

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

2


Atena
Editora
Ano 2021



O ensino e a pesquisa em
QU  **MICA**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

2

 **Atena**
Editora
Ano 2021

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes editoriais

Natalia Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremona

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Profª Drª Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Arnaldo Oliveira Souza Júnior – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Crisóstomo Lima do Nascimento – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant’Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof. Dr. Humberto Costa – Universidade Federal do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. José Luis Montesillo-Cedillo – Universidad Autónoma del Estado de México
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Miguel Rodrigues Netto – Universidade do Estado de Mato Grosso
Prof. Dr. Pablo Ricardo de Lima Falcão – Universidade de Pernambuco
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Ribeiro Simon Cavalcanti – Universidade Católica do Rio de Janeiro
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Arinaldo Pereira da Silva – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Jayme Augusto Peres – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Daniela Reis Joaquim de Freitas – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Fernanda Miguel de Andrade – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Dr. Fernando Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federac do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino
Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Vanessa da Fontoura Custódio Monteiro – Universidade do Vale do Sapucaí
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Welma Emidio da Silva – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Profª Drª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Edna Alencar da Silva Rivera – Instituto Federal de São Paulo
Profª Drª Fernanda Tonelli – Instituto Federal de São Paulo,
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Profª Drª Miraniilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Giovanna Sandrini de Azevedo
Indexação: Gabriel Motomu Teshima
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E59 O ensino e a pesquisa em química 2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. - Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-423-5

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.235213108>

1. Química - Estudo e ensino. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540.7

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa - Paraná - Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, desta forma não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

APRESENTAÇÃO

O e-book: “O ensino e a pesquisa em química” volume II é constituído por quinze capítulos de livro que foram reunidos em três grandes áreas temáticas, a saber: *i)* química analítica: determinação, otimização e validação; *ii)* desenvolvimento de adsorventes e catalisadores para remoção de diferentes classes de contaminantes e aplicação industrial e *iii)* temas diversos.

A primeira temática é constituída por seis capítulos e apresentam diversos estudos, entre os quais: *i)* determinação quantitativa de glicazida em comprimidos e os problemas provenientes do uso de comprimidos pelo sistema de partição não homogêneo; *ii)* a determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) empregando-se a técnica de voltametria; *iii)* a validação de um sistema fotocolorímetro em análises para o ensino de química na Universidade Tecnológica de Gutiérrez Zamora na cidade de Vera Cruz no México; *iv)* a importância da otimização para melhor entendimento dos estudos cinéticos em uma reação de hidrologenação; *v)* a triagem fitoquímica e análise de propriedades antioxidantes e *vi)* avaliação de estruturas metálicas orgânicas como fase estacionária em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

A segunda temática é composta por cinco capítulos e apresentam: estudo de revisão que demonstram: *i)* o potencial de extração de fósforo em efluentes líquidos; *ii)* estudo de Montmorilonita como potencial adsorvente e aplicação em sistemas de fluxo contínuo e *iii)* avaliação e estudo de diferentes catalisadores para remoção de inúmeras classes de poluentes em matrizes aquáticas e reforma do etanol com vapor d’água.

Por fim, a terceira temática que apresenta quatro diferentes estudos que contemplam a corrosão obtida por pulverização de gás frio, a importância e utilização de supressores de poeira na mineração, preparação de nanopartículas poliméricas enriquecidas com óleos essenciais poliméricas e estudo de revisão das propriedades químicas da série de lantanídeos.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando por meio do incentivo de publicações de trabalhos de pesquisadores de todas as regiões do Brasil e de outros países com o intuito de colaborar com a publicação de e-books e, conseqüentemente, sua divulgação de forma gratuita em diferentes plataformas digitais de fácil acesso. Logo, a Atena Editora contribui para a divulgação e disseminação do conhecimento científico gerado dentro de instituições de ensino e pesquisa e que pode ser acessado de qualquer lugar e em tempo real por qualquer pessoa interessada na busca pelo conhecimento.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua


SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GLICLAZIDA EM COMPRIMIDOS SULCADOS

Jacqueline Cristinne Guimarães Vidal

Maria Amélia Albergaria Estrela

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131081>

CAPÍTULO 2..... 13

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS USANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE ZINCO

Daniel Jackson Estevam da Costa

Rhayane Silva Rodrigues do Nascimento

Larissa da Silva Pereira

Janete Clair da Silva Santos


Camila Luciana Silva de Mesquita

Fátima Aparecida Castriani Sanches-Brandão

William Farias Ribeiro

Francisco Antonio da Silva Cunha

Mário César Ugulino de Araújo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131082>

CAPÍTULO 3..... 25

VALIDACIÓN DE UN FOTOCOLORÍMETRO PARA ANÁLISIS CUANTITATIVOS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Raúl Alejandro Limón Hernández

Verónica López Hernández


Fidel Alejandro Aguilar Aguilar

Iriana Hernández Martínez

José Luis Xochihua Juan

Arsenio Sosa Fomperosa

Oscar Enrique Morales Moguel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131083>

CAPÍTULO 4..... 40

OTIMIZAÇÃO NUMÉRICA E ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDROALOGENAÇÃO DO ALFA-PINENO

Vladimir Lavayen

Thágor Moreira Klein

Chádia Schissler

Leticia Antunes Natividade

Alexandre Chagas

Jacqueline Arguello da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131084>

CAPÍTULO 5..... 50

TRIAMEN FITOQUÍMICA E ANÁLISE QUALITATIVA DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS FOLIARES DE *Cinnamomum zeylanicum* E *Cinnamomum burmannii*

Ana Francisca Gomes da Silva

Valéria Flávia Batista da Silva

Carolina Lopes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131085>

CAPÍTULO 6..... 58

MOFs (METAL ORGANIC FRAMEWORKS) AS A STATIONARY PHASE IN LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)


Tamires dos Reis Menezes

Kátilla Monique Costa Santos

Silvia Maria Egues Dariva

Juliana Faccin de Conto Borges

Cesar Costapinto Santana

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131086>

CAPÍTULO 7..... 76

POTENCIAL DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES LÍQUIDOS – REVISÃO DE LITERATURA

Luciana Faria Caetano de Souza

Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionilio

Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Ana Paula Cardoso Gomide

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131087>


CAPÍTULO 8..... 84

ESTUDO DE OBTENÇÃO DE MONTMORILONITA POR PRECIPITAÇÃO SEQUENCIAL PARA USO COMO ADSORVENTE PARA SISTEMAS DE FLUXO CONTÍNUO

Kathely Priscila de Souza Trindade

Graciele Vieira Barbosa

Alberto Adriano Cavalheiro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131088>

CAPÍTULO 9..... 97

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO USANDO NOVOS CATALISADORES Fe₂O₃


Matheus de Araújo Moura

Henrique Rebouças Marques Santos

Márcio Souza Santos

Rennan Noronha de Franca

Alexilda Oliveira de Souza

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131089>

CAPÍTULO 10..... 107

AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *in situ* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO


Júnior da Silva Camargo
Sonia Tomie Tanimoto
Fernando Alves Ferreira
Vitor Vinícius Anjos Bonfim Ribeiro
Regineide de Oliveira Lima
Ricardo Faustino Rits de Barros
José Alfredo Valverde
Layssa Aline Okamura
Paulo Renato dos Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310810>

CAPÍTULO 11 120

REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D' ÁGUA: AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO PRÉVIA DO CATALISADOR Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅


Laura dos Santos Costa
Maria Eduarda Bogado dos Santos
Marília de Oliveira Camargo
Marcos de Souza
Isabela Dancini Pontes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310811>

CAPÍTULO 12..... 129

STUDY OF CORROSION AND MECHANISMS OF COATINGS OBTAINED BY COLD GAS SPRAY USING OPEN CIRCUIT POTENTIAL AND MICROSCOPIC ANALYSIS

Fernando Santos da Silva
Sergi Dosta
Assis Vicente Benedetti

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310812>

CAPÍTULO 13..... 144

SUPRESSORES DE POEIRA DE MINERAÇÃO

Stéphane Miranda Francisco
Enio Nazaré de Oliveira Júnior
Ana Maria de Oliveira


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310813>

CAPÍTULO 14..... 156

PREPARATION OF SUB-50 NM POLYMERIC NANOPARTICLES LOADED WITH ESSENTIAL OILS

Hened Saade Caballero

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310814>

CAPÍTULO 15.....	160
QUÍMICA DE LANTANÍDEOS	
Jorge Fernando Silva de Menezes	
Rodrigo Galvão dos Santos	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310815	
SOBRE O ORGANIZADOR.....	192
ÍNDICE REMISSIVO.....	193

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GLICLAZIDA EM COMPRIMIDOS SULCADOS

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 04/06/2021

Jacqueline Cristinne Guimarães Vidal

Centro Universitário do Planalto Central
Apparecido dos Santos – UNICEPLAC
Gama-DF

<https://orcid.org/0000-0001-8161-1791>
<http://lattes.cnpq.br/7296245142998400>

Maria Amélia Albergaria Estrela

Centro Universitário do Planalto Central
Apparecido dos Santos – UNICEPLAC
Gama-DF

<http://lattes.cnpq.br/8507568936413287>
<https://orcid.org/0000-0002-9226-1157>

Resumo publicado em: Revista Multidisciplinar Em Saúde, v.2, n.1 (2021). Edição Especial: Anais de Eventos. <https://doi.org/10.51161/rem/s/1027>

RESUMO: A partição de comprimidos é uma prática adotada por pacientes e profissionais da saúde que pode ser justificada para gerar economia, facilitar a deglutição ou suprir a indisponibilidade de uma alternativa apropriada à necessidade clínica. A principal preocupação quanto a prática diz respeito à falta de uniformidade de conteúdo nas partes fracionadas, visto que não há como assegurar que um comprimido partido no meio irá gerar fragmentos iguais e com concentração de fármaco equivalente à metade da dose original. O presente trabalho tem por objetivo determinar

o teor do princípio ativo em comprimidos íntegros, bem como verificar a uniformidade após a partição de comprimidos de gliclazida 60 mg, do medicamento referência, de um de seus genéricos e de um similar. O doseamento do fármaco foi feito por meio de análise quantitativa em meio não aquoso, metodologia experimental adaptada da Farmacopeia Brasileira. Nos comprimidos íntegros dos medicamentos genérico e de referência não foi constatada diferença significativa entre o teor obtido experimentalmente e a concentração indicada no rótulo, considerando um nível de confiança de 95%, diferente do medicamento similar, que apresentou teor acima do preconizado pela agência reguladora. Apesar disso, nos comprimidos partidos, somente o medicamento similar apresentou uniformidade do princípio ativo no comprimido. Pretende-se destacar a importância do cumprimento efetivo do tratamento no que diz respeito a dosagem correta do medicamento, pois as variações na quantidade do fármaco podem afetar diretamente a saúde dos pacientes que realizam o uso da partição, motivo pelo qual estudos evidenciados na literatura a desaconselham.

PALAVRAS-CHAVE: Partição de comprimidos. Comprimido sulcado. Gliclazida. Análise Quantitativa.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF GLICLAZIDE IN SCORED TABLETS

ABSTRACT: Tablet splitting is a practice adopted by patients and healthcare professionals which is justifiable, as it could save treatment costs,

facilitate swallowing, or cover the lack of an appropriate alternative to a clinical need. The main concern regarding such practice is centred in the lack of content uniformity in the subdivisions, since there is no way to ensure that a tablet split in the middle will generate fragments sufficiently uniform to have exactly half the tablet's original dosage. The present work aims to experimentally verify the concentration of Gliclazide in whole tablets, as well as to determine the content uniformity after the partitioning of gliclazide 60 mg tablets, using the reference drug, one of its generics and a similar one. Drug content was assessed by quantitative analysis in a non-aqueous medium, an experimental methodology adapted from the Brazilian Pharmacopeia. For the intact tablets of the generic and reference drugs, no significant difference was found between the content obtained experimentally and the concentration indicated on the label, considering a 95% confidence level, a different outcome from the similar drug, which had a drug content above of the recommended by the regulatory agency. Despite this, in split tablets, only the similar drug showed API uniformity in both fractions. It is important to highlight the relevance an effective treatment compliance with regard to the correct dosage of the drug, as variations in its amount can directly affect the health of patients who make use of partitioning of tablets, which is why literature advise against it.

KEYWORDS: Tablet Subdivision. Scored Tablet. Quantitative Analysis. Gliclazide.

1 | INTRODUÇÃO

De acordo com Bassi e Colaboradores (2017), a produção e dispensação de medicamentos no Brasil crescem em alta velocidade, atendendo necessidades de brasileiros que dependem de um tratamento para melhoria de sua qualidade de vida. Uma das formas farmacêuticas mais comercializadas é o comprimido.

Ao longo do tempo a partição de comprimidos é uma prática adotada por pacientes e pode ser justificada para gerar economia, facilitar a deglutição ou devido a indisponibilidade apropriada à prática clínica (SILVA *et al.*, 2013). Existem alguns fatores determinantes que devem ser observados, como a ausência do sulco em um comprimido, esta é uma sinalização que o mesmo não deve ser partido, assim como não devem ser divididos comprimidos de liberação prolongada e revestidos (AURICCHIO *et al.*, 2010).

Existe uma preocupação dos profissionais de saúde em relação a essa prática, principalmente com a imprecisão na dosagem das frações, visto que não há como assegurar que um comprimido partido irá gerar fragmentos iguais à metade da dose original (TEIXEIRA *et al.*, 2016). Quando há partição, o comprimido nem sempre é dividido em sua exata proporção, ocasionando presença de pós e fragmentos, gerando a perda da massa do medicamento. É necessário, portanto, discutir mediante comprovação laboratorial, se a partição de comprimidos pode causar problemas farmacocinéticos como a modificação na absorção, e ainda, analisar se o paciente está aderindo ao tratamento médico (BASSI *et al.*, 2017).

O Diabetes mellitus (DM) é um considerável problema de saúde para todos os

países, independentemente do seu grau de desenvolvimento. Constitui um grave problema de saúde pública pela mortalidade, complicações e por sua alta frequência na população (PÉRES *et al.*, 2006). Pode ser classificado em diabetes mellitus tipo 1, tipo 2, diabetes gestacional e outros tipos específicos de diabetes mellitus. O Diabetes tipo 2, forma mais comum da doença, (acometida em 90 a 95% dos casos), é caracterizada por deficiência na ação e secreção da insulina e na regulação da produção hepática de glicose. Entre os fatores ambientais associados a doença, estão sedentarismo, dietas ricas em gordura e envelhecimento, diretamente relacionada a pacientes obesos e que apresentam sobrepeso (SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2016).

Por ser uma doença evolutiva, com o passar do tempo, se faz necessário o uso de intervenções farmacológicas na maioria dos pacientes acometidos com a doença (BRASIL, 2006). Os agentes antidiabéticos constituem uma alternativa viável na redução da glicemia, com o principal objetivo de manter a glicose em níveis considerados normais (menor que 99 mg/dL em jejum e menor que 140 mg/dL pós prandial) (SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2019).

Dentre os medicamentos prescritos para o tratamento do diabetes mellitus tipo 2, encontra-se a Gliclazida MR 60 mg, medicamento do grupo das sulfonilurêias, que estimula a secreção de insulina no pâncreas. Possui um sulco que permite sua partição e sua bula tem a especificação da permissão da divisão do comprimido igualmente pela metade (DIAMICRON®, 2016). Por ser uma prática frequente a partição de comprimidos, e devido a autorização da partição na própria bula, é de importante relevância realizar estudos que quantifiquem a uniformidade do princípio ativo, de forma que garanta o devido cumprimento do regime posológico do paciente, contribuindo para eficácia de seu tratamento.

O estudo baseia-se em verificar se a partição de um medicamento sulcado como a Gliclazida 60 mg, antidiabético oral, mantém a uniformidade da distribuição do princípio ativo após sua partição. Diante disso, o principal objetivo do trabalho destina-se a determinar o teor do princípio ativo em comprimidos íntegros e sulcados de Gliclazida 60 mg em medicamentos de referência, genérico e similar após a prática de partição do comprimido, para verificar a uniformidade em relação ao teor de princípio ativo, bem como, se os teores encontrados atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pela agência reguladora.

2 | REVISÃO DE LITERATURA

O diabetes mellitus é uma doença caracterizada pela hiperglicemia (níveis elevados de glicose no sangue), que pode ser causada pela destruição das células beta do pâncreas (produtoras de insulina), resistência a ação da insulina, distúrbios na secreção de insulina, entre outros. Está diretamente associada a complicações em diferentes órgãos, como olhos, rins, nervos, cérebro, coração e vasos sanguíneos (BRASIL, 2006).

De acordo com a Sociedade Brasileira de Diabetes (2019), conforme citado por

International Diabetes Federation (2017), tal doença e suas complicações implicam a principal causa de mortalidade precoce na maioria dos países, com aproximadamente 4 milhões de pessoas entre 20 e 79 anos somente em 2015, o que equivale a um óbito a cada 8 segundos. Responsável por 10,7 % da mortalidade mundial, representa maior quantidade de óbitos comparados aos causados por doenças infecciosas como HIV, AIDS, tuberculose e malária.

Diversos fatores estão diretamente ligados a prevalência de diabetes, como maior frequência com estilo de vida sedentário, excesso de peso, envelhecimento populacional, rápida urbanização, transição epidemiológica, entre outros (SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2019). Detectar precocemente o diabetes constitui a melhor forma de retardar o aparecimento das complicações crônicas em pacientes já diagnosticados, bem como, evitar o aparecimento de diabetes nos indivíduos com tolerância diminuída (GROSS *et al.*, 2002).

O diabetes mellitus tipo 2 é uma das principais doenças crônicas que podem ser evitadas por meio de intervenções não farmacológicas, como mudança nos hábitos de vida. Estudos epidemiológicos citam a sugestão de redução da perda de peso como principal fator para minimizar o risco de diabetes (SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2019).

Os agentes antidiabéticos constituem uma alternativa viável na redução da glicemia, com o principal objetivo de manter a glicose em níveis considerados normais. Os antidiabéticos podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação. São divididos em sulfonilureias e glinidas, inibidores das alfa-glicosidases, biguanidas, glitazonas, peptídeo semelhante ao glucagón e GIP (peptídeo inibidor gástrico, gastric inhibitory polypeptide), considerados peptídios insulínótropicos dependentes de glicose (SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2019).

A gliclazida é um medicamento antidiabético oral. Seu mecanismo de ação consiste na estimulação da secreção de insulina através do efeito direto nas células beta do pâncreas e efeito indireto no fígado, diminuindo a depuração hepática da insulina. Faz parte do grupo de sulfonilurêias de segunda geração, detém menor risco de hipoglicemia e, ainda, melhor tolerabilidade (SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2019). Possui meia vida de 10 horas e sua dose inicial varia de 40 a 80 mg ao dia, com dose máxima de 320 mg ao dia (BATISTELA *et al.*, 2013; KATZUNG, 2017). Se apresentam como um pó cristalino branco ou quase branco. É praticamente insolúvel em água, pouco solúvel em álcool etílico. (FARMACOPEIA, 2019).

