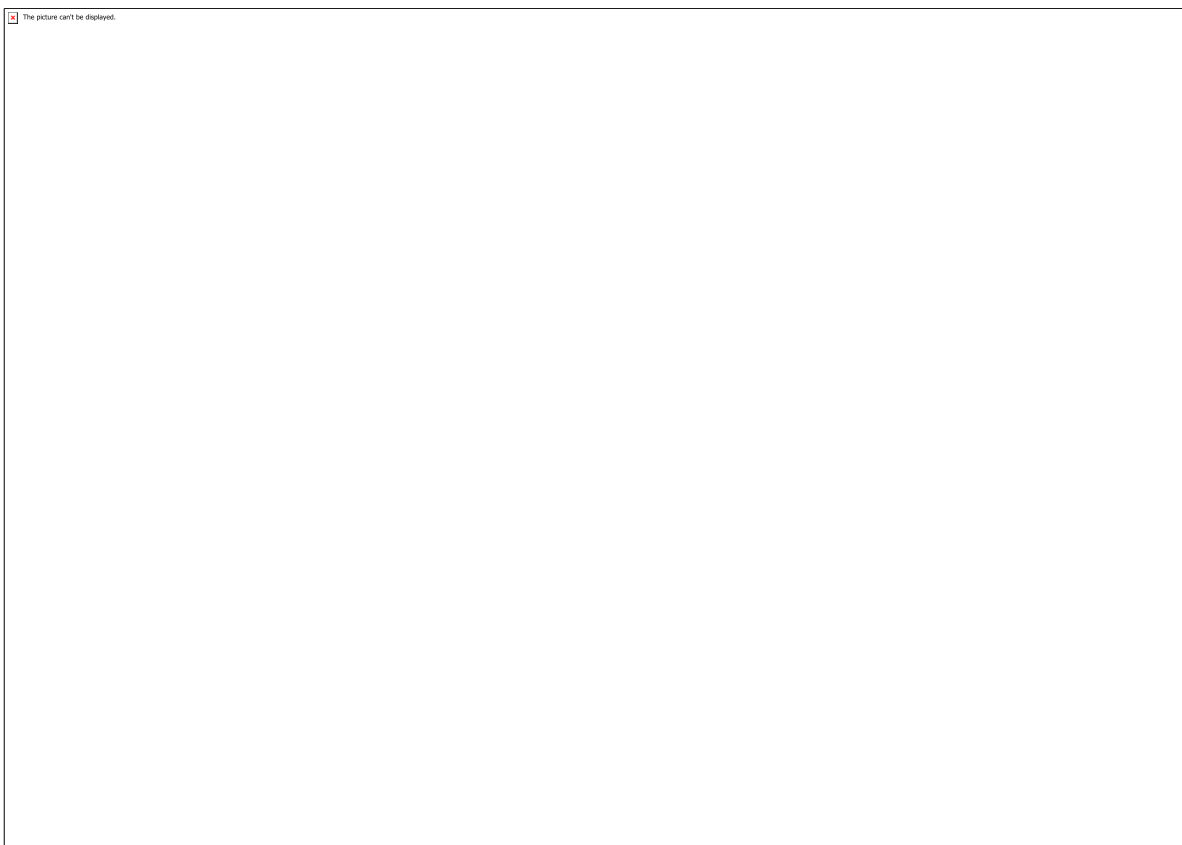


Figura 5

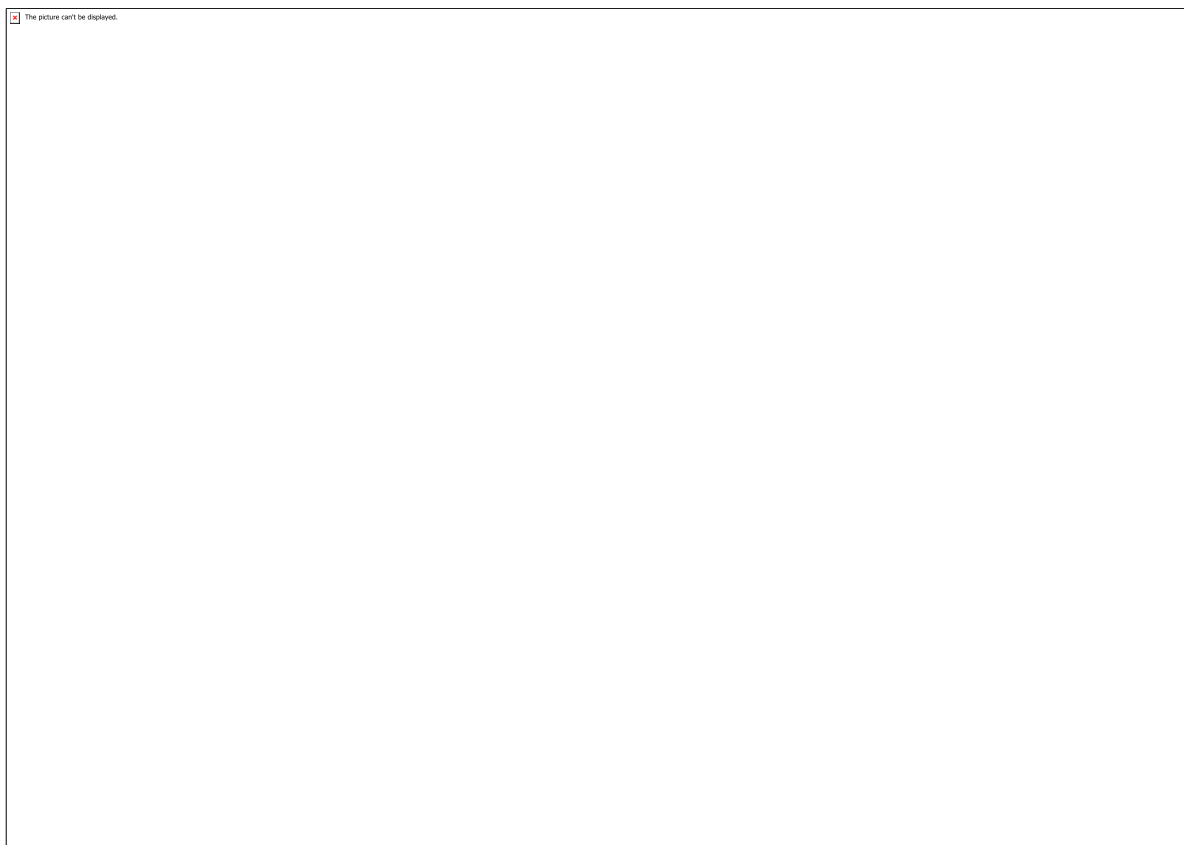


Figura 6

Tabela 1

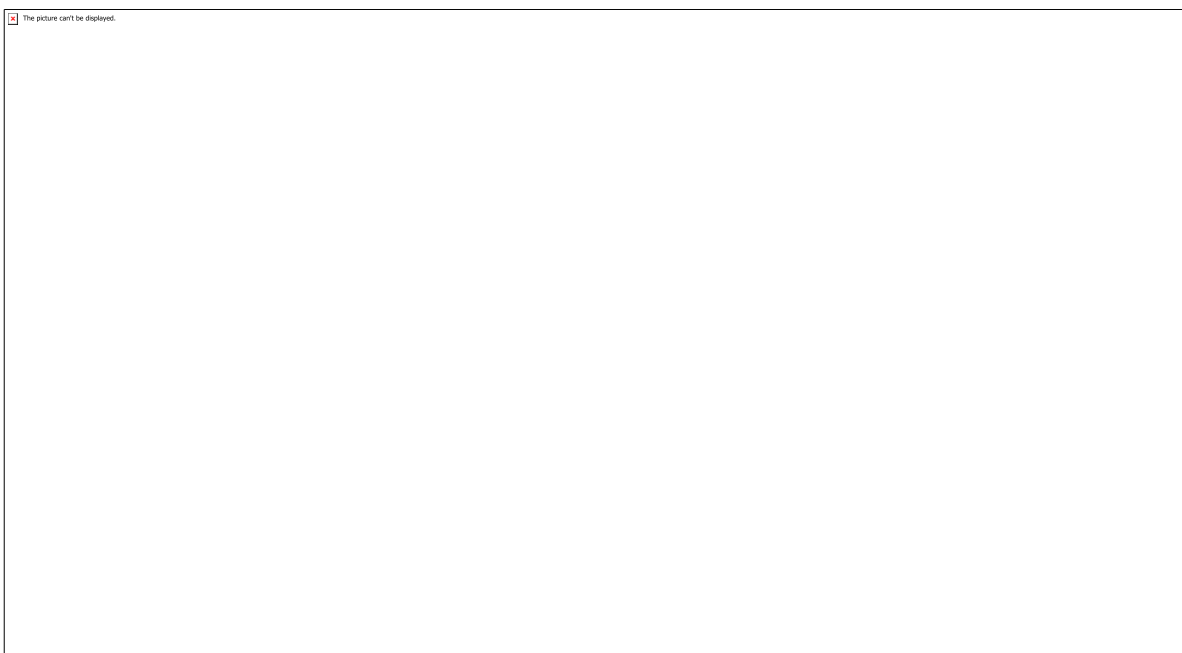


Tabela 2

CÓDIGO: ET1425

AUTOR: LUCAS PEDRO MEDEIROS BARBOSA

COAUTOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

COAUTOR: LUIZ FELIPE DA HORA

ORIENTADOR: JULIANA DE SOUZA NUNES

TÍTULO: Estudo da influência do tipo de surfactante na síntese de nanolátices poliméricos.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar nanolátices poliméricos sintetizados em laboratório utilizando dois tensoativos diferentes via polimerização em emulsão semi-contínua, com o intuito de encontrar uma melhor composição que proporcionasse formações de nanopartículas, para posteriormente haver aplicações em materiais têxteis, como os não tecidos. A produção utilizou-se dos monômeros Metil Metacrilato (MMA), Ácido Metacrílico (MAA) e o Acrilato de Butila (BA) em composições de massa de 40, 10 e 50% respectivamente, com as necessárias presenças de 0,3% do iniciador Persulfato de Amônio, 400% de Água e 2% de tensoativos a serem utilizados, os quais foram o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e o Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS), sendo essas três últimas porcentagens com base na massa de monômeros presentes no sistema. Os experimentos demonstraram vantagens utilizando o SDS como tensoativo da emulsão, obtendo uma quantidade de $2,64 \cdot 10^{18}$ partículas com tamanhos aproximados de 29 nm, enquanto ao se utilizar o LESS houve menores quantidades formadas de partículas ($1,47 \cdot 10^{18}$) com tamanhos maiores, de aproximadamente 33 nm.

Palavras-chave: Nanolátices, Emulsão Semi-Contínua, Tensoativos

TITLE: Study of the influence of surfactant type on polymeric nanolactic synthesis.

Abstract

The objective of this work was to evaluate and compare laboratory synthesized polymeric nanolatex using two different surfactants via semi-continuous emulsion polymerization, in order to find a better composition that would provide nanoparticle formation, for later applications in textile materials such. The production was made of the monomers Methyl Methacrylate (MMA), Methacrylic Acid (MAA) and Butyl Acrylate (BA) in mass compositions of 40, 10 and 50% respectively, with the required presence of 0.3% of the initiator. Ammonium Persulfate, 400% Water and 2% Surfactants to be used, which were Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Sodium Lauryl Ether Sulfate (LESS), these last three percentages based on the weight of monomers

present in the system. The experiments showed advantages using SDS as emulsion surfactant, obtaining an amount of $2.64 \cdot 10^{18}$ particles with approximate sizes of 29 nm, while using LESS there were smaller amounts of particles ($1.47 \cdot 10^{18}$) with larger sizes of approximately 33 nm.

Keywords: Nanolatex; Semi-Continuous Emulsion; Surfactant

Introdução

A evolução tecnológica tem trazido muitos avanços no comportamento social, enquanto que ao mesmo tempo vem acompanhado de malefícios, principalmente quando se fala do quesito meio ambiente, e um dos maiores desafios da atualidade é o desenvolvimento científico tendo como um dos pilares a conscientização sustentável e de baixo impacto ou até impactos reversíveis aos danos já causados ao planeta.

A Indústria Têxtil, uma das grandes áreas no Brasil, tem como um dos processos essenciais a pigmentação, que necessitam do uso de solventes e substâncias utilizadas para fixação, mas infelizmente elas provocam emissões de poluentes. É uma das ideias propor a síntese de ligantes de fixação (*binders*) sustentáveis, para reduzir significativamente o problema citado (ABDOU et al., 2013). Tais *binders* são partículas compostas de moléculas formadoras de filmes, em sua grande maioria polímeros, responsáveis por promover a interação entre as fibras têxteis e as moléculas dos pigmentos. (EL GHAFAR et al., 2014).

Os polímeros tratam-se de moléculas com grande peso molecular, que apresentam um grande número de átomos que chegam a ser superiores a centenas e formadas várias por unidades de repetição, conhecidas por meros, através de ligações covalente. O monômero, o material responsável pela produção dos polímeros, corresponde a uma molécula com apenas uma unidade de repetição, isso explicando a denominação mono. Sabendo que o comprimento/tamanho da molécula é um grande influenciador nas propriedades físicas, é possível de se observar que nos polímeros podem ocorrer variações de suas propriedades, e uma delas é normalmente provocada pela alteração do tamanho molecular, que a princípio, quando em pequena escala desenvolvem grandes mudanças nos atributos físicos, porém quando aumentado gradativamente o seu tamanho as alterações tendem a reduzir. É possível observar, em um esquema gráfico, tal modificação física pelo aumento da massa molar na Figura 1.1 (CANEVAROLO JR., 2006).

A polimerização é a reação responsável pela síntese dos polímeros e esse processo pode ser destrinchado em tipos, mecanismos, forma de alimentação dos monômeros, temperatura, concentração dos componentes e muito mais. Essas variações provocam alterações na formação dos polímeros e até na conversão de monômeros. Existem dois tipos de polimerização, em etapas e em cadeia. A polimerização em etapas ocorre entre diferentes espécies e de diferentes tamanhos, na qual os monômeros reagem entre si e com compostos semelhantes, entretanto apresentando um crescimento lento. Já na polimerização em cadeia existe a presença de um iniciador, espécie capaz de gerar centros reativos, e apresentando um crescimento polimérico apenas com a adição das espécies monoméricas aos centros reativos (ODIAN, 2004).

A emulsão consiste em um sistema heterogêneo onde apresenta um líquido imiscível disperso em outro, apresentando estruturas de gotas no meio. A polimerização em emulsão é uma técnica de síntese de polímeros que consiste em um sistema emulsionado. Tal processo necessita em seu sistema o dispersante, que comumente consiste em água, o iniciador, tensoativo(s) e por fim, e essencial, os monômeros (ODIAN, 2004). Normalmente a técnica apresenta produtos de alta estabilidade, diâmetros de partículas significativamente pequenos (em torno de 10 a 1000 nanômetros) e uma grande área superficial (CHERN, 2006).

Tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, apresentam uma região hidrofílica (polar) e uma região hidrofóbica (cauda apolar), tal característica permite que ela apresente grande poder de adsorção em sistemas emulsionados. Uma substância com capacidade de diminuir as tensões interfacial e superficial dos líquidos entre algum ambiente externo ou entre eles mesmos (DALVIN, 2012). Na Figura 1.2 e 1.3 é possível ver como é um tensoativo.

Metodologia

1 Reagentes:

Para a síntese via polimerização em emulsão foram utilizadas os monômeros Acrilato de Butila (BA) ($\geq 98\%$), Ácido Metacrílico (MAA) ($\geq 98\%$) e Metil Metacrilato (MMA) ($\geq 98\%$), como iniciador utilizou-se o Persulfato de Amônio (APS), o Dodecil Sulfado de Sódio (SDS) (90%) e o Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS) (27%) atuaram como tensoativos para o sistema, se utilizou também a hidroquinona ($\geq 98\%$) e por fim a água bidestilada de produção própria do Laboratório de Membranas e Coloides.

2 Síntese dos Nanolátices:

Para a produção do nanolátice polimérico utilizou-se uma formulação proporcional dos reagentes, essa descrita na Tabela 2.2.1.

O sistema de reação é constituído por um reator (balão de 5 bocas), agitador mecânico, aquecedor, termômetro, condensador e cilindro de nitrogênio, esse último utilizado para eliminar o oxigênio do meio. É possível ver o reator e o esquema de equipamentos na Figura 2.2.1.

Para início do processo reacional todo o sistema é montado alimentado com aproximadamente 160 g de Água Destilada e de tensoativos utilizaram-se ou 0,888 g de SDS (90% = 0,8 g) ou 2,963 g de LESS (27% = 0,8 g). Logo em seguida inicia-se o aquecimento até que atinja 80 °C sob agitação constante.

Logo após o sistema atingir, aproximadamente, a temperatura de operação a alimentação de monômeros, dividida em 18 alíquotas, e do iniciador é introduzida em intervalos de 10 minutos. É possível observar o esquema de reação na Tabela 2.2.2.

Após o término das adições monoméricas, a reação se manteve contínua por mais 1 hora, totalizando aproximadamente 4 horas de produção. Após a reação, desligam-se o aquecedor e o agitador mecânico são desligados e espera-se o resfriamento do sistema à temperatura ambiente, seguidamente coleta-se o nanolátice polimérico produzido e o armazena para dar prosseguimento nas caracterizações.

3 Caracterização – Teor de Sólidos e Conversão:

Para determinação do teor de sólidos foi utilizado o método de gravimetria, realizada em uma estufa a 100 °C, com a utilização de vidros de relógio. Para o processo de caracterização, 1 g de látex é adicionado ao vidro com o acréscimo de 3/4 gotas de solução 1% (em massa) de hidroquinona. Com isso, o vidro de relógio com a substância é levado à estufa e sendo retirada em intervalos de 30 minutos para que se verifique sua variação em massa dos sólidos. O processo gravimétrico é encerrado quando se observa que não há mais variação de massa. Tal processo foi realizado em triplicata.

Para determinação do teor de sólidos experimental utiliza-se a equação 2.3.1.

Já para determinação do teor de sólidos teórico utiliza-se da equação 2.3.2.

Com tais resultados de teor de sólidos teóricos e experimentais é possível calcular a conversão monomérica através da equação 2.3.3.

4 Caracterização – Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS):

Para determinação do diâmetro de partícula foi utilizado o método de DLS, realizado no equipamento NanoBrook ZetaPALS Potential Analyzer (Figura 2.4.1) fornecido pela Brookhaven. As análises são realizadas utilizando uma cubeta de quartzo, no meio de temperatura ambiente de 25 °C. A análise foi realizada 5 vezes para cada látex.

5 Caracterização – Concentração Micelar Crítica (CMC):

A concentração micelar crítica (CMC) trata-se de uma concentração de tensoativos em que ocorre a saturação de um meio emulsionado e inicia-se a formação de micelas no meio. Tal característica pode ser determinada através de mudanças bruscas nas propriedades físicas da solução, e um dos processos de caracterização pode ser estudado através da mudança da Tensão Superficial do líquido (Figura 2.5.1).

A caracterização da CMC ocorreu tanto para o tensoativo puro, quanto para o nanolátice dialisado, utilizando um tensiômetro de bolha SensaDyne QC6000. A ideia consiste em medir a tensão superficial da solução altamente concentrada até a menos concentrada em tensoativo ou o inverso, tendo como objetivo obter o comportamento da tensão pela variação de concentração de tensoativo. A concentração máxima especulada era em torno de 40g/100ml.

6 Limpeza - Diálise:

A fim de mais resultados, o látex passou pelo processo de limpeza utilizando membranas de diálise tubular da Spectrum Labs, de especificações de 6-8 kDA em peso molecular de corte (Figura 2.6.1).

Para esse processo, são utilizados 20 mL, aproximadamente, na membrana e fechada com as presilhas. Tal membrana é submersa em um béquer com água destilada em agitação magnética constante, ao mesmo tempo em que há o monitoramento da condutividade da água. A cada 24 horas a água destilada é trocada e o processo de diálise é finalizado a partir do momento em que se observa que não há mais alteração da condutividade entre a água “suja” e a “nova”.

Resultados e Discussões

Para os látex produzidos utilizando SDS (C1) e os produzidos utilizando LESS (L1) foram utilizadas quantidades diferentes, mas próximas, de monômeros devido ao erro humano na pesagem dos monômeros. Considerando as densidades dos polímeros monoméricos (PMAA=1,29 g/cm³; PMMA=1,18 g/cm³; PBA=1,08 g/cm³) foi possível calcular ponderadamente a densidade relativa ao látex sintetizado (Tabela 3.1).

A conversão monomérica obtida via caracterização por teor de sólidos foi realizada aos látex tanto puros quanto dialisados, isso considerando que no processo de diálise nenhuma quantidade de monômero saiu pela membrana. Já através da análise DLS foram obtidos valores de diâmetros distintos para cada tipo de látex. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2.

Através dos dados experimentais já é possível observar uma discrepância no que diz respeito aos tamanhos das partículas obtidas, onde observa-se que em nanolátexes sintetizados via utilização de SDS apresentaram menores tamanhos comparado ao que utiliza o LESS, logo isso implicaria nas formações de filmes utilizados para fixação de pigmentos em fibras no meio têxtil.

Também é preciso discutir a importância de não se ter muita confiança nos resultados obtidos pelos sintéticos dialisados, já que os mesmos passaram por perda de partículas no processo de limpeza e até o momento não existiram metodologias para se determinar o se realmente há a saída de partículas monoméricas e se sim o quanto que sairia nesse processo.

Já com os resultados obtidos pelas caracterizações é possível determinar o número de partículas sintetizada em cada látex (tanto o puro quanto dialisado) através da equação 3.1.

Onde m é a quantidade adicionada de monômero no reator, c a conversão monomérica (%Conversão/100), π (pi) a constante 3,1415..., ρ (rô) a densidade e d_p é o diâmetro de partícula obtido através do DLS. Os números de partículas formados estão expostos na tabela 3.3.

Tal resultado é reflexo dos valores obtidos através das análises de DLS e Teor de Sólidos, e principalmente influenciado pelo diâmetro de partícula formado em cada composição

Um dos processos de caracterização dos látex consistia na determinação da Concentração Micelar Crítica dos tensoativos utilizados em meio aquoso e em dispersões poliméricas dialisadas. Os resultados obtidos estão expressos em gráfico 3.1, gráfico 3.2, gráfico 3.3, gráfico 3.4 e na tabela 3.4.

Os valores de CMC obtidos via experimental apresentam-se em unidades de g/100 mL, e para convertê-los a unidade expressa na tabela 3.4 foram necessárias apenas a multiplicação da CMC por 10 e a divisão pela massa molar do tensoativo ($CMC \cdot 10/MM$).

Com os resultados acima já obtidos torna-se possível o cálculo da área de contato de um surfactante sobre a molécula polimérica através da equação 3.2.

Onde N_A é o Número de Avogadro e T a concentração de surfactante na superfície ou interface relacionada à área, conhecida como concentração superficial, que pode ser calculada por meio da equação 3.3.

Sendo a $CMCL$ (massa/mol) e CMC (massa/mol) a concentração micelar crítica do tensoativo em meio polimérico e em meio aquoso, respectivamente. Já m sendo a massa de monômeros utilizadas na polimerização e A_p a área superficial específica que pode ser calculada pela equação 3.4.

Onde nessa equação ρ (ρ) é a densidade e d_p é o diâmetro de partícula obtido através do DLS.

Consequentemente com todos os dados necessários já obtidos foi possível determinar os valores das propriedades anteriormente descritas. Tais resultados são apresentados na tabela 3.5.

É possível observar que a área de contato da dispersão polimérica produzida pelo Lauril Éter Sulfato de Sódio apresentou maior área de contato de surfactante sobre a molécula e isso pode-se explicar devido ao tamanho maior de partícula formado por esse nanolátice comparado ao que foi produzido com Dodecil Sulfato de Sódio.

Conclusão

A polimerização em emulsão e batelada continua se mostrando eficiente quando comparado a outros trabalhos apresentados na literatura, pois por meio dela foi possível obter dispersões poliméricas, na presença de uma baixa concentração de surfactante, com tamanhos de partículas abaixo de 50 nm, o que acabou refletindo na quantidade de formações de partículas, que se apresentaram em uma grande quantidade dando ênfase ao nanolátice produzido via SDS.

Em comparação é possível afirmar que o processo de síntese dos polímeros, nessas circunstâncias, apresenta produtos mais agradáveis ao meio industrial quando utilizando o Dodecil Sulfato de Sódio do que utilizando o Lauril Sulfato de Sódio. Entretanto não é possível afirmar que o SDS seria o melhor tensoativo para síntese em outras circunstâncias como: proporções monoméricas, temperatura, processo de alimentação do reator, iniciador etc.

Também é possível observar, tomando as considerações feitas no trabalho, que não é viável economicamente, na visão industrial, a diálise das soluções poliméricas pois apresentam resultados próximos, ou até negativos, e tal processo em larga escala poderia demandar de um custo alto devido ao meio de sua execução.