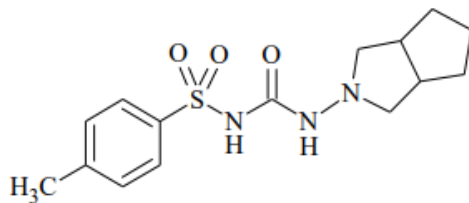


Figura 1 – Fórmula estrutural da gliclazida.

Fonte: FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019.

É um medicamento de liberação prolongada administrada uma vez ao dia. Sua tecnologia é baseada em uma matriz hidrofílica de polímeros de hipromelose que efetua uma liberação progressiva do fármaco. O medicamento apresenta alta biodisponibilidade com posologia de uma vez ao dia, reduzindo significativamente os níveis sanguíneos de glicose ao longo do dia. Sua absorção não é afetada quando se administra com alimentos (MCGAVIN *et al.*, 2002). A Organização Mundial da Saúde (OMS), inclui o medicamento Gliclazida MR em sua lista de medicamentos essenciais pela sua segurança em pacientes idosos. Essa recomendação é evidenciada após estudos sugerirem que a gliclazida causa uma neutralidade cardiovascular em comparação a outros medicamentos antidiabéticos que se incluem no Sistema Único de Saúde (SUS) (SINGH e SINGH, 2016).

Por ser um dos medicamentos mais prescritos, são indispensáveis os estudos para determinar quantitativamente o medicamento. A Gliclazida 60 mg MR tem em sua bula a especificação que pode ser dividido, prática que é amplamente difundida por pacientes, principalmente no que diz respeito a crianças e idosos, que segundo Teixeira e colaboradores (2016) é a população mais vulnerável às consequências negativas associadas a partição de medicamentos, seja pela flexibilização da dose, facilitar a deglutição ou custo benefício. No entanto, as partes obtidas podem não ser iguais em tamanho e uma parcela do comprimido pode ser perdida durante a divisão. Com isso, pode ocorrer perda de massa durante a partição de comprimidos e resultar em consequências indesejáveis aos pacientes (VERRUE *et al.*, 2011).

Para fracionar o comprimido, os pacientes optam por realizar a quebra com as mãos ou o uso de faca caseira e cortadores de comprimidos que são vendidos em farmácias e drogarias (BUTTOW *et al.*, 2012). Importante atentar-se ao fato que nem todos os comprimidos são adequados à divisão. Os medicamentos de liberação prolongada são feitos para serem disponibilizados gradualmente no organismo e são caracterizados por siglas acompanhadas com o nome do princípio ativo em sua embalagem. Sua divisão pode resultar na toxicidade pela liberação descontrolada do princípio ativo e por consequência maior absorção do fármaco, que pode, a depender das características do paciente, prejudicar seu estado de saúde. Por isso, esse tipo de medicamento não pode ser partido,

amassado, triturado, dissolvido ou mastigado (QUINZLER *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2013).

Não se deve coibir a partição de comprimidos, ainda que seu uso possua riscos inerentes, pois essa prática é necessária em alguns casos em que seja fundamental cumprir regimes posológicos (OLIVEIRA, 2013). Cabe aos profissionais de saúde, inclusive farmacêuticos através da atenção farmacêutica orientar seus pacientes para que o tratamento não seja prejudicado (AURICCHIO *et al.*, 2011).

Conforme citado por Teixeira e colaboradores (2016) As agências regulatórias que compõem o Mercosul, incluindo a ANVISA não possuem normas a respeito da partição de comprimidos ou testes de controle de qualidade que garantam a uniformidade da dose do medicamento sulcado a ser comercializado, apenas dispõe em seu site, orientações sobre o tema para pacientes e profissionais de saúde.

3 I PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para realizar este trabalho adaptou-se a metodologia experimental recomendada pela Farmacopeia Brasileira para o doseamento de gliclazida. As análises foram todas realizadas no laboratório de Química e Bioquímica do UNICEPLAC.

Foram analisadas três marcas de gliclazida comprimidos de 60 mg, de diferentes indústrias farmacêuticas e adquiridas em drogarias locais; destas três, uma era medicamento genérico (G), uma era referência (R) e uma marca de medicamento similar (S). As amostras foram devidamente identificadas com as letras: G, R e S.

Para a análise do medicamento inteiro pesou-se individualmente, 10 comprimidos de cada amostra em balança analítica e determinou-se o peso-médio dividindo a massa total dos 10 comprimidos. Os comprimidos foram pulverizados e pesou-se cerca de 0,60 g de amostra. O pó foi transferido para um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido acético glacial (NEON) e estes foram levados em banho ultrassom por 30 minutos. A solução foi titulada com ácido perclórico (AUDAZ BRAZIL) 0,08760 M SV (solução volumétrica) determinando o ponto final com 1-naftol-benzeína SI (solução indicadora), sendo feito um ensaio em branco para as correções necessárias. As análises foram feitas em triplicata.

Para a análise dos comprimidos partidos foram escolhidos, aleatoriamente, três comprimidos de cada blíster e estes foram fragmentados com o auxílio de um cortador de comprimidos para pesagem, totalizando 6 metades. Cada metade foi pesada e pulverizada. O pó obtido foi transferido para um erlenmeyer contendo 25 mL de ácido acético glacial e estes foram levados em banho ultrassom por 30 minutos. A solução resultante foi titulada com ácido perclórico 0,08760 M SV (solução volumétrica) usando 1-naftol-benzeína SI (solução indicadora) para determinar o ponto final. Fez-se uma análise em branco para as correções necessárias.

A calibração da bureta foi feita a fim de medir o volume real transferido. Esse processo foi feito medindo-se a massa de água transferida pelo instrumento e usando a densidade

da água (densidade corrigida para o empuxo e para a expansão do vidro borossilicato, a 20°C) para converter massa em volume. Levou-se em consideração a expansão térmica da água, do instrumento calibrado entre a temperatura de calibração (24°C) e a temperatura de referência (20°C) e o efeito de impulsão do ar na água e nas massas utilizadas. A diferença algébrica entre o valor do volume nominal marcado no instrumento calibrado e o valor medido desse volume (volume corrigido) fornece o erro de medição. O erro máximo permitido é especificado para cada instrumento. Uma bureta Classe A de 25 mL é certificada de modo que sua tolerância é de $\pm 0,03$ mL (HARRIS, 2017).

Determinou-se a média e a estimativa do desvio padrão da massa de gliclazida para cada amostra. Os resultados das análises feitas para os comprimidos inteiros foram comparados com os valores indicados nos rótulos dos medicamentos e os teores comparados com o estabelecido pela agência reguladora. Para os comprimidos partidos, fez-se a comparação dos resultados entre as metades. Aplicou-se um teste estatístico com 95% de confiança para verificar se houve ou não diferença significativa entre os valores encontrados.

4 I APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

De acordo com a Farmacopeia Brasileira (2019), cada mL de ácido perclórico 0,1 M SV equivale a 32,341 mg de gliclazida ($C_{15}H_{21}N_3O_3S$; 323,41 g/mol). Os cálculos foram realizados em planilhas do Microsoft Excel. Os resultados das análises são mostrados nos quadros abaixo (Quadros 1 e 2):

Amostra	Massa (mg) (Média)	Estimativa do desvio-padrão, s	Teor % (Média)	Estimativa do desvio-padrão, s	Massa média de 1 comprimido (mg)	Estimativa do desvio-padrão, s
G	59,98	0,12	99,96%	0,20	331,5	2,8
S	85,24	0,80	142,06%	1,34	321,5	4,5
R	60,40	0,76	100,67%	1,27	327,9	3,4

Quadro 1 – Resultados obtidos da massa e do teor de gliclazida em comprimidos inteiros por titulação em meio não aquoso.

Fonte: Do autor, 2020.

O teste estatístico t foi aplicado aos resultados obtidos experimentalmente (comprimido inteiro) em relação ao valor indicado no rótulo com 95% de confiança. A amostra analisada designada S (Similar) apresentou um valor de t calculado maior que o t tabelado de 4,30 (SKOOG *et al*, 2017), verificando-se então uma diferença significativa entre os valores no nível de confiança indicado. Para as amostras designadas G (Genérico) e R (Referência) não foi observada diferença significativa entre os resultados obtidos e o

valor indicado no rótulo.

Os comprimidos obtidos para a análise apresentavam todos os mesmos parâmetros físico-químicos exigidos pela Farmacopeia Brasileira, sendo que todas as marcas analisadas apresentavam-se íntegros, com mesma coloração branca, tamanho, espessura, diâmetro, dureza, peso, forma iguais e sem imperfeições.

No Quadro 1 estão relacionados os dados obtidos na análise de teor para as três marcas de gliclazida onde os teores foram obtidos a partir da quantidade de gliclazida encontrada em um comprimido em relação à quantidade de gliclazida declarada no rótulo do medicamento. O teor auxilia na identificação se o paciente está ingerindo uma dose correta de substância, pois caso seja ingerido uma dose maior do que recomendado pode ocasionar intoxicação do paciente e uma dose inferior ao indicado não se alcança o efeito terapêutico esperado.

A Farmacopeia Brasileira determina o mínimo de 98,0% e o máximo de 101,0% de gliclazida em relação à substância anidra. Para comprimidos de gliclazida, a Farmacopeia Britânica determina que contenham no mínimo, 95,0% e, no máximo, 105,0% em relação à quantidade declarada no rótulo (SKRIPNIK, 2015).

Nota-se que, de acordo com os resultados obtidos (Quadro 1), as amostras designadas G e R estão dentro do limite exigido no quesito teor de princípio ativo (entre 95,0 e 105,0%).

Amostra	Genérico Parte A	Genérico Parte B	Similar Parte A	Similar Parte B	Referência Parte A	Referência Parte B
Massa média de gliclazida no comprimido partido (mg)	31,16	28,33	43,91	42,97	25,97	29,28
Estimativa do desvio-padrão, s	0,00	1,42	3,75	2,16	2,95	0,82
Teste t*	Diferentes		Iguais		Diferentes	

*Se $t_{calculado} > t_{tabelado}$ (2,78), então existe diferença significativa entre os resultados no nível de confiança indicado (95%).

Quadro 2 - Resultados obtidos da massa de gliclazida em comprimidos partidos por titulação em meio não aquoso.

Fonte: Do autor, 2020.

Foi determinada a massa média de gliclazida em comprimidos partidos e o desvio padrão (Quadro 2). A partir dessa média foi possível realizar a comparação entre as metades usando o teste estatístico t com 95% de confiança.

Dos três medicamentos analisados, somente aquele designado S (Similar) não apresentou diferença significativa entre as metades no quesito massa de princípio ativo (t

calculado menor que o t tabelado, 2,78). A aplicação do teste t possibilitou a comparação de dois dados obtidos experimentalmente (massa de gliclazida nas metades dos comprimidos).

Necessário destacar que os comprimidos genérico, similar e referência apresentaram-se adequados à divisão com o cortador de comprimidos, sendo possível realizar a partição de forma facilitada, assim, os comprimidos acima citados foram partidos rente ao sulco. Com relação ao esfarelamento, as amostras dos medicamentos genérico e referência não obtiveram um esfarelamento significativo no ato de partição, o que não ocorreu com o medicamento similar, pois no mesmo houve uma propensão maior à fragmentação e esfarelamento, entretanto apresentou melhor uniformidade comparado as amostras partidas dos medicamentos genérico e referência.

Para melhor exatidão do método e melhor confiabilidade dos resultados, a bureta foi calibrada e a mesma apresentou um erro médio de $\pm 0,014$ mL, dentro do limite tolerável de $\pm 0,03$ (HARRIS, 2017).

Auricchio e Colaboradores (2011) avaliaram os teores de comprimidos de Atenolol após sua divisão com o auxílio de faca caseira e cortador de comprimidos. O método empregado foi por espectrofotometria de absorção no ultravioleta. Os resultados não apresentaram diferença significativa entre os teores obtidos, porém o processo de partição resultou em uma dispersão maior do que a estabelecida para garantir a uniformidade do comprimido. A dispersão dos fragmentos se deu entre 7,8% e 12,1% quando divididos em duas partes, podendo ocasionar o comprometimento da eficácia do tratamento dos pacientes que fazem o uso da técnica de partição.

Já Bassi e Colaboradores (2017), através de seus estudos de comparação das três técnicas de partição de comprimidos de Varfarina com faca, mão e cortador de comprimidos por meio de testes físicos de pesagem, relataram que em nenhuma das técnicas utilizadas foi possível observar a mesma quantidade da massa, havendo a perda do fármaco e desvios significativos. Não houve homogeneidade das partes cortadas e em 91,7% das pesagens houve uma perda do fármaco após a partição. O estudo dá ênfase que a realização da partição dos comprimidos com a mão apresenta menor desvio padrão, melhor divisão e menor índice de massa perdida.

Buttow *et al* (2012), através da avaliação do processo de partição de comprimidos de Hidroclorotiazida, demonstra que os comprimidos genéricos e similares utilizados para a análise apresentaram diferenças significativas na uniformidade de massa e de conteúdo, podendo ser verificado uma grande alteração em seus teores quando os comprimidos são fragmentados. Somente o medicamento referência atendeu as especificações descritas na Farmacopeia Brasileira. Este estudo ainda afirma que a partição com o cortador de comprimidos torna-se mais eficaz comparada a faca caseira, visto que os comprimidos submetidos a partição com o auxílio de cortador de comprimidos se fragmentam menos, comparado a faca caseira. O estudo ainda relata que as amostras similar e genérica possuem tendência a maior fragmentação.

Batistela e Colaboradores (2013) validaram o método de determinação quantitativa de Gliclazida em comprimidos por Espectrofotometria no Ultravioleta. O estudo não apresentou diferença significativa quando comparado ao método preconizado pela Farmacopeia Britânica (2008) que utiliza a quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência. O teor médio obtido para determinação de gliclazida por espectrofotometria foi de 99,76% \pm 0,28 e por cromatografia líquida de alta eficiência foi de 100,66% \pm 0,76. O método apresentou especificidade, precisão, exatidão e robustez para quantificação de gliclazida podendo ser utilizado com segurança em sua quantificação.

Relevante destacar que a Gliclazida MR 60 mg é um medicamento de liberação prolongada. Segundo Oliveira (2013), medicamentos de liberação prolongada não devem ser partidos, tendo em vista que se o invólucro da forma farmacêutica for destruído ocasionará a liberação rápida do princípio ativo, causando por sua vez uma possível superdosagem do fármaco. Porém é preciso salientar que o Diamicon MR 60 mg possui uma tecnologia que permite a partição do medicamento. Ao realizar um questionamento através do SAC do laboratório que produz o medicamento, a equipe de informação médica dos laboratórios Servier do Brasil esclareceu no que se baseia a tecnologia, permitindo a flexibilidade da partição para se obter a dose alcançada, o que torna o medicamento acessível à partição, conforme declaração a seguir mencionada:

Os comprimidos de Diamicon MR 60 mg podem ser partidos ao meio, formando duas doses de 30 mg cada. Um comprimido de Diamicon MR 60 mg é equivalente a dois comprimidos de Diamicon MR 30 mg. O comprimido de Diamicon MR 60 mg possui uma linha de quebra, o que otimiza a separação do comprimido, quando necessário, em duas doses de 30 mg. A possibilidade de partir o comprimido de Diamicon MR 60 mg, ocorre devido à nova tecnologia de microunidades utilizada na fabricação do produto, onde cada comprimido passa a conter milhões de microunidades de gliclazida MR de liberação prolongada, que são incorporadas a uma malha comum. Com isso, a possibilidade de partir o comprimido de Diamicon MR 60 mg permite a flexibilidade da dose a ser alcançada (SERVIER, 2020).

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo determinou o teor de comprimidos íntegros e a uniformidade de comprimidos partidos de Gliclazida MR 60 mg com o auxílio de cortador de comprimidos por titulação em meio não aquoso. De acordo com os resultados obtidos, duas das três amostras (genérico e referência) estão dentro do limite no quesito teor de princípio ativo não sendo observada diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o indicado no rótulo, já o medicamento similar apresentou teor acima do preconizado pela agência reguladora com diferença significativa no nível de confiança indicado.

A análise dos comprimidos partidos indicou que os medicamentos referência e genérico não apresentaram uniformidade quando partidos, ao contrário do medicamento

similar, o único que evidenciou uniformidade em sua massa no comprimido. Vale ressaltar a importância do cumprimento efetivo do tratamento de pacientes portadores de diabetes, tendo em vista a gravidade da doença, variações na quantidade e dosagem do medicamento podem afetar e prejudicar diretamente a saúde dos pacientes que realizam o uso dessa técnica, motivo pelo qual estudos e trabalhos evidenciados na literatura indicam que é desaconselhável a partição de comprimidos. Em caso de necessidade da partição, sugere-se a procura da orientação de profissionais de saúde habilitados capazes de fornecer o melhor direcionamento quanto a utilização do medicamento.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Partição de comprimido**, 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/anvisa-esclarece>. Acesso em: 13 fev. 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Farmacopeia Brasileira, volume 2. 6º edição. Brasília, 2019.

AURICCHIO, M. T.; YANO, H. M.; SANTOS, A. P.; BUGNO, A. Avaliação do teor de Atenolol em comprimidos divididos com faca caseira e aparelho cortador. **Acta Paul Enferm**, v. 24, n. 1, p. 74-79, 2011.

BASSI, B. L. T.; MELLO, M. M.; FERNANDES, W. S. Avaliação da partição de comprimidos de varfarina através de três métodos de corte. **J Health Sci Inst**, v. 35, n. 4, p. 261-266, 2017.

BATISTELA, C. G.; LAPORTA, L. V.; SANTOS, M. R. Determinação Quantitativa de Gliclazida em comprimidos por Espectrofotometria no Ultravioleta. **Ciências da Saúde**, Santa Maria, v. 14, n. 1, p. 47-59, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Diabetes Mellitus**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2006. 64 p.

BUTTOW, A. A.; PRIMO, F. T.; ROCHA, A. S. R.; HERTZOG, G. I.; FERREIRA, M.; NOGUEIRA, B. B. Avaliação do processo de partição em comprimidos de hidroclorotiazida. **Rev Ciênc Farm Básica Apl**. v. 33, n. 4, p. 555-560, 2012.

DIAMICRON®: Comprimido. Responsável técnico Patrícia Kasesky de Avellar: SERVIER, 2016. 1 Bula de remédio (8 p.)

GROSS, J. L.; SILVEIRO, S. P.; CAMARGO, J. L.; REICHEL, A. J.; AZEVEDO, M. J. Diabetes Mellito: Diagnóstico, Classificação e Avaliação do Controle Glicêmico. **Arq Bras Endocrinol Metab**, v. 46, n. 1, p. 16-26, 2002.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

KATZUNG, B. G.; TREVOR, A. J. **Farmacologia Básica e Clínica**. Porto Alegre: AMGH, 2017.

LABORATÓRIOS SERVIER DO BRASIL: Serviço de Informação Médica. Rio de Janeiro, 2020.

MCGAVIN, J. K.; PERRY, C. M.; GOA, K. L. Gliclazide Modified Release. **Drugs**, v. 62, n. 9, p. 1357-1364, 2002.

OLIVEIRA, C. R. B. Organizadores e Cortadores de Comprimidos: Riscos e restrições ao uso. **Rev Saúde Pública**, v. 47, n. 1, p. 123-127, 2013.

PÉRES, D. S.; FRANCO, L. J.; SANTOS, M. A. Comportamento alimentar em mulheres portadoras de diabetes tipo 2. **Rev Saúde Pública**, v. 40, n. 2, p. 310-317, 2006.

QUINZLER, R.; GASSE, C.; SCHNEIDER, A.; KAUFMANN-KOLLE, P.; SZECSENYI, J.; HAEFELI, W. E. The Frequency of Inappropriate Tablet Splitting in Primary Care. **Eur J Clin Pharmacol.** v. 62, p. 1065–1073, 2006.

SINGH, A. K.; SINGH, R. Is Gliclazide a sulfonylurea with difference? A review in 2016. **Expert Review of Clinical Pharmacology**, v. 9, n. 6, p. 839-851, 2016.

SKRIPNIK, K. K. S. **Investigação e comparação de perfis de dissolução de comprimidos de liberação modificada contendo fármacos com diferentes classificações biofarmacêuticas utilizando diferentes aparatos de dissolução.** Florianópolis, SC, 2015. 147p. Dissertação. (mestrado) – UFSC.

SILVA, J. R.; VARGEM, D. S.; SIQUEIRA, F. S.; BORGES, J. A. Avaliação da concentração do fármaco captopril na divisão de comprimidos. **Ensaios e ciência: Ciências biológicas, agrárias e da saúde**, v. 17, n. 4, p. 9-16, 2013.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 9ª ed. norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2017.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES (SBD). **Diretrizes Sociedade Brasileira de Diabetes 2015 – 2016.** Disponível em: <https://www.diabetes.org.br/profissionais/images/docs/DIRETRIZES-SBD-2015-2016.pdf>. Acesso em: 30 maio. 2020.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES (SBD). **Diretrizes Sociedade Brasileira de Diabetes 2019 – 2020.** Disponível em: <https://www.diabetes.org.br/profissionais/images/DIRETRIZES-COMPLETA-2019-2020.pdf>. Acesso em: 30 maio. 2020.

TEIXEIRA, M. T.; SÁ-BARRETO, L. C. L.; SILVA, D. L. M.; CUNHA-FILHO, M. S. S. Panorama dos aspectos regulatórios que norteiam a partição de comprimidos. **Rev Panam Salud Publica**, v. 39, n. 6, p. 372–377, 2016.

VERRUE, C.; MEHUYS, E.; BOUSSERY, K.; REMON, J. P.; PETROVIC, M. Tablet-splitting: a common yet not so innocent practice. **Journal of Advanced Nursing**, v. 67, n. 1, p. 26–32, 2011.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS USANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE ZINCO

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 18/06/2021

Daniel Jackson Estevam da Costa

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Química
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/2823297713968308>

Rhayane Silva Rodrigues do Nascimento

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Química
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/9284080008371725>

Larissa da Silva Pereira

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Química
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/4129629161779642>

Janete Clair da Silva Santos

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Química
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/9010313566747495>

Camila Luciana Silva de Mesquita

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Química
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/1555414154385746>

Fatima Aparecida Castriani Sanches-Brandão

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Baiano
Catu – BA
<http://lattes.cnpq.br/2958245123984314>

Williame Farias Ribeiro

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Engenharia e Meio Ambiente
Rio Tinto – PB
<http://lattes.cnpq.br/6179867510942876>

Francisco Antonio da Silva Cunha

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió – AL
<http://lattes.cnpq.br/900486844232215>

Mário César Ugulino de Araújo

Universidade Federal da Paraíba,
Departamento de Química
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/7281739070942782>

RESUMO: Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de compostos contendo dois ou mais anéis aromáticos. São contaminantes ambientais presentes em diversas matrizes, como solo, água, ar e alimentos. Devido a isso e ao seu caráter lipofílico, a contaminação humana por essas substâncias pode ocorrer através de absorção pela pele, ingestão ou inalação, sendo rapidamente distribuídas pelo organismo. De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA, tornando-se eficientes mutagênicos que estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem. Neste contexto, é extremamente importante o desenvolvimento de metodologias analíticas para o monitoramento de HPAs e seus

metabólicos no ambiente e nos seres humanos. Os métodos eletroanalíticos, tais como a voltametria, vêm ganhando destaque na análise de diversos compostos orgânicos, pelo baixo custo da instrumentação e pouco consumo de reagentes. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia voltamétrica em pulso diferencial, em solução tampão acetato (pH=4) com o uso do surfactante dodecil sulfato de sódio, para análise dos HPAs, benzo(a)pireno, pireno e fluoranteno, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com 5 % de ftalocianina de zinco, como eletrodo de trabalho. Obtendo uma faixa de 0,49 – 31,7 mmol L⁻¹ para o benzo(a)pireno, 0,25 – 15,8 mmol L⁻¹ para o pireno e para fluoranteno a faixa obtida foi de 0,75 – 47,5 mmol L⁻¹, limites de detecção de 0,17, 0,08,0,22 mmol L⁻¹, e limites de quantificação de 0,33, 0,19, 0,45 mmol L⁻¹, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Voltametria, Eletrodo Modificado, ftalocianinas.

VOLTAMETRIC DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING A CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIED WITH ZINC FTALOCIANINE

ABSTRACT: Polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) are a group of compounds containing two or more aromatic rings. They are environmental contaminants present in several matrices, such as soil, water, air and food. Due to this and their lipophilic character, human contamination by these substances can occur through skin absorption, ingestion or inhalation, being rapidly distributed throughout the body. In general, both HPAs and their derivatives are able to react directly, or after undergoing metabolic transformations, with DNA, becoming efficient mutagens that are associated with an increased incidence of different types of cancers in humans. In this context, the development of analytical methodologies for monitoring PAHs and their metabolics in the environment and in humans is extremely important. Electroanalytical methods, such as voltammetry, have gained prominence in the analysis of various organic compounds, due to the low cost of instrumentation and low consumption of reagents. In this work, a differential pulse voltammetric methodology was developed in an acetate buffer solution (pH=4) with the use of sodium dodecyl sulfate surfactant, for the analysis of PAHs, benzo(a)pyrene, pyrene and fluoranthene, using a paste electrode of carbon modified with 5% zinc phthalocyanine as working electrode. Obtaining a range of 0.49 – 31.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for benzo(a)pyrene, 0.25 – 15.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for pyrene and for fluoranthene, the range obtained was 0.75 – 47.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, detection limits of 0.17, 0.08.0.22 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and quantification limits of 0.33, 0.19, 0.45 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively.

KEYWORDS: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Voltammetry, Modified Electrode, Phthalocyanines.

1 | INTRODUÇÃO

Várias substâncias químicas são lançadas no meio ambiente diariamente, causando desequilíbrios ambientais difíceis de serem revertidos. No intuito de minimizar o impacto gerado, buscou-se investigar os efeitos biológicos e toxicológicos de várias substâncias, e observaram que muitas destas apresentaram grande potencial carcinogênico por sofrerem

interações com moléculas de DNA. Uma classe dessas substâncias estudadas foram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs (GALINARO e FRANCO, 2009; CARUSO e ALABURDA, 2008).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são formados pela queima da matéria orgânica em elevadas temperaturas, por meio da combustão incompleta ou pirólise de materiais, e são estruturas de grande interesse toxicológico pois podem ser encontrados como poluentes: no ar atmosférico, em alimentos (decorrente dos processos de defumação, torrefação), em rios, em solos, entre outros (GALINARO e FRANCO, 2009; NETTO *et al.*, 2000).

Os HPAs são constituídos basicamente de átomos de carbono e hidrogênio, são substâncias lipossolúveis, na qual podem atravessar a barreira seletiva das células, sua bicamada lipídica, sendo absorvidos pelo organismo via inalação, exposição oral e dermal, com posterior acúmulo no tecido adiposo (NETTO *et al.*, 2000).

Diferentes HPAs são encontrados na natureza, contudo apenas dezesseis deles (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno e o dibenzo[a,h]antraceno) foram classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA), em função de sua importância industrial, ambiental e toxicológica. Destes, sete são classificados pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC), como cancerígenos para animais e potencialmente cancerígenos para seres humanos. Sua toxicidade tem sido observada em humanos e animais, onde contaminação se deu pelas vias: respiratória, cutânea e digestiva (CARUSO e ALABURDA, 2008; SENTÜRK, 2013).

1.1 Métodos Analíticos propostos para análise de HPAs

Considerando as propriedades químicas e físicas dos HPAs, de um modo geral, os métodos convencionais disponíveis para monitorá-los englobam a cromatografia líquida com detecção por fluorescência, ultravioleta-visível e arranjo de diodos; e a cromatografia a gás, acopladas a um detector de espectrometria de massas (SENTÜRK, 2013), que além de apresentar baixos limites de detecção oferecem informação estrutural dos compostos (CRISTALE, SILVA e MARCHI, 2008). Contudo, os métodos cromatográficos são dispendiosos, requerem equipe de trabalho especializada, envolvem diversas etapas para preparação das amostras, equipamentos sofisticados, além do custo.

Alternativamente, as técnicas voltamétricas são ferramentas promissoras para a determinação de HPAs em matrizes complexas. Essas técnicas baseiam-se na medida de corrente resultante de uma reação redox de uma eletrólise, na superfície de um eletrodo de trabalho, durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica. De modo geral, apresentam características analíticas adequadas, como viabilidade, boa seletividade, exatidão, alta sensibilidade (BRETT e BRETT, 1998), assim como baixos

custo e impacto ambiental (pelo baixo consumo de reagentes). As principais técnicas voltamétricas empregadas em eletroanálises são: voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear (VVL), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), (BARD e FAULKNER, 2001; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

Associada à versatilidade das técnicas voltamétricas, a escolha do material do eletrodo de trabalho deve conferir elevada sensibilidade, seletividade e, fundamentalmente estabilidade em aplicações eletroquímicas e eletroanalíticas. Em geral, eletrodos convencionais de ouro, cobre, prata, platina, carbono vítreo (CV), fibra de carbono, grafite pirolítico (GP) e pasta de carbono (PC, mistura composta, em geral, por óleo mineral e pó de grafite e/ou uma fração de um modificante, no caso de modificação na pasta) e diamante dopado com boro (DDB) têm sido empregados para estudar a cinética, o mecanismo de transferência de elétrons e o processo de eletrodo, principalmente para evitar o uso do eletrodo de mercúrio, devido à toxicidade deste metal. A modificação química com diferentes materiais condutores (filmes de bismuto, ftalocianinas, quitosanas, surfactantes, nanotubos de carbono, ciclodestrinas etc.) é aplicada a fim de alterar a reatividade e seletividade desses sensores (BARD e FAULKNER, 2001; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002). O desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados baseia-se, em geral, no uso de espécies que apresentem alguma resposta ou afinidade específica a determinado tipo de analito. A modificação de eletrodos com proporções exatas da espécie eletroativa de interesse pode, segundo a Lei de Faraday, fornecer dados qualitativos e quantitativos, que tendem a ter melhor resposta eletroativa em relação ao sinal obtido pelo eletrodo liso, sem modificação (BARA et al., 2008).

1.2 Eletrodos Quimicamente Modificados

MURRAY *et al.*, na década de 70, realizou uma modificação pré-estabelecida na superfície do eletrodo a fim de monitorar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, de modo a alterar a reatividade e seletividade de um sensor base. Seu estudo favoreceu o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, que vão desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas, até a transferência de elétrons em moléculas de interesse (PEREIRA, A. C. *et al.*, 2002).

Um eletrodo modificado consiste de duas partes: o eletrodo base, e uma camada do modificador químico. O sensor base deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Os sensores mais utilizados, de acordo com a literatura, são: carbono vítreo, ouro, platina, pasta de carbono, fibra de carbono e mercúrio na forma de filme (PEREIRA, A. C. *et al.*, 2002). Muitas espécies químicas de interesse podem ser utilizadas como agentes modificadores de superfícies eletródicas, como metaloporfirinas, hexacianoferratos, quinonas, nanopartículas de ouro e metaloftalocianinas. Elas são empregadas com a finalidade de melhorar a transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo, diminuir o

potencial de oxidação ou redução e melhorar a reprodutibilidade (TELES, 2011).

As ftalocianinas (H_2Pc) são uma classe de compostos de origem sintética, aproximados às porfirinas, em que o núcleo base é constituído por quatro unidades de isoindol ligadas através de pontes aza (**Figura 1 (a)**). As primeiras alusões ao surgimento destes compostos remontam ao início século XX, e estão relacionadas com a obtenção de uma substância altamente corada durante a conversão química de alguns derivados benzénicos 1,2-dissubstituídos. Os átomos de hidrogénio da cavidade central da ftalocianina podem ser substituídos por mais de setenta elementos da tabela periódica dando origem às metaloftalocianinas (**Figura 1(b)**). As metaloftalocianinas são moléculas que podem ser cristalizadas e sublimadas com facilidade; no estágio de síntese atingem extrema pureza; podem suportar contato com ácidos e bases fortes, e somente agentes oxidantes muito poderosos como dicromato e sais céricos, podem promover uma reação química, e convertê-las em ftalimida e/ou ácido ftálico (LEVER, 1999).

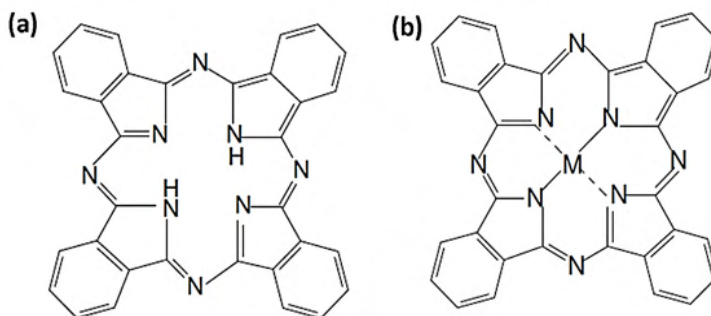


Figura 1. **(a)** Estrutura da ftalocianina na sua forma ácida (H_2Pc), **(b)** Estrutura de uma metaloftalocianina (MPc), onde M indica um metal.

Fonte: MILGRON L. R. (1997).

Estudos envolvendo metaloftalocianinas também despertam grande interesse dos pesquisadores e indústrias devido à diversidade de suas aplicações, especialmente como corantes em tecidos, plásticos, superfícies metálicas e em tintas de escrever (HART, J. P., ABASS, A. K., 1997; ZAGAL, J. H., *et al.*, 1998; ABE, T., *et al.*; ZAGAL, J. H., HERRERA, P., 1985; GERALDO, D., *et al.*, 2002). Além disso, o emprego das metaloftalocianinas tem se expandido para várias áreas comerciais como o desenvolvimento de sensores e biossensores químicos, discos de computadores óticos, polímeros condutores e metais moleculares (ALEXIOU, C., LEVER, A. P. L., 2001; HART, J. P., ABASS, A. K., 1997; ARDILES, P., *et al.*, 2001; SOTOMAYOR, M. D. P. T., *et al.*, 2002; ONI, J., NYOKONGO, T., 2001).

O emprego de metaloftalocianinas para determinação de HPAs se torna bastante viável, devido às propriedades particulares que estes complexos apresentam, tais como:

elevada resistência química e térmica – condição essa muito importante para a maior parte das aplicações tecnológicas. Além disso, vem sendo utilizadas em eletroanálise e eletrocatalise (LOPES, 2006).

Este trabalho tem como objetivo apresentar um método voltamétrico para a determinação dos HPAs benzo(a)pireno, pireno e fluoranteno, usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de zinco, como eletrodo de trabalho.

2 | MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e soluções

Os padrões analíticos dos HPAs e os demais reagentes são de grau analítico, adquiridos da *Sigma-Aldrich*. Com exceção dos HPAs, todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por meio de sistema Millipore Milli-Q System (condutividade $\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$).

O eletrólito suporte utilizados nas medidas voltamétricas, foi a solução tampão acetato (ácido acético/acetato de sódio, pH 4,0). E o surfactante dodecil sulfato de sódio (DSS) também foi utilizado nos experimentos eletroquímicos.

Para os experimentos eletroquímicos, preparou-se uma solução estoque dos HPAs (fluoranteno, pireno e benzo(a)pireno) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

2.2 Equipamentos

As medidas voltamétrica foram realizadas em potenciostato/galvanostato Eco Chemie, $\mu\text{Autolab}^{\text{®}}$ Tipo II, acoplado a um módulo polarográfico Metrohm, 663 VA Stand $^{\text{®}}$, funcionando no modo potenciostático, interfaciado a um microcomputador.

A célula eletroquímica (vidro Pyrex $^{\text{®}}$ fechada com uma tampa de Teflon $^{\text{®}}$) era equipada com três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl – KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$), um fio de platina como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho foi empregados o eletrodo de pasta de carbono (com e sem modificações com ftalocianinas de zinco).

2.3 Eletrodo de pasta de carbono modificados com ftalocianinas

Os eletrodos de pasta de carbono modificados com ftalocianinas foram preparados pela mistura de pó de grafite, óleo mineral e a ftalocianina de Zn (**Figura 2**).

As misturas foram homogeneizadas em almofariz por 20 minutos para a preparação da pasta. Em seguida, os eletrodos foram montados preenchendo em tubos de vidro com as pastas e introduzindo uma haste de cobre para ser o contato elétrico externo.