Referências

ABDOU, L. A.W. et al. Synthesis of nanoscale binders through mini emulsion polymerization for textile pigment applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 6, p. 2195–2200, 2013.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciências dos polímeros**. 2a edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006. v. 1.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 5, p. 443–486, 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedade e aplicações**. São Paulo: Blucher, 327 p. 2012.

EL-GHAFFAR, M. A.Abd et al. Micro-emulsion co-polymerisation of butyl acrylate with acrylic acid as binder for textile pigment printing. **Pigment and Resin Technology**, v. 43, n. 2, p. 84–91, 2014.

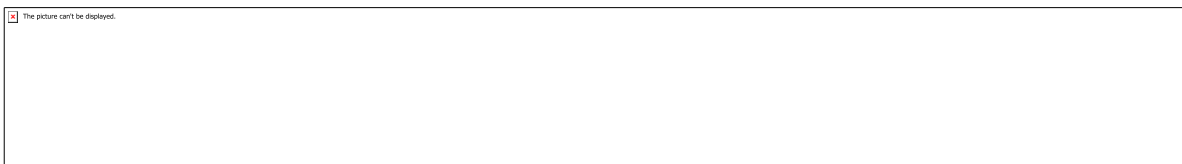
ODIAN, George. **Principles of polymerization**. Fourth Edi ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

SANTOS, Francisco Klebson G. et al. **Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo**. In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas.

Anexos

The picture can't be displayed.

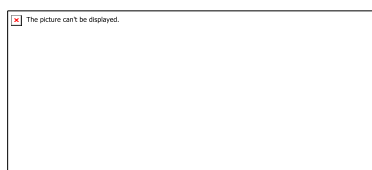
Equação 2.3.1: Teor de Sólido Experimental



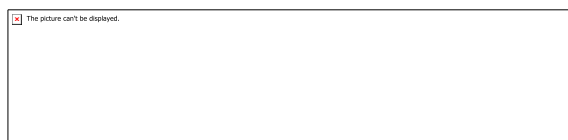
Equação 2.3.2: Teor de Sólido Teórico



Equação 2.3.3: Conversão Monomérica



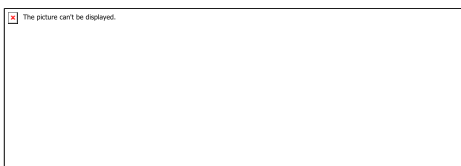
Equação 2.7.1: Número de Partículas



Equação 3.2: Área de Contato (Parking Area)



Equação 3.3: Concentração Superficial



Equação 3.4: Área Superficial Específica

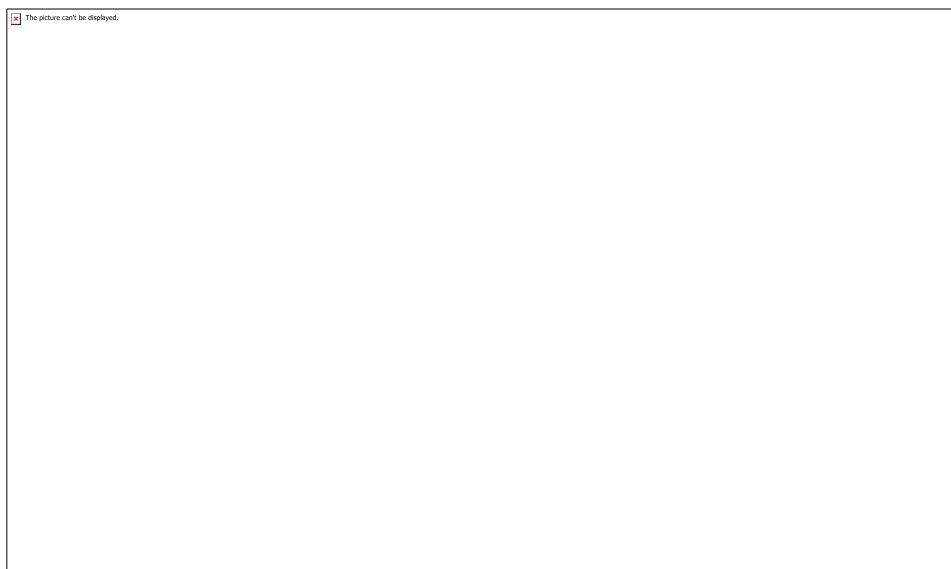


Figura 1.1: Influência da massa molar nas propriedades físicas.

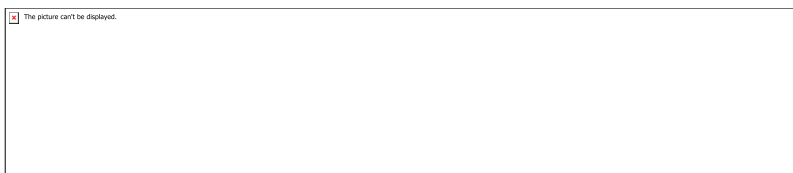


Figura 1.2: Dodecil Sulfato de Sódio



Figura 1.3: Lauril Éter Sulfato de Sódio

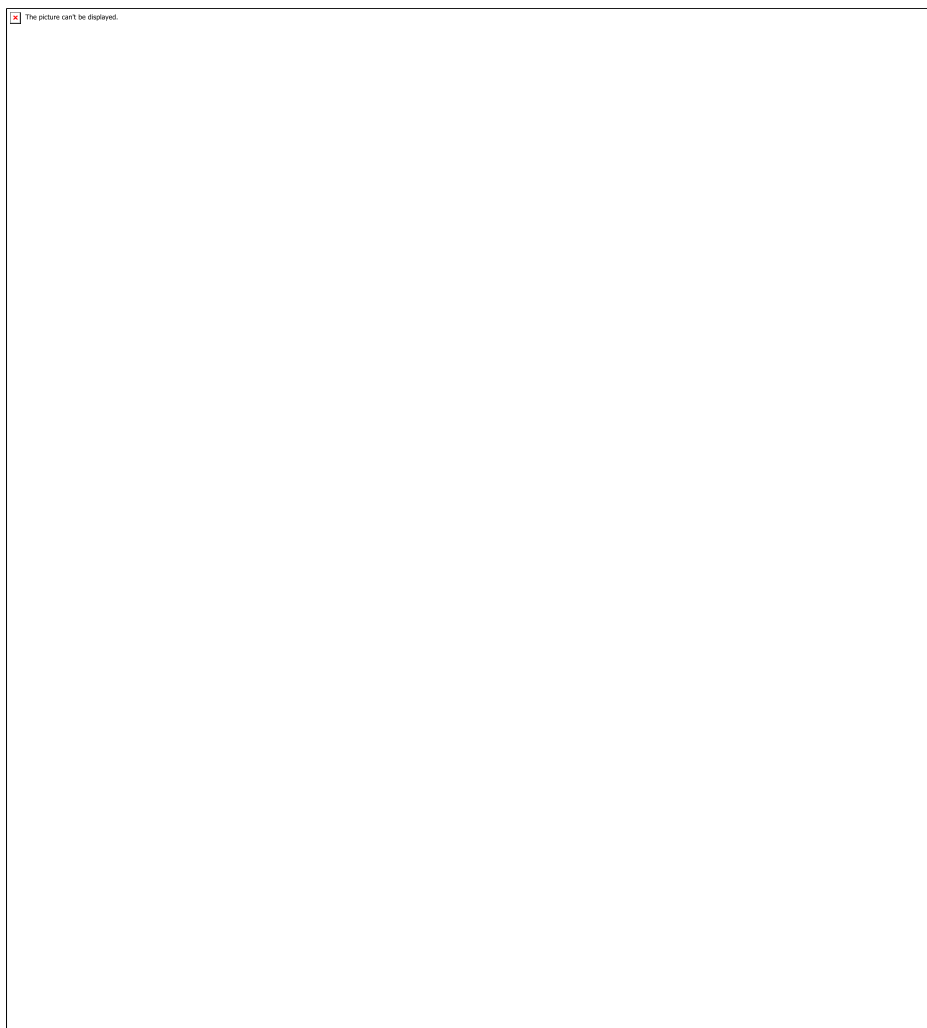


Figura 2.2.1: Reator de Polimerização de Nanolátices (Autor: L. F. da Hora)

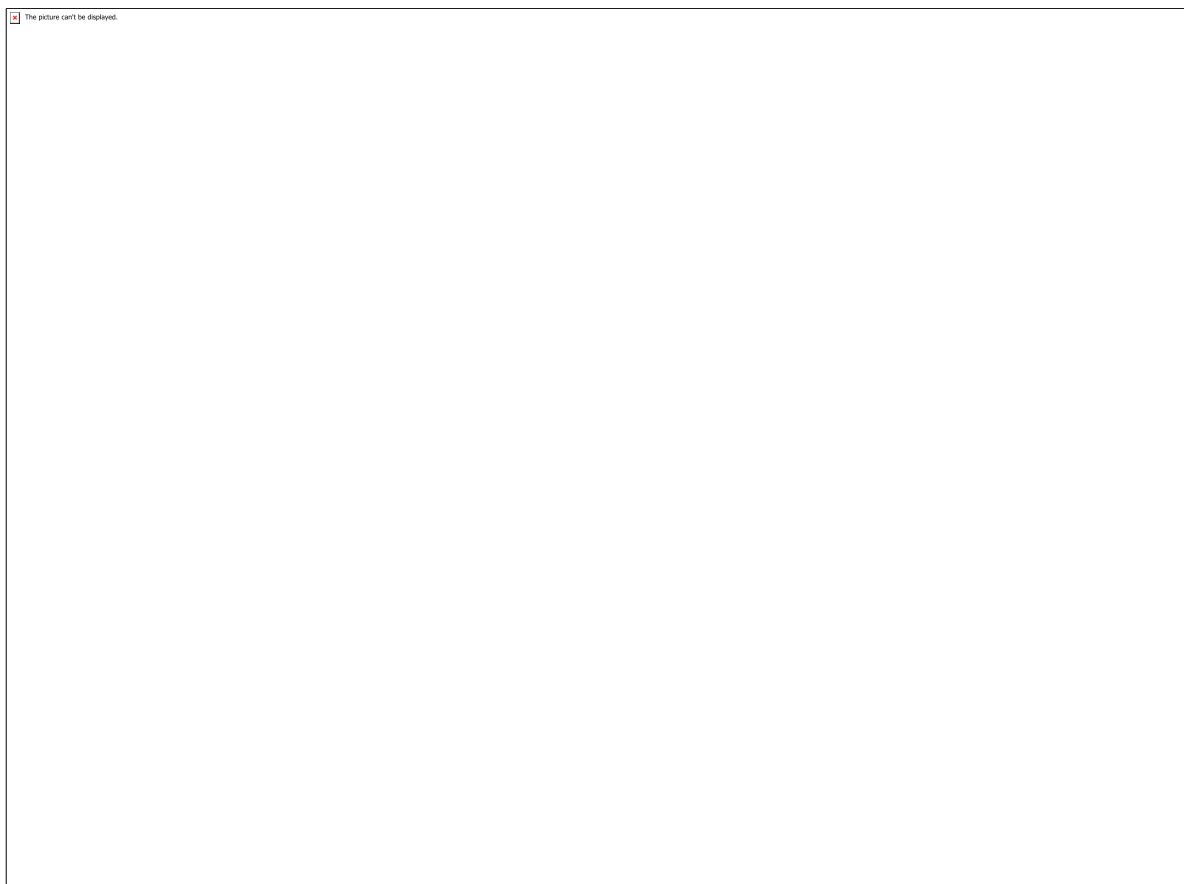


Figura 2.4.1: NanoBrook ZetaPALS Potential Analyzer

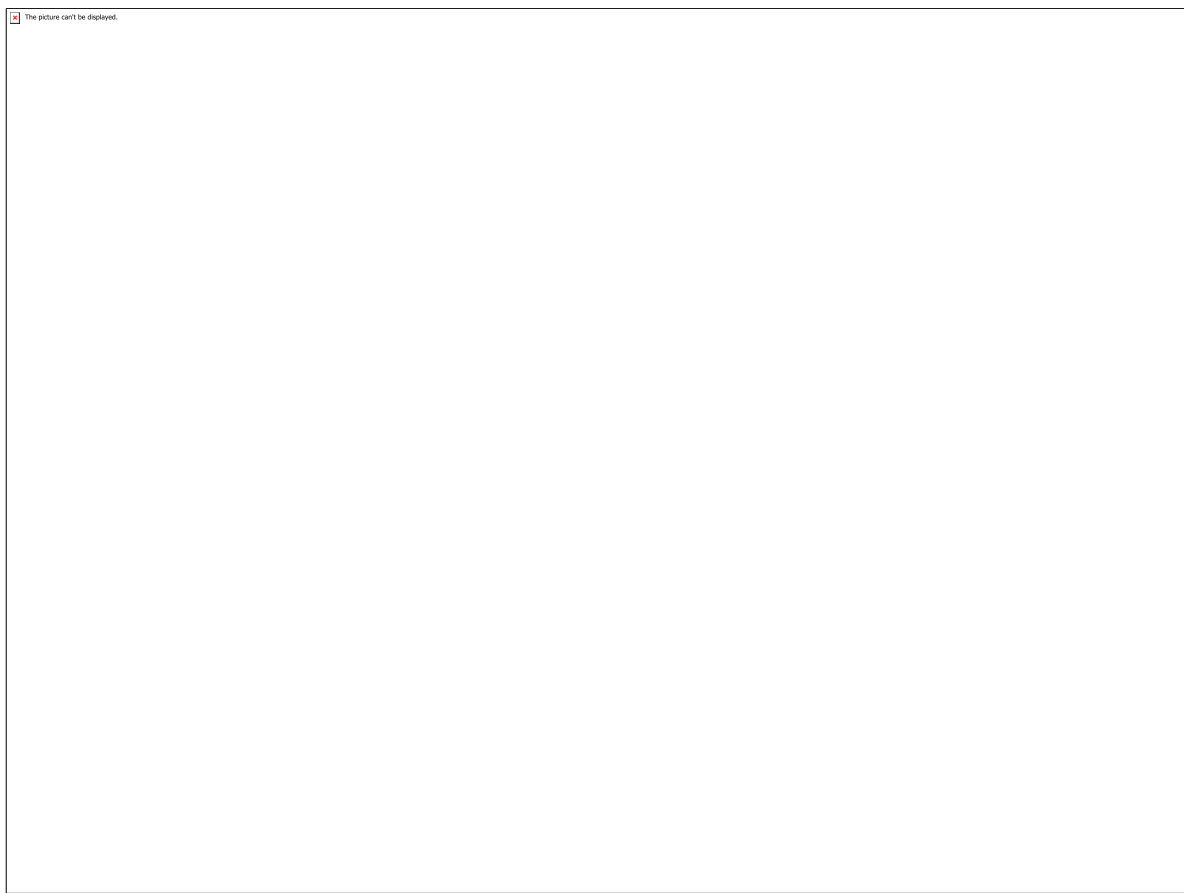


Figura 2.5.1: Concentração Micelar Crítica

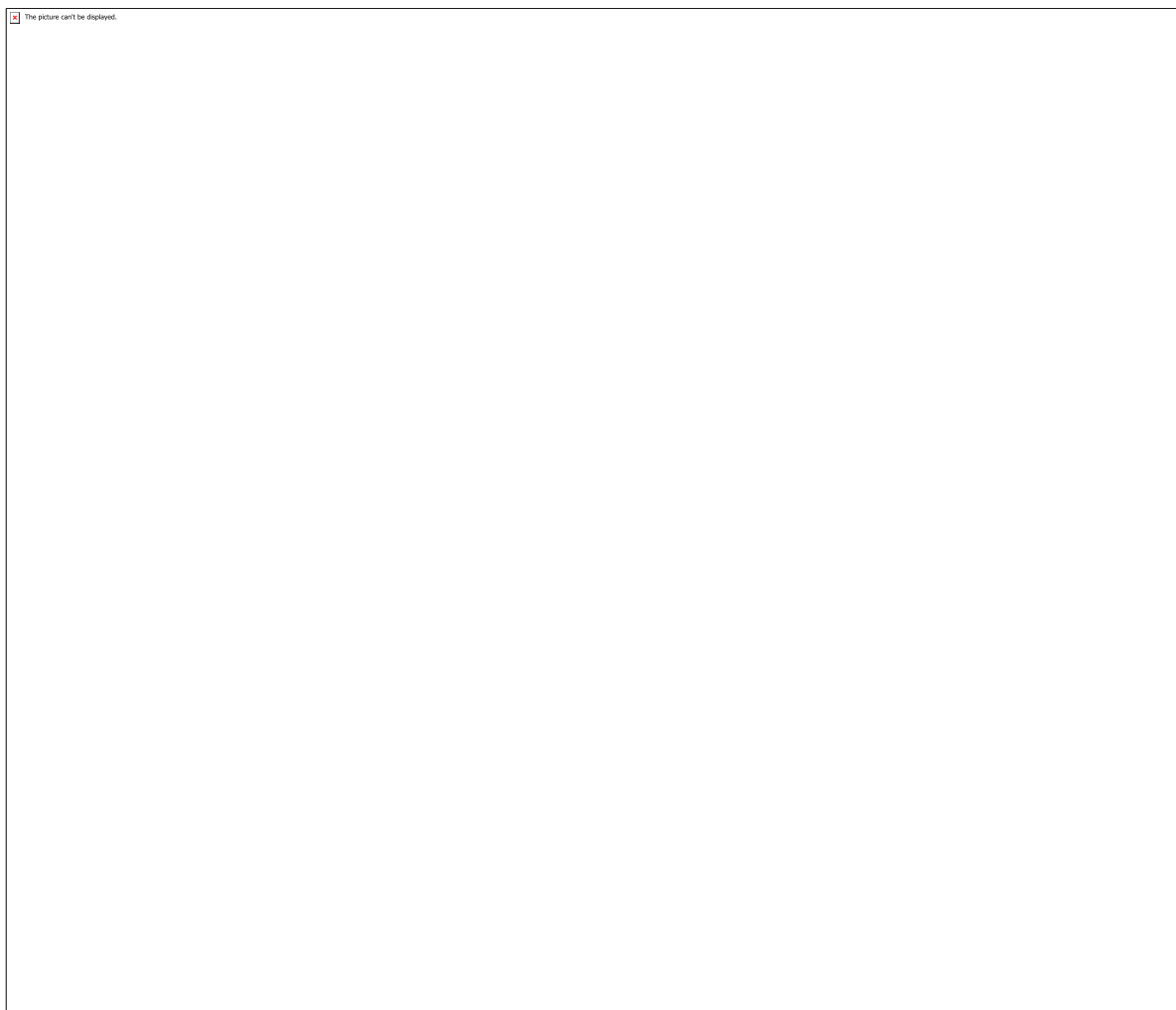


Figura 2.6.1: Membrana de Diálise da Spectrum Labs

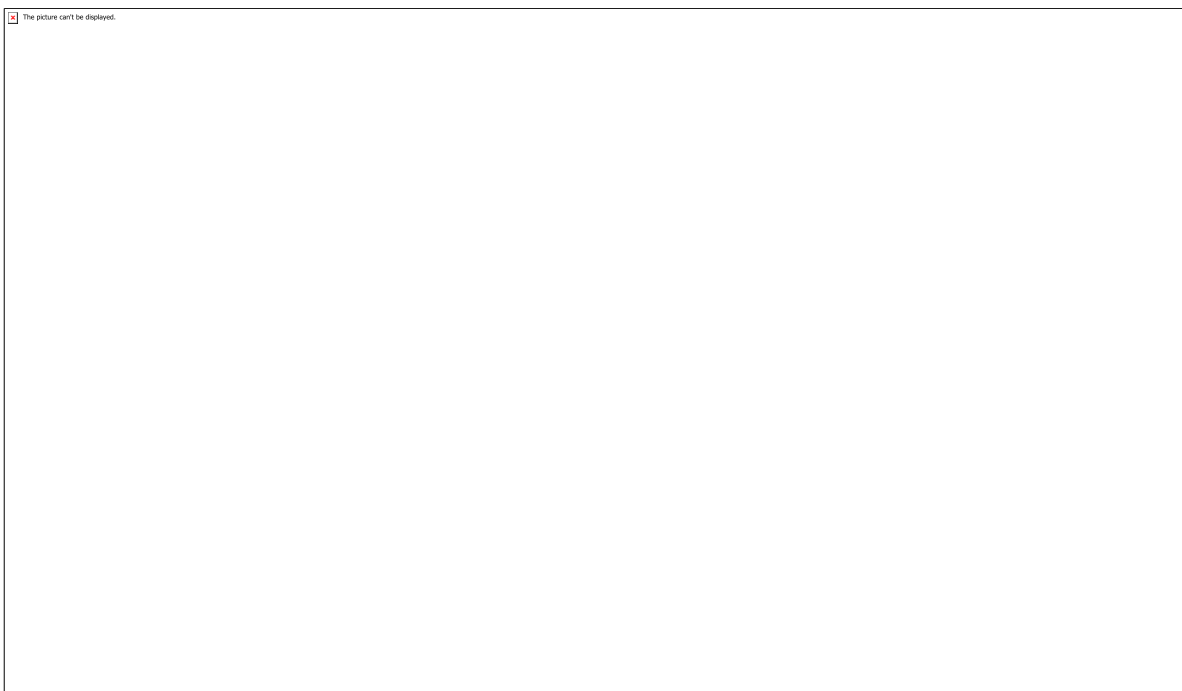


Gráfico 3.1

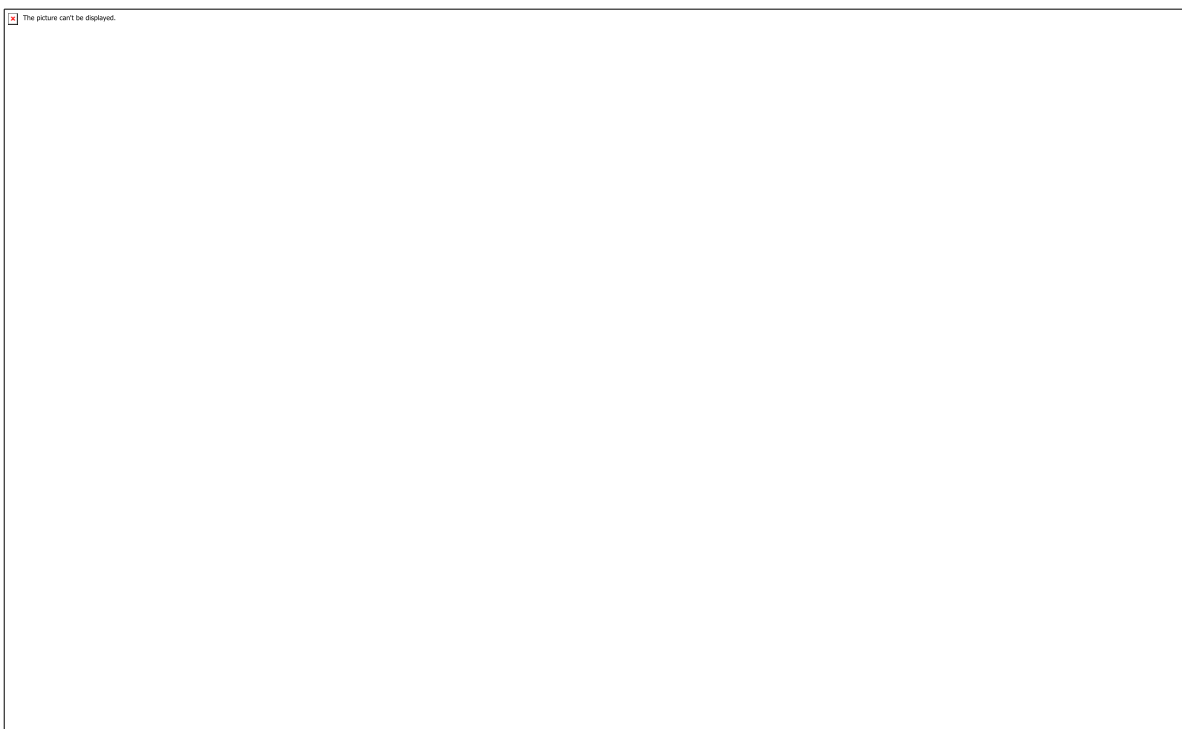


Gráfico 3.2

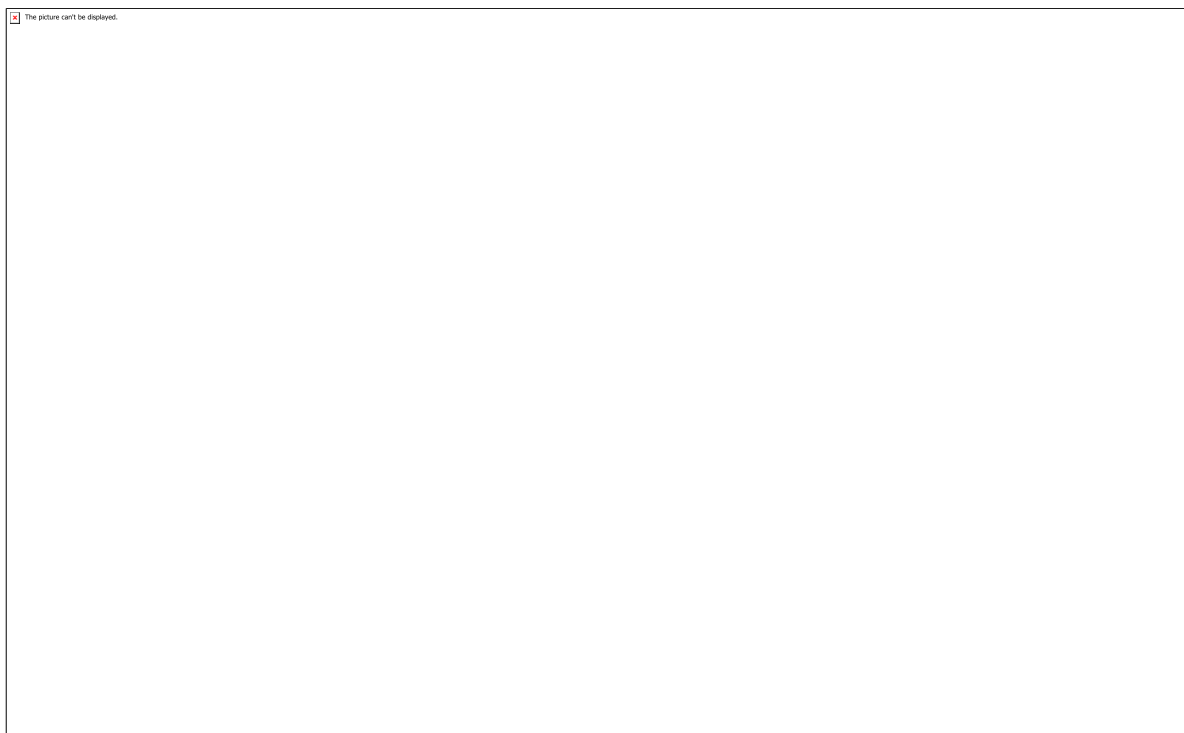


Gráfico 3.3

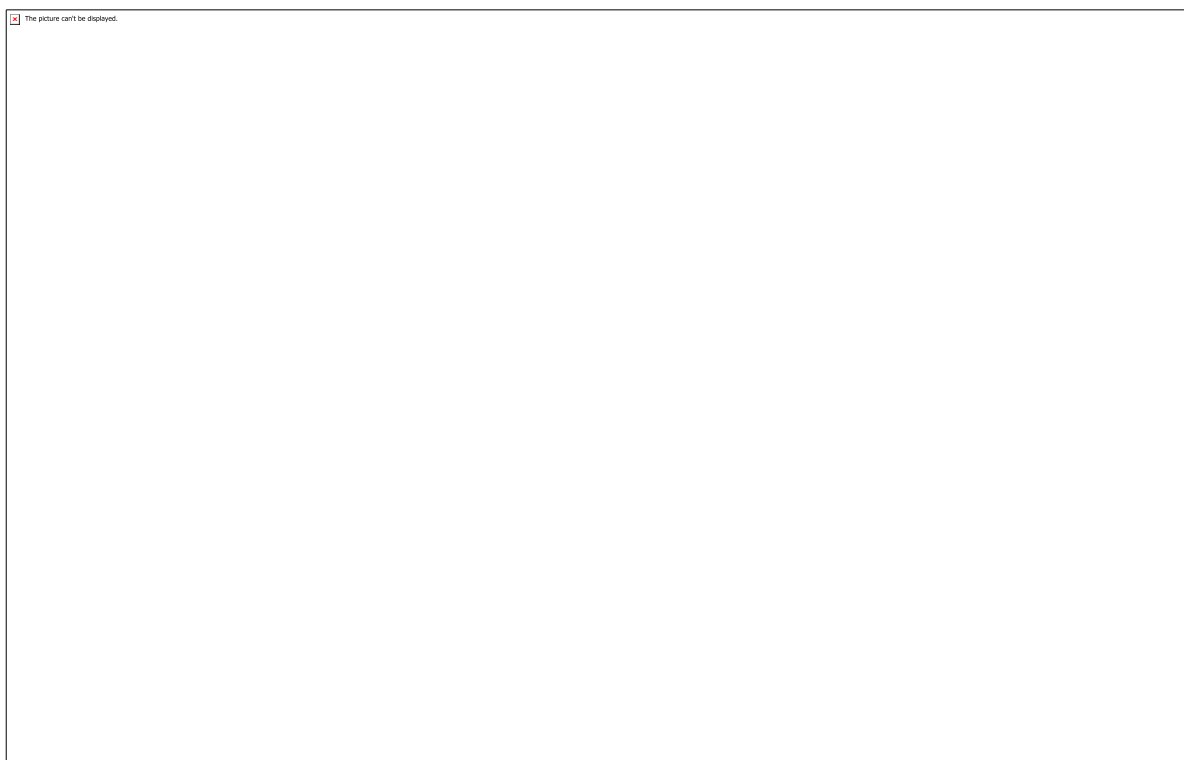


Gráfico 3.4

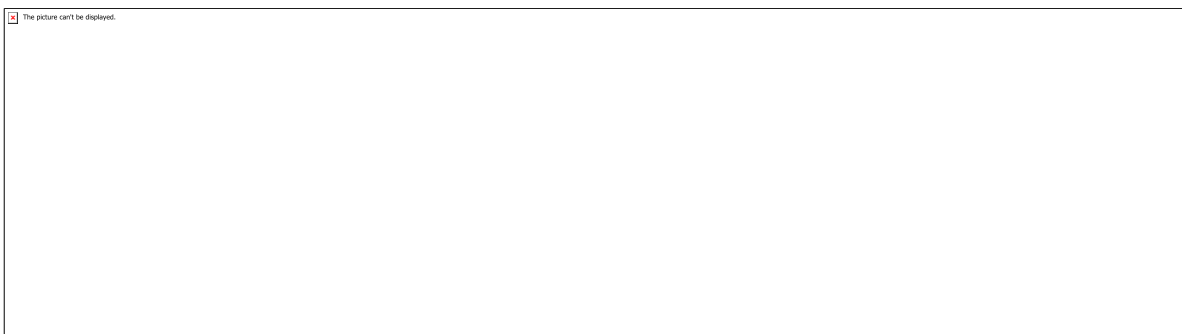


Tabela 2.2.1: Proporções e carga de reagentes na polimerização



Tabela 2.2.2: Esquema de alimentação do reator pelo tempo



The image is a placeholder for a table. It contains the text "The picture can't be displayed." in the top left corner.

Tabela 3.1: Massa dos Monômeros e Densidade Ponderada do Polímero



The image is a placeholder for a table. It contains the text "The picture can't be displayed." in the top left corner.

Tabela 3.2: Teor de Sólidos e Conversão



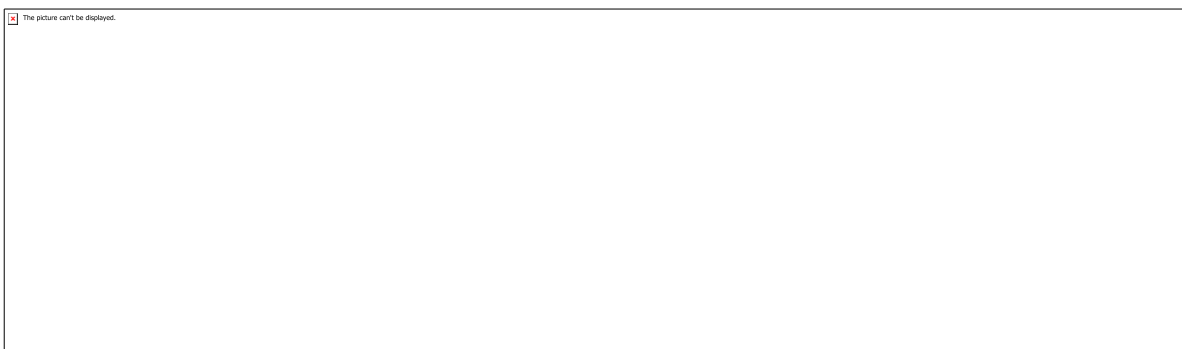
The image is a placeholder for a table. It contains the text "The picture can't be displayed." in the top left corner.

Tabela 3.3: Número de Partículas formadas em cada nanolátice



The image is a placeholder for a table. It contains the text "The picture can't be displayed." in the top left corner.

Tabela 3.4: Concentrações Micelares Críticas dos Tensoativos em meio aquoso ou polimérico



The image is a placeholder for a table. It contains the text "The picture can't be displayed." in the top left corner.

Tabela 3.5: Propriedades moleculares e substanciais e a Área de Contato (parking area)

CÓDIGO: ET1451

AUTOR: MAYCON DOUGLAS DE LIMA

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: OXIDAÇÃO ANÓDICA PARA DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTE REAL DO HERBICIDA GLIFOSATO UTILIZANDO ANODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Resumo

O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados na atualidade em várias culturas. Segundo alguns estudos, este herbicida apresenta características carcinogênicas, podendo encontrar-se em cursos hídricos, não só pelo a sua lixiviação em solos, como também nos efluentes das indústrias que o produz. Devido ao seu impacto negativo nos seres vivos, este trabalho tem como objetivo estudar o tratamento de uma solução sintética contendo glifosato através do processo de oxidação eletroquímica com ânodo de diamante dopado com boro. Testaram-se dois sistemas eletroquímicos em batelada, um com agitação magnética e outro com recirculação. Analisaram-se alguns parâmetros de operação como, densidade de corrente ($j=30 - 200 \text{ mA cm}^{-2}$), concentração inicial de glifosato ($250 - 850 \text{ mg L}^{-1}$) e pH inicial ($3 - 9$). As condições de operação que forneceram melhores resultados foram: $j= 100 \text{ mA cm}^{-2}$, 850 mg L^{-1} de glifosato e pH natural do efluente = 5,0. O desempenho do aparato experimental foi avaliado em termos de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e por requisitos energéticos. Ao fim de 120 min de tratamento, comparando o sistema de agitação magnética com o de recirculação verificou-se que o primeiro é o mais viável economicamente com um consumo de energia de 56 kWh m^{-3} .

Palavras-chave: Glifosato, AMPA, eletrólito suporte, DQO.

TITLE: Anode Oxidation For decontamination of actual glyphosate herbicide effluent using boron-doped diamond anode

Abstract

Glyphosate is one of the most widely used herbicides in various crops. According to some studies, this herbicide has carcinogenic characteristics, being able to be found in water courses, not only for its leaching in soils, but also in the effluents of the industries that produce it. Due to its negative impact on living beings, this work aims to study the treatment of a synthetic solution containing glyphosate using electrochemical oxidation

process with diamond-boron doped anode. Two batch electrochemical systems were tested, one with magnetic stirring and another with recirculation. Some operating parameters such as current density ($j = 30\text{-}200 \text{ mA cm}^{-2}$), initial glyphosate concentration ($250\text{-}850 \text{ mg L}^{-1}$) and initial pH (3 - 9) were analyzed. The operating conditions that provided the best results were: $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, 850 mg L^{-1} of glyphosate and the natural effluent pH = 5.0. The performance of the experimental apparatus was evaluated in terms of removal of chemical oxygen demand (COD) and energy requirements. After 120 min of treatment, comparing the magnetic stirring system to the recirculation it was verified that the first one is the most economically viable with an energy consumption of 56 kWh m^{-3} .

Keywords: Glyphosate, AMPA, electrolyte support, COD

Introdução

O aumento da população mundial promove uma busca constante por alimentos, levando ao crescimento dos setores agrícola, químico e biológico. Os últimos dois campos auxiliam na prevenção do ataque de pragas a plantações através da produção de pesticidas ou agrotóxicos. Estas substâncias podem ser classificadas como acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas e inseticidas, quando usadas no controle de ácaros, bactérias prejudiciais ao plantio, fungos, ervas daninhas e insetos, respectivamente (COUTINHO et al., 2005). Mesmo que nem sempre sejam venenosos, estes produtos têm sempre um caráter tóxico e agressivo para com o meio ambiente e a saúde humana (COUTINHO et al., 2005). É reportado na literatura que a sua ampla utilização em lavouras pode contaminar rios e lençóis freáticos, levando à morte dos seres vivos que habitam esses ecossistemas. (BRITO et al., 2001). Ainda, o homem que manipula os agrotóxicos, assim como àquele que consome os alimentos tratados com esse tipo de produto estão sujeitos ao seu impacto negativo. Quando os pesticidas são utilizados em demasia, as pragas criam resistência, sendo necessária a aplicação de maiores doses ou criar novas formulações, podendo estas ações contribuir para a debilitação das estruturas físicas e metabolismo das plantas (VIEIRA et al., 2011).

Atualmente, o glifosato (Figura 1), um herbicida específico para o combate da erva daninha tem tido bastante destaque por parte da mídia devido às nefastas consequências de sua utilização. O seu objetivo é a inibição da atividade de uma enzima vegetal que sintetiza três aminoácidos vitais, fenilalanina, triptofano e tirosina, para a sobrevivência das espécies vegetais indesejáveis que crescem no local destinado para o cultivo de outras espécies vegetais (SIERRA et al., 2008). Contudo, de acordo com alguns estudos, este herbicida se utilizado em excesso pode estar associado com doenças como câncer e autismo, entre outras doenças (BEECHAM; SENEFF, 2015).

Metodologia

A oxidação eletroquímica (OE) é o PEOA mais utilizado e consiste na eliminação dos contaminantes por duas vias, a oxidação direta e oxidação indireta. Na primeira ocorre a degradação dos compostos orgânicos na superfície do ânodo por transferência eletrônica entre contaminante e eletrodo, obtendo-se uma descontaminação muito baixa. Enquanto que a oxidação indireta baseia-se na degradação desses mesmos compostos através da ação de oxidantes fortes como os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados pela eletrólise da água na superfície do ânodo (M) (Equação 1), podendo estar na forma de “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (MO, Equação 2) ou fisicamente adsorvido ($\text{M}(\bullet\text{OH})$, Equação 1). Esta diferença está relacionada com o tipo de material anódico utilizado, os ânodos ativos (Pt, IrO_2 e RuO_2) e não-ativos (PbO_2 , SnO_2 e diamante dopado com boro - DDB), respectivamente.



(1)



(2)

No primeiro caso, esses materiais correspondem aos que têm um baixo sobrepotencial de evolução de O_2 , levando a uma conversão parcial dos poluentes (R) a ácidos carboxílicos (Equação 3), ocorrendo evolução do oxigênio como reação parasita (Equação 4). Por sua vez, os ânodos não ativos têm um elevado sobre potencial de evolução de O_2 que permite a mineralização completa dos contaminantes a CO_2 e H_2O (Equação 5), podendo ocorrer também paralelamente à reação de evolução de oxigênio (Equação 6). Geralmente, estes últimos ânodos são referidos como aqueles que providenciam resultados mais satisfatórios para oxidação de compostos orgânicos, nomeadamente o DDB, uma vez que não fornecem nenhum local eletrocatalítico ativo para a adsorção de reagentes e/ou produtos em meios aquosos. Eles agem apenas como um substrato inerte e como um sumidouro para a remoção de elétrons.



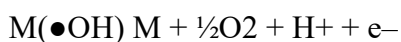
(3)



(4)

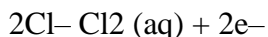


(5)



(6)

Durante a OE, outros agentes oxidantes mais fracos, como o cloro ativo (Equações 7 - 9) e persulfato (Equações 10 - 11) também podem ser formados competitivamente com ROS a partir da oxidação anódica de cloreto ou sulfato como eletrólitos, respectivamente.



(7)



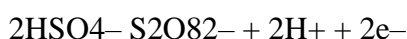
(8)



(9)



(10)



(11)

Resultados e Discussões

A densidade de corrente aplicada (j) é um parâmetro eletrocinético importante para os PEOAs, pois controla o número de elétrons presentes no sistema e, consequentemente, a quantidade de espécies mediadoras oxidantes que podem ser eletrogeradas (PANIZA; CERISOLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; LARANZINI-LOPEZ et al., 2017). Assim, este fator foi avaliado entre 30 e 200 mA cm⁻² para a degradação de 850 mg L⁻¹ de glifosato em 10 g L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 5.0 (pH natural), usando o DDB como ânodo. Como se observar pela Figura 4a ocorre um período de indução até aos 60 min para todas as j utilizadas, obtendo-se remoções baixas entre 8 e 15%. A partir desse tempo verificou-se que aumentando a j aumentava a remoção da DQO. Este comportamento era esperado visto que há medida que se aumenta j há uma maior quantidade de radicais hidroxila disponíveis para a oxidação do poluente (Equação 5). Além disso, a presença de sulfato no meio favorece a formação do oxidante persulfato (Equação 10), que auxilia na degradação do glifosato. Com 30 mA cm⁻² constatou-se que a remoção era lenta e gradual com um máximo de 24% ao fim dos 240 min de tratamento. Seguida pelos experimentos de 60, 100 e 200 mA cm⁻² com 34, 57, 92% de remoção da DQO, respectivamente. Em nenhum dos ensaios se atingiu a remoção total da DQO. Vale salientar que o efluente é composto por uma matriz real, onde além de glifosato existem outros compostos orgânicos, como surfactantes, ou seja, durante a sua depuração pode haver formação de compostos intermediários mais recalcitrantes do que

o efluente inicial sintético que sejam de difícil degradação, justificando assim a remoção obtida.

Na inserção da Figura 4a verificou-se que o teste com 30 mA cm⁻² foi o que iniciou com uma maior eficiência de corrente com cerca de 35%, diminuindo ao longo do tempo atingindo um valor de 20%. Este decréscimo está associado à diminuição da concentração de contaminantes ao longo do tempo, enquanto a quantidade de •OH é a mesma. Consequentemente, a cinética de reações parasitas, como por exemplo a de evolução de oxigênio (Equação 6), pode aumentar, resultando em uma diminuição na eficiência da corrente final (DOS SANTOS et al., 2016). No caso das j maiores, a eficiência de corrente já iniciou baixa (5-17%) devido a existir uma maior competição das reações parasitas pelos radicais •OH eletrogerados.

Conclusão

Através da análise dos resultados experimentais do sistema em batelada com agitação magnética verificou-se que a densidade de corrente pode ser aumentada até um determinado valor (100 mA cm⁻²) sem que haja ênfase das reações parasitas. O cloreto de sódio foi o eletrólito que demonstrou melhores resultados de remoção da DQO com menor consumo de energia. O efeito do eletrólito utilizado é importante, pois dependendo das espécies geradas por estes mediadores, os resultados podem variar significativamente. Uma maior concentração de glifosato demora mais tempo para ser degradada, contudo ao fim de 240 min atinge-se 100% de remoção da DQO. O ácido aminometilfosfônico (AMPA), metabólito do glifosato, vai sendo formado e degradado ao longo do tempo. Observou-se ainda que a variação do pH inicial influencia significativamente o processo em geral.

Referências

- AMARANTE, Ozelito; DOS SANTOS, Teresa. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. Química Nova, v. 25, p. 589-593, 2002.
- AQUINO NETO, Sidney; ANDRADE, Adalgisa. Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA anodes in chloride medium: an AOX formation study. Journal of Applied Electrochemistry, v.39, p. 1863-1870, 2009.
- AQUINO NETO, Sidney; ANDRADE, Adalgisa. Electrooxidation of Glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. Electrochimica Acta, v. 54, p. 2039-2045, 2009.
- ARAÚJO, Ademir; MONTEIRO, Regina; ABAKERLI, Rosângela; SOUSA, Lourdes. Biodegradação de Glifosato em dois solos brasileiros. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 13, p. 157-164, 2003.

BEECHAM, James; SENEFF, Stephanie. The possible link between autism and glyphosate acting as glycine mimetic- A review of evidence from the literature with analysis. *Journal of Molecular and Genetic Medicine*. v. 9, p. 187, 2017.

BRILHAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

BRITO, Natilene; AMARANTE, Ozelito; ABAKERLI, Rosangela; DOS SANTOS, Teresa; RIBEIRO, Maria. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 93-104, 2001.

CANIZARES, Pablo; GARCÍA-GÓMES, Jesus; MARCOS, Fernández; RODRIGO, Manuel; LOBATO, Justo. Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique. *Journal of Chemical Education*. v. 83, p. 1204, 2006.

COUTINHO, Cláudia; TANIMOTO, Sonia; GALLI, Andressa; GARBELLINI, Gustavo; TAKAYAMA, Marisa; AMARAL, Raquel; MAZO, Luiz; AVACA, Luis; MACHADO, Sergio. Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 15, p. 65-72, 2015.

DA COSTA, Patrícia; TOSSI, Emily; CASTRO, Suely; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos; FAJARDO, Ana. Cashew-nut effluent: An anodic oxidation treatment using a batch recirculation reactor with BDD anode. *Journal of Electrochemical Society*. v. 165, p. 659-664, 2018.

CÓDIGO: HS0174

AUTOR: HELOISA DE FATIMA SOUZA CORDEIRO

ORIENTADOR: MARCIA GORETTE LIMA DA SILVA

TÍTULO: Reestruturação dos produtos educacionais em Ensino de Ciências e Matemática e sua divulgação em portal público

Resumo

O mestrado profissional se caracteriza pelo desenvolvimento de um produto, particularmente, no caso da área de Ensino, os programas vinculados apresentam como resultado de suas dissertações um produto educacional. Este, por sua vez, deve ser problematizado buscando diminuir assim, o distanciamento da universidade com a escola. A ficha de avaliação para os mestrados profissionais da área de Ensino considera a disponibilização do produto educacional de forma pública e gratuita, além disso, espera-se que este possa estar destacável da dissertação. No caso do mestrado profissional em Ensino de Ciências e Matemática (PPGECNM) da UFRN, atualmente avaliado com nota 4 pela CAPES, visando alçar a nota 5, tem como objetivo reestruturar o produto educacional, de modo a disponibilizá-lo em portal, considerando os critérios adotados pelo documento da área de Ensino de Ciências e Matemática. Foram identificadas e selecionadas as dissertações do PPGECNM pelo repositório de dissertações da UFRN e, reestruturados os produtos educacionais dos anos de 2015, 2016, 2017 e 2018. Os produtos estão disponíveis na página do programa de pós-graduação <http://www.posgraduacao.ufrn.br/ppgecnm>

Palavras-chave: Mestrado profissional, produto educacional, Ensino de Ciências e Matem

TITLE: Restructuring of educational products in Science and Mathematics Teaching and their dissemination in public portal

Abstract

The professional master's degree is characterized by the development of a product, particularly, in the case of the teaching area, the linked programs present as a result of their dissertations an educational product. This, in turn, must be problematized in order to reduce the distance between the university and the school. The evaluation form for the professional masters in the teaching area considers the availability of the educational product in a public and free way, and it is hoped that it can be detached from the dissertation. In the case of the professional master's degree in Science and Mathematics Teaching (PPGECNM) from UFRN, currently rated with grade 4 by CAPES, aiming to raise grade 5, it aims to restructure the educational product, making it available in a portal, considering the criteria adopted by the Science and Mathematics

Teaching document. PPGECCNM dissertations were identified and selected by the UFRN dissertation repository and restructured the educational products from 2015, 2016, 2017 and 2018. The products are available at the postgraduate program page <http://www.posgraduacao.ufrn.br/ppgeccnm>

Keywords: Professional Master, Educational Product, Science Teaching and Mathema

Introdução

Segundo o documento da área de Ensino na CAPES, as dissertações de um mestrado profissional devem apresentar um produto educacional "destacável". O termo "destacável" significa que está separado da dissertação e apresentado em um documento a parte ou site, link etc, no qual a comunidade possa ter acesso e utilizar ou adequar aquele produto ao contexto da sala de aula. O Mestrado Profissional em Ensino de Ciências e Matemática (PPGECCNM) da UFRN atualmente avaliado com nota 4, não atende segundo a ficha de avaliação da CAPES a todos os requisitos do referido documento da ficha de avaliação, especialmente no que se refere a ter uma URL. A partir de um plano de trabalho anterior, vinculado ao projeto "A área de Ensino de Ciências e Matemática da UFRN: de onde viemos e para onde vamos?", o qual analisa as dissertações produzidas no âmbito do PPGECCNM, identificamos que há aquelas que não possuem seus produtos educacionais não se encontram no formato destacado da dissertação e tampouco disponível na página com URL. O que se pretende foi uma nova estruturação (com o consentimento do autor) na elaboração de um documento/arquivo destacável. Assume-se o entendimento de um mestrado profissional na área de ensino e o seu respectivo produto foi sendo construído ao longo desses anos em nível nacional e, este deve ser apresentado de forma destacável da dissertação e sua disponibilização para a comunidade. A não disponibilização do produto educacional de forma destacável além de estar distanciado do objetivo do mestrado profissional em ensino também prejudica a utilização por outros professores (RIBEIRO, 2005). Como resultado final, os produtos educacionais, pelo menos do último quadriênio, estarão disponíveis no site do PPGECCNM.