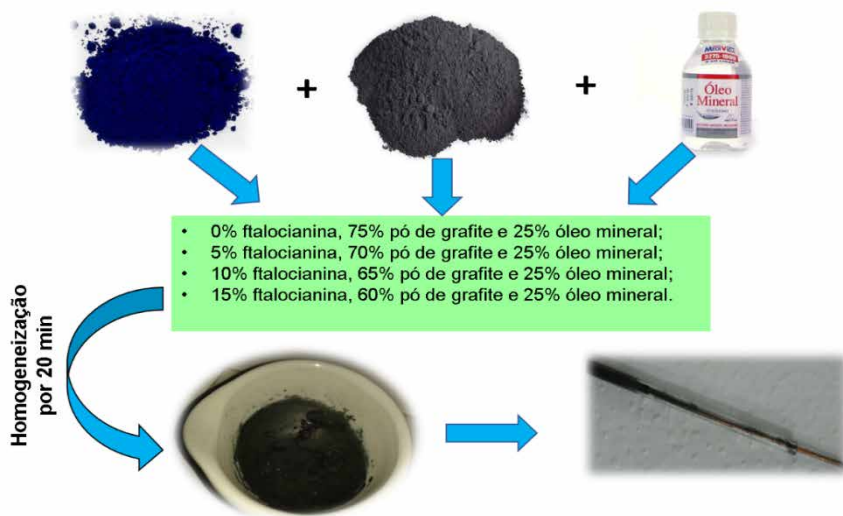


Figura 2. Preparo do eletrodo de pasta modificado com ftalocianina.

Fonte: Autoria própria.

Os eletrodos de pasta confeccionados foram polidos em papel manteiga e posteriormente lavados com água ultrapura, este procedimento foi realizado entre as medidas, quando necessário. O eletrodo foi submetido a um condicionamento em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, empregando 50 sucessivas varreduras cíclicas abrangendo uma janela de potencial de $-1,2$ a $1,4 \text{ V}$, com velocidade de $1,0 \text{ V s}^{-1}$. Esse tratamento foi repetido entre os experimentos para garantir a limpeza da superfície do eletrodo.

2.4 Procedimentos experimentais

As medições voltamétricas foram realizadas à temperatura ambiente em eletrólito de suporte, tampão acetato pH 4,0. Para evitar contaminação, foram utilizadas duas células eletroquímicas: uma para o eletrólito de suporte (branco) e outra para eletrólito de suporte + alíquota do analito.

2.5 Parâmetros experimentais das medidas voltamétricas

Os parâmetros experimentais para as medidas eletroquímicas foram: velocidade de varredura (v) de 15 mV s^{-1} , tempo de modulação (TM) de 70 ms, intervalo de tempo (IT) de 0,2 s e amplitude de pulso (ΔE_p) de 50 mV para VPD. A janela de potencial estudada foi de 0 a $+1,4 \text{ V}$ para o eletrodo de trabalho estudado.

2.6 Tratamento dos dados voltamétricos

Os voltamogramas de pulso diferencial apresentados foram suavizados através da

função *Savitsky-Golay smooth* nível 4, visando a eliminação do ruído de fundo sobreposto ao sinal voltamétrico. Em seguida, era corrigido a linha de base através da função *moving average* com um *step window* de 2 mV, ambas disponíveis no software GPES versão 4.9. Através desse tratamento matemático realizado nos voltamogramas, melhorou a visualização e identificação dos processos oxidativos dos analitos. Além desse software, também foi utilizado o Origin® 5.0 para tratamento dos dados.

2.7 Variáveis de desempenho analítico

O desenvolvimento de um método analítico necessita de processos de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Este processo é conhecido como validação, no qual, consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para seu propósito. Assim, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), curva analítica, linearidade, precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e exatidão, são parâmetros que constituem as variáveis de desempenho analítico essenciais à validação de métodos analíticos (BRITO *et al.*, 2003; MOCAK *et al.*, 1997; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

A sensibilidade da metodologia foi avaliada pelo cálculo do LD e LQ, conforme MOCAK *et al.*, 1997. E a precisão foi avaliada com base no nível de repetibilidade e de reprodutibilidade do sensor proposto, calculados em termos do desvio padrão relativo (DPR) de acordo com PEREIRA *et al.*, 2008.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudo com pasta de carbono modificada com ftalocianina de zinco

O HPA benzo(a)pireno de concentração $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0, utilizando a técnica VPD, para a escolha da melhor condição do eletrodo de pasta de carbono modificada com a ftalocianina de zinco está apresentado na **Tabela 1**.

% de ftalocianina de zinco	Valores de corrente (A)	
	Com surfactante	Sem surfactante
0%	$1,77 \times 10^{-6}$	-
5%	$2,24 \times 10^{-6}$	-
10%	$1,46 \times 10^{-6}$	-
15%	$1,19 \times 10^{-6}$	-

Tabela 1 – Estudo da escolha do tipo de eletrodo de pasta para as análises dos HPAs.

Como observado na Tabela 1 o uso do surfactante DSS é essencial para a determinação dos HPAs, especialmente, associado ao uso do eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de zinco 5%, no qual obteve melhor resposta em termos de

corrente, sendo esta condição utilizada para a determinação analítica.

3.2 Curva analítica

Para a construção da curva analítica foi inicialmente feito o estudo dos parâmetros na técnica VPD, utilizando o HPA benzo(a)pireno de concentração $1,67 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0, onde foram analisados a velocidade de varredura, amplitude de potencial e pré-concentração, **Tabela 2**.

Parâmetros	Faixa de trabalho	Valor otimizado
Velocidade de varredura (mV s^{-1})	10 – 35	35
Amplitude de potencial (mV)	10 – 100	60
Pré-concentração (s)*	0 – 300	240

*Circuito aberto

Tabela 2 – Estudo dos parâmetros em VPD.

Os valores dos parâmetros obtidos para a determinação dos HPAs em VPD foram velocidade de varredura de 35 mV s^{-1} , amplitude de 60 mV, esses valores foram obtidos tendo como base o benzo(a)pireno. Contudo, o estudo de pré-concentração foi utilizando os HPAs de interesse (benzo(a)pireno, pireno e fluoranteno) para verificar o tempo de pré-concentração, como mostrado na **Tabela 2**, o valor utilizado foi de 240 s, para a análise simultânea desses HPAs.

Inicialmente, uma curva individual dos HPAs foi levantada, nas condições otimizadas, sendo fixado um valor dos outros HPAs para verificar se há ou não interferência entre eles. Na **Figura 4**, encontram-se os voltamogramas dos HPAs simultâneos, em que foram fixados valores de concentração para o benzo(a)pireno ($E_p \approx 0,846 \text{ V}$), pireno ($E_p 1,011\text{V}$) e fluoranteno ($E_p \approx 1,408 \text{ V}$) em $1,0 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de 50 mL da solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do respectivo padrão.

A curva analítica dos HPAs, **Figura 4 (d)**, apresentaram uma significativa relação linear, apresentando as seguinte equações de regressão linear:

$$I_p/A = 2,64 \times 10^{-8} (\pm 4,66 \times 10^{-9}) + 1,37 \times 10^{-2} (\pm 2,89 \times 10^{-4}) [\text{Benzo(a)pireno}]/\text{mol L}^{-1}$$

Apresentando uma faixa de concentração de $(0,49 - 31,7) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com $N = 14$ e R^2 igual a 0,9942, um $LD = 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e um $LQ = 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

$$I_p/A = 3,78 \times 10^{-8} (\pm 7,90 \times 10^{-9}) + 4,66 \times 10^{-2} (\pm 9,79 \times 10^{-4}) [\text{pireno}]/\text{mol L}^{-1}$$

Apresentando uma faixa de concentração de $(0,25 - 15,8) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com $N = 14$ e R^2 igual a 0,9941, um $LD = 3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e um $LQ = 9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

$$I_p/A = 1,55 \times 10^{-9} (\pm 3,92 \times 10^{-9}) + 7,93 \times 10^{-2} (\pm 1,62 \times 10^{-4}) [\text{Fluoranteno}]/\text{mol L}^{-1}$$

Apresentando uma faixa de concentração de $(0,75 - 47,5) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com $N = 14$

e R^2 igual a 0,9946, um LD = $1,4 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e um LQ = $4,6 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Na **Tabela 3**, encontram-se os valores obtidos da curva simultânea dos HPAs, onde foram estimadas suas figuras de mérito.

Os dados obtidos sugerem que a metodologia voltamétrica em VPD é bastante eficiente para a análise simultânea dos HPAs benzo(a)pireno, pireno e fluoranteno.

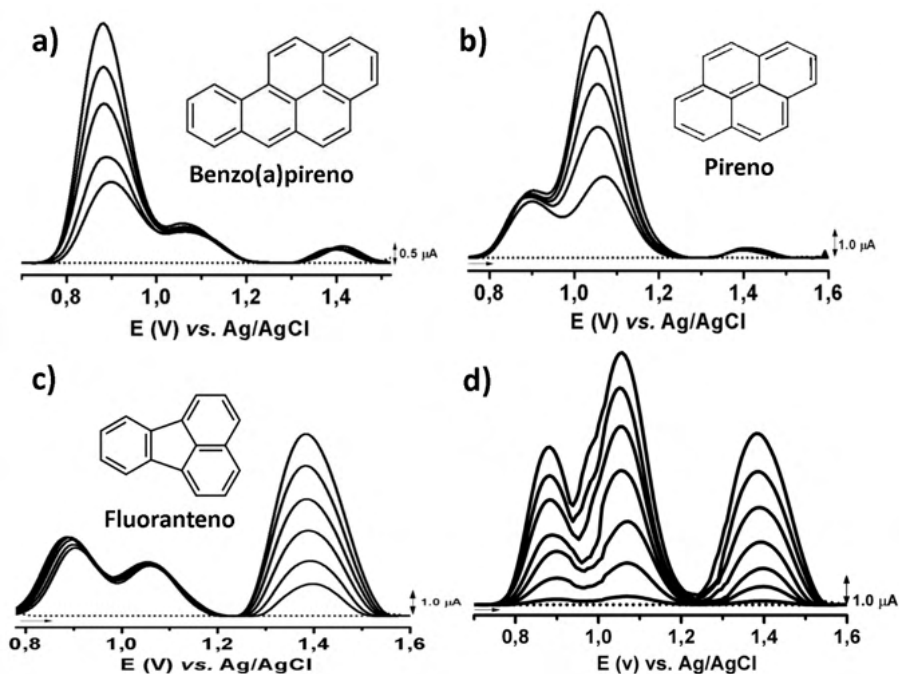


Figura 4 – Curva individual dos HPAs: a) Benzo(a)pireno, b) Pireno, c) Fluoranteno. d) Curva simultânea dos HPAs.

HPA	Faixa analítica (mmolL ⁻¹)	LD (mmolL ⁻¹)	LQ (mmolL ⁻¹)	(%) ^a	(%) ^b
Benzo(a)pireno	0,49 – 31,7	0,17	0,33	4,17	4,59
Pireno	0,25 – 15,8	0,08	0,19	3,23	4,48
Fluoranteno	0,75 – 47,5	0,22	0,45	3,88	4,73

a = repetibilidade; b = reprodutibilidade

Tabela 3 – Dados das figuras de mérito dos HPAs.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia voltamétrica em VPD para a determinação simultânea dos HPAs benzo(a)pireno, pireno e fluoranteno, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de ftalocianina de Zn, em tampão acetato (pH=4,0) com o uso do surfactante DSS. A metodologia apresentou ótimos limites de

detecção e quantificação ao ser pré-concentrado em 240s, mostrando ser promissora para futuras determinações analíticas com aplicações em amostras reais.

REFERÊNCIAS

- ABE, T., et al. Factors affecting selective electrocatalytic CO₂ reduction with cobalto phtalocyanines incorporated in polyvinylpyridine membrane coated on a grafite electrode. *Electroanalytical Chemistry*, v. 412, p. 125-132, 1996.
- ALEXIOU, C.; LEVER, A. P. L. Tuning metalloporphyrin and metallophthalocyanine redox potentials using liand electrochemical and Hammett. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 216- 217, p. 45-54, 2001.
- ARDILES, P., et al. Electrocatalytic behavior oxidation of hidrazine at polymeric iron-tetraaminophthalocyanine modified electrodes. *Journal of Molecular Catalyts A: Chemical*, v. 165, p. 169-175, 2001.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.
- BARA, M.T.F.; SERRANO, S.H.P; ASQUIERI, E.R.; LÚCIO, T.C. & GIL, E.S. *Lat. Am. J. Pharm.* v. 27, p. 89-92, 2008.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electroanalysis*. Oxford Chemistry primers, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- BRITO, N. M.; AMARANTE JR. O. P. de; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão, *Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente*, v. 13, p.129, 2003.
- CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 67(1), p. 1, 2008.
- CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. *Eclética Química*, v. 33 (4), p. 69, 2008
- GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível, *Quím. Nova*, v. 32, No. (6), 2009, 1447.
- GERALDO, D., et al. Volcano correlations between formal potential anda Hammett parameters of substituted cobalt phtalocyanines and their activity for hydrazine electro-oxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 4, p. 182-187, 2002.
- HART, J. P.; ABASS, A. K. A disposable amperometric gas sensor for Sulphur-containig compounds based on a chemically modified screenprinted carbon electrode coated with a hydro gel. *Analytical Chemical Acta*, v. 342, p. 199-206, 1997.
- LEVER, A. B. P. The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-dimensional Analysis of Redox Potentials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 3, p. 488-499, 1999.

LOPES, I. C. Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto utilizando voltametria de onda quadrada. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.

LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. Dissolved oxygen sensor based on cobalt tetrasulphonated phthalocyanine immobilized in poly-L-lysine film onto glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, v. 114, p.1019–1027, 2006.

MILGROM, L. R. *The colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*; Oxford University Press: Oxford, 1997.

MOCÁK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G., A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. *Pure and Applied Chemistry*, v.69, p. 297, 1997.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, F. L. V.; MOLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. *Quím. Nova*, v. 23 (6), p. 765, 2000

ONI, J.; NYOKONGO, T. Simultaneous voltammetric determination of dopamine and serotonin on a carbon paste electrodes modified with iron (II) phthalocyanine complexes. *Analytical Chimica Acta*, v. 434, p. 9-21, 2001.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, *Quím. Nova*, v.25, p.1012, 2002.

PEREIRA, E. I. P.; EMANUELLI, T.; BISOGNIN, D. A.; FREITAS, S. T. Otimização e validação de um método enzimático para a determinação de glicose em tubérculos de batata de um método enzimático para a determinação de glicose em tubérculos de batata. *Ciência Rural*, v. 38, p.1227, 2008.

RIBEIRO, W. F. Análises de traços do pesticida carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2009.

SENTÜRK, Z. Analysis of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS): An Overview of Modern Electroanalytical Techniques and their Applications. *Curr. Drug. Deliv.* v.10, p.76, 2013

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. *Princípios de análise Instrumental*. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOTOMAYOR, M. D. P. T., et al. Development of an enzymeless biosensor for the determination of phenolic compounds. *Analytical Chimica Acta*, v. 455, p. 215-223, 2002.

TELES, J. J. S. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Minas Gerais, 2011, 92p.

ZAGAL, J. H., et al. Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metalophthalocyanines. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 1349-1357, 1998.

ZAGAL, J. H., HERRERA, P. Electrochemistry of cysteine and cystine on metalophthalocyanines adsorbed on a graphite. *Electrochimica Acta*, v. 4, p. 449-454, 1985.

CAPÍTULO 3

VALIDACIÓN DE UN FOTOCOLORÍMETRO PARA ANÁLISIS CUANTITATIVOS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Data de aceite: 23/08/2021

Raúl Alejandro Limón Hernández

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0002-3533-1518>

Verónica López Hernández

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0003-1730-656X>

Fidel Alejandro Aguilar Aguilar

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0003-3021-1186>

Iriana Hernández Martínez

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0003-4976-7360>

José Luis Xochihua Juan

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0002-7796-2131>

Arsenio Sosa Fomperosa

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0002-1308-5766>

Oscar Enrique Morales Moguel

Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora,
P.E. de Química área Industrial
Veracruz, México
<https://orcid.org/0000-0002-4630-0696>

RESUMEN: Dentro de la química analítica la elaboración de curvas de calibración con espectrofotometría es un tema muy importante debido a su amplio uso en cuantificaciones de analitos. Un colorímetro es un dispositivo que permite determinar la concentración química de un compuesto en una solución, tomando en cuenta la absorción de una parte de la radiación electromagnética en una muestra, al pasar un haz de luz con una longitud de onda (λ) determinada. En el presente proyecto se reporta la construcción de un prototipo de un fotolorímetro construido con materiales de bajo costo y que se validó para muestras acuosas de sulfato de cobre. Las variables de operación son: longitud de onda (λ) de 620 nm, volumen de trabajo de 2 mL y consumo energético de 5 W. Con base a los resultados obtenidos se llegó a la conclusión que el dispositivo es capaz de cuantificar con precisión la cantidad de cobre en agua en dos formas químicas. Por lo que, se podría implementar para análisis de parámetros en contaminación de agua por metales, pudiendo prevenir la descarga de aguas residuales con cobre, que generalmente se encuentra en aguas residuales proveniente de la industria minera, agrícola y manufacturera.

PALABRAS CLAVE: Química, Análisis, Fotolorimetría, Calibración.

VALIDATION OF A PHOTOCOLORIMETER FOR QUANTITATIVE ANALYSIS IN THE TEACHING OF CHEMISTRY

ABSTRACT: Within analytical chemistry the elaboration of calibration curves in spectrophotometry is a very important topic due to its use in analyte quantifications. A colorimeter is a device that allows to determine the chemical concentration of a compound in a solution based on the absorption of a part of the electromagnetic radiation in a sample when the light pass through the sample with a certain wavelength. The present project is about the construction of a prototype of a photocalorimeter built with low-cost materials. The device was validated for aqueous samples of copper sulfate. The operating variables of the prototype are: wavelength of 620 nm, volume of 2 mL and energy consumption of 5 W. Based on the results, it was concluded that it is capable of accurately quantifying the amount of copper in water in two chemical forms so it could be implemented for analysis of water pollution parameters as metals that can affect humans since copper is generally found in industrial waters discharged into rivers from the mining, agricultural and manufacturing industries.

KEYWORDS: Chemistry, Analytics, Photocalorimetry, Calibration.

1 | INTRODUCCIÓN

La realización de prácticas a nivel laboratorio como actividad académica y fortaleza en el conocimiento que los estudiantes deben de adquirir en distintos programas de ingeniería (química, bioquímica, farmacéutica, etc.) y asociado a las asignaturas de química analítica, química orgánica e inorgánica, análisis instrumental y entre otras, comprenden aspectos imprescindibles de equipamiento en las instalaciones de un laboratorio. Por lo tanto, se tiene que disponer de equipos necesarios para la realización de experimentos e incluso para trabajos relacionado con la investigación científica (García Guerrero, 2005; González y Urzúa, 2012). Tal es el caso, la determinación de la concentración de analitos específicos bajo ciertos límites de detección y cuantificación. Asociado a lo anterior, se llega a requerir de la aplicación de la técnica analítica con espectrofotometría UV-vis y su relación grafica con curvas de calibración, mismos que permiten la determinación de la concentración en una muestra (Chiluiza-Vargas y Piguave-Arámulo, 2012; González y Urzúa, 2012).

No obstante, es evidente que en México diversas Instituciones de Educación Superior (IES) disponen de un presupuesto económico limitado que dificulta la conservación, acceso y equipamiento de los laboratorios en el área de la química para la realización de las actividades antes mencionadas (Ibarguengoitia *et al.*, 2004; González y Urzúa, 2012). En atención a lo anterior, se ha buscado diferentes alternativas que incentiven la construcción de dispositivos específicos para el análisis experimental (García Guerrero, 2005; González y Urzúa, 2012), los cuales pueden estar diseñados a partir de los principios y factores de medición de la cantidad de luz absorbida por una muestra, tal como lo describieron Chiluiza-Vargas y Piguave-Arámulo (2012) y González y Urzúa (2012) en sus propuestas de trabajo, sin dejar de mencionar, el criterio de escalamiento o reglas de similaridad de un equipo de laboratorio comercial (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

Por tal motivo, el presente trabajo se enfoca en la construcción de un fotocolorímetro básico a escala para la determinación de la concentración de sulfato de cobre (CuSO_4) en solución acuosa. Para su desarrollo, se tuvo en consideración el conocimiento de la química a microescala, al posibilitar la aplicación de técnicas analíticas de bajo costo en el área de la química, sin dejar de contemplar, los fundamentos y la metodología del trabajo experimental tal como se efectuarían a una escala normal de acuerdo a lo establece la química convencional (Amaíz, 2005; García Guerrero, 2005; Abdullah *et al.*, 2007; González y Urzúa, 2012; Navarro *et al.*, 2014). A continuación, en la Figura 1 se describe las diversas ventajas que brinda el acercamiento y aplicación de química a microescala sobre el trabajo experimental (Ibarguengoitia *et al.*, 2004; Baeza, 2006; Navarro *et al.*, 2014):

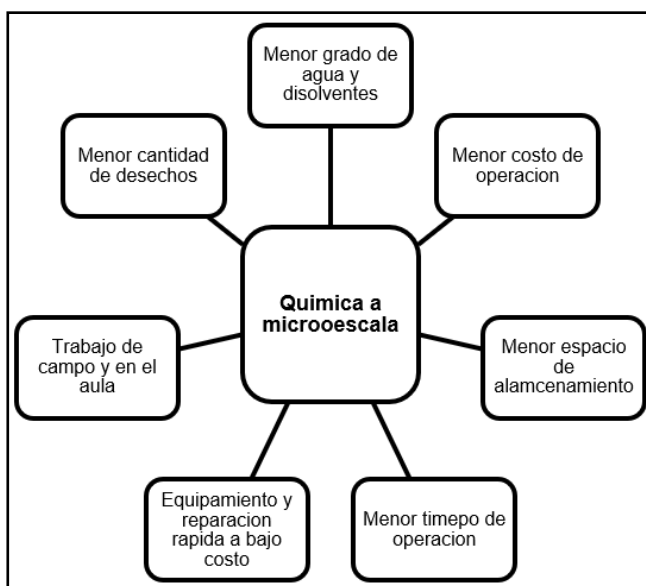


Figura 1. Ventajas de la química a microescala (Baeza, 2006).

La química a microescala incluye la reproducción y desarrollo de técnicas analíticas convencionales (experimentos a macroescala) empleando materiales genéricos en miniatura (jeringas y puntas de plástico desechables, minas de carbón, alambres de cobre, acrílico, multímetros, etc.) que pueden cumplir con la función de un instrumento de laboratorio habitual en el área de la química e incluso disminuir el gasto de sustancias químicas durante el desarrollo experimental (Baeza y De Santiago, 2006; Abdullah *et al.*, 2007).

Entre las sugerencias didácticas que han promovido la aceptación de las técnicas de la química a microescala son la construcción de prototipos espectrofotométricos, comúnmente conocidos como fotocolorímetros (Chiluzia-Vargas y Piguave-Arámulo,

2012; García *et al.*, 2018). En este caso, dichos dispositivos permiten determinar la concentración de una sustancia en solución acuosa (analito), a partir de la cantidad de luz que logra absorber (absorbancia de la muestra) en comparación a una solución patrón de concentración definida (Aldana *et al.*, 2016; Ruiz-Navas *et al.*, 2018), es decir, se basa en que las moléculas absorben radiaciones electromagnéticas permitiendo seleccionar una longitud de onda (λ) de la luz que incide por una muestra dada y medir la cantidad de luz absorbida por la misma (Miller, 2002).

Asociado a las características técnicas de un fotocolorímetro, sus componentes son: fuente de emisión de luz (diodo), selector de la longitud de onda (monocromador), celda y detector de luz (fotocelda). Su funcionamiento implica la activación del diodo y la dispersión de energía que genera en forma de fotones de luz, mismos que atraviesan una rendija de entrada a un monocromador que permite la selección de radiaciones a una determinada longitud de onda (λ) y que al mismo tiempo interaccionan con la solución contenida en la celda transparente (vidrio o plástico), finalizando la prueba con la conversión de señales luminosas captadas por la fotocelda a señales eléctricas, las cuales son transmitidas a un registrador o sistema de lectura de datos para ser analizados (Figura 2) (Chiluiza-Vargas y Piguave-Arámulo, 2012; Ruiz-Navas *et al.*, 2018). Cabe señalar que, parte de los componentes físicos utilizados en este proyecto para la construcción del fotocolorímetro fueron: LED RGB como fuente de luz, con la finalidad de evitar el uso de un monocromador, portamuestra (celda con capacidad de 2 mL) y un receptor de señal (celda solar de 3 V), misma que permitió la medición del voltaje mediante un multímetro digital (Arenas, 2004).

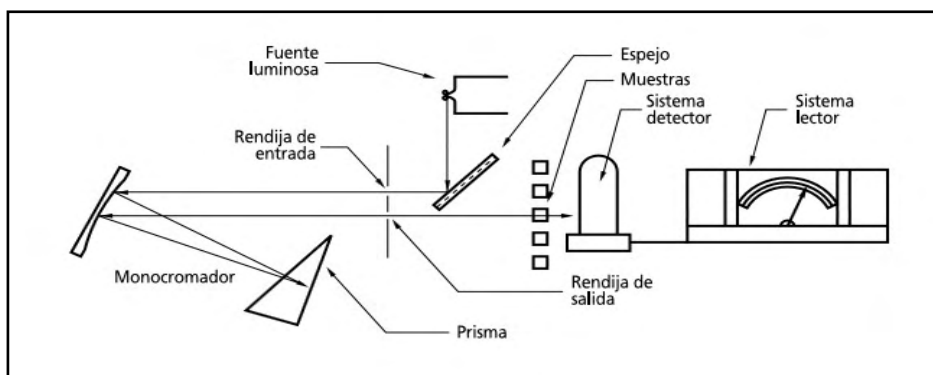


Figura 2. Partes de un fotocolorímetro (Arenas, 2004).

El funcionamiento de un fotocolorímetro se basa en el principio de la Ley de Lambert y Beer, cuya aportación principal es dar a conocer la cantidad de radiación electromagnética absorbida por un analito y que puede relacionar cuantitativamente con la concentración de dichas sustancias en solución acuosa principalmente, esto en función de la relación existente entre la cantidad de luz que entra a la muestra y la cantidad de luz que logra pasar

la muestra (Figura 3).

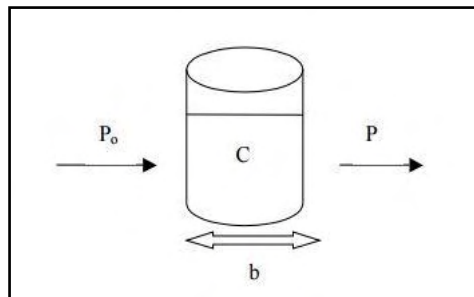


Figura 3. Luz incidente (P_0) y transmitida (P) en una muestra con concentración (C) contenida en una celda de longitud b .

La Transmitancia (T) se define como la fracción de radiación incidente transmitida por la disolución. Si se define como P_0 a la potencia radiante que incide sobre la disolución y P a la potencia radiante que sale, entonces se tiene (Ecuación 1):

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Ecuación 1. Fórmula para cálculo de la transmitancia.

Así mismo, como se ilustra en la Figura 3, se puede apreciar que la potencia de la energía transmitida disminuye geoméricamente (exponencialmente) con la concentración (C) y con la distancia (b) recorrida a través de la disolución. De acuerdo con lo anterior, la absorbancia (A) que es definida como la fracción de radiación que es retenida por la muestra se puede calcular mediante la Ecuación 2. Así mismo, si se cuantifica la cantidad de luz P_0 y P se obtiene la relación con respecto a la Absorbancia (A) (Chiluzza-Vargas y Piguave-Arámbulo, 2012; Aldana *et al.*, 2016; Ruiz-Navas *et al.*, 2018)

$$A = -\log(T)$$

Ecuación 2. Fórmula de absorbancia.

Donde (A) es la absorbancia en nm (nanómetros) y T es transmitancia obtenida de la ecuación 1. Cabe mencionar, la cantidad de luz absorbida depende de la concentración del analito (C) en la solución acuosa, es decir, a mayor concentración se obtiene mayor absorbancia. Lo anterior, se puede observar (Figura 4) a partir de la representación de una curva de calibración, donde la absorbancia (A) se encuentra en el eje y y en comparación con la concentración (C) en el eje x . Una vez obtenida la curva de calibración se puede

calcular la concentración desconocida de un analito en ppm en función de su absorbancia definida (Figura 4) (Ciplijauskienė y Rukštelienė, 2009; Ruiz-Navas *et al.*, 2018; Oskolok *et al.*, 2018)

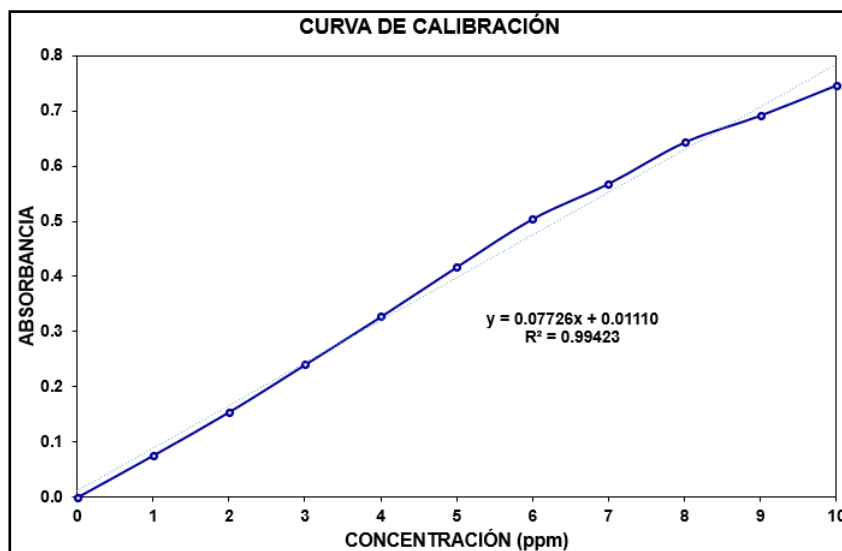


Figura 4. Curva de calibración de la absorbancia (A) en función de la concentración (C).

Para establecer la longitud de onda (λ) en relación a la medición de la absorbancia de la muestra es necesaria la utilización del círculo cromático (colores complementarios de absorción). Este instrumento fue establecido por Isaac Newton a partir de sus experimentos con prismas, mismo que corresponde a una forma de organizar y segmentar a los colores en un círculo. En este caso particular, el círculo cromático destaca 7 colores complementarios de absorción referidos al espectro producido por la dispersión de la luz a través de un prisma, cuyo centro es ocupado por la luz blanca. En la Figura 5, se puede observar hacia la izquierda el círculo cromático original de Newton y su respectiva distribución de los colores espectrales, mientras tanto, a la derecha se observa la aplicación de los colores según las divisiones representadas (Climen, 2015).

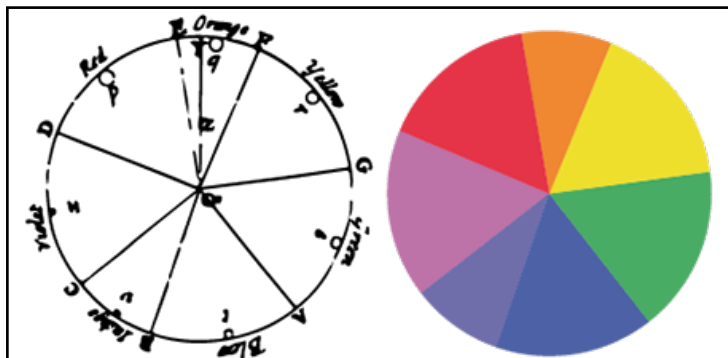


Figura 5. Círculo cromático (Climen, 2015)

2 | MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Revisión del estado del arte

La realización de este proyecto requirió una revisión bibliográfica (artículos científicos, libros, tesis, reportes de prácticas, etc.) en relación con la química a microescala y su orientación a la construcción de un fotocolorímetro (Ibarguengoitia *et al.*, 2004; Baeza, 2006; Chiluitza-Vargas y Piguave-Arámulo, 2012; García *et al.*, 2018). Con la finalidad de automatizar el prototipo, se optó por una capacitación sobre conocimientos básicos en circuitos electrónicos para poder comprender el funcionamiento con respecto a la medición de color (García *et al.*, 2018; Aldana *et al.*, 2016; Ruiz-Navas *et al.*, 2018).

2.2 Diseño y construcción del fotocolorímetro

Este apartado se consideró la selección de materiales de construcción del fotocolorímetro relacionado con algunos parámetros y/o aspectos técnicos del mismo. Por ejemplo, la fuente de emisión de luz fue obtenida a partir de un LED RGB, donde las siglas LED provienen del inglés Light Emitting Diode, que traducido al español es “diodo emisor de luz” y RGB (Red, Green, Blue), siendo la luz roja, verde y azul los colores principales. Por otra parte, se tuvo en cuenta la geometría de las celdas para el contenido de la solución (2 mL) y el detector de luz (fotocelda). Los materiales de construcción del fotocolorímetro se asociaron a los materiales requeridos en un espectrofotómetro comercial, con la diferencia de que en este estudio se contruyó un dispositivo con una mínima instrumentación (proponer una escala menor a la convencional), fácil acceso, bajo costo e incluso disminuir el uso de sustancias químicas durante el desarrollo experimental. En la Figura 6 se ilustra el dispositivo generado, donde el cuerpo del prototipo se construyó utilizando una lámina de acrílico de 30 cm x 30 cm. La parte física de la cámara de absorbancia correspondió a una caja rectangular, cuyas dimensiones fueron 7 cm de largo, 5 cm de ancho y 4 cm de alto, misma que se pintó de color negro en toda la superficie (interior y exterior) y se le instaló

una tapa en la parte superior, con la finalidad de aislar la luminosidad exterior y evitar los sesgos o error de medición. Cabe mencionar que, el interior de cámara de absorbancia contó con el espacio físico para la colocación ordenada de los siguientes componentes: a) LED RGB, b) porta celda y c) fotocelda, por el cual se entiende que la celda queda situada entre el LED RGB y la fotocelda. Además, es necesario destacar que la luz emitida por el diodo viaja hacia la cubeta y posteriormente a la fotocelda, este último ayuda a la conversión de la señal luminosa en señales eléctricas (Figura 6).



Figura 6. Prototipo de fotocolorímetro construido.

2.3 Construcción del circuito electrónico

Esta etapa corresponde al diseño y construcción del circuito electrónico (módulo sensor) que permitió el control de la longitud de onda de la luz y la medición de la absorbancia generada por analito en la solución acuosa. A continuación, se enlistan los materiales para la construcción del circuito (Tabla 1):

Materiales	Cantidad
LED RGB y porta led	1
Fotocelda	1
Multímetro	1
Caimanes	2
Cargador para celular	1
Resistencias de 220 ohms	3
Cables hembra macho	2
Cinta de aislar (negro)	1

Tabla 1. Componentes del circuito electrónico.

Así mismo, en la Tabla 2 se describen algunas características del diodo (LED RGB) debido a la importancia que tiene durante la emisión de la luz:

Tipo de luz	Descripción				
	Voltaje (vcc)	Intensidad luminosa (mcd)	Longitud de onda (nm)	Corriente de consumo (Ma)	Potencia de disipación (mW)
Roja (Red)	1.8	1000	620	20	100
Verde (Green)	2.8	2800	515		
Azul (Blue)	2.8	600	465		

Tabla 2. Especificaciones técnicas del diodo (led RGB).

Para el armado del circuito electrónico se soldaron las resistencias a cada pin del LED en un protoboard para ser conectados a partir del cargador de celular, así mismo, la celda solar se soldó a las puntas de un multímetro digital para efectuar las mediciones de los parámetros de operación (voltaje, resistencias y entre otros). Cabe mencionar que durante el funcionamiento del módulo sensor, la selección del diodo emisor de luz RGB está en función del color de la solución generada por el analito, es decir, se selecciona el color complementario. Por ejemplo, si la solución acuosa es de color azul se recomienda utilizar como color complementario el rojo y/o rosa, por lo tanto, asociado al tipo de LED empleado en las pruebas experimentales se utilizaría el color rojo con una longitud de onda de trabajo de 620 nm.

2.4 Validación del prototipo de fotocolorímetro

Las pruebas experimentales permitieron verificar el cumplimiento de las leyes físicas y químicas de absorción de la luz, además, poder establecer las condiciones de operación del módulo sensor y las concentraciones óptimas de los analitos. En este proyecto, para validación del prototipo durante las pruebas de absorbancia se seleccionó como analito sulfato de cobre (CuSO_4), cuya solución acuosa es de color azul. Antes que nada, es importante destacar que las pruebas experimentales se realizaron por triplicado, utilizando concentraciones de 0.02 a 0.1 M de CuSO_4 y como blanco de referencia el agua destilada. Al inicio de la experimentación, se midió la respuesta residual de la intensidad de luz transmitida por el ambiente (luz parásita) con el objetivo de considerar las variaciones causadas por la entrada de luz no deseada, el cual llega a interferir en gran medida con las mediciones finales. Por tal motivo, se recomienda que el prototipo sea completamente hermético para que la medición de voltaje inicial corresponda a $V=0$ (indicando la ausencia de luz parásita). Seguido de lo anterior, se realizó la prueba con la luz LED encendida, empleando agua destilada (blanco) como muestra, permitiendo de esta manera el registró del voltaje (V_0) que relaciona la intensidad de luz transmitida (P). Continuando con el desarrollo experimental, se procedió con la aplicación de la luz de color roja (LED RGB) sobre la solución de CuSO_4 (color azul) con la finalidad de realizar las pruebas de absorbancia, cuyos resultados derivaron de la luz incidente captada por la fotocelda y la respectiva medición de la variación de voltaje (V_i) obtenida a partir de un multímetro digital.