Metodologia

Para atender ao objetivo foram selecionadas as dissertações e produtos educacionais desenvolvidos no âmbito do mestrado profissional em ensino de ciências e matemática nos anos de 2015, 2016, 2017 e 2018. Posteriormente, foi analisado as características de sua disponibilidade e reestruturação com o consentimento do autor. Isso porque o produto poderia estar distribuído no corpo do texto da dissertação ou na forma de anexo. Posteriormente, o documento foi anexado a um arquivo dropbox e inserido para sua disponibilização na página do PPGECCNM.

Resultados e Discussões

Foram reestruturados um total de 59 produtos educacionais, assim distribuídos: 10 em 2015; 14 em 2016, 17 em 2017 e 18 em 2018. Os produtos educacionais foram organizados na página do programa com as seguintes informações: título do produto; nome do egresso; nome do orientador; tipo de produto educacional segundo a classificação do documento da CAPES para a área de Ensino.

Conclusão

Todas as dissertações de 2015 a 2018, um total de 59, tinham seus produtos educacionais destacáveis na forma de arquivo anexo, sendo possível reestruturar e disponibilizar em arquivo URL na página do PPGECONM.

Referências

CAPES. Documento de área: Ensino. Brasília, DF: CAPES, 2013. SILVA, M. G. L.; MOHR, A.; ARAÚJO, M. F. F. (Org.). Temas de ensino e formação de professores de ciências: 10 anos do Mestrado Profissional em Ensino de Ciências e Matemática da UFRN: revelando novas fronteiras. Natal - RN: EDUFRN, 2012.

CÓDIGO: HS0878

AUTOR: LORENNNA VANESSA BARRETO COSTA

ORIENTADOR: CARLOS NECO DA SILVA JUNIOR

TÍTULO: Concepções alternativas e recursos didáticos no processo de ensino e aprendizagem de conteúdos/conceitos relacionados à química inorgânica

Resumo

Neste trabalho apresentamos um resumo das principais estratégias de aprendizagem relativas ao processo de ensino e aprendizagem de conceitos relacionados aos conteúdos de estrutura atômica, ligações químicas e ácidos e bases. A proposta investigou, a partir de bases de dados acadêmicos, estudos apresentando os principais problemas na aprendizagem desses conteúdos. A investigação realizada é de cunho qualitativo e partiu da combinação de palavras chaves em bases como a scielo, periódicos capes e google acadêmico, tendo como princípio da busca a área de ensino de química e termos referentes aos conteúdos objetivo inicial desta pesquisa. Os resultados mostram um número de pesquisas ainda incipientes para retratar as dificuldades de aprendizagem dos estudantes da educação básica em química e os recursos didáticos utilizados para auxiliar os professores a superar tais dificuldades e trabalhos que retratam apenas realidades pontuais que descrevem a investigação para uma realidade escolar.

Palavras-chave: Recursos didáticos; Estratégias de aprendizagem; Materiais didáticos;

TITLE: Alternative conceptions and didactic resources in the process of teaching and learning content / concepts related to inorganic chemistry

Abstract

In this paper we present a summary of the main learning strategies related to the process of teaching and learning of concepts related to the contents of atomic structure, chemical bonds and acids and bases. The proposal investigated, from academic databases, studies presenting the main problems in the learning of these contents. The research is qualitative and started from the combination of keywords in bases such as scielo, capes journals and academic google, having as a search principle the area of chemistry teaching and terms referring to the initial objective content of this research. The results show a number of still incipient researches to portray the learning difficulties of students of basic education in chemistry and the didactic resources used to help teachers overcome such difficulties and works that portray only specific realities that describe research for a school reality.

Keywords: Didactic resources; Learning strategies; Teaching materials;

Introdução

No ensino de química, assim como no ensino das ciências exatas, é possível identificar diversas dificuldades de aprendizagem que tem como consequência a falta de interesse dos estudantes na aprendizagem de conceitos relacionadas a essa área de conhecimento e reforçar a aquisição de concepções alternativas na aprendizagem de fenômenos ou conceitos próprios das ciências da natureza.

No intuito de auxiliar os professores com os problemas enfrentados por professores da educação básica no processo de ensino e aprendizagem dos conteúdos de química inorgânica, esta pesquisa apresenta uma revisão das principais estratégias de ensino relativas ao ensino de conceitos referente aos conteúdos de estrutura atômica, ligações químicas e ácidos/bases.

Metodologia

Para realizar o levantamento dos artigos, foi feita uma busca no banco de dados do portal de periódicos da CAPES/MEC e portal SciELO (The Scientific Electronic Library Online) a partir de combinações de palavras-chaves relacionadas às nomenclaturas normalmente encontrada em livros de química geral para os conteúdos de estrutura atômica, ligações químicas e ácidos/bases. Para fins da pesquisa no portal da CAPES/MEC utilizamos a ferramenta de busca avançada do portal e no portal SciELO utilizamos a ferramenta de pesquisa de artigos, pois tais ferramentas permitem o uso da terminologia comum em português, inglês e espanhol. Uma variedade de combinações de palavras-chaves foi utilizada na busca, assim, termos/terminologias como atividade experimental, modelização (modelos e analogias), situações problemas, experimentação, atividades lúdicas, problematização, CTS, software dentre outras foram utilizadas. São exemplos de combinações:

Experimentação + (estrutura atômica ou ligações químicas ou reações químicas ou ácidos e bases);

Problematização + (estrutura atômica ou ligações químicas ou reações químicas ou ácidos e bases);

Atividade lúdica + (estrutura atômica ou ligações químicas ou reações químicas ou ácidos e base);

Software + (estrutura atômica ou ligações químicas ou reações químicas ou ácidos e bases);

Modelização + (estrutura atômica ou ligações químicas ou reações químicas ou ácidos e bases);

A partir dessa busca, foi possível identificar artigos com propostas de ensino relativas a cada um desses conteúdos (1 - estrutura atômica, 2 - ligações químicas e 3 - ácidos/bases), como também algumas propostas existentes na literatura que podem ajudar os professores da educação básica a minimizar problemas de aprendizagem para esses conteúdos. Como o foco da pesquisa era os trabalhos classificados na categoria “dificuldades e concepções dos estudantes”, apresentamos em forma de tabelas essas estratégias relatadas na literatura especializada para o processo de ensino e aprendizagem da química.

Ainda como forma de ampliar o levantamento bibliográfico foram realizadas buscas em base de dados como o google acadêmico priorizando a seleção de artigos que foram publicados em revistas especializadas na área de ensino de ciências, uma vez que a intenção do estudo é manter a validade e confiança na produção dos dados desta pesquisa a partir das publicações realizadas por pesquisadores da área de ensino de química/ciências.

Nos critérios de seleção dos artigos procuramos selecionar apenas as propostas que traziam (eram completas). Isso se deve ao fato desta pesquisa se preocupar com os professores pegarem o material e já ter um direcionamento objetivo para replicar em suas salas de aula. Isso também aconteceu porque em alguns artigos encontrados observamos que não existia o detalhamento da proposta (tipo: dizia que era uma proposta com abordagem de situação problema, mas não apresentava a situação problema; dizia que era uma proposta com situação experimental, mas não apresentava os experimentos propostos, etc) de forma geral ficou evidente que este tipo de artigo não poderia ajudar os professores a replicar essas situações (estratégias) em sala de aula.

Resultados e Discussões

A pesquisa permitiu a montagem de um banco de dados relativos às dificuldades de aprendizagem e concepções alternativas de conceitos referentes ao conteúdo de estrutura atômica, ligações químicas e ácidos e bases e a partir deste material montamos um catálogo com as diferentes dificuldades e concepções encontradas como também selecionamos os recursos didáticos utilizados por professores para auxiliá-los no ensino desses conteúdos. Dentre os recursos e materiais didáticos encontrados, podemos citar o uso de situações problema, atividades experimentais, abordagem histórica, atividades lúdicas, uso de analogias e modelagens.

Um exemplo é o artigo "PROPOSTA DE ENSINO PARA INTRODUÇÃO AO TEMA INTERAÇÕES INTERMOLECULARES VIA MODELAGEM" que faz uso de modelos, onde fica claro que atividades desse tipo contribuem para o processo de ensino e aprendizagem de temas tão abstratos. O uso dessa estratégia, torna acessível ao professor os conhecimentos prévios dos alunos, enquanto numa situação de ensino tradicional eles só poderiam ser verificados através de avaliações ao final do processo de ensino.

Conclusão

O levantamento das estratégias de ensino utilizadas por professores da educação básica para auxiliar no ensino de conceitos como teorias ácidos e bases, estrutura atômica e ligações químicas apresentado neste trabalho, permite ao professor focar suas aulas no ensino e aprendizagem dos conceitos e/ou dificuldades que apresentaram maior incidência entre os estudantes do ensino médio quando se trata do ensino de química inorgânica e selecionar as melhores estratégias de ensino para garantir uma aprendizagem significativa por parte dos alunos.

Referências

ALBERGARIA, M. B. Caracterização das principais dificuldades de aprendizagem em química de alunos da 1º série do ensino médio. Universidade de Brasília. Trabalho Final de Curso. Disponível em:

http://bdm.unb.br/bitstream/10483/13838/1/2015_MayaraBezerradeAlbergaria.pdf
Acesso em 22 de janeiro de 2018.

CUNHA, F. S.; OLIVEIRA, S. K. G.; ALVES, J. P. D. e RIBEIRO, M. E. N. P. Produção de material didático em ensino de química no Brasil: Um estudo a partir da análise das linhas de pesquisa CAPES e CNPq. HOLOS. Ano 31, v. 3 - pág 182 - 192. 2015. Disponível em <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/2423/1100> acesso em 06 de fevereiro de 2018.

MENDONÇA, M. L. T. G. e CRUZ, R. P. As dificuldades apresentadas na disciplina de química pela visão dos alunos do ensino médio. In 31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - São Paulo, 2008.
Disponível em <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0152-2.pdf> Acesso 22 de janeiro de 2018.

ROCHA, J. S. e VASCONCELOS, T. C.; Dificuldades de Aprendizagem no Ensino de Química: Algumas Reflexões. In XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química. Florianópolis, SC, Brasil– 25 a 28 de julho de 2016

SANTOS, A.O.; SILVA, R. P.; ANDRADE, D. e LIMA, J. P. M.; Dificuldades e motivações de aprendizagem em química de alunos do ensino médio investigadas em ações do (PIBID/QUÍMICA/UFS). Scientia Plena, v. 9, n. 7, 2013. Disponível em: <https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/viewFile/1517/812> acesso em 22 de Janeiro de 2018.

SILVA, E. L. e MARCONDES, M. E. R.; Materiais didáticos elaborados por professores de química na perspectiva CTS: uma análise das unidades produzidas e das reflexões dos autores. Ciência e Educação, Bauru, v. 21, n.1, p. 65 - 83, 2015.
Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ciedu/v21n1/1516-7313-ciedu-21-01-0065.pdf>
Acesso em 05 de fevereiro de 2018.

CÓDIGO: HS1150

AUTOR: JONATHAN ATKINSON FREIRE DA SILVA

ORIENTADOR: FERNANDA MARUR MAZZE

TÍTULO: O diálogo entre o PPP dos cursos de Química da UFRN e as provas e relatórios do ENADE: o que podemos aprender?

Resumo

Este relatório visa apresentar as atividades realizadas como bolsista do projeto aprovado pelo Edital de Bolsas de Pesquisa da UFRN intitulado “O diálogo entre o PPP dos cursos de Química da UFRN e as provas e relatórios do ENADE: o que podemos aprender?” alusivo ao ENADE 2014. Neste sentido, o presente documento buscará apresentar a metodologia de análise dos relatórios e a organização dos dados em planilhas. Além disso, apontar em linhas gerais como se organizou o exame, a sua importância e o tratamento dos dados estatísticos da avaliação, em formato de planilha. Como resultados, serão destacados o desempenho geral das instituições participantes do projeto e os cursos, a saber UFRN, UFU, UTFPR e UFAM, nos cursos de Licenciatura e Bacharelado em Química.

Palavras-chave: ENADE. Dados estatísticos, Desempenho.

TITLE: The dialog between PPPs of undergraduate chemistry courses of UFRN and the exams and reports of ENADE: what can we learn?

Abstract

This report aims to present the activities carried out as a grant holder to the project approved by the Call for Research Grants of UFRN entitled "The dialogue between the PPP of the courses of Chemistry of UFRN and the evidence and reports of the ENADE: what can we learn?" alluding to ENADE 2014. In this sense, the present document will seek to present the methodology of analysis of the reports and the organization of the data in spreadsheets. In addition, to outline how the examination was organized, its importance and the treatment of the statistical data of the evaluation, in a spreadsheet format. As results, the general performance of the institutions participating in the project and the courses, namely UFRN, UFU, UTFPR and UFAM, will be highlighted in the licentiate and bachelor's degree courses in Chemistry.

Keywords: ENADE. Statistical data, Performance.

Introdução

A seguinte produção se refere às atividades pertencentes a bolsa de iniciação científica (renovação agosto/2018 a julho/2019), referente ao projeto “O diálogo entre o PPP dos cursos de Química da UFRN e as provas e relatórios do ENADE: o que podemos

aprender?”, de forma a apresentar os procedimentos e práticas que estão envolvidos como ações inerentes ao bolsista. Deste modo, apresentaremos os principais objetivos do projeto, ou seja, apresentar como o exame em questão é organizado e quais resultados podem ser extraídos a partir dos relatórios de cursos. Os resultados foram analisados para as seguintes Instituições de Ensino Superior: Universidade Federal de Uberlândia (UFU); Universidade Federal do Amazonas, campus Manaus (UFAM); Universidade Federal do Rio Grande do Norte, campus Natal (UFRN); Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba (UTFPR). Para cada IES, foram avaliados os cursos de Bacharelado em Química e Licenciatura em Química.

Esta pesquisa se fundamenta uma vez que os cursos de química da UFRN (Bacharelado, Licenciatura e Química do Petróleo) passaram por profundas mudanças nos Projetos Políticos Pedagógicos, tanto para adequar a demanda do mercado, como também para minimizar os índices de evasão e propor uma formação de melhor qualidade. Um dos elementos que retroalimenta as discussões nas estruturas curriculares dos cursos de ensino superior é o Exame Nacional de Desempenho dos Estudantes (ENADE).

Dentro deste contexto de mudança tanto no Sistema de Avaliação Nacional como no âmbito interno dos cursos de Química da UFRN, somado à reformulação da estrutura curricular ocorrida entre 2008 e 2010 nos cursos de Química desta instituição, duas questões se materializam, a saber:

- 1) As operações cognitivas exigidas aos concluintes dos cursos de Química nas questões do ENADE com relação ao conhecimento específico refletem as mudanças nas estruturas curriculares dos cursos?
- 2) Que elementos orientadores a análise das questões do ENADE, dos relatórios e das estruturas curriculares podem subsidiar um olhar aos Projetos Pedagógicos dos Cursos em termos de operações cognitivas de alta ordem e, conseqüentemente, uma melhor formação profissional?

Assumimos que as operações cognitivas envolvidas em uma taxonomia das tarefas (anexo 1) de aprendizagem e avaliação seguem o referencial de Alonso (2000). Segundo este referencial, o critério que distingue o nível de dificuldade é a compreensão. De uma forma bem resumida, uma tarefa é classificada como não compreensiva quando o objetivo é verificar a capacidade de recordar a informação na forma como ela foi apresentada. Já a tarefa é classificada como compreensiva quando o objetivo é construir ou reconstruir o significado da informação apresentada.

Anexo 1: Tabela da taxonomia das tarefas.

Entre as operações cognitivas (anexo 2) envolvidas nas tarefas, podemos citar: identificar, memorizar, aplicar, resumir, interpretar, generalizar, comparar, classificar, organizar dados, criticar, induzir, argumentar, criar, imaginar, planejar, pesquisar. Cabe destacar que as tarefas de ordem superior requerem operações cognitivas exigidas nas tarefas de ordem inferior.

Anexo 2: relação entre operações cognitivas e a Taxonomia das tarefas.

O presente projeto possui a relevância de desenvolver uma matriz de referência de operações cognitivas exigidas na avaliação dos conhecimentos adquiridos pelos graduandos dos cursos de química da UFRN. Pode sinalizar tanto as equipes de elaboração das questões do ENADE como também a comunidade acadêmica que desenvolve o projeto pedagógico em suas instituições de origem que se dirijam a habilidades de pensamento de alta ordem.

Metodologia

A análise dos resultados foi realizada a partir do relatório síntese do INEP, tal qual dos relatórios de cada IES em seus cursos de Bacharelado e Licenciatura, como apresentado nas referências. Como critério foi adotada algumas categorias de análise, para posteriormente organizar em uma planilha executada através do software Windows Office Excel.

Para a organização dos dados e visando o avanço deste trabalho foi pensada e executada uma estratégia na qual pudesse agrupar os principais dados presentes no relatório, assim como atribuir incrementos e novas informações baseadas no mesmo. Sendo assim, foram elaboradas planilhas utilizando a ferramenta Excel 2016.

O layout das planilhas (exemplo no anexo 3) é sempre o mesmo para manter um padrão, facilitando a organização e a visualização. As questões objetivas estão em primeiro plano e suas informações estão dispostas em colunas.

Anexo 3: layout geral das planilhas.

As primeiras duas colunas são referentes às questões e à sua devida área, respectivamente. A terceira coluna refere-se ao percentual de acerto (exemplo gráfico no anexo 4), possuindo seis sub-colunas, respectivamente: Instituição de ensino superior (IES), Estado, Região, Categoria administrativa, Organização acadêmica, Brasil.

Anexo 4: percentual de acerto para o curso de licenciatura da UFRN no ano de 2014.

Na quarta coluna é realizado um cálculo simples de variação de acerto (gráfico gerado pode ser consultado no anexo 5) baseado no desempenho de cada IES, sendo realizado com a seguinte equação: $(\text{Variação de acerto} = \text{percentual de acerto da IES} - \text{percentual de acerto de cada comparativo})$. Neste gráfico, cada barra comparativa da variação de acerto refere-se ao Estado, à Região, à Categoria administrativa, à Organização acadêmica, e ao Brasil. Este percentual possui uma escala de cores que discrimina de acordo com a sua intensidade, o tamanho do valor comparado a própria porcentagem, isto é, valores mais próximos de 100% correspondem a um verde mais escuro, valores intermediários entre 99% e 1% continuam verdes com variação dependendo de seu tamanho, valores próximo ou iguais a 0% possuem a cor branca, e valores negativos próximo de -100% foram postos com vermelho mais escuro, valores entre -1% e -99% estão em tons variantes da cor, assim como nos valores positivos de

cor verde, com a variação dependendo de sua ordem.

Anexo 5: variação de acerto para o curso de bacharelado da UFRN no ano de 2014.

Na quinta coluna da planilha elaborada nesta pesquisa são dispostas as alternativas assinaladas, que podem ser A, B, C, D, E ou sem informação (SI). Caso a alternativa não tenha sido assinalada pelo executor, estes dados são apresentados em porcentagem, totalizando sempre a soma de todos em 100%. Utiliza-se uma legenda de cor, sendo a cor azul indicando a alternativa correta e a cor vermelha indicando as alternativas que estão incorretas e que tiveram um percentual considerável de vezes em que foram assinaladas. Isso permite realizar, por exemplo, uma análise dos distratores para entender o que leva tantos egressos a assinalar uma mesma alternativa incorreta.

Na sexta e sétima coluna, respectivamente, são dispostos os índices de facilidade e de discriminação. O primeiro índice é classificado de acordo com a porcentagem de acerto de cada questão objetiva. Já o segundo é uma forma adotada pelos estatísticos do INEP para permitir que haja melhor diferenciação de desempenho entre os estudantes, partindo do preceito de que se os alunos que estão indo melhor erram uma questão e os que estão indo mal acertam a acertam, esta questão não deve ser tomada em conta na construção do resultado.

Ambos são dados estatísticos medidos de acordo com o desempenho de todo o país. Caso o índice de discriminação tenha um valor fraco, a referida questão é considerada anulada da análise, pela incapacidade de medir o desempenho qualitativo, deixando implícito que os que acertaram, provavelmente obtiveram êxito de forma randômica.

Por fim, nas questões discursivas, a forma de organização foi a mesma do percentual de acerto, respectivamente: IES, Estado, Região, Categoria administrativa, Organização acadêmica, Brasil. Como colunas secundárias são apresentados os dados relativos à média de acerto e o desvio padrão referentes a cada questão. Houve também, uma organização por meio de escala de cores, em que os valores mais próximos de 100 estão em cor amarela intensa e perdem a sua intensidade a medida que se aproximam de 0, este sendo indicado na cor branca, como pode ser demonstrado em uma das colunas do anexo 6.

Anexo 6: legenda geral das planilhas.

A legenda acima foi criada com o intuito de otimizar a forma de visualizar a grande quantidade de informações contidas nas planilhas. Assim, é possível de forma dinâmica e autoexplicativa visualizar o que cada fonte, cor e valor significam em cada grupo de dados presente.

Resultados e Discussões

O Banco de Dados de Análises do ENADE, como já apontado, apresenta uma série de variáveis (categorias) que podem ser comparadas e expressas em termos de gráficos em função dos parâmetros desejados por cada instituição. A seguir foi exemplificado o funcionamento do Banco de Dados de Análise do ENADE em termos de algumas das categorias:

a) Percentual de acerto

Esta categoria pode ser comparada com os resultados do curso para cada Estado, Região, IES públicas, IES privadas e de todas as IES do país. É possível selecionar as variáveis desejadas no Banco de Dados.

Por exemplo, no gráfico a seguir selecionamos como variáveis o comparativo entre o percentual de acerto dos estudantes em 2014 das ‘questões de conhecimento geral do curso de Licenciatura em Química da UFRN’ com os resultados obtidos em outras IES participantes do projeto (UFU, UFAM, UFTPR), do Estado do RN, do Nordeste e do Brasil. Analisando a (anexo 7), é possível inferir que o desempenho das instituições participantes do Projeto apresenta certa linearidade, uma vez que não há nenhuma coluna do gráfico se destacando das outras.

Anexo 7: Percentual de acerto das questões de conhecimento geral para o curso de licenciatura em Química no ano de 2014 da UFRN, do Estado do RN, do Nordeste, das Universidades (UFU, UFAM, UFTPR) e do Brasil.

b) Variação de acerto

Outra categoria é a variação de acerto expressa nos relatórios dos cursos, os quais podem também ser comparados. Por exemplo, no gráfico a seguir selecionamos no Banco de Dados a variação de acerto das questões dos estudantes do curso de Bacharelado em Química da UFRN no ano de 2014 com o resultado do mesmo curso de outras instituições de ensino do RN públicas, privadas e do país (anexo 8).

Anexo 8: variação de acerto para o curso de bacharelado em Química no ano de 2014 da UFRN, de outras instituições de ensino do RN públicas, privadas e do país.

Analisando o gráfico acima, é possível observar a relação entre o percentual de acerto dos estudantes do curso de Bacharelado em Química da UFRN no ano de 2014 referente a outras IES, por exemplo, para valores positivos, pode-se inferir que a instituição obteve um desempenho melhor em relação à região, ou a outras universidades ou referente a todo o país.

c) Alternativas assinaladas

Este item permite traçar gráficos em função do conhecimento químico (área de conhecimento) e o percentual obtido pelos participantes. Por exemplo, o gráfico a seguir expressa as alternativas assinaladas pelos estudantes do curso de Bacharelado da UFTPR na prova do ENADE de 2014 com relação ao conteúdo

de Química Analítica (anexo 9).

Anexo 9: alternativas assinaladas pelo curso de licenciatura da UFTPR no ano de 2014.

Este recurso do Banco de Dados de Análise do ENADE permite ao corpo docente das instituições participantes do projeto realizar uma reflexão não somente sobre os conceitos científicos presentes em cada uma das alternativas da questão, mas também discutir junto ao Núcleo Docente Estruturante o que pode ter levado o graduando a assinalar tal item, isto é, pode contribuir para uma discussão dos resultados junto a comunidade acadêmica de cada curso. Também permite reflexões sobre o conteúdo programático dos componentes curriculares e, principalmente, as operações cognitivas exigidas para a resolução das questões. Vale salientar que a questão 5, do gráfico anterior, foi anulada e por isso não há valores de porcentagem atribuídos.

d) Operações cognitivas e índice de facilidade

Foi proposta a classificação visual e gráfica, bem como a comparação do índice de facilidade e as operações cognitivas exigidas das questões do ENADE para cada curso das instituições participantes. Por exemplo, o gráfico a seguir ilustra a comparação referente as questões do conteúdo de Química Orgânica pelo Curso de Bacharelado em Química da UFRN na prova do ENADE de 2014 (Anexo 10).