Dentro de los cálculos efectuados se tuvo la determinación del valor de las absorbancias (**A**) obtenidas con la Ecuación 3:

$$A = -\text{Log} \left(\frac{V_i}{V_o} \right)$$

Ecuación 3. Estimación de la absorbancia.

Finalmente, se elaboró la gráfica de absorbancia (**A**) con respecto a la concentración de la solución de CuSO_4 (**C**) e incluso se determinó el coeficiente de correlación de la recta. Adicionalmente y en correspondencia a la validación del prototipo, se contempló la medición de las absorbancias de las soluciones de CuSO_4 a 700 nm con un espectrofotómetro comercial UV-vis, modelo VE-5100UV.

3 | RESULTADOS

La Figura 7, muestra en conjunto las curvas de calibración y los valores del coeficiente de correlación (R^2) obtenidas de la medición de las absorbancias por el fotocolorímetro y espectrofotómetro comercial, mismas que corresponden a un 99.39 y 99.81%, respectivamente. En comparación, los valores de R^2 difieren aproximadamente de un 0.5%, el cual es aceptable y cumplen con el intervalo de confianza del 95%, es decir, aproximadamente a 1.

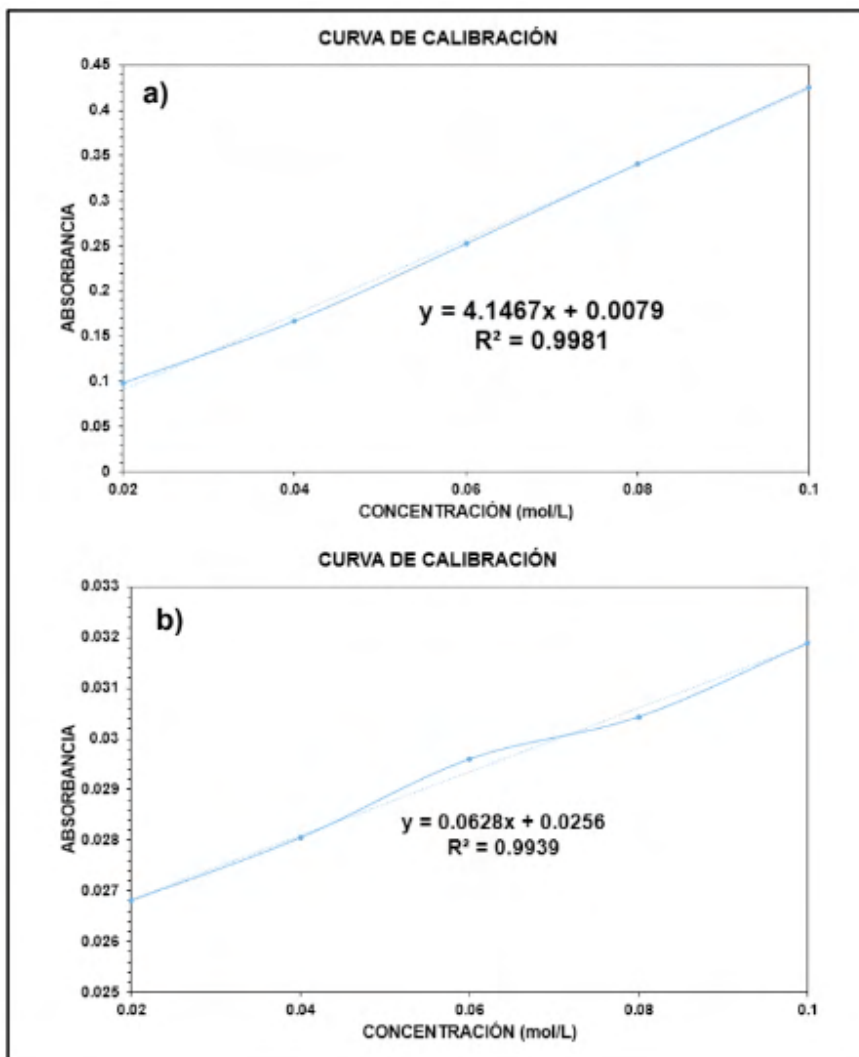


Figura 7. Curva de calibración: a) espectrofotómetro y b) fotocolorímetro.

De acuerdo con los resultados, se puede deducir que la covarianza positiva permite una correlación directa, además, entre más se aproxima a 1 la tendencia es una línea recta. De acuerdo con el funcionamiento y características técnicas del fotocolorímetro con respecto a un espectrofotómetro comercial son similares, sin embargo, la diferencia radica en que el prototipo construido realiza mediciones absorbancias de soluciones coloreadas muy específicas, tal es el caso del CuSO_4 e incluso mediante la relación matemática (ecuación de línea recta) determinar concentraciones desconocidas del mismo analito. Sin embargo, al ser validado y seguir la ley de Lambert-Beer se podría adecuar la técnica experimental para cuantificar analitos en soluciones coloreadas diferentes al CuSO_4 . En la Figura 8,

se puede apreciar la relación lineal entre las absorbancias obtenidas del fotocolorímetro y el espectrofotómetro comercial, tal como lo define el valor de $R^2=98.99\%$. Lo anterior, nos indica que el prototipo espectrofotométrico (fotocolorímetro) tiene una respuesta lineal al espectrofotómetro, es decir, existe una dependencia lineal en las mediciones de las absorbancias. Por lo tanto, se puede mencionar que la determinación de concentraciones derivadas de las pruebas de absorbancia de soluciones coloridas del fotocolorímetro será confiables y equivalentes a lo que indique un espectrofotómetro comercial.

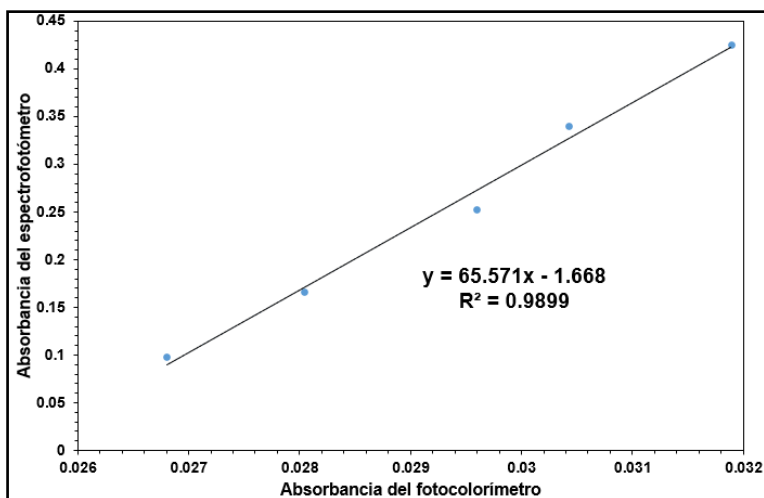


Figura 8. Gráfica sobre la relación lineal de la absorbancia del espectrofotómetro y absorbancia del fotocolorímetro.

De igual manera, la Figura 9 muestra la relación entre la absorbancia obtenida por el espectrofotómetro y el voltaje registrado en el multímetro digital, cuyo coeficiente de correlación es igual al 98.98%. De acuerdo a lo anterior, es posible obtener el valor de la absorbancia a partir de la lectura del voltaje, sin embargo, esto no generaliza los resultados de pruebas experimentales donde se utilice soluciones coloreadas diferentes al CuSO_4 .

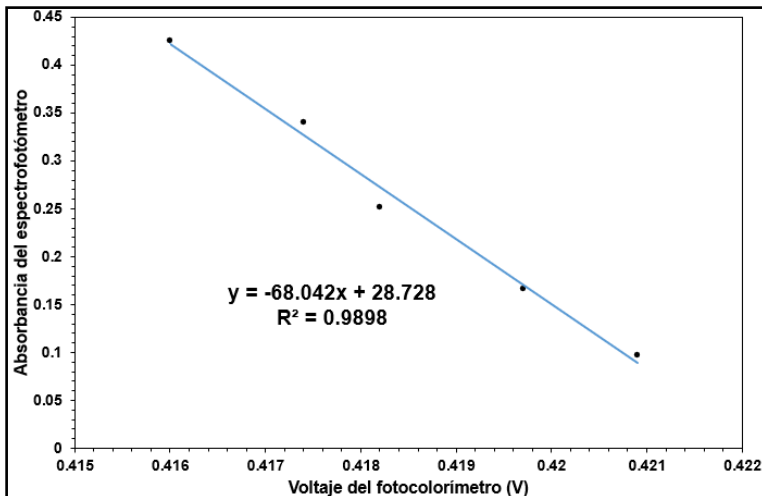


Figura 9. Gráfica sobre la relación lineal de la absorbancia del espectrofotómetro y el voltaje del fotocolorímetro.

4 | CONCLUSIONES

El diseño y construcción del prototipo espectrofotométrico (fotocolorímetro) resulta factible para uso educativo en alumnos que cursen carreras en el área de química, así mismo, permite comprender los conceptos teóricos y prácticos (pruebas experimentales) en materias de química analítica, orgánica y entre otras. Sin dejar de mencionar, la aplicación del conocimiento de la química a microescala que posibilita la aplicación de técnicas analíticas de bajo costo bajo de una metodología experimental a una escala normal e incluso permitir la disminución de la generación de residuos en el laboratorio, siendo parte importante en el ámbito químico. De acuerdo con las especificaciones y características que tiene el fotocolorímetro con respecto a un espectrofotómetro real son similares, pero se debe tener en cuenta que este prototipo construido sólo se podría utilizar para medir la absorbancia de diferentes concentraciones de CuSO_4 . Así mismo, se propicia la comprensión del funcionamiento de un espectrofotómetro convencional y motiva a adoptar la construcción de dispositivos específicos en atención a las prácticas experimentales, los cuales pueden estar diseñados a partir de los principios y factores de medición de la cantidad de luz absorbida por una muestra, tal como se describe en este presente proyecto.

Ahora bien, con respecto a las pruebas de absorbancia realizadas con las soluciones de CuSO_4 y la respectiva validación del fotocolorímetro, los resultados gráficos demuestran un coeficiente de correlación del 96% de exactitud entre la relación lineal de la absorbancia y la concentración, el cual nos indica que el prototipo cumple con la funcionalidad de un colorímetro comercial. La automatización de la emisión de luz es un aspecto muy importante debido a que permite establecer la seguridad y control tanto de la emisión de la luz y su

confiable medición. Por otro lado, es importante establecer mejoras en la obtención de coeficientes más cercanos a 1, ya que si la covarianza es positiva hay una correlación directa y, por lo tanto, entre más se aproxime a 1 se estimará una línea de tendencia perfecta, por lo que la automatización del led permite mejorar los resultados con relación a resultados preliminares demostrados por Baeza (2006).

REFERENCIAS

CHILUIZA VARGAS, K., & PIGUAVE ARÁMBULO, F. P. **Análisis, Diseño y Construcción de un Colorímetro Básico, para ser utilizado en un Laboratorio Clínico, utilizando microcontroladores.** Tesis (Tesis de licenciatura) Escuela Superior Politécnica Del Litoral Facultad de Ingeniería Eléctrica y Computación, Ecuador, 2012.

ANAYA-DURAND, A., & PEDROZA-FLORES, H. **Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina.** Tecnología, Ciencia, Educación, v. 23, n. 1, p. 31-39, 2008.

IBARGUENGOITIA C., MARTHA E.; IBÁÑEZ C., JORGE G. Y GARCÍA P., ELIZABETH. **Química en microescala UIA-PROVITEC1.** Reseña, Centro Nacional de Educación Química México, p. 2010. 2004. 210 pp.

GARCÍA GUERRERO, M. El laboratorio de química en microescala en las actividades experimentales. Enseñanza de las Ciencias, Congreso VII n. Extra. 2005.

GONZÁLEZ, A., & URZÚA, C. **Experimentos químicos de bajo costo: un aporte desde la microescala.** Revista Eureka sobre enseñanza y divulgación de las ciencias, Vol. 9, n. 3, p. 401-409, 2012.

AMAÍZ, F. J. **Química en microescala en los laboratorios de Química Inorgánica y Organometálica.** Educación química, v. 16, n. 4, 504-509, 2005.

NAVARRO, O. C., MIRA, I. M., ORTEGO, E. V., ESCRIBANO, A. S., & JORDÁ, J. M. **Química Verde: trabajo de laboratorio en la Microescala.** In El reconocimiento docente. Innovar e investigar con criterios de calidad: XII Jornadas de redes de investigación en docencia universitaria. Instituto de Ciencias de la Educación, p. 1051-1065, ,2014.

ABDULLAH, M., MOHAMED, N., & ISMAIL, Z. H. **The effect of microscale chemistry experimentation on students' attitude and motivation towards chemistry practical work.** Journal of Science and Mathematics Education in Southeast Asia, v. 30, n. 2, 44, 2007.

BAEZA A., & DE SANTIAGO, A. **Química analítica a microescala total.** Disponible en: <http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo:QUIMICA_ANALITICA_MICROESCALA_TOTAL_2172.pdf> Consultado el: 20 de junio 2021.

GARCÍA, J. U. C., GARCÍA, L. D. H., RAMÍREZ, V. M. M., HERNÁNDEZ, R. A. L., & ZAMORA, G. **Sensor fotocolorimétrico para análisis químicos in-situ.** Disponible en: <https://www.academia.edu/36710228/Sensor_fotocolorim%C3%A9trico_para_an%C3%A1lisis_qu%C3%ADMICOS_in-situ> Consultado el: 20 de junio del 2021

ALDANA, E. L., NAVAS, D. R., MENDOZA, A. P., & ROBLES, V. B. **Aprendizaje orientado a proyectos en la formación de técnicos y tecnólogos desarrollo de un fotocolorímetro digital en la fundación tecnológica.** Antonio de Arévalo, Colombia. Saber, ciencia y libertad, v. 11, n. 1, 211-221, 2016.

DANIEL RUIZ-NAVAS JOHN R. CASTRO-SUAREZ DISEÑO AND HAROLD A. RODRIGUEZ-ARIAS. **Implementación de un fotocolorímetro usando microcontroladores para determinar analitos en soluciones acuosas.** 16th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Innovation in Education and Inclusion", Perú, p. 19-21, julio, 2018.

OSKOLOK, K. V., SHULTS, E. V., MONOGAROVA, O. V., & CHAPLENKO, A. A. **Optical molecular analysis using office flatbed photo scanner: New approaches and solutions.** Talanta, v. 178, p. 377-383, 2018.

CIPLIJAIUSKIENĖ, P., & RUKŠTELIENĖ, N. **Implementation of applied research into the study process when training the professionals of environment protection.** In environment. Technologies. Resources. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, v. 2, p. 120-126, 2009.

OTIMIZAÇÃO NUMÉRICA E ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDROALOGENAÇÃO DO ALFA-PINENO

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 03/06/2021

Vladimir Lavayen

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-0382-8183
<http://lattes.cnpq.br/4036436694149528>

Thágor Moreira Klein

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-7454-9149
<http://lattes.cnpq.br/9178342746328530>

Chádia Schissler

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0003-0215-1630
<http://lattes.cnpq.br/9546516063129416>

Leticia Antunes Natividade

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-0469-0016
<http://lattes.cnpq.br/7984391316142365>

Alexandre Chagas

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-0500-6749
<http://lattes.cnpq.br/2966344244857961>

Jacqueline Arguello da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-6918-1597
<http://lattes.cnpq.br/4712538462433785>

RESUMO: O óleo essencial da espécie vegetal *Eucalyptus globulus* é constituído principalmente de 1,8-cineol (80 – 85%). Como subprodutos principais das diversas frações de destilação encontra-se o α -pineno e o p -cimeno, entre outros compostos de origem terpênico. Estes subprodutos apresentam baixo interesse comercial. Por tanto, para criar condições de maior valor agregado é conveniente realizar reações de isomerização e hidroalogenação, como por exemplo a produção do canfeno, um terpeno cristalino usado como base para inseticidas. Neste trabalho é apresentado o uso de ferramentas de desenhos experimentais na reação de hidroalogenação de α -pineno (99,7%, e $[\alpha]_D^{25} = + 4,0^\circ$). No planejamento fatorial as variáveis independentes foram a vazão de HCl (68 - 102 mL min⁻¹), o tempo de reação (4-7h), e temperatura de reação (0 °C a -5 °C), e como variável dependente a massa dos sólidos formados na síntese. A análise experimental foi desenvolvida em dois níveis e em duplicata e em ordem aleatória para minimizar o efeito de variáveis não controladas. O rendimento da reação foi de 29 %, e o grau de conversão foi de 15 %. A melhor combinação de variáveis da reação de hidrocloração mostra a formação de um produto sólido com um ponto de fusão de

108 - 112 °C, densidade relativa (D_{20}^{20}) de 0,8077, e índice de refração de 1,3620. Análises subsequentes por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas mostraram que o principal produto é o cloreto de bornila. Por fim, o acompanhamento cinético dos dados cromatográficos foi realizado mediante o método de mínimos quadrados, e permitiu determinar uma energia de ativação de 26 KJ mol⁻¹, e constante de ativação de k igual a 895 s⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Pineno, cinética, hidrocloração, planejamento fatorial.

NUMERICAL OPTIMIZATION AND KINETIC STUDY OF THE ALPHA-PINENE HYDROHALOGENATION REACTION

ABSTRACT: The essential oil of the plant species *Eucalyptus globulus* consists mainly of 1,8-cineole (80 - 85%). The main by-products of the different distillation fractions are α -pinene and p -cymene, among other compounds of terpenic origin. These by-products are of low commercial interest. Therefore, to create more value-added conditions, it is convenient to carry out isomerization and hydrohalogenation reactions, such as the production of camphene, a crystalline terpene used as a base for insecticides. The present work presents the use of experimental design tools in the hydrohalogenation reaction of α -pinene (99.7%, and $[\alpha]_D^{25} = + 4,0^\circ$). In the factorial design, the independent variables were HCl flow (68 - 102 mL min⁻¹), reaction time (4 - 7 h), and reaction temperature (0 °C to -5 °C), and as a dependent variable on the mass of solids formed in the synthesis. The experimental analysis was performed at two levels and in duplicate and at random to minimize uncontrolled variables. The reaction yield was 29%, and the degree of conversion was 15%. The best combination of variables from the hydrochlorination reaction shows the formation of a solid product with a melting point of 108 - 112 °C, relative density (D_{20}^{20}) de 0,8077, and a refractive index of 1.3620. Subsequent analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry showed that the main product is bornyl chloride. Finally, the kinetic monitoring of the chromatographic data was performed by the least-squares method and allowed the determination of activation energy of 26 KJ mol⁻¹ and an activation constant of k equal to 895 s⁻¹.

KEYWORDS: Pinene, kinetics, hydrochlorination, factorial design.

1 | INTRODUÇÃO

O estudo dos monoterpenos e seus derivados é uma área ainda muito ativa, devido principalmente ao fato de que alguns compostos apresentam características aromáticas. Alguns deles formam parte da composição de óleos essenciais, que são utilizados como matéria prima na elaboração de produtos como sabonetes, detergentes, bases de substâncias perfumadas, ceras (FINDIK; GÜNDÜZ, 1997; GUENTHER; GILBERTSON; KOENIG, 1971; XIANG; ZHU; LUO, 2020).

O composto orgânico denominado Pineno é o principal constituinte da árvore turpentina (*Pistacia terebinthus*), uma das matérias primas da terebintina, a qual é usada para diluir tintas à base de óleos (GUENTHER; GILBERTSON; KOENIG, 1971). Mediante destilação pode ser obtida a partir do óleo essencial da espécie vegetal *Eucalyptus globulus*

um óleo constituído de 1,8-cineol (80 - 85%) e *p*-cimeno numa concentração de 1,8 %. O restante dessa composição está formado por α -pineno principalmente, e limoneno, entre outros compostos (PONOMAREV; VISHNYAKOVA; RUDOMETOVA, 2010).

Para dar maior valor agregado, por conta que alguns destes subprodutos apresentam baixo interesse comercial, pode-se funcionalizar. Assim, procura-se usar reações de isomerização e hidroalogenação para produzir então, o canfeno, um terpeno cristalino usado como base para inseticidas (LAVAYEN, 1999; XIANG; ZHU; LUO, 2020).

A hidroalogenação do α -pineno, como exemplo do uso sintético dos monoterpenos já é bem conhecida, esta reação produz o cloreto de bornila como produto majoritário. A formação de subprodutos está relacionada com os efeitos da combinação de fatores como catalisador, tempo, e temperatura do meio reacional. Nesta reação, o mecanismo passa pela formação de um carbocátion não clássico junto a um reordenamento do tipo Wagner-Wervein (BIRLADEANU, 2000; KWART; NULL, 1998).

O planejamento fatorial, uma ferramenta muito utilizada na indústria, proporciona informação das interações entre variáveis independentes. Além de ter a capacidade de extrair informação relevante com um número mínimo de experimentos. A análise de superfície de resposta, que é outra ferramenta usada nos planejamentos fatoriais, fornece uma melhor combinação de parâmetros da reação no modelo de estudo, onde a otimização univariante apresenta limitações ou é inadequado (MONTGOMERY, 2001).

Neste trabalho, foi realizado um planejamento fatorial na reação de hidrocloração do α -pineno, tendo como variáveis independentes a vazão de cloreto de hidrogênio (HCl), temperatura e tempo de reação, visando obter cloreto de bornila como produto principal. Finalmente, foi realizado o seguimento cinético da reação usando otimização matemática nos dados de cromatografia gasosa, tudo isto para encontrar o melhor ajuste para o conjunto de dados no modelo de estudo.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

Para reação de hidroalogenação foi usado α -pineno recém destilado, com 99,7% de pureza, rotação ótica de $+4,08^\circ$, índice de refração (n_D^{20}) de 1,4655 e densidade 0,8563 g mL⁻¹. Para produção de cloreto de hidrogênio foi empregado 250 mL de H₂SO₄ e 140,0 g NaCl. A vazão do gás produzido, cloreto de hidrogênio, foi medida usando um fluxômetro, e o gás em excesso foi desativado usando dois traps lavadores de gases, um com solução de NaOH 7,0 mol L⁻¹ e outro com água (LAVAYEN, 1999). Para melhorar a difusão do gás formado, foi colocado no reator um difusor de vidro com pedra porosa cerâmica.

A reação foi realizada usando como variáveis independentes: (1) vazão de HCl, no intervalo 68 – 102 mL min⁻¹, (2) tempo de reação entre 4 – 7 h, e (3) temperatura de reação entre 0 °C – -5 °C. Foi utilizado como variável dependente a massa dos sólidos formados na síntese. Para determinar a composição do sólido utilizou-se um cromatógrafo

a gás Shimadzu GC 14B, equipado com uma coluna supelcowax 10, com programação de temperatura inicial de 40° por 2 min, seguido de uma rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ até 180 °C, sendo mantida a temperatura nesse patamar durante 15 min. O CG-MS foi realizado num equipamento HP5972 MSD a 70 eV.

Em cada reação foi utilizado 170 mL de α -pineno, que foi colocado a reagir com o cloreto de hidrogênio, sendo o produto da reação uma mistura de um sólido de cor amarelo claro e um líquido, com valor de pH entre 1,0 e 2,0. Filtrou-se os produtos, onde o sólido foi separado para posterior purificação. Com o intuito de eliminar impurezas, o mesmo foi lavado várias vezes com água e etanol a 95% gelados (2°C). O líquido residual da filtração foi levado a cristalização a -18 °C durante 120 horas, e os cristais formados foram novamente filtrados e lavados várias vezes com água e etanol gelados. Finalmente, os dois sólidos foram reunidos e pesados - estando os valores encontrados descritos na Tabela 1.

Para a otimização da reação, se utilizo um planejamento fatorial completo 2^k, onde k significa a quantidade de fatores analisados em 2 níveis. As planilhas de cálculo reportados por Teófilo, (2006), além de conceitos de literatura (PEREIRA FILHO, 2015) serviram como referências. Neste trabalho foi usado um planejamento fatorial 2³ feito por duplicata, onde cada experimento foi feito em ordem aleatório para minimizar o efeito de variáveis não controladas. Ao menor intervalo de cada variável independente foi assignado um valor de (-1) e ao maior valor no intervalo foi assignado um valor de (+1), como mostrado na Tabela 1.

Ensaio	1*	2	3	Massas medidas (g)		Média (g)
1	-	-	-	28,5	29,5	29,0
2	+	-	-	42,0	38,0	40,0
3	-	+	-	34,0	36,0	35,0
4	+	+	-	35,0	33,0	34,0
5	-	-	+	46,0	44,0	45,0
6	+	-	+	57,0	55,0	56,0
7	-	+	+	54,0	52,0	53,0
8	+	+	+	51,0	53,0	52,0

*Os símbolos (-) e (+) significam o menor e maior valor no intervalo de estudo.

Tabela 1. Matriz de planejamento fatorial 2³ para a hidroalogenação de α -pineno.

3 | RESULTADOS

3.1 Síntese e caracterização

Antes da reação, o α -pineno foi primeiramente destilado, sendo obtido uma pureza de 99,7%. O esquema da reação de hidrocloração é mostrado na Figura 1, onde observa-

se a formação de dois produtos, sendo o primeiro o cloreto de bornila, o produto desejado, por sua utilização para obtenção de canfeno, e o segundo, um subproduto denominado cloreto de isobornila (STELTENKAMP, 1968; BOUŘ; MCCANN; WIESER, 1998).

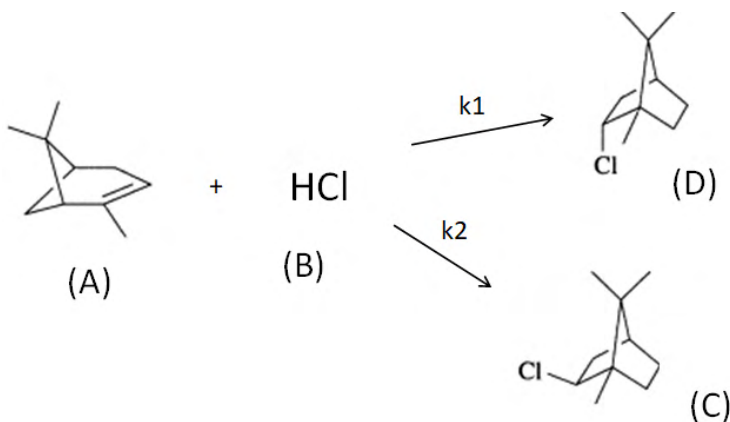


Figura 1. Esquema das reações estudadas. (A) a-pineno, (B) cloreto de hidrogênio, (C) cloreto de isobornila, (D) cloreto de bornila. Onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de velocidade das reações (1) e (2) respectivamente.

A adição de uma molécula de HCl ao alqueno assimétrico, como o caso do a-pineno pode ser levada a cabo por um ataque eletrofílico que envolve a interação entre os elétrons da ligação π do alceno e o eletrófilo para formar um complexo π . O alceno protonado pode se converter num carbocátion, o qual logo reage com o íon cloreto, um nucleófilo. Por conta da formação de um carbocátion não clássico na reação, o isômero majoritário na reação estará afetado pela combinação das condições de reação (MARCH, 1992). A estabilidade termodinâmica fará com que se forme o isômero na posição *endo*, tendo como resultado a formação do cloreto de bornila. Por outro lado, o controle cinético fará com que o isômero se forme na posição *exo*, e assim se terá a formação do cloreto de isobornila (MAJOR; WEITMAN, 2012; NIE et al., 2015).

Os resultados do planejamento fatorial completo 2^3 são apresentados na Tabela 2 e Figuras 2 e 3. Os valores dos coeficientes foram calculados para um nível de confiança de 95%. As interações relacionadas entre tempo – temperatura (2-3), vazão de HCl – temperatura (1-3) como as interações de três fatores (1-2-3) foram insignificantes. Pelo valor absoluto dos coeficientes, a temperatura é o fator de maior significância na reação de hidrocloreção. A interação vazão de HCl – tempo (1-3) e o fator principal vazão de HCl apresentam quase a mesma magnitude, porém sinais contrários, nesse nível de significância.

	Estimativa \pm erro padrão
Média:	43,0 \pm 0,4
Efeitos principais:	
1 (Vazão)	5,0 \pm 0,8
2 (Tempo)	1,0 \pm 0,8
3 (Temperatura)	17,0 \pm 0,8
Interações dois fatores:	
1 2	-6,0 \pm 0,8
1 3	0,0 \pm 0,8
2 3	1,0 \pm 0,8
Interações três fatores:	
1 2 3	0,0 \pm 0,8

Tabela 2. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³.

A Figura 2 apresenta os valores experimentais em função das respostas previstas pelo modelo, onde se observa boa concordância entre as respostas reais, experimentais, e aquelas previstas pelo modelo.

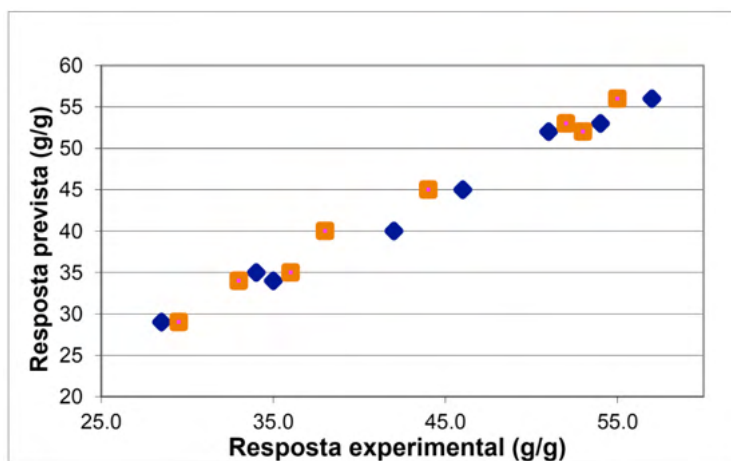


Figura 2: Resposta experimental em função da resposta prevista no modelo proposto. Em que os pontos em cor azul são a resposta prevista, e os pontos em cor alaranjado são os dados da resposta experimental.

Com base na análise do modelo matemático e verificação dos coeficientes significativos da Tabela 2, pode-se concluir que a temperatura é a variável mais significativa no planejamento fatorial. A Figura 3 mostra o gráfico do contorno, o qual é uma representação bidimensional da superfície de resposta do modelo proposto. Assim, é possível observar que existe uma região onde se apresenta um máximo de sinal, referente aos menores tempos de reação e vazões de HCl.

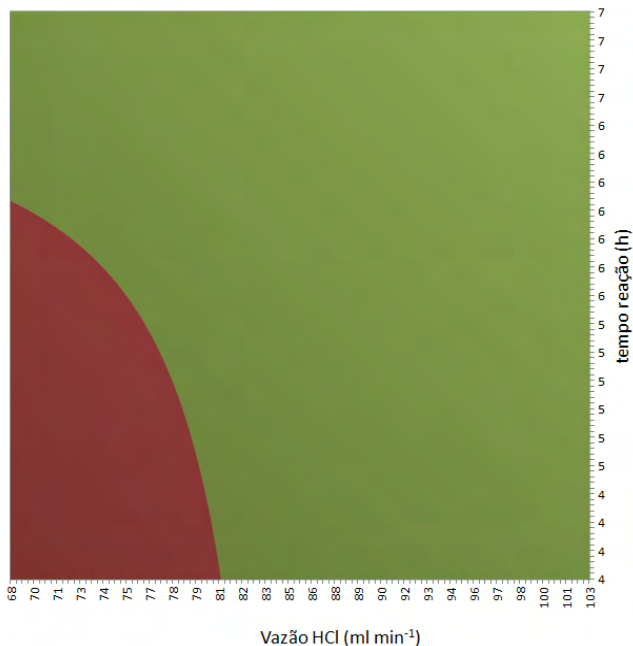


Figura 3. Gráfico do contorno de modelo proposto, em que a região vermelha representa a região de menor intensidade.

A temperatura se apresenta com um mínimo de intensidade em 0 °C na superfície de resposta. A melhor combinação de variáveis da reação de hidrocloração na região de menor intensidade no gráfico de contorno corresponde a vazão de HCl 68 mL min⁻¹, tempo de reação de 4 h, e temperatura de 0 °C. A percentagem de conversão do sólido formado foi de 15 % e a percentagem de rendimento foi de 29 %. O produto sólido possui um ponto de fusão de 108 - 112 °C, densidade relativa (D_{20}^{20}) de 0,8077, e índice de refração de 1,3620.

3.2 Estudo cinético da reação

A partir dos dados de cromatografia gasosa e da melhor condição fornecida pelo planejamento fatorial foi feito o acompanhamento cinético da reação de hidrocloração. Assim, foram considerados as reações (1) e (2) baseadas na Figura 1. Onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de velocidade das reações (1) e (2) respectivamente.



As equações de concentração em função do tempo são representadas pelas equações (3), (4), (5) respectivamente.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_i C_A^n C_B^m \quad (3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_i C_A^n C_B^m \quad (4)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_i C_A^n C_B^m \quad (5)$$

Onde $k_1 + k_2 = k_i$ e n e m são as ordens de reação das espécies (A) e (B) respetivamente. Supondo que durante todo momento da reação o cloreto de hidrogênio (B) borbulhado no reator está em excesso, pode-se dizer que a concentração do gás se manteve invariante, constante e muito maior que a concentração do α -pineno (A). Supondo que a reação é de primeira ordem, as concentrações das espécies α -pineno (A), cloreto de bornila (D) e cloreto de isobornila (C) estão representados pelas equações (6), (7) e (8) respectivamente.

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad (6)$$

$$C_D = -\left(\left(\frac{k_1 C_{A0}}{k_i}\right) * (e^{-k_i/t} - 1)\right) \quad (7)$$

$$C_C = -\left(\left(\frac{k_2 C_{A0}}{k_i}\right) * (e^{-k_i/t} - 1)\right) \quad (8)$$

Os dados de cromatografia gasosa mostraram-se valiosos para encontrar as constantes cinéticas. Na Tabela 3 se apresentam as concentrações (massa/massa) para o cloreto de bornila, cloreto de isobornila e α -pineno, respetivamente.

A partir desses dados foi aplicado o método de mínimos quadrados para a otimização matemática, o qual procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados (MONTGOMERY, 2001).

t (min)	C _A (g A/g totais)	C _D (g D/g totais)	C _C (g C/g totais)	T (K)	k ₁ exp (s ⁻¹)	k ₂ exp (s ⁻¹)
0,0	99,6	0,0	0,0	268		
44,0	40,6	7,6	22,4	270	2,09 x10 ⁻²	2,09 x10 ⁻²
66,2	13,2	12,5	44,4	272	1,38 x10 ⁻¹	1,51 x10 ⁻¹
90,2	1,06	15,1	54,4	276	2,47 x10 ⁻²	1,01 x10 ⁻¹
116,2	0,37	15,4	54,5	273	4,00 x10 ⁻⁵	6,85 x10 ⁻²
133,8	0,32	15,3	53,4	273		

Tabela 3. Dados experimentais da reação do hidrocloração.

A partir dos valores da Tabela 3 foi obtido o valor da soma de quadrados das diferenças de $1,36 \times 10^{-6}$, com um erro de $1,17 \times 10^{-3}$. Com os dados obtidos a diferentes

temperaturas, aplicando-se a equação de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação (E_a) e a constante de velocidade (k) para as reações das equações (5) e (6). Finalmente, para reação de formação do cloreto de bornila o valor da energia de ativação é 26 KJ mol^{-1} e o do (k) igual a 895 s^{-1} e, para a reação de formação do cloreto de isobornila, o valor de energia de ativação é 59 KJ mol^{-1} e o do (k) igual a $2,6 \text{ s}^{-1}$.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi apresentado o estudo do planejamento fatorial na reação de hidrocloração de α -pineno. A partir da análise matemática foi estabelecido a melhor seleção de variáveis para a reação de hidrocloração de α -pineno.

Cloreto de bornila foi obtido com uma porcentagem de conversão do sólido formado de 15 % e o porcentagem de rendimento de 29 %. O estudo da cinética da reação mostra uma reação de primeira ordem, a qual foi obtida usando o método de mínimos quadrados, com uma energia de ativação de 59 KJ mol^{-1} para o cloreto de bornila. Finalmente, este trabalho mostrou-se como um estudo interdisciplinar entre química orgânica, análise numérica e estatística.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. Os autores agradecem o suporte financeiro do INCT de bioanálítica (CNPq/INCT 465389/2014-7), CNPq (Processo: 550441/2012-3), Propesq/UFRGS. V.L agradece o apoio do CTA-UMSS e a ajuda no estudo cinético a J. Quillaguamán.

REFERÊNCIAS

BIRLADEANU, L. The Story of the Wagner-Meerwein Rearrangement. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 7, p. 858-863, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed077p858>.

BOUŘ, P.; MCCANN, J.; WIESER, H. Measurement and Calculation of Absolute Rotational Strengths for Camphor, α -Pinene, and Borneol. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 1, p. 102-110, 1998. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1021/jp971665z>.

FINDIK, S.; GÜNDÜZ, G. Isomerization of α -pinene to camphene. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v 74, n. 9, p. 1145-1151, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0038-8>.

GUENTHER, E.; GILBERTSON, G.; KOENIG, R.T. Essential oils and related products. **Analytical Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 45-64, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60300a015>.

KWART H.; NULL, G. Proof of the Configuration of Bornyl Chloride; Observations on the Non-reactivity

of Bornyl Dichloride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 22, p. 5943-5945, 1956. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01603a061>.