Anexo 10: índice de facilidade comparado às operações cognitivas referente à prova de 2014 (Bacharelado, UFRN).

Analisando o gráfico acima, é possível inferir que algumas questões embora tenham um baixo índice de facilidade (a questão sendo classificada como difícil quanto menor for o valor atribuído a tal índice) possuem um valor elevado atribuído às operações cognitivas (quanto maior o valor, menos operações cognitivas serão exigidas na resolução da questão).

Estas operações cognitivas quando comparadas ao índice de facilidade são a grande chave da pesquisa. Deste modo, podemos verificar o quanto realmente está sendo exigido do discente em cada questão através das operações cognitivas necessárias para sua resolução, enquanto que a simples análise do índice de facilidade leva em conta apenas o percentual de acerto para determinar se a questão é fácil ou difícil.

Conclusão

A construção do Banco de Dados de Análise do ENADE consiste em uma ferramenta que pode contribuir com os atores (Núcleo Docente Estruturante, docentes, discentes) envolvidos na formação de recursos humanos tanto do Bacharelado como da Licenciatura em Química. Destacamos que esse projeto nasceu de discussões e reflexões internas durante o processo de revisão do Projeto Pedagógico dos Cursos de Química da UFRN e que tomaram corpo junto a outros parceiros. Com o desenvolvimento deste

projeto, pudemos elaborar uma ferramenta que visa contribuir com reflexões sobre o processo de ensino e aprendizagem de conceitos.

Entendemos que a prova do ENADE deve contribuir com os cursos na melhoria da formação dos recursos humanos, em um processo de retroalimentação, buscando a qualidade.

Após a conclusão das planilhas e análise dos dados, o futuro do projeto permeia a criação de uma plataforma web, na qual as informações possam ser reproduzidas de forma a realizar a divulgação científica e abranger a sociedade em uma linguagem mais usual.

A taxonomia de Alonso desempenhou papel fundamental para uma adequação numérica a fim de compararmos o grau de dificuldade de cada questão via análise das operações cognitivas exigidas com os dados estatísticos disponibilizados pelo INEP.

A presente produção foi apresentada com êxito no XII ENPEC (Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências), em que o debate se manteve sempre produtivo, dando luz a ideias para continuidade do projeto e divulgação do mesmo.

Referências

INEP. Relatórios síntese - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatórios síntese - 2017. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFRN - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFU - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFTPR - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFAM - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UFRN - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UFU - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

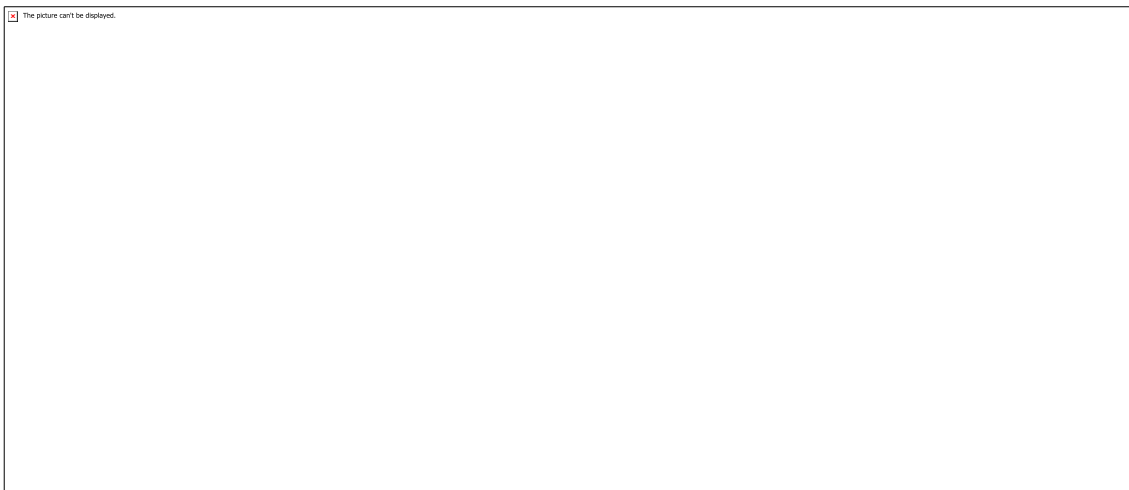
INEP. Relatório Bacharelado UTFPR - 2014. Disponível em:
<<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UFAM - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>.
Acesso em: 10 ago. 2019.

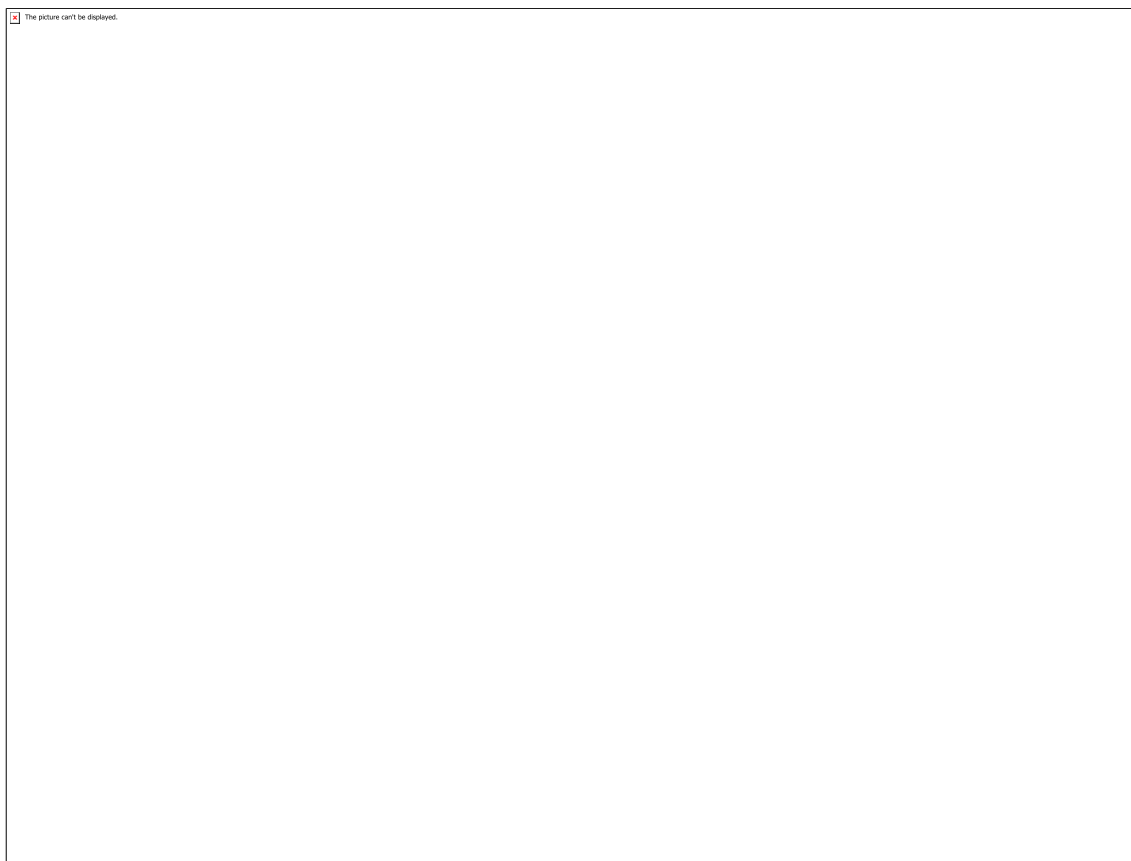
ALONSO, L. (2000) ¿Cuál es el nivel o dificultad de la enseñanza que se está exigiendo
em la aplicación del nuevo sistema educativo? Educar 26, 53-74.

SANTOS, Nálbia De Araújo; AFONSO, Luís Eduardo. Análise do conteúdo das provas
da área de Ciências Contábeis: edições do Provão 2002/2003 e do ENADE de 2006.
SciELO, Campinas, v. 21, n. 2, p. 387-413, jul. 2016. Mazzé, F. et al. Análise de
habilidades cognitivas exigidas na avaliação do ENADE Química: um estudo preliminar
no ensino superior.

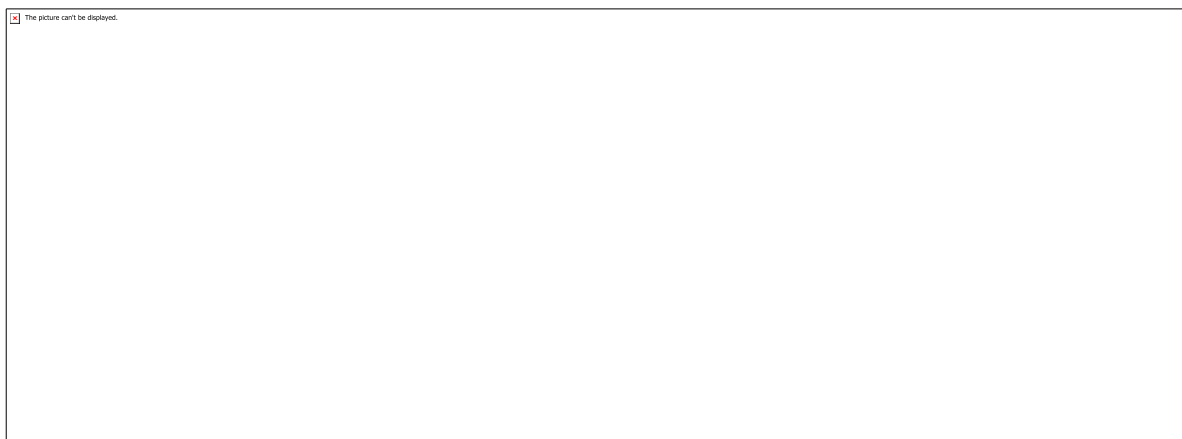
Anexos



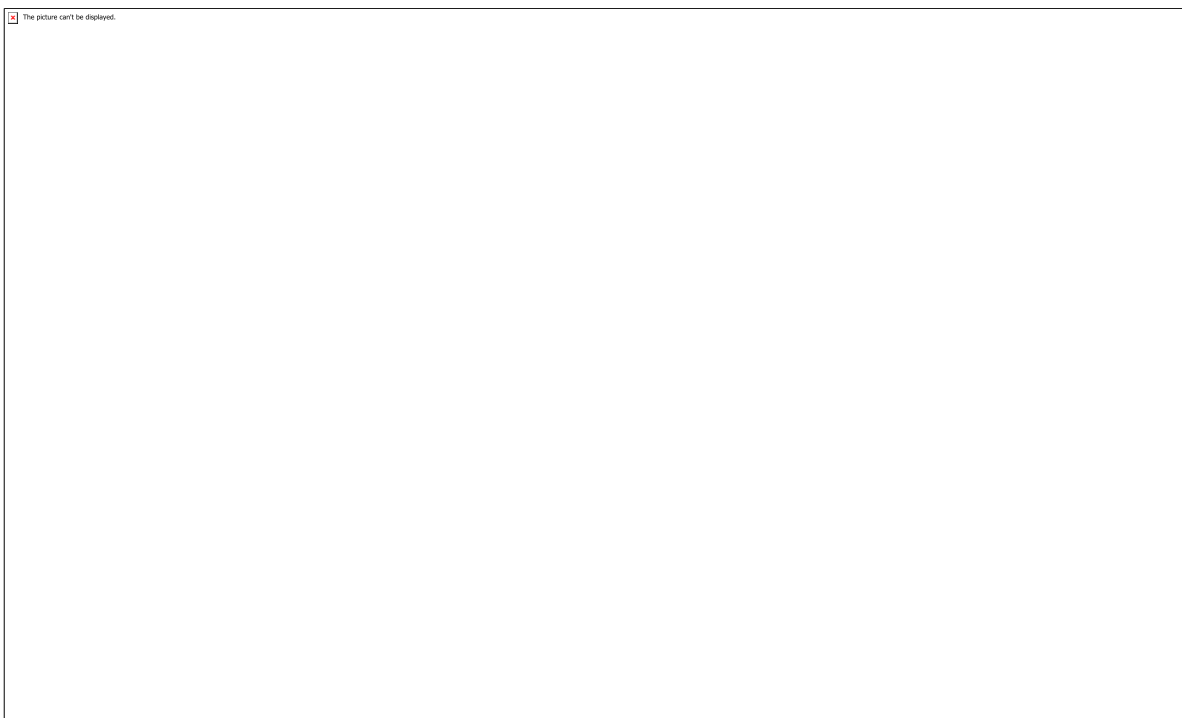
Anexo 1: Tabela da taxonomia das tarefas.



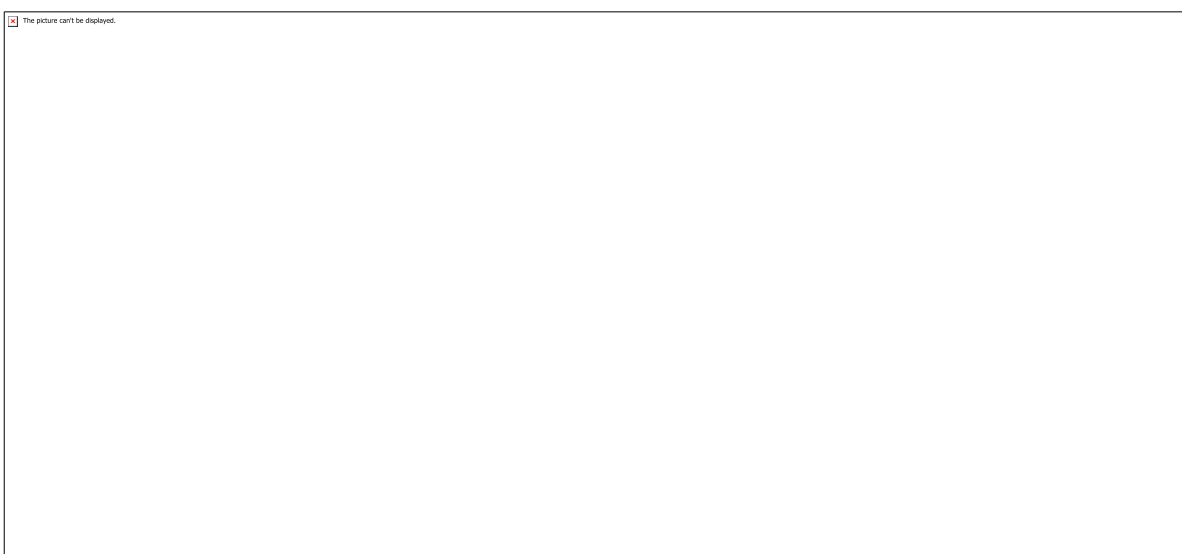
Anexo 2: relação entre operações cognitivas e a Taxonomia das tarefas.



Anexo 3: layout geral das planilhas.



Anexo 4: percentual de acerto para o curso de licenciatura da UFRN no ano de 2014.



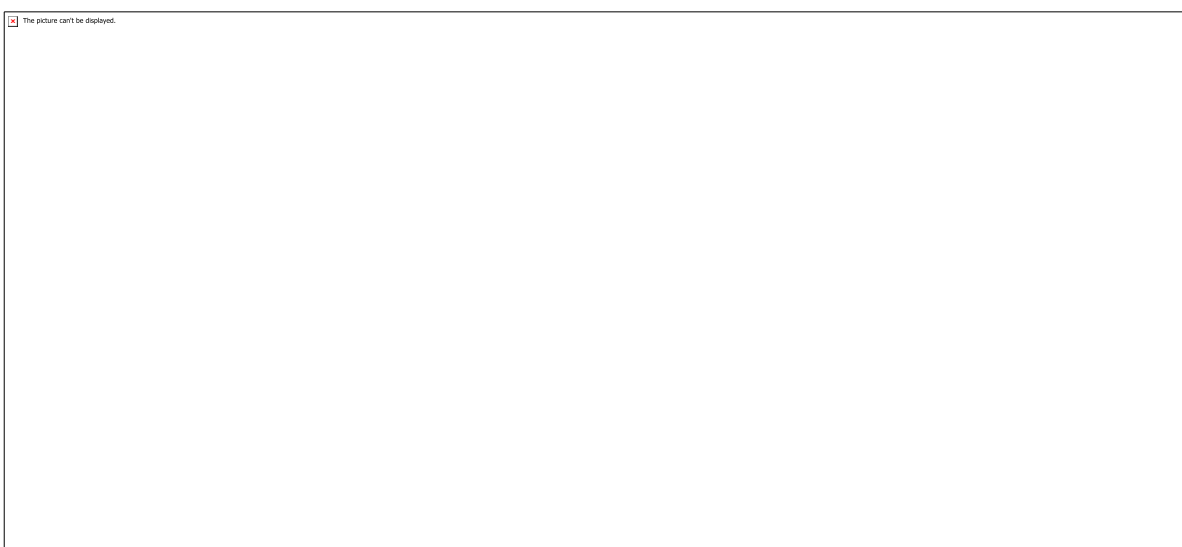
Anexo 5: variação de acerto para o curso de bacharelado da UFRN no ano de 2014.



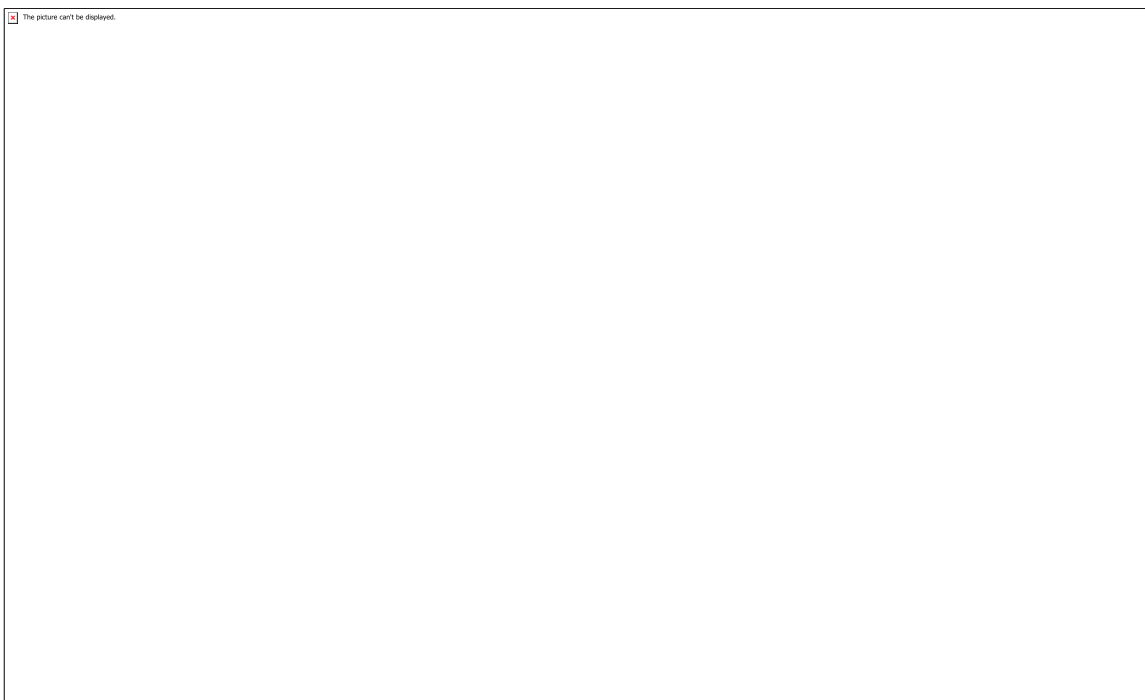
Anexo 6: legenda geral das planilhas.



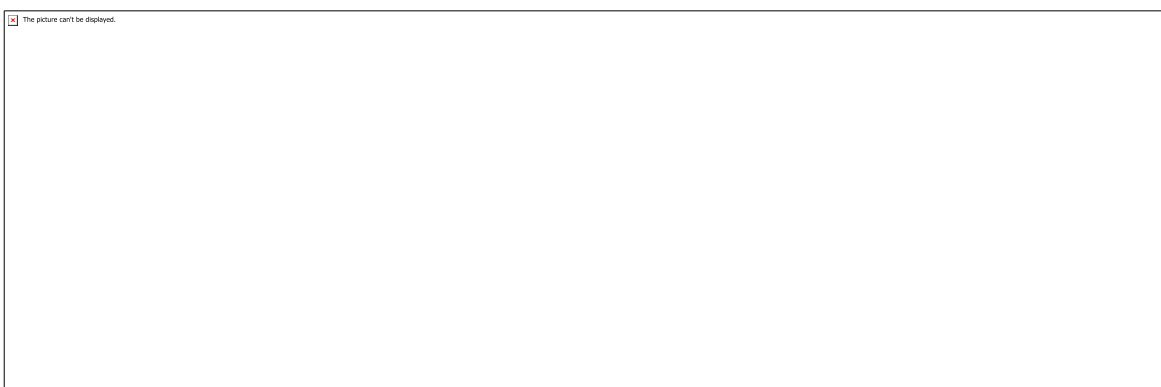
Anexo 7: Percentual de acerto das questões de conhecimento geral para o curso de licenciatura em Química no ano de 2014 da UFRN, do Estado do RN, do Nordeste, das Universidades (UFU, UFAM, UFTPR) e do Brasil.



Anexo 8: variação de acerto para o curso de bacharelado em Química no ano de 2014 da UFRN, de outras instituições de ensino do RN públicas, privadas e do país.



Anexo 9: alternativas assinaladas pelo curso de licenciatura da UFTPR no ano de 2014.



Anexo 10: índice de facilidade comparado às operações cognitivas referente à prova de 2014 (Bacharelado, UFRN).

CÓDIGO: HS1432

AUTOR: THALES SILVA CAPISTRANO

ORIENTADOR: MARCIA GORETTE LIMA DA SILVA

TÍTULO: Percepções de docentes e discentes acerca das provas de Química do ENADE-2014: sinalizações para o Projeto Político Pedagógico dos cursos de Química da UFRN

Resumo

Este relatório visa apresentar as atividades realizadas como bolsista de iniciação científica CNPq ao projeto “Percepções de docentes e discentes acerca das provas de Química do ENADE-2014: sinalizações para o Projeto Político Pedagógico dos cursos de Química da UFRN”. alusivo ao ENADE 2014. Mostrando como se organizou o exame, a sua importância, e o tratamento dos dados estatísticos da avaliação, em formato de planilha. Junto a proposta de metodologia utilizada com a taxonomia de Alonso como base. O principal resultado é o desempenho geral das instituições UFRN, UFU, UTFPR e UFAM, nos cursos de Licenciatura e Bacharelado em Química.

Palavras-chave: ENADE. Dados estatísticos. Desempenho.

TITLE: Perceptions of teachers and students about the ENADE-2014 Chemistry tests: signs for the Pedagogical Political Project of Chemistry courses at UFRN

Abstract

This report aims to present the activities carried out as a CNPq undergraduate research fellow, to the project “Perceptions of teachers and students about the ENADE-2014 Chemistry tests: signs for the Pedagogical Political Project of Chemistry courses at UFRN”. allusive to ENADE 2014. Showing how the exam was organized, its importance, and the treatment of the statistical data of the evaluation, in spreadsheet format. Along with the proposed methodology used with Alonso's taxonomy as a basis. The main result is the overall performance of the UFRN, UFU, UTFPR and UFAM institutions in the degree courses and bachelor in Chemistry.

Keywords: ENADE. Statistical data. Performance.

Introdução

Apresentação

O seguinte relatório se refere as atividades pertencentes a bolsa de apoio técnico do Conselho Nacional de Pesquisa, de nível 2A, do projeto “habilidades cognitivas exigidas na avaliação do ENADE: impactos no projeto pedagógico do curso de química”, com a atualização desenvolvida em bolsa de Iniciação do projeto “Percepções de docentes e discentes acerca das provas de Química do ENADE-2014: sinalizações para o Projeto Político Pedagógico dos cursos de Química da UFRN”, de forma a apresentar os procedimentos e práticas que estão envolvidos como ações inerentes ao bolsista quanto ao apoio técnico unido a pesquisa propriamente dita na iniciação científica.

Outro ponto é a apresentação geral dos principais objetivos do projeto, como também, uma demonstração de como é organizado o EXAME e a análise dos seus resultados, com uma maior ênfase a edição do ano de 2014 nas seguintes instituições de ensino: Universidade Federal de Uberlândia (UFU); Universidade Federal do Amazonas, campus Manaus (UFAM); Universidade Federal do Rio Grande do Norte, campus Natal (UFRN); Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba (UTFPR). Onde cada qual o desempenho foi racionado na avaliação no âmbito dos cursos de Bacharelado e Licenciatura.

Justificativa

Justificando-se pela sua importância na manutenção da maioria dos cursos de ensino superior no território brasileiro o comumente abreviado por ENADE, o Exame Nacional de Desempenho dos Estudantes, é a forma pela qual são medidos o desempenho dos graduandos nos principais cursos de graduação que possuem número superior a cem.

Para a permanência dos mesmos, é necessário que cada instituição de ensino superior possua uma avaliação adequada da sua qualidade de ensino, pela qual é medida por estrelas. Aspectos como estrutura e número publicações científicas, junto ao ENADE, compõem o julgamento do investimento em permanência do determinado curso na determinada universidade.

Para tanto, se faz justificada uma análise estatística dos dados adquiridos por meio dos relatórios das provas disponíveis no Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira, o INEP, nele, é possível acessar todas as informações que foram usadas como fonte ao cálculo da performance de cada curso e universidade da totalidade das edições anteriores iniciadas no ano de 2004.

Partindo desta base, os professores universitários, bolsistas, e integrantes dos projetos inseridos na temática, podem pensar medidas para permitir uma maior disposição dos concluintes quanto a preparação e execução do exame, já que o mal desempenho não implica em nenhum privilégio nem prejuízo para os estão realizando-o, assim como, aprimorar o conhecimento sobre as áreas que estão sendo avaliadas de forma mais negativa.

Objetivo

O essencial intuito deste relatório é expor a produção realizada por mim, quanto ao cargo de bolsista, e a sua massiva importância para o desenvolvimento do projeto descrito anteriormente, onde cada qual etapa será melhor descrita no item da metodologia.

Como metas secundárias, estão transparecer e objetivar relevância no interesse da comunidade acadêmica sobre as informações referentes aos dados aqui exibidos, e o seu papel no quesito desenvolvedor na qualidade do ensino superior nacional, além de propor nova metodologia para este tipo de análise, baseada na taxonomia de Alonso, melhor descrita no referencial teórico.

Metodologia

TAXONOMIA DE ALONSO

A avaliação do desempenho dos estudantes de cada curso participante do ENADE é expressa por meio de conceitos, ordenados em uma escala com 5 (cinco) níveis, tomando por base padrões mínimos estabelecidos por especialistas das diferentes Áreas do conhecimento. (INEP, 2011)

As análises realizadas no presente estudo são ancoradas na Taxonomia das tarefas de aprendizagem e avaliação (Alonso, 2000), onde para cada questão do ENADE são exigidas determinadas tarefas do estudante. Tais tarefas podem ser classificadas a partir do seu nível de dificuldade cognitiva, sendo definidas como Mínimas e Máximas.

Segundo Alonso (2000), uma tarefa é classificada como não compreensiva quando o objetivo é verificar a capacidade de resgatar a informação da maneira que ela foi apresentada. E quando é classificada como compreensiva faz-se necessária uma reconstrução de significados a partir da informação apresentada. No entanto, para as tarefas de dificuldade máxima também são exigidas as operações cognitivas de nível inferior, como demonstra a tabela 2.

Portanto, baseado nesse referencial são realizadas as análises em relação às operações cognitivas exigidas ao aluno durante a realização da prova, bem como alguns outros aspectos são levados em consideração como habilidades e competências, conteúdos químicos necessários e outros aspectos que poderiam interferir diretamente no entendimento da questão.

A análise dos resultados foi realizada a partir do relatório síntese do INEP, tal qual dos relatórios de cada IES em seus cursos de Bacharelado e Licenciatura, como apresentado nas referências. Como critério foi adotada algumas categorias de análise, para posteriormente organizar em uma planilha executada através do software Microsoft Office Excel, utilizando-se também da elaboração de gráficos, com intuito de

transmitir os dados de maneira mais intuitiva.

As categorias de análise correspondem aos dados expostos anteriormente no objetivo. Todas estas informações foram extraídas apenas das IES adotadas pelo projeto.

Para a organização dos dados e visando o avanço deste trabalho foi pensado e executada uma estratégia na qual pudesse agrupar os principais dados presentes no relatório, assim como, atribuir incrementos e novas informações baseadas no mesmo.

Estas planilhas, possuem elementos referentes aos relatórios do INEP indicados abaixo nas referências, de cada instituição analisada, sendo escolhidos como base os cursos de licenciatura e bacharelado.

As primeiras duas colunas são referentes de forma respectiva, as questões, e a sua devida área. A terceira coluna ao percentual de acerto (exemplo gráfico na figura 1), possuindo seis sub-colunas, respectivamente, Instituição de ensino superior (IES), Estado, Região, Categoria administrativa, Organização acadêmica, Brasil.

Na quarta coluna é realizado um cálculo simples de variação de acerto (figura 2) baseado no desempenho de cada IES, sendo realizado com a seguinte fórmula: (Variação de acerto = percentual de acerto da IES - percentual de acerto de cada comparativo), onde, cada comparativo são o Estado, a Região, a Categoria administrativa, a Organização acadêmica, e o Brasil. Este percentual possui uma escala de cores que discrimina de acordo com a sua intensidade, o tamanho do valor comparado a própria porcentagem, isto é, valores mais próximos de 100% correspondem a um verde mais escuro, valores intermediários entre 99% e 1% continuam verdes com variação dependendo de seu tamanho, valores próximo ou iguais a 0% possuem a cor branca, e valores negativos próximo de -100% foram postos com vermelho mais escuro, valores entre -1% e -99% estão em tons variantes da cor, assim como nos valores positivos de cor verde, com a variação dependendo de sua ordem.

Numa quinta coluna são dispostas as alternativas assinadas, que podem ser A, B, C, D, E ou sem informação (SI) - caso a alternativa não tenha sido assinalada pelo executor - estes dados são apresentados em porcentagem, totalizando sempre a soma de todos em 100%. A cor azul indica a alternativa correta, já a cor vermelha indica as alternativas que estão incorretas e tiveram um percentual considerável de vezes que foram assinaladas.

Na sexta e sétima coluna respectivamente, são dispostos os índices de facilidade e de discriminação. O primeiro índice é classificado de acordo com a porcentagem de acerto de cada questão objetiva, conforme apresentado na (Figura 4).

Já o segundo é uma forma adotada pelos avaliadores de permitir que haja melhor descrição de desempenho, partindo do preceito de que se os alunos que estão indo melhor erram uma questão e os que estão indo mal a acertar, esta questão não deve

ser tomada em conta na construção do resultado, a (Figura 5), apresenta como a mesma é calculada.

Ambos são dados estatísticos medidos de acordo com o desempenho de todo o país, caso o índice de discriminação tiver valor fraco, a referida questão é considerada anulada da análise, pela incapacidade de medir o desempenho qualitativo, deixando implícito que os que acertaram, provavelmente obtiveram êxito de forma randômica. Há também uma classificação em cores, melhor representada por meio de legenda, apresentada na (figura 6).

Por fim, nas questões discursivas, a forma de organização foi a mesma do percentual de acerto, respectivamente, IES, Estado, Região, Categoria administrativa, Organização acadêmica, Brasil. Como colunas secundárias estão a média de acerto e o desvio padrão referentes a cada questão. Houve também, assim como, na variação de acerto uma organização por meio de escala de cores onde os valores mais próximos de 100 estão em cor amarela intensa e perdem a sua intensidade à medida que se aproximam de 0, este qual, é indicado na cor branca, conforme a (figura 7).

Resultados e Discussões

O Banco de Dados de Análises do ENADE como já apontado, apresenta uma série de variáveis (categorias) que podem ser comparadas e expressas em termos de gráficos em função dos parâmetros desejados por cada instituição. A seguir foi exemplificado o funcionamento do Banco de Dados de Análise do ENADE em termos de algumas das categorias:

a) Percentual de acerto

Esta categoria pode ser comparada com os resultados do curso para cada Estado, Região, IES públicas, IES privadas e de todas as IES do país. É possível selecionar as variáveis desejadas no Banco de Dados.

Por exemplo, o gráfico a seguir selecionamos como variáveis comparar o percentual de acerto dos estudantes em 2014 das ‘questões de conhecimento geral do curso de Licenciatura em Química da UFRN’ com os resultados obtidos em outras IES participantes do projeto (UFU, UFAM, UFTPR), do Estado do RN, do Nordeste e do Brasil. Analisando a (Figura 8), é possível inferir que o desempenho das instituições participantes do Projeto apresenta certa linearidade, uma vez que não há nenhuma coluna do gráfico se destacando das outras.

b) Variação de acerto

Outra categoria é a variação de acerto expressa nos relatórios dos cursos, os quais podem também ser comparados. Por exemplo, o gráfico a seguir selecionamos no

Banco de Dados a variação de acerto das questões dos estudantes do curso de Bacharelado em Química da UFRN no ano de 2014 com o resultado do mesmo curso de outras instituições de ensino do RN públicas, privadas e do país (Figura 9).

Analisando o gráfico acima, é possível observar a relação entre o percentual de acerto dos estudantes do curso de Bacharelado em Química da UFRN no ano de 2014 referente a outras IES, por exemplo, para valores positivos, pode-se inferir que a instituição obteve um desempenho melhor em relação à região, ou à outras universidades ou referente à todo o país.

c) Alternativas assinaladas

Este item permite traçar gráficos em função do conhecimento químico (área de conhecimento) e o percentual obtido pelos participantes. Por exemplo, o gráfico a seguir expressa as alternativas assinaladas pelos estudantes do curso de Bacharelado da UFTPR na prova do ENADE de 2014 com relação ao conteúdo

de Química Analítica (Figura 10).

Este recurso do Banco de Dados de Análise do ENADE permite ao corpo docente das instituições participantes do projeto realizar uma reflexão não somente sobre os conceitos científicos presentes em cada uma das alternativas da questão, mas também discutir junto ao Núcleo Docente Estruturante o que pode ter levado o graduando a assinalar tal item, isto é, pode contribuir para uma discussão dos resultados junto a comunidade acadêmica de cada curso. Também permite reflexões sobre o conteúdo programático dos componentes curriculares e, principalmente, as operações cognitivas exigidas para a resolução das questões.

d) Operações cognitivas e índice de facilidade

Foi proposta a classificação visual e gráfica, bem como a comparação do índice de facilidade e as operações cognitivas exigidas das questões do ENADE para cada curso das instituições participantes. Por exemplo, o gráfico a seguir ilustra a comparação referente as questões do conteúdo de Química Orgânica pelo Curso de Bacharelado em Química da UFRN na prova do ENADE de 2014 (Figura 11).

Analisando o gráfico acima, é possível inferir que algumas questões embora tenham um baixo índice de facilidade (a questão sendo classificada como difícil quanto menor for o valor atribuído a tal índice) possuem um valor elevado atribuído às operações cognitivas (quanto maior o valor, menos operações cognitivas serão exigidas na resolução da questão).

Estas operações cognitivas aliadas a comparação com o índice de facilidade são a grande chave do trabalho, onde partindo disso é possível verificar o quanto está sendo do discente em cada questão analisada e se isto é relacionado a real dificuldade imposta pela questão.

Conclusão

Após a conclusão das planilhas e análise dos dados, o futuro do projeto permeia a criação de uma plataforma web, na qual as informações possam ser reproduzidas de forma a abranger a sociedade em linguagem mais usual.

A taxonomia de Alonso desempenhou papel fundamental para uma adequação numérica comparativos aos do INEP, o que permitiu resultados e uma validação dos mesmos.

Por fim concluindo a análise do que foi descrito neste trabalho se fez de massivo valor as ações de permanência dos cursos de química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pois o ENADE é o responsável por avaliar os principais cursos de graduação do Brasil.

Para tanto, o pior desempenho do ano de 2014, reflete a preocupação da academia para com as providências de continuidade da graduação, principalmente da Licenciatura, onde é mais alarmante. Propor as medidas mitigadoras e mais adequadas para a melhora do desempenho é a grande meta dos envolvidos neste projeto, visando sempre a melhora da educação onde ela possa e deva ser aprimorada.

A presente produção foi apresentada com êxito no XII ENPEC (Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências, onde o debate se manteve sempre produtivo, dando luz a ideias para continuidade do projeto e divulgação do mesmo, sendo elogiado muitas vezes.

Referências

INEP. Relatórios síntese - 2011. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatórios síntese - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFRN - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFU - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFTPR - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Licenciatura UFAM - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UFRN - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UFU - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UTFPR - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

INEP. Relatório Bacharelado UFAM - 2014. Disponível em: <<http://www.inep.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

ALONSO, L. (2000) ¿Cuál es el nivel o dificultad de la enseñanza que se está exigiendo en la aplicación del nuevo sistema educativo? *Educación* 26, 53-74.

SANTOS, Nálbia De Araújo; AFONSO, Luís Eduardo. Análise do conteúdo das provas da área de Ciências Contábeis: edições do Provão 2002/2003 e do ENADE de 2006. *SciELO, Campinas*, v. 21, n. 2, p. 387-413, jul. 2016. Mazzé, F. et al. Análise de habilidades cognitivas exigidas na avaliação do ENADE Química: um estudo preliminar no ensino superior

Anexos

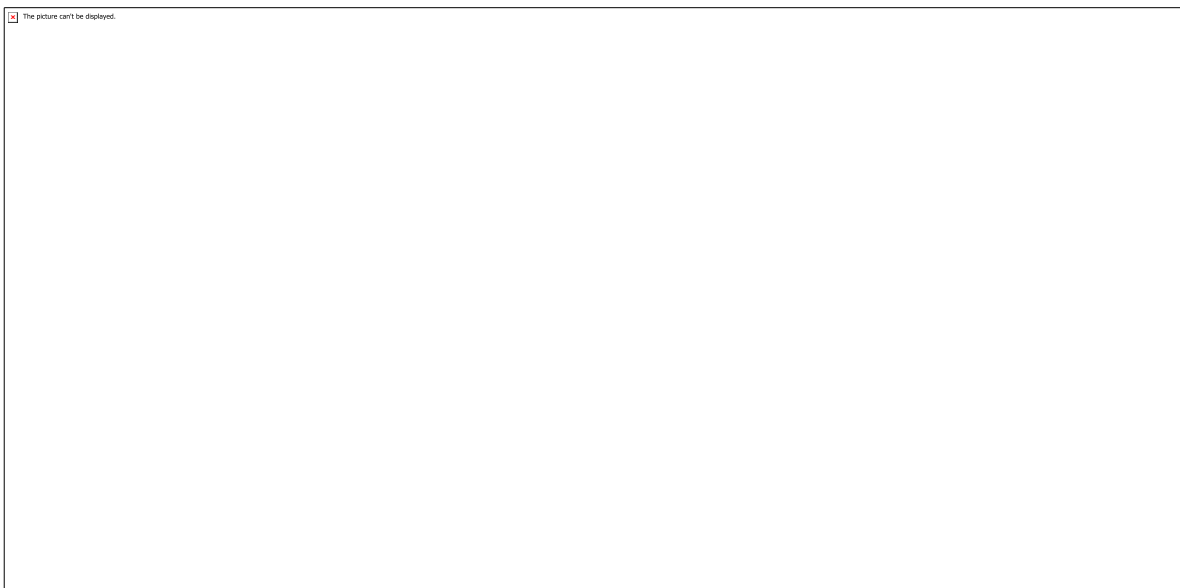


Tabela 1

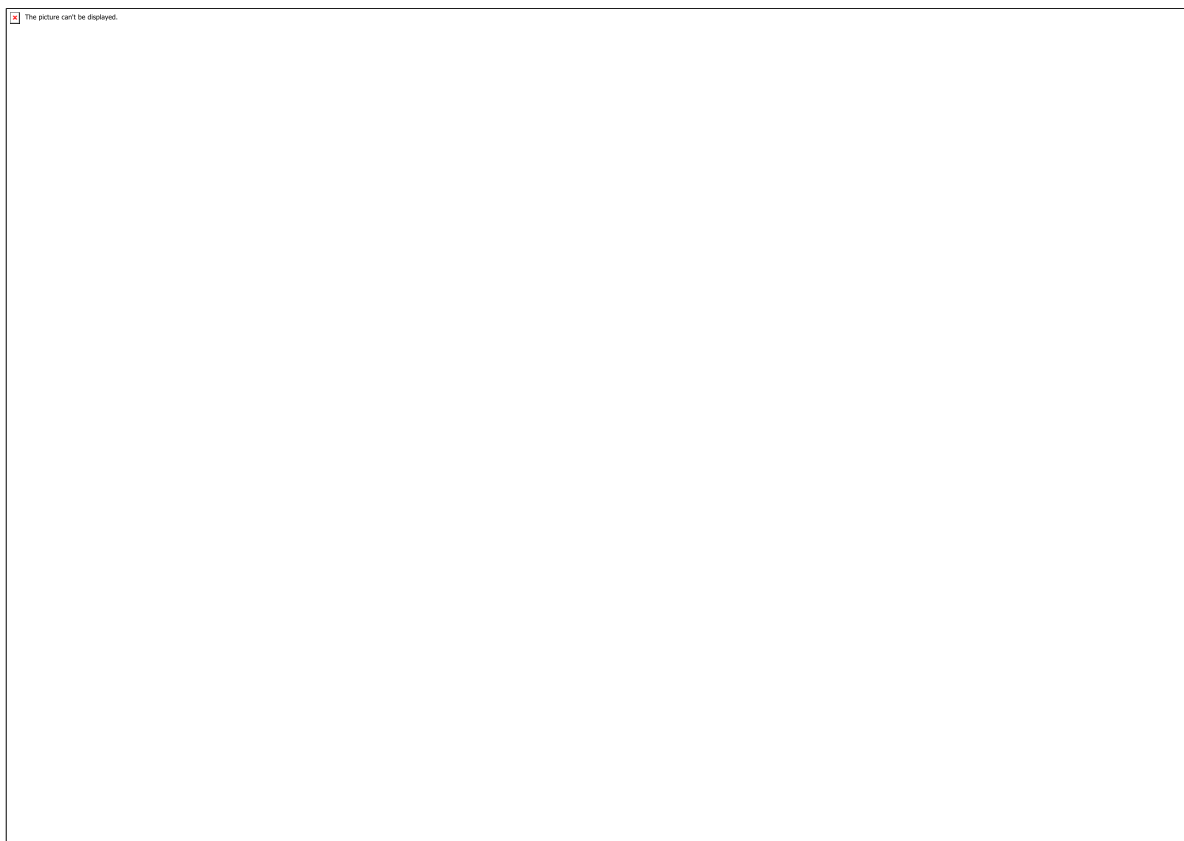


Tabela 2

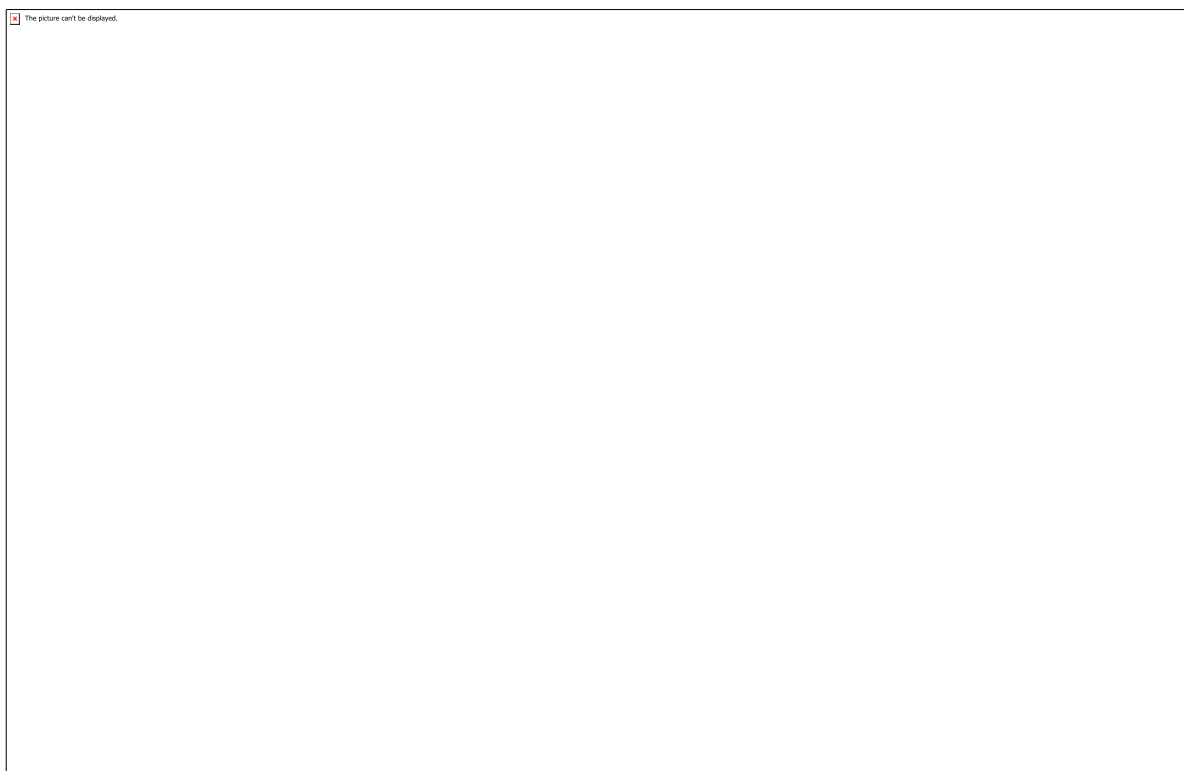


Figura 1

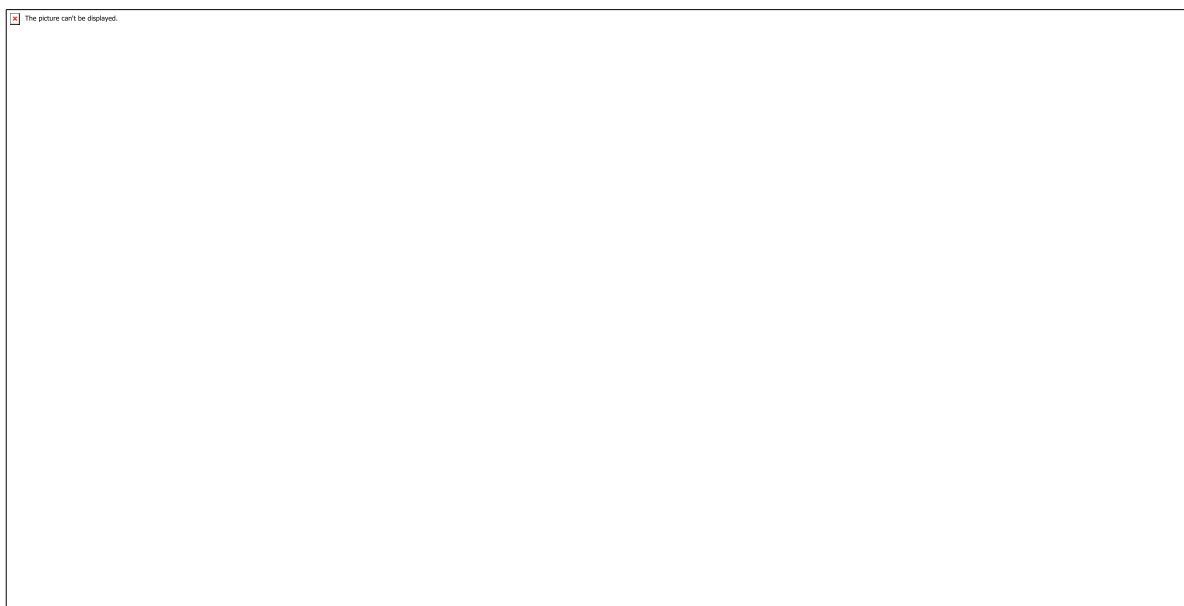


Figura 2

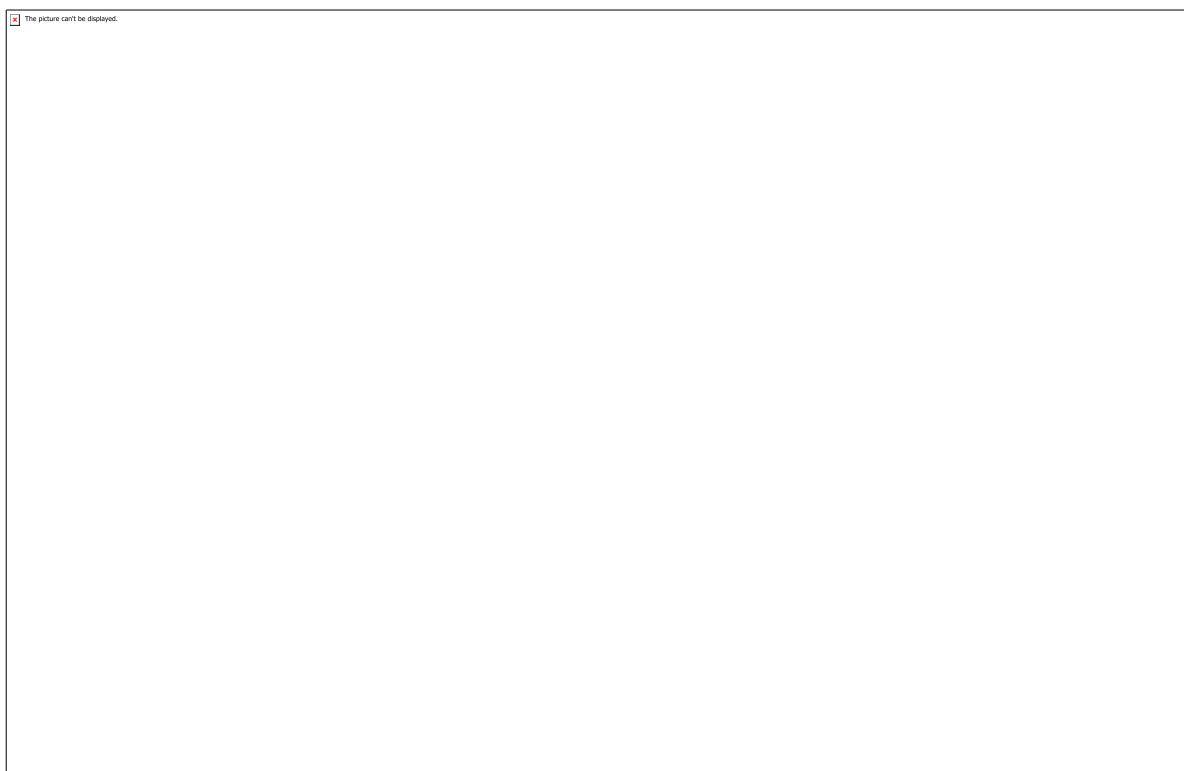


Figura 3

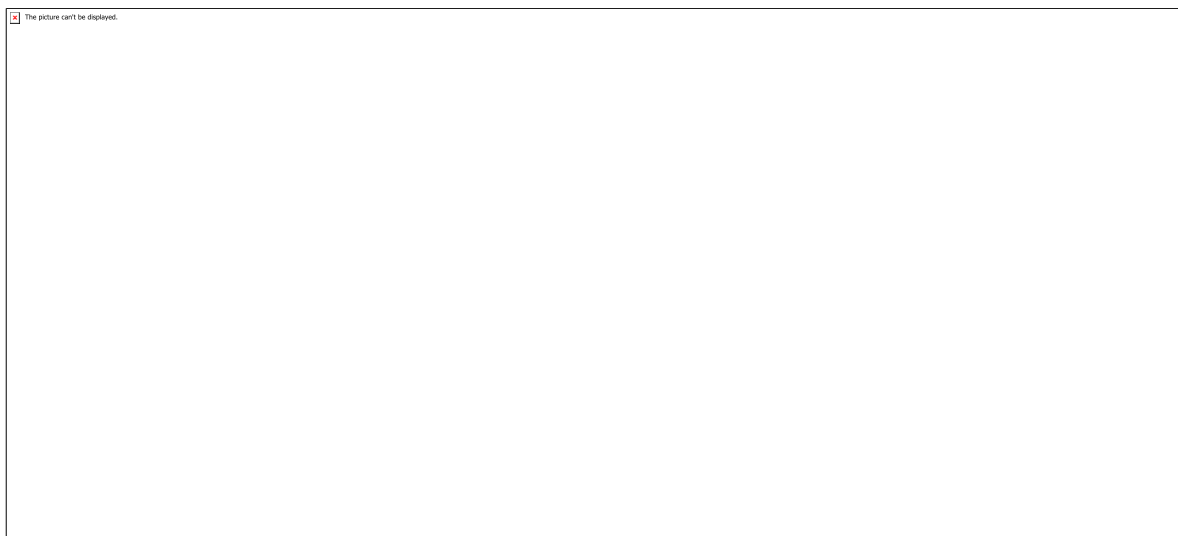


Figura 4

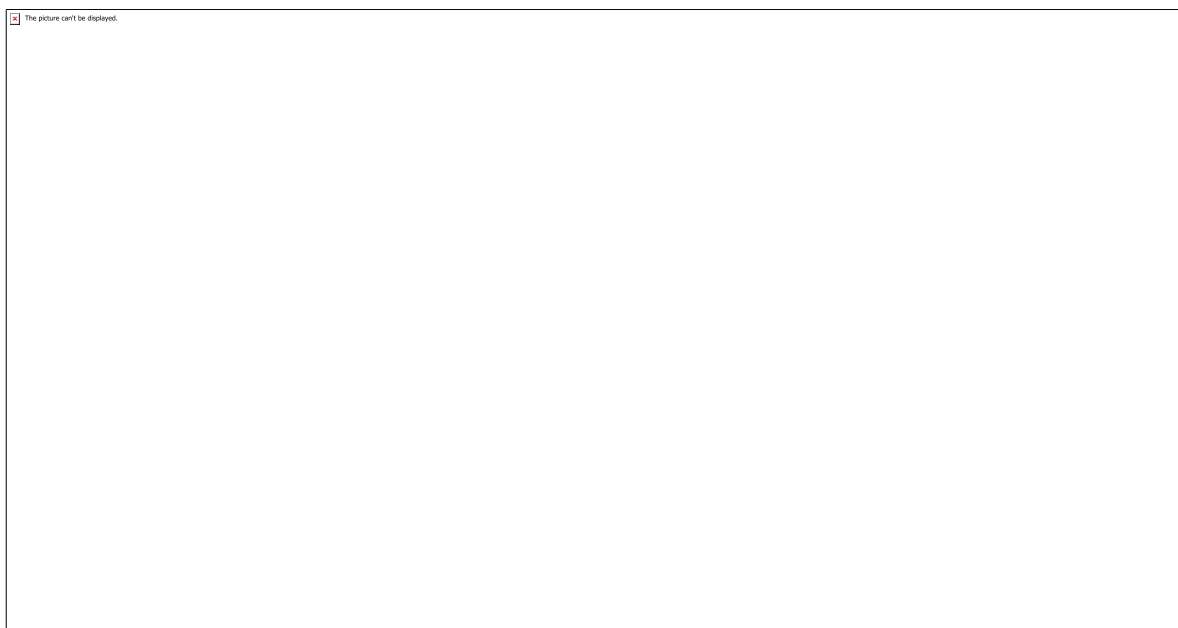


Figura 5

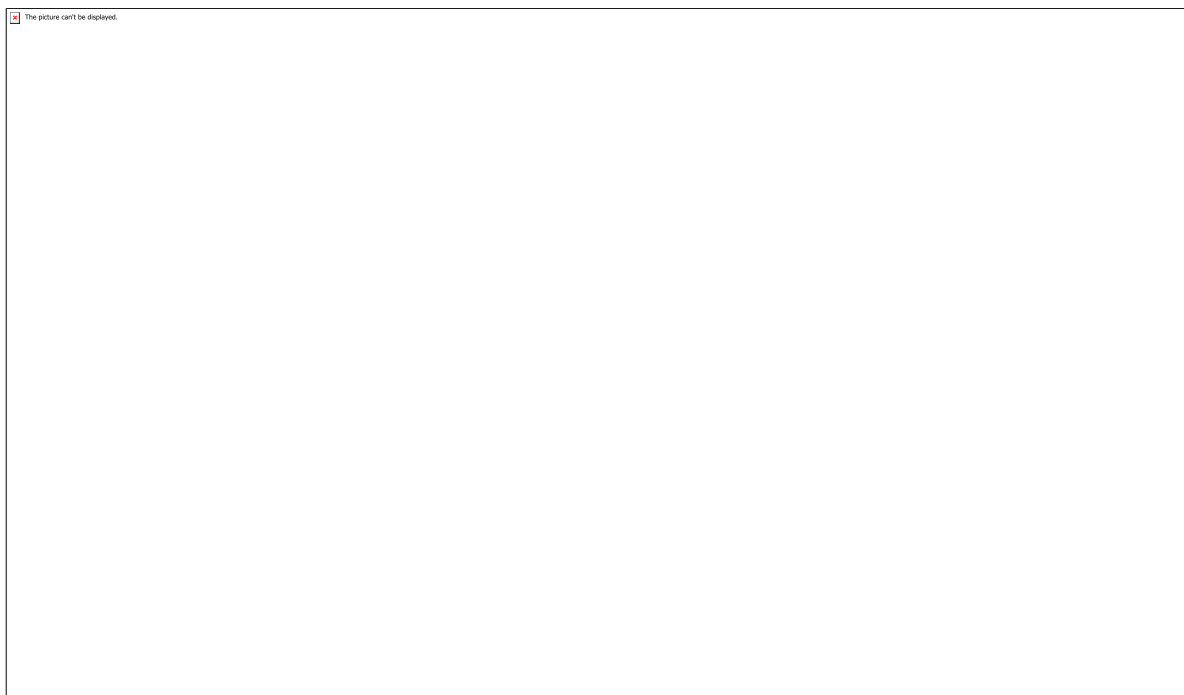


Figura 6

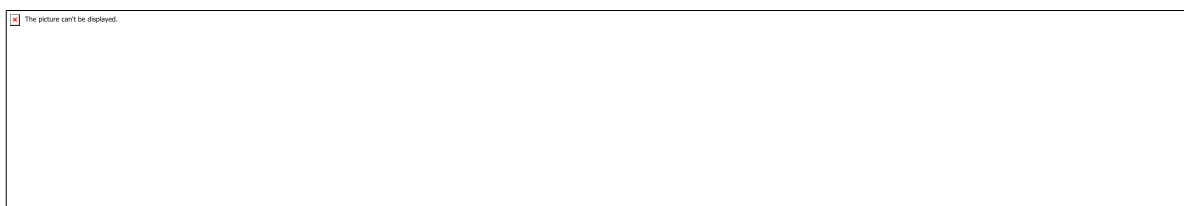


Figura 7

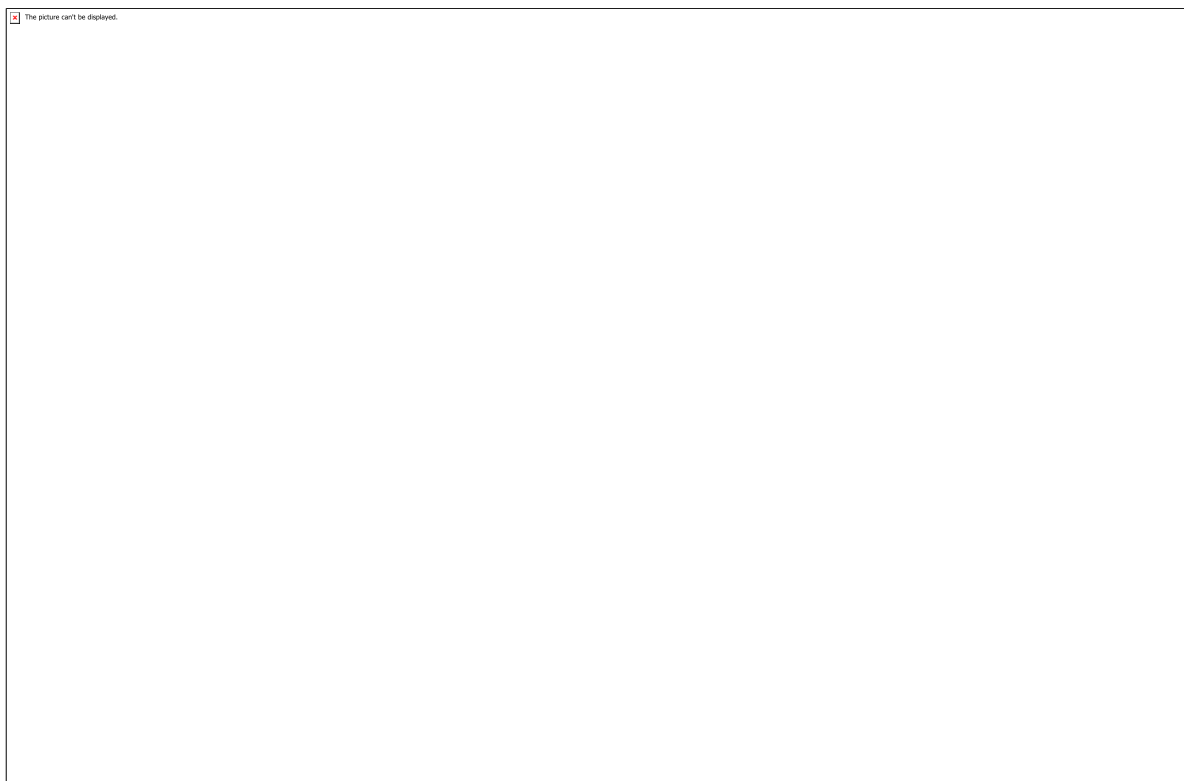


Figura 8

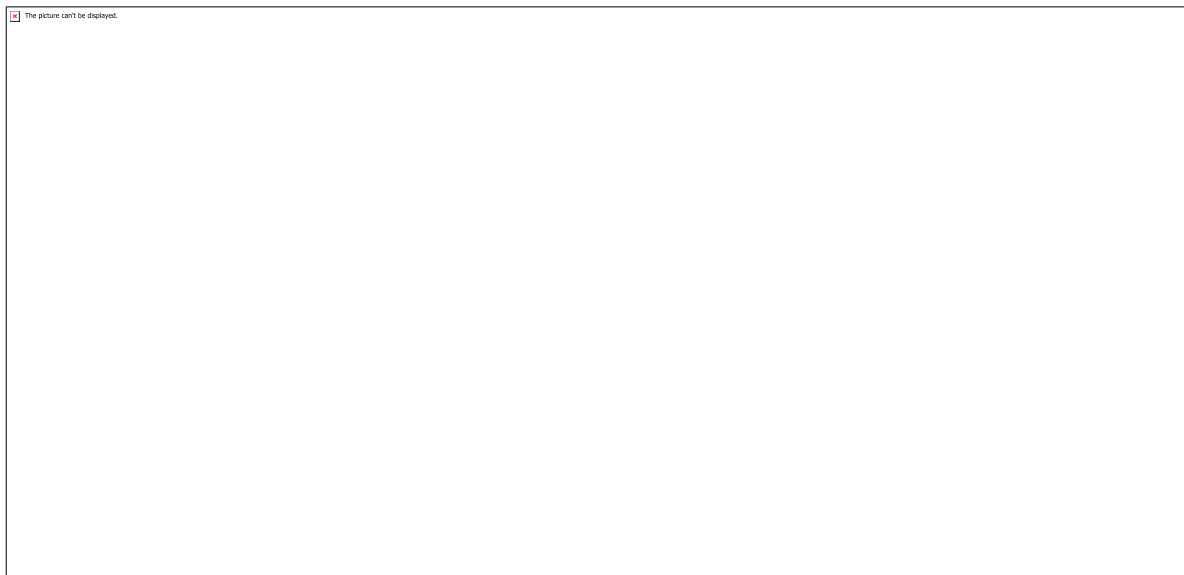


Figura 9

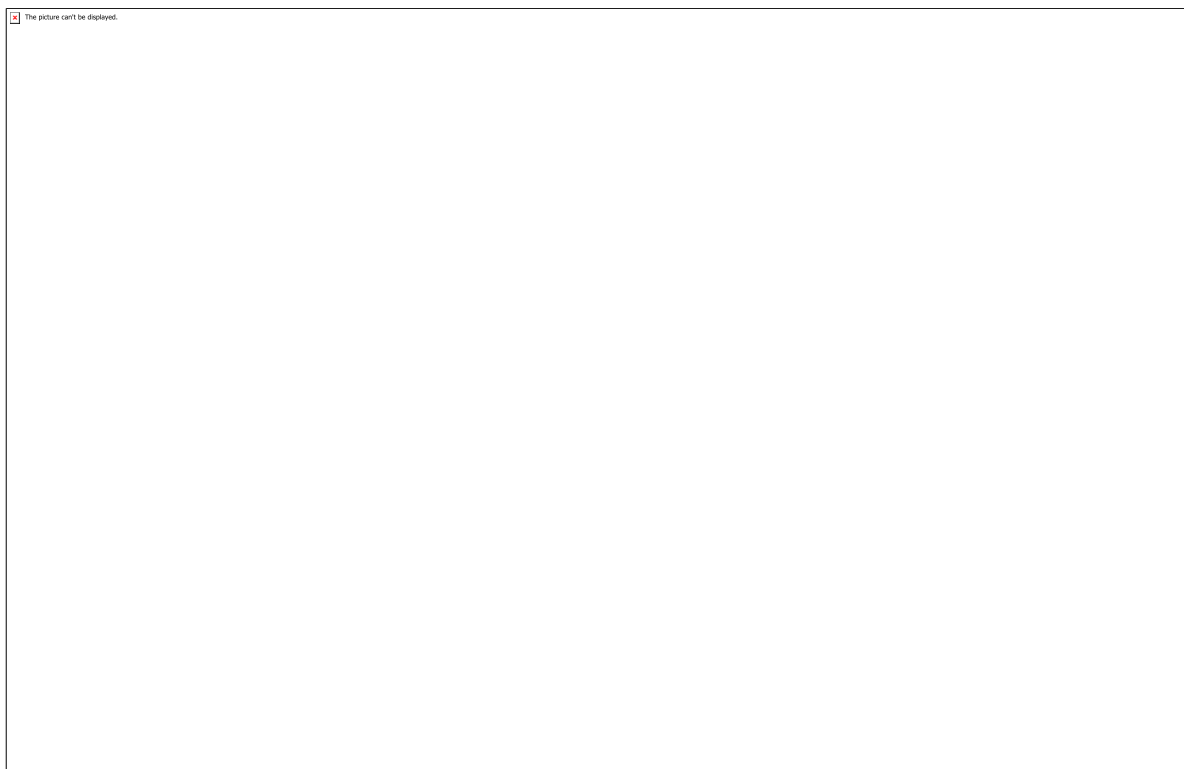


Figura 10

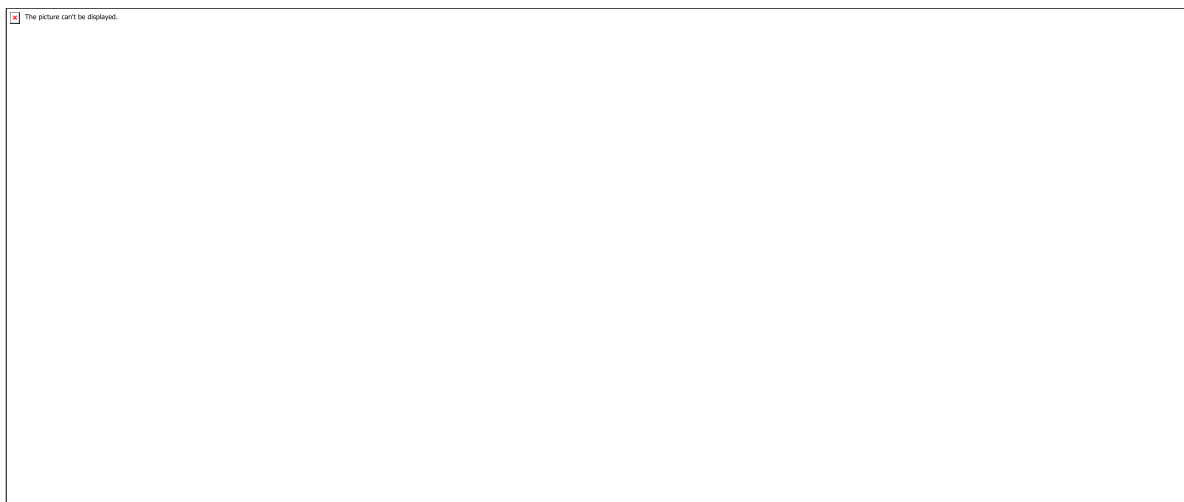


Figura 11

CÓDIGO: SB1359

AUTOR: LORENNALARISSA FERREIRA COSTA

COAUTOR: DANIEL LUCAS DANTAS DE FREITAS

COAUTOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

ORIENTADOR: TIRZAH BRAZ PETTA LAJUS

TÍTULO: Utilização da espectroscopia como parâmetro de rastreamento em pacientes com variante alélica do CYP2D6*4 diagnosticadas com câncer de mama

Resumo

A espectroscopia associada a análise multivariada de dados tem sido amplamente utilizada por conseguir captar a região de impressão digital de diferentes biomoléculas presentes em diversos tipos de amostras biológicas. Tais técnicas necessitam de uma preparação mínima da amostra, sendo a metodologia em si extremamente rápida e eficaz, além de não ser um método destrutivo para o material biológico analisado. Devido a tais fatores, isto a torna de grande capacidade clínica quanto a implementação na rotina hospitalar. Este trabalho avalia a espectroscopia de emissão-excitação utilizando o espectrofluorímetro para quantificação do tamoxifeno em plasma sanguíneo de pacientes com câncer de mama correlacionando tal concentração com a presença de polimorfismos que influenciam na metabolização do fármaco, onde presume-se que pacientes com fraca metabolização tendem a possuir níveis mais elevados de tamoxifeno já que não houve a correta bioativação pelo citocromo P450 2D6 (CYP2D6). Esse método apresentou eficácia na determinação quantitativa do tamoxifeno, prevendo concentrações próximas aos valores esperados, dessa maneira, a aquisição de dados através da fluorescência será positivamente impactante na terapia farmacológica da paciente, permitindo a identificação do fenótipo metabolizador do tamoxifeno e orientando-a a um tratamento oncológico eficaz, além de promover a redução das chances de recidiva, ampliação das margens de cura e favorecimento de um melhor prognóstico.

Palavras-chave: Câncer de mama. Tamoxifeno. CYP2D6. Polimorfismo. Espectroscopia

TITLE: Use of spectroscopy as a screening parameter in patients with CYP2D6 * 4 allelic variant diagnosed with breast cancer

Abstract

Spectroscopy associated with multivariate data analysis has been widely used to capture the fingerprint region of different biomolecules present in various types of biological samples. Such techniques require minimal sample preparation, the methodology itself being extremely fast and effective, and not a destructive method for the biological material analyzed. Due to such factors, this makes it of great clinical capacity regarding implementation in the hospital routine. This work evaluates the emission-excitation spectroscopy using the spectrofluorimeter to quantify tamoxifen in blood plasma of breast cancer patients correlating such concentration with the presence of polymorphisms that influence drug metabolism, where it is assumed that patients with poor metabolism tend to have higher tamoxifen levels as there was no correct bioactivation by cytochrome P450 2D6 (CYP2D6). This method was effective in the quantitative determination of tamoxifen, predicting concentrations close to the expected values, thus, the acquisition of data through fluorescence will positively impact the patient's pharmacological therapy, allowing the identification of tamoxifen metabolizing phenotype and orienting it to a effective cancer treatment, as well as reducing the chances of relapse, widening the cure margins and favoring a better prognosis.

Keywords: Breast cancer. Tamoxifen. CYP2D6. Polymorphism. Spectroscopy

Introdução

Considerado o câncer mais comum no mundo com 8,62 milhões de novos casos diagnosticados somente em 2018, correspondendo a 24% de todos os cânceres (Globocan, 2018) e sendo a principal incidência e causa de morte por câncer em mulheres, inclusive no Brasil, com uma estimativa de 85.620 novos casos e 18.442 óbitos para o mesmo ano (Globocan, 2018), o câncer de mama vem sendo investigado em diversas perspectivas no intuito de viabilizar novas estratégias de diagnóstico e contribuir para um melhor prognóstico dos pacientes. Nesse contexto, vale ressaltar, que apesar da contribuição da ultrassonografia e da mamografia como principais métodos de rastreamento, ainda tem-se elevados índices na incidência e na mortalidade. Tais estatísticas expõem a importante necessidade de um diagnóstico precoce e de um tratamento oncológico eficaz, com aceitável adesão fisiológica da farmacoterapia, auxiliando no bom prognóstico e promovendo a cura das pacientes.

Um dos tratamentos do câncer de mama hormônio-dependente consiste da terapia com o tamoxifeno (TMX), considerado padrão ouro nas últimas três décadas, do qual sua atividade farmacológica depende da bioativação do pró-fármaco pela enzima citocromo P450 em vários metabólitos, sendo a subunidade CYP2D6 responsável pela formação do princípio ativo, o endoxifeno (Souza, 2011) (Figura 1). Este metabólito possui elevada afinidade pelo receptor de estrogênio, permitindo uma inibição competitiva, assim, o estímulo de crescimento neoplásico nos receptores hormonais será

cessado e, conseqüentemente, proporcionará um tratamento oncológico eficaz (Souza, 2011; Singh, 2011; Melo, 2016).

Entretanto, a presença de polimorfismos no gene CYP2D6 altera de forma significativa a terapia medicamentosa surgindo pacientes com fraca metabolização do fármaco, sendo aproximadamente, 35-50% das pacientes possuem ausência ou baixo nível de resposta ao uso do tamoxifeno, tornando variável a resposta clínica entre pacientes (Osborne, 1998). Tal variante alélica do gene CYP2D6*4 codificam enzimas com atividade reduzida ou nula, tendo um pior desfecho clínico quando tratadas com terapia adjuvante com tamoxifeno em comparação às mulheres portadoras de dois alelos com funções normais (Souza, 2011).

Técnicas ideais para análise de biofluidos consiste na espectroscopia associadas a estatísticas multivariadas pois fornece uma “impressão digital espectral” de todas as moléculas presentes em uma amostra biológica. Assim, são considerados ideais para implementação clínica devido sua preparação mínima da amostra sendo rápido e eficaz em termos de custo além de não ser um método destrutivo do material biológico, o que o torna candidato perfeito para execução clínica (Paraskevaidi, 2017).

Na avaliação do fluido biológico é possível extrair a partir da quimiometria, a informação em espectro de todas as moléculas que constituem tal assinatura específica da matriz avaliada (Theophilou, 2016). Assim, sendo possível avaliar o padrão fornecido pelo composto do tamoxifeno mensurando suas diferentes concentrações nas amostras e correlacionando a presença de polimorfismos com a capacidade de metabolização do fármaco, onde presume-se que pacientes com fraca metabolização tendem a possuir níveis mais elevados do TMX já que não houve a correta bioativação pelo citocromo P450 2D6.

Nosso objetivo consiste em desenvolver uma metodologia alternativa, rápida e com baixos custos em pacientes diagnosticados com câncer de mama por meio da correlação entre o genótipo rs3892097 do gene metabolizador do tamoxifeno (CYP2D6) e a espectroscopia associada a estatística multivariada por intermédio das análises dos plasmas sanguíneos, como forma de identificar alterações no metabolismo do tamoxifeno nos pacientes e viabilizar um bom prognóstico para o tratamento de câncer de mama.

Metodologia

Este projeto foi aprovado pelo CEP/LNRCC com número CAAE: 68832917.0.0000.5293 e número do parecer: 2.197.909. Trata-se de pesquisa envolvendo Genética Humana que não necessita de análise ética por parte da CONEP.

-Inclusão

Os critérios de inclusão consistiram em mulheres com diagnóstico de câncer de mama receptor hormonal positivo (RH+), de qualquer idade, que faziam terapia farmacológica com tamoxifeno e foram atendidas na Liga contra o Câncer, Natal, RN. Já os critérios de exclusão, se enquadraram para as pacientes com ausência de receptor hormonal positivo

e das que não faziam tratamento adjuvante para o câncer de mama com tamoxifeno. Durante o recebimento do medicamento as pacientes eram convidadas a participarem do estudo e encaminhadas para assinatura do TCLE, os prontuários serão revisados para complemento de informações clínicas.

- Coleta sanguínea

A coleta é realizada por punção venosa periférica na fossa cubital através de acoplador para coleta à vácuo utilizando tubo BD Vacutainer® de 5mL que contém EDTA K2 jateado na parede interna do tubo. Imediatamente após a coleta, o sangue é processado em centrífuga refrigerada a 2000 rpm (563g) por 10min a 4°C para a separação do concentrado de células do plasma, adicionando-o em tubos eppendorf e armazenado a -20° C para análise da espectroscopia.

- Extração de DNA genômico

A partir do concentrado de células são realizadas as extrações de DNA conforme o protocolo de Miller 1988 e armazenadas em -20°C.

-Curva de calibração

Foram preparadas soluções de padrão com diferentes concentrações de tamoxifeno. O fármaco foi obtido da Liga Norte-Riograndense em formato sólido em pó, através da balança analítica e de precisão com quatro casas decimais, foi obtida uma massa de 0,0100 g de TMX e diluído em 50 mL de DMSO e 50mL de água milli Q de acordo com sua solubilidade máxima (0,5 mg/mL em água) com concentração final de 0,1 mg/mL ou 100.000 ng/mL e homogeneizado em agitador magnético durante 10 minutos. Foram preparadas soluções de análise através de adição de padrão, a partir de elevadas concentrações de tamoxifeno (2000 a 21000ng/mL), sendo adicionados ao sistema de forma sequencial de maneira dependente para atingir concentrações crescentes do fármaco (0 a 20000ng/mL).

Processamento

Foi utilizado o método de espectroscopia de fluorescência RF-5301 PC (Shimadzu), utilizando a curva de calibração através da adição de padrão. As cubetas foram higienizadas com álcool 70% e cetona PA, aguardando sua completa evaporação antes de adicionar as concentrações de solução padrão. Os espectros foram obtidos no modo de emissão na região entre 240 e 800 nm, utilizando comprimentos de onda de excitação na região de 250 à 340 nm (intercalando a cada 10 nm), formando assim, matrizes de dados para cada amostra analisada de dimensões 10x581.

-Análise dos dados

No método da espectroscopia de fluorescência, os sinais espectrais dos dados da curva de calibração por adição de padrão foram tratados e analisados no Matlab R2014b utilizando a interface PLS Toolbox.

Resultados e Discussões

Na espectroscopia de fluorescência os sinais apresentaram sensibilidade quanto as alterações nas concentrações do tamoxifeno na matriz analisada, identificando padrões de quantificação similares aos valores de referência na faixa de 0 a 20000ng/mL (tabela 1), que mesmo obtendo uma faixa mais estreita espectral, os resultados ainda se mostraram confiáveis. Além dos resultados da calibração, também obtemos previsão com as mesmas amostras de modo cruzado, sendo utilizados cinco variáveis latentes no modelo PLS a partir de todas as amostras de calibração com Cross-Validation. A figura 2 apresenta a plotagem dos dados da predição pela validação cruzada correspondente aos valores mensurados, apresentando-se em uma tendência linear entre as concentrações estabelecidas.

Estudos sobre polimorfismos genéticos são de grande interesse, pois eles melhoram a compreensão atual do metabolismo de numerosos medicamentos, em particular medicamentos anticâncer (Abrahan, 2010). Sendo particularmente válido no Brasil devido à pronunciada diversidade étnica e variabilidade regional na miscigenação. A principal terapia endócrina comumente usada para quimioprevenção consiste no tratamento adjuvante do câncer de mama com o pró-fármaco tamoxifeno (Melo, 2016).

O câncer é resultado de um conjunto de modificações que alteram a estrutura ou a expressão de genes vitais por mecanismos que vão desde mutações pontuais, compostos carcinogênicos, até perda cromossômica (Koifman, 2003).

Cerca de 70% dos cânceres de mama é positivo para receptores de estrogênio e, desses, 65% também são receptores de progesterona (Hoskins, 2009). O tamoxifeno atua antagonizando os receptores no tecido mamário, bloqueando os efeitos do estrogênio na proliferação de células de câncer de mama (Rang, 2012). Sendo eficaz em cerca de 70% dos cânceres de mama ER + e / ou PgR +. Entretanto, diversos estudos cerca de 30% a 50% das pacientes em tratamento com tamoxifeno são conhecidos por recidiva neoplásica (Wickramage et al, 2017; Clarke et al, 2001).

O metabolismo do tamoxifeno depende da enzima hepática citocromo P450, especificamente 2D6 (CYP2D6) como relata em outros estudos (Wickramage et al, 2017, Bezerra et al, 2018, Zeng et al, 2005; Wegman et al, 2013). Entretanto, o CYP2D6 é um gene altamente polimórfico e mais de 100 alelos foram relatados até o momento. Muitos alelos do CYP2D6 (e alguns SNPs sozinhos) alteram o nível de atividade da enzima CYP2D6 resultante e alguns alelos tornam a enzima inativa (por exemplo, *3 e *4). Assim, apesar dos avanços significativos no diagnóstico e na detecção, ainda há uma grande carência de terapias mais efetivas para o combate às formas mais invasivas da doença, especialmente aquelas com elevada incidência de metástases, onde o desenvolvimento de novas tecnologias é necessário e relevante.

Estudos atuais de rastreamento utilizando métodos espectroscópicos apresentaram resultados excelentes em comparação aos métodos de detecção oncológica tradicionais, principalmente na identificação classificatória de padrões característicos para câncer de

próstata como apresentado por Siqueira, além de câncer de ovário e cervical, por Theophilou e Neves, respectivamente.

A fluorescência é um fenômeno muito estudado, pois diversos processos e sistemas de interesse biológico envolvem moléculas que absorvem e emitem radiação na faixa do espectro visível. Além disso, por ser um método extremamente sensível, mesmo baixas concentrações de amostra podem ser estudadas, o que a torna uma técnica de grande interesse para estudos químicos e farmacêuticos (Pavoni et al, 2014).

Com isso, a aquisição de dados será positivamente impactante na terapia farmacológica da paciente, permitindo a identificação do fenótipo metabolizador do tamoxifeno, e assim, orientando para um tratamento oncológico mais eficaz. Dessa maneira, minimizando os efeitos adversos, reduzindo as chances de recidiva e ampliando as margens de cura das pacientes e favorecendo um melhor prognóstico.

Conclusão

Os dados obtidos pelas matrizes do tipo emissão-excitação da espectroscopia de fluorescência demonstram a tamanha importância da análise na detecção de pacientes com alteração polimórfica da CYP2D6*4 como uma ferramenta de diagnóstico rápido, econômico e simples, além de orientar o paciente para uma terapia farmacológica mais adequada e efetiva.

Dessa maneira, temos perspectivas em correlacionar os dados da espectroscopia de fluorescência com os futuros dados da genotipagem na busca por uma identificação metabólica comparativa para o tamoxifeno.

Referências

Abraham JE, Maranian MJ, Driver KE, Platte R, Kalmyrzaev B, Baynes C, Luccarini C, Shah M, Ingle S, Greenberg D, et al: CYP2D6 gene variants: Association with breast cancer specific survival in a cohort of breast cancer patients from the United Kingdom treated with adjuvant tamoxifen. *Breast Cancer Res* 12: R64, 2010.

Bezerra et al. Impacts of Cytochrome P450 2D6 (CYP2D6) Genetic Polymorphism *Rev Bras Ginecol Obstet* Vol. 40 No. 12/2018.

Brunton LL, Parker KL, editors. *Goodman and Gilman's Manual of Pharmacology and Therapeutics*. 7th ed. New York, NY: McGraw-Hill; 2008.

Clarke R, Leonessa F, Welch JN, Skaar TC. Cellular and molecular pharmacology of antiestrogen action and resistance. *Pharmacol Rev*. 2001;53(1):25–71.

Hoskins JM, Carey LA, McLeod HL. CYP2D6 and tamoxifen: DNA matters in breast cancer. *Nat Rev Cancer*. 2009;9(8):576–586.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (Brasil). Estimativa 2016. Incidência do Câncer no Brasil. Rio de Janeiro: INCA, 2015.

Irrázaval, M. E. O. Tamoxifeno y antidepresivos: ¿Antagonistas en la prevención del cáncer de mama? *Revista medica de Chile* 139(1):89-99 · January 2011.

KOIFMAN, S. HATAGIMA, A. Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental. E-book *É veneno ou é remédio?*, Fundação Oswaldo Cruz, págs 75-99, 2003.

Melo et al. CYP2D6 GENE POLYMORPHISMS AND BREAST CANCER. *BIOMEDICAL REPORTS*, 574-578, nº 5, 2016.

MITCHELL RS, KUMAR V, ABBAS AK, F. N. Basic Pathology. In: Robbins Basic Pathology 8th Edition. [S.L:S.N.]. P. 345, 2007.

NEVES, Ana C. O. et al. Mass spectrometry and multivariate analysis to classify cervical intraepithelial neoplasia from blood plasma: an untargeted lipidomic study. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 8, n. 1, p.8-3954, 2 mar. 2018. Springer Nature.

Osborne CK. Tamoxifen In The Treatment Of Breast Cancer. *N Engl J Med.*, 339:1609-18, 1998.

Pavoni, J.F. ; Neves-Junior, W.F.P., Spiropulos, M.A., Araújo, D.B. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 36, n. 4, 4501 (2014).

Paraskevaïdi, M. et al. Differential diagnosis of Alzheimer's disease using spectrochemical analysis of blood. *PNAS Early Edition*, 1-10, 2017.

Rang HP, Dale MM, Ritter JM, et al. Anticancer drugs. In: Rang and Dale's Pharmacology. 7th ed. Spain: Elsevier Inc; 2012:673–688.

Singh MS, Francis PA, Michael M. Tamoxifen, Cytochrome P450 Genes And Breast Cancer Clinical Outcomes. *Breast*, 20(2):111-8, 2011.

SIQUEIRA, Laurinda F.s.; LIMA, Kássio M.g.. A decade (2004 – 2014) of FTIR prostate cancer spectroscopy studies: An overview of recent advancements. *Trac Trends In Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 82, p.208-221, set. 2016. Elsevier BV.

Souza, RDM, Martins DMF, Chein MBC, Brito LMO. IMPORTANCE OF CYP2D6 IN USERS OF TAMOXIFEN IN BREAST CANCER. *FEMINA*, vol 39, nº 5, 2011.

Theophilou G., K. M. H. ATR-FTIR spectroscopy coupled with chemometric analysis discriminates normal, borderline and malignant ovarian tissue: classifying subtypes of human cancer. *The Royal Society of Chemistry*, 585-594, 2016.

Wickramage et al. CYP2D6 polymorphisms may predict occurrence of adverse effects to tamoxifen: a preliminary retrospective study. *Breast Cancer - Targets and Therapy* 2017;9, 111–120.

Wegman P, Vainikka L, Stål O, et al. Genotype of metabolic enzymes and the benefit of tamoxifen in postmenopausal breast cancer patients. *Breast Cancer Res* 2005;7(03):R284–R290.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Agency for Research on Cancer. *Globocan* 2012.

WYSS, A. B. Et Al. Single Nucleotide Polymorphisms In Nucleotide Excision Repair Genes, Cancer Treatment, And Head And Neck Cancer Survival. *Cancer Causes & Control* : CCC, V. 25, N. 4, P. 437–50, 2014.

XUAN, G.; HUI, Y.; FANG, H. The Association Of XRCC3 Thr241Met Genetic Variant With Risk Of Prostate Cancer : A Meta-Analysis First Author Year Country Ethnicity Mandal Dhillon. V. 15, N. 1, P. 15–18, 2015.

Zeng et al. CYP2D6 polymorphisms influence tamoxifen treatment outcomes in breast cancer patients: a meta-analysis. *Cancer Chemother Pharmacol* (2013) 72:287–303.

Anexos

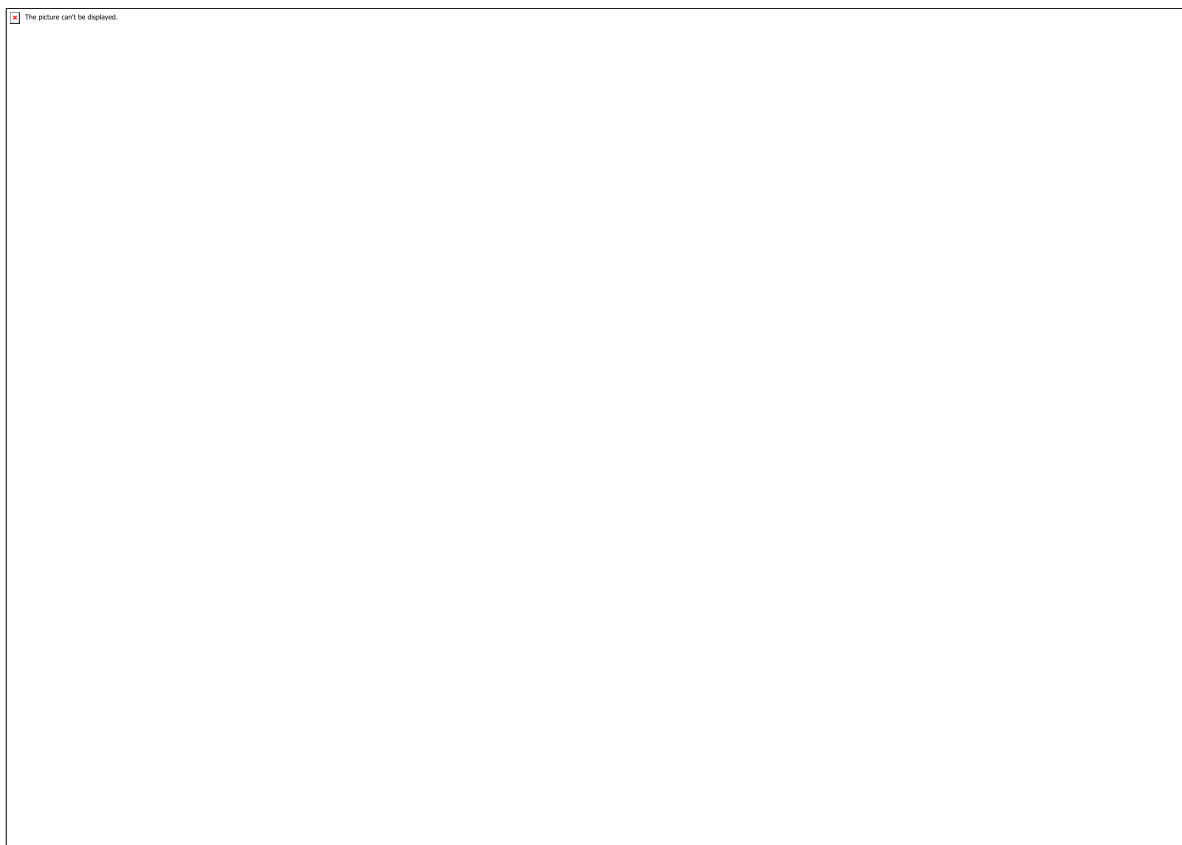


Figura 1

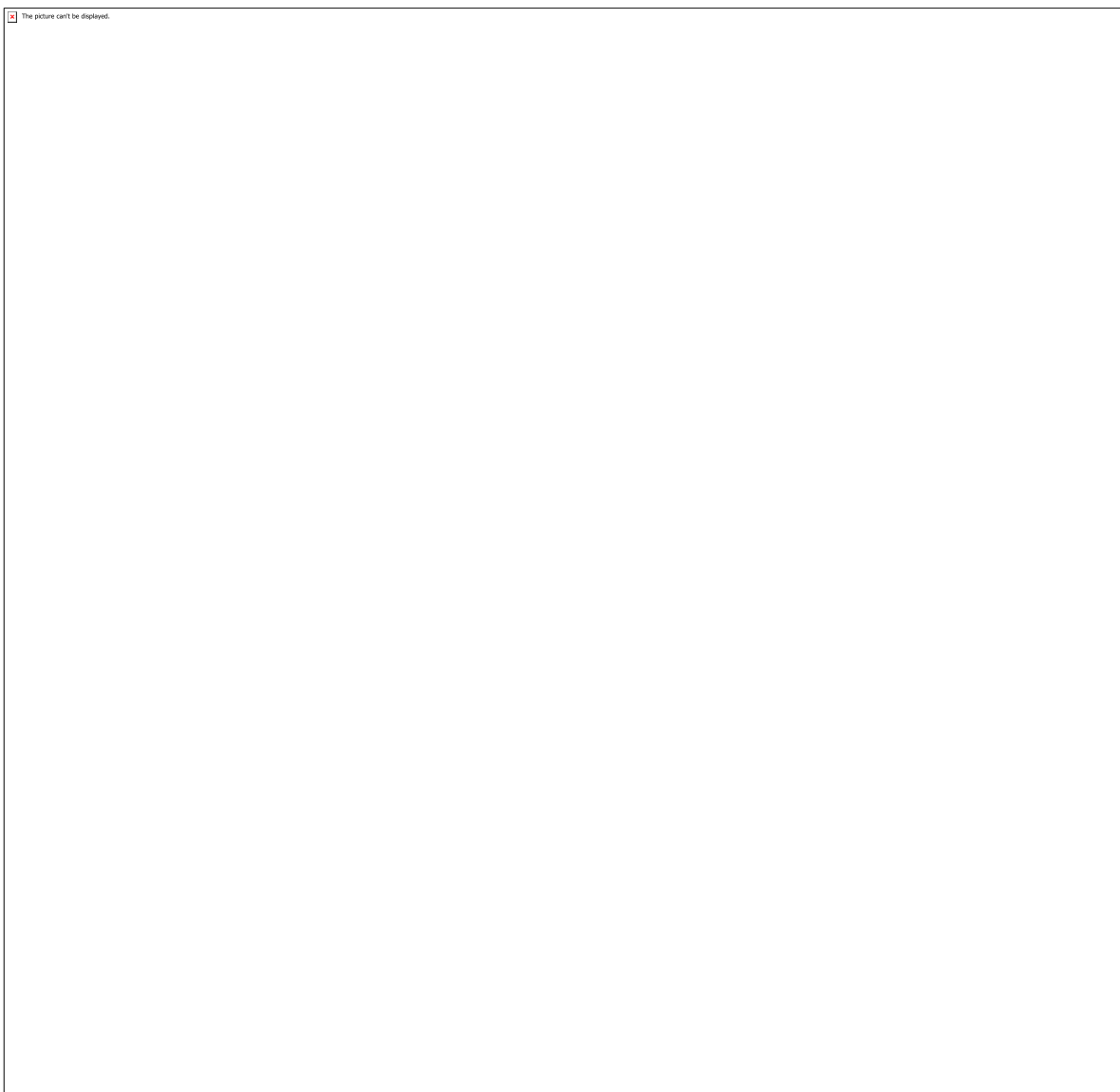


Figura 2

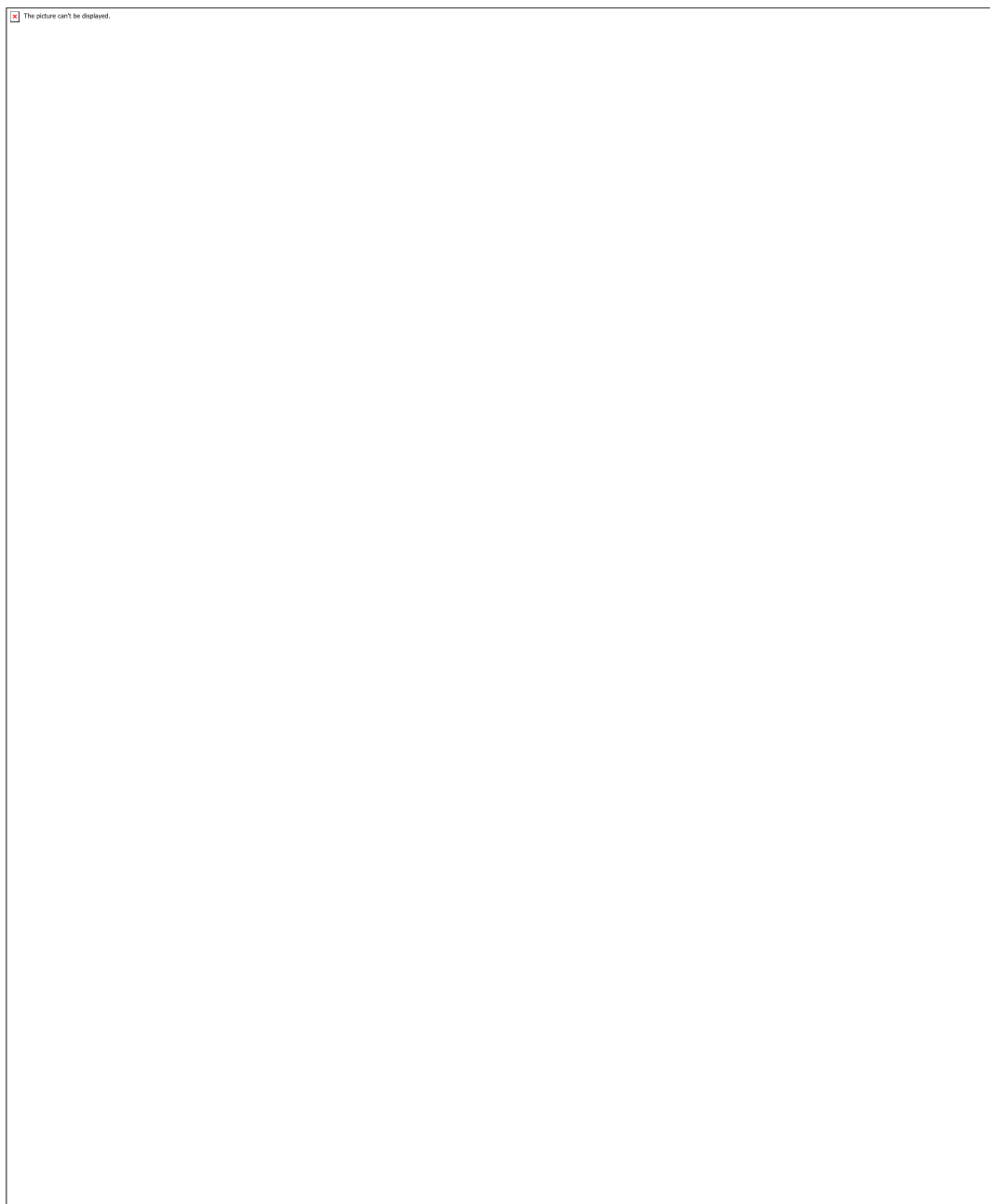


Tabela 1