NIE, H. *et al.* Thermodynamic and kinetic studies on alkoxylation of camphene over cation exchange resin catalysts. **AIChE Journal**, v. 61, n. 6, p. 1925-1932, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.14786>.

LAVAYEN, V. **Estudio de la Transformaciones Químicas del a-pineno**. 1999, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidad Mayorde San Simon, Cochabamba.

MARCH, J. **Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.

MAJOR, D. T.; WEITMAN, M. Electrostatically Guided Dynamics—The Root of Fidelity in a Promiscuous Terpene Synthase?. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 47, p. 19454-19462, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja308295p>.

MONTGOMERY D.C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

PONOMAREV, D. A.; VISHNYAKOVA, E. V.; RUDOMETOVA, N. V. Preparation of fragrant substances from bornyl chloride. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n.4, p. 695–699, 2010. <https://doi.org/10.1134/S1070427210040221>.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento Fatorial Em Química: Maximizando a Obtenção de Resultados**. 1. ed. São Carlos: EdUSFCar, 2015.

STELTENKAMP, R. J. The chemistry of detergent perfumery. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v 45, n. 6, p. 429-432, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02655500>.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. Quimiometria II: Planilhas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>.

XIANG, J.; ZHU, L.; LUO, Z. Application of kinetics and computational fluid dynamics in pinene isomerization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n.8, p. 2111-2120, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.03.021>.

TRIAGEM FITOQUÍMICA E ANÁLISE QUALITATIVA DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS FOLIARES DE *Cinnamomum zeylanicum* E *Cinnamomum burmannii*

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 11/07/2021

Ana Francisca Gomes da Silva

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul -
Unidade Universitária de Mundo Novo
Mundo Novo - MS
<http://lattes.cnpq.br/3258021683436845>

Valéria Flávia Batista da Silva

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul -
Unidade Universitária de Mundo Novo
Mundo Novo - MS
<http://lattes.cnpq.br/1114908498511949>

Carolina Lopes

Bióloga formada pela Universidade Estadual de
Mato Grosso do Sul - Unidade Universitária de
Mundo Novo
Mundo Novo - MS
<http://lattes.cnpq.br/2658551995448117>

RESUMO: O presente estudo teve como objetivos realizar a triagem fitoquímica e avaliar o potencial antioxidante dos extratos etanólicos das folhas de *Cinnamomum zeylanicum* e *Cinnamomum burmannii*. As folhas, coletadas de um indivíduo de cada espécie, foram secas ao ar, moídas e extraídas exaustivamente com etanol, a frio. Os extratos foram filtrados, concentrados, submetidos a testes químicos analíticos qualitativos, com a finalidade de identificar as principais classes de metabólitos secundários e avaliados qualitativamente o potencial antioxidante por autografia com β -caroteno e o

radical livre 2,2-difenil-1-picrilidrazila (DPPH). Na triagem fitoquímica foi possível detectar a presença de classes de compostos com diferentes atividades biológicas já descritas na literatura, como alcaloides, triterpenos e/ou esteroides e taninos identificados nos extratos de ambas as espécies e saponinas apenas no extrato de *C. burmannii*. Flavonoides, purinas, catequinas e sesquiterpenlactonas e outras lactonas não tiveram sua presença constatada nos testes. Nos ensaios com β -caroteno e DPPH, os extratos revelaram a presença de substâncias com propriedades antioxidantes, possivelmente devido a presença de taninos e saponinas, compostos com ação antioxidante revelados na triagem fitoquímica. Os resultados obtidos demonstram a riqueza de grupos de compostos bioativos presentes nos extratos foliares de *C. zeylanicum* e *C. burmannii* fornecem informações relevantes para estudos químicos e farmacológicos posteriores.

PALAVRAS-CHAVE: Bioatividade, Antioxidante, Metabólitos secundários.

PHYTOCHEMICAL SCREENING AND QUALITATIVE ANALYSIS OF THE ANTIOXIDANT POTENTIAL OF FOLIAR EXTRACTS FROM *Cinnamomum zeylanicum* AND *Cinnamomum burmannii*

ABSTRACT: The present study aimed to carry out the phytochemical screening and evaluate the antioxidant potential of ethanol extracts from *Cinnamomum zeylanicum* and *Cinnamomum burmannii* leaves. The leaves, collected from an individual of each species, were air-dried, ground and exhaustively extracted with cold ethanol.

Extracts were filtered, concentrated, subjected to qualitative analytical chemical tests, in order to identify the main classes of secondary metabolites and qualitatively evaluated the antioxidant potential by autography with β -carotene and the free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). The phytochemical screening detected the presence of classes of compounds with different biological activities already described in the literature, such as alkaloids, triterpenes and/or steroids and tannins identified in the extracts of both species and saponins only in the extract of *C. burmannii*. Flavonoids, purines, catechins and sesquiterpene lactones and other lactones were not found in the tests. In tests with β -carotene and DPPH, the extracts revealed the presence of substances with antioxidant properties, possibly due to the presence of tannins and saponins, compounds with antioxidant action revealed in the phytochemical screening. The results obtained demonstrate the richness of groups of bioactive compounds present in leaf extracts of *C. zeylanicum* and *C. burmannii* and provide relevant information for further chemical and pharmacological studies.

KEYWORDS: Bioactivity, Antioxidant, Secondary metabolites.

1 | INTRODUÇÃO

O uso de produtos naturais, particularmente da flora, nasceu com a humanidade. As plantas medicinais são utilizadas desde as civilizações mais antigas na busca de alívio, cura, prevenção e tratamento de inúmeras doenças, servindo como importante fonte de compostos biologicamente ativos (ANDRADE et al. 2007; TOMAZI et al., 2014).

Lauraceae é uma família botânica com muitas espécies consideradas medicinais e de utilização variada contra diversas doenças. Trata-se de uma família rica em metabólitos secundários bioativos pertencentes a diferentes classes. Atividades biológicas importantes são relatadas para os extratos brutos de suas inúmeras espécies (SILVA et al., 2019; SILVA et al., 2020; FERRINI et al., 2021).

Entre as espécies medicinais, inclui-se *Cinnamomum zeylanicum* Blume, popularmente conhecida como canela-do-ceilão, utilizada como antidispéptico, antinflamatório e antiespasmódico (BRASIL, 2021). Os efeitos benéficos de *C. zeylanicum* são atribuídos a presença de compostos bioativos, como cinamaldeído, eugenol, catequinas, flavonoides, saponinas e terpenoides (SIVAPRIYA; JOHN, 2021; ABEYSEKERA et al., 2013; GHOSH et al., 2015). Para os extratos são descritas propriedades anticolinérgica, antioxidante, antidiabética, entre outras (SINGH et al., 2020; WARIYAPPERUMA et al., 2020; GULCIN et al., 2019; ADARSH et al., 2020).

Cinnamomum burmannii (Nees & T. Nees) Blume, conhecida como canela-da-indonésia, é usada no tratamento de náuseas, dispepsia, tosse, diarreia e malária (BANDAR, 2012). Seus extratos brutos e compostos isolados, como alcaloides, fenólicos, proantocianidinas, cumarinas e cinamaldeído, apresentam importantes atividades biológicas, a exemplo de antioxidante, antimicrobiana, antidiabética e efeito antidepressivo (TISNADJAJA et al., 2020; NOVITA; SUTANDHIO, 2019; ERVINA et al., 2019; VERDINI et al., 2020, PARISA et al., 2020).

Considerando o potencial bioativo das espécies de Lauraceae, o presente trabalho teve como objetivo realizar a triagem fitoquímica e avaliar o potencial antioxidante das folhas de *C. zeylanicum* e *C. burmannii* coletadas na região sul de Mato Grosso do Sul.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e identificação do material vegetal

O material vegetal foi coletado de um indivíduo de cada espécie em abril de 2015 na região de Mundo Novo/MS. A identificação das espécies foi realizada por especialistas da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS).

Obtenção dos extratos brutos das folhas

As folhas foram submetidas à secagem ao ar, moídas e pesadas, resultando em aproximadamente em 350 g de *C. zeylanicum* e 500 g de *C. burmannii*. Posteriormente foram extraídas exaustivamente com etanol, a frio. Cada extrato resultante foi filtrado e concentrado sob pressão reduzida até consistência xaroposa, sendo então submetidos a triagem fitoquímica e aos testes de atividade antioxidante.

Triagem fitoquímica - Testes analíticos qualitativos

Os extratos etanólicos brutos das folhas de *C. zeylanicum* e *C. burmannii* foram submetidos a triagem fitoquímica preliminar para detecção das principais classes de metabólitos secundários, através de reações químicas que resultam no desenvolvimento de coloração e/ou precipitado, característico para cada classe de substâncias (SIMÕES et al., 2010).

Os testes para alcaloides foram realizados com os reativos de Bouchardat, Dragendorff, Wagner e Mayer, triterpenos e/ou esteroides através da reação de Liebermann-Burchard, taninos usando cloreto férrico e teste para saponinas usando o índice de espuma. Flavonoides por meio da reação Shinoda, purinas usando peróxido de hidrogênio, catequinas com vanilina e sesquiterpenlactonas e outras lactonas utilizando os reagentes cloridrato de hidroxilamina e cloreto férrico.

Teste qualitativo de atividade antioxidante utilizando β -caroteno

A análise por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando β -caroteno como revelador tem sido amplamente empregado na detecção de produtos naturais com propriedade antioxidante (CORSINO et al., 2003). Em placas de CCD foram aplicados 3 μ L dos extratos brutos das folhas de *C. zeylanicum* e de *C. burmannii*. Após a secagem, as placas foram borrifadas com a solução de β -caroteno na concentração 0,2 g.L⁻¹ em diclorometano preparado previamente conforme técnica descrita na literatura (ZERAİK; YARIWAKE, 2008). As placas foram deixadas à temperatura ambiente até o descoramento total da cor laranja do revelador, e o surgimento de manchas alaranjadas é indicativo de

substâncias com atividade antioxidante.

Teste qualitativo de atividade antioxidante com DPPH

Nesse ensaio, para determinar a atividade antioxidante foi utilizado o radical livre 2,2-difenil-1-picrilidrazila (DPPH) com resposta qualitativa (SOUSA et al., 2007). Os extratos das folhas de *C. zeylanicum* e *C. burmannii* foram depositados em placas de CCD e realizou-se a separação com um sistema de solvente apropriado, tal como no ensaio com β -caroteno. Cada placa foi aspergida com solução metanólica de DPPH na concentração 0,4 mM. O aparecimento de manchas amarelas por contraste com o fundo roxo é característico da presença de substâncias com ação antioxidante.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os extratos etanólicos brutos das folhas de *C. zeylanicum* e de *C. burmannii* foram analisados quimicamente para se conhecer o perfil de seus principais grupos de metabólitos secundários. Tais composto, além de muito diversificados, são comercialmente importantes, especialmente para o setor farmacêutico, o qual visa principalmente, grande número de substâncias farmacologicamente ativas. Assim, o conhecimento da composição química, através de testes químicos qualitativos, sugere as possíveis classes de metabólitos secundários de interesse farmacológico presentes nos extratos vegetais, e possibilita delinear o melhor método para sua extração e bioensaios aos quais possam ser submetidos (COSTA et al., 2009; SIMÕES et al., 2010).

O resultado da triagem fitoquímica (Tabela 1) permitiu identificar, principalmente sob observação de coloração e/ou precipitado característico, a presença dos grupos alcaloides, triterpenoides e/ou esteroides e taninos nos extratos de ambas as espécies e saponinas apenas no extrato de *C. burmannii*. Os compostos orgânicos pertencentes aos grupos de flavonoides, purinas, catequinas e sesquiterpenlactonas e outras lactonas não tiveram sua presença constatada nos testes.

Classe de metabólitos secundários	Extrato etanólico bruto das folhas	
	<i>C. zeylanicum</i>	<i>C. burmannii</i>
Alcaloides	++	+
Triterpenos e/ou esteroides	+	+++
Taninos	++	++
Saponinas	-	+
Flavonoides	-	-
Purinas	-	-
Catequinas	-	-

+ + + fortemente positivo, + + moderadamente positivo, + fracamente positivo, - negativo.

Tabela 1- Triagem fitoquímica dos extratos etanólicos brutos das folhas de *Cinnamomum zeylanicum* e de *Cinnamomum burmannii*.

Diversos estudos reportados na literatura têm evidenciado que as plantas são fontes potenciais de antioxidantes naturais e produzem diversas classes de substâncias com à habilidade antioxidante em sequestrar radicais livres, como superóxidos (O_2^-), hidroxilas (HO^\cdot) e hidroperoxila (ROO^\cdot) originados de reações químicas ou processos bioquímicos. Estes radicais desempenham funções biológicas essenciais no organismo, no entanto, seu excesso pode causar danos oxidativos a várias biomoléculas, contribuindo para o desenvolvimento de doenças, como câncer, doenças cardiovasculares e disfunções cerebrais (RAHAL et al., 2014; SOUSA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015).

Desta forma, a propriedade antioxidante qualitativa dos extratos etanólicos brutos das folhas de *C. zeylanicum* e de *C. burmannii* foi avaliada por autografia com β -caroteno e DPPH. As placas de cromatografia em CCD com os extratos reveladas com β -caroteno apresentaram uma coloração fracamente alaranjada. Porém, quando reveladas com DPPH apresentaram uma coloração característica. Portanto os resultados obtidos pelo método bioautográfico com DPPH mostraram a presença de substâncias com propriedades antioxidantes, como o grupo dos taninos, identificado na triagem fitoquímica das espécies. Taninos são compostos bloqueadores de radicais livres, sendo eficientes na prevenção da auto-oxidação (PESSUTO et al., 2009).

Na literatura são descritos diversos estudos químicos e biológicos para os extratos das cascas e óleos essenciais de ambas as espécies (SIVAPRIYA; JOHN, 2020; SIVAPRIYA; JOHN, 2021; ADARSH et al., 2020; VERDINI et al., 2020; GOGOI et al., 2021), no entanto, são poucos os relatos para os extratos foliares dessas espécies.

Mishra et al., 2009 avaliaram a atividade fungicida de diferentes extratos das cascas e das folhas de *C. zeylanicum* e demonstraram que os extratos exibiram intenso potencial antifúngico. Abeysekera et al., 2013 em seus estudos determinaram os teores de fenóis e flavonoides totais e constataram alto potencial antioxidante dos extratos das folhas e cascas desta canela. Abeysekera et al., 2019 relataram os teores de fenóis e flavonoides totais e propriedades antioxidantes e regulatórias glicêmicas de diferentes estágios de maturidade dos extratos das folhas de *C. zeylanicum*.

Em relação a *C. burmannii*, Anggraini et al., 2018 avaliaram os teores de polifenóis totais e antocianinas do extrato das folhas de *C. burmannii*, o qual apresentou o menor potencial antioxidante entre as espécies estudadas. Setiawati et al., 2016 analisando o pó e o extrato etanólico das folhas encontrou na análise fitoquímica do extrato das folhas, entre outros compostos, taninos e saponinas. Li et al., 2012 isolaram dentre várias substâncias, compostos esteroides do extrato das folhas de *C. burmannii*, tal como foi identificado na

triagem fitoquímica desta espécie no presente estudo.

4 | CONCLUSÃO

Os testes analíticos preliminares realizados neste trabalho demonstram a riqueza de classes de metabolitos secundários presentes nos extratos das folhas de *C. burmanni* e *C. zeylanicum*. Nos testes qualitativos de atividade antioxidante com β -caroteno e DPPH foi possível detectar potencial antioxidante para ambos os extratos. Os grupos de metabólitos identificados apresentam atividades farmacológicas já citadas na literatura, porém para compreender melhor seu significado e aplicação, faz-se necessário o isolamento e caracterização das substâncias presentes nas folhas das espécies que contribuem, principalmente para seu potencial antioxidante.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, S.F.; CARDOSO, L.G.; CARVALHO, J.C.T.; BASTOS, J.K. Anti-inflammatory and antinociceptive activities of extract, fractions and populnic acid from bark wood of *Austroplenckia populnea*. **Journal of Ethnopharmacology**, v.109, p.464-471, 2007.
- ANGGRAINI, T.; NOVENDRA, V.; NOVELINA. Antioxidant Activity of *Archidendron pauciflorum*, *Syzygium oleana*, *Mangifera indica*, *Theobroma cacao* and *Cinnamomum burmannii* young leaves and their application as jelly drink colourants. Pakistan **Journal of Nutrition**, v.17, p.492-499, 2018.
- ABEYSEKERA, W.P.K.M.; PREMAKUMARA, G.A.S.; RATNASOORIYA, W.D. *In vitro* antioxidant properties of leaf and bark extracts of Ceylon cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum* Blume). **Tropical Agricultural Research**, v.24, p.128-138, 2013.
- ABEYSEKERA, W.P.K.M.; ARACHCHIGE, S.P.G.; ABEYSEKERA, W.K.S.M.; RATNASOORIYA, W.D.; MEDAWATTA, H.M.U.I. Antioxidant and glycemic regulatory properties potential of different maturity stages of leaf of Ceylon cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) *in vitro*. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v.18, 2019.
- ADARSH, A.; CHETTIYAR, B.; KANTHESH, B.M.; RAGHU. N. Phytochemical screening and antimicrobial activity of "*Cinnamon zeylanicum*". **International Journal of Pharmaceutical Research and Innovation**, v.13, p.22-33, 2020.
- BANDAR, A.D. Pharmaceutical applications and phytochemical profile of *Cinnamomum burmannii*. **Pharmacognosy Reviews**, v.6, p.125-131, 2012.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Formulário de Fitoterápicos Farmacopeia Brasileira**. Brasília: 2ª edição. ANVISA, 2021.
- CORSINO, J.; SILVA, D.H.S.; ZANONI, M.V.B.; BOLZANI, V.S.; FRANÇA, S.C.; PEREIRA, A.M.; FURLAN, M. **Phytotherapy Research**, v.17, p.913-916, 2003.

COSTA, E.S.S.; DOLABELA, M.F.; PÓVOA, M.M.; OLIVEIRA, D.J.; MÜLLER, A.H. Estudos farmacognósticos, fitoquímicos, atividade antiplasmódica e toxicidade em *Artemia salina* de extrato etanólico de folhas de *Montrichardia linifera* (Arruda) Schott, Araceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.19, p.834-838, 2009.

ERVINA, M.; SANJAYA, L.H.; DIVA, J.; CAROLINE; TEWFIK, S.; TEWFIK, I. Optimization of water extract of *Cinnamomum burmannii* bark to ascertain its *in vitro* antidiabetic and antioxidant activities. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v.19, 2019.

FERRINI, L.; RODRÍGUEZ, J.P.; COLAVITA, J.P.M.; OLEA, G.; OJEDA, G.A.; RICCIARDI, G.; TORRES, A.M.; AGUIRRE, M.V. Anti-inflammatory activity of *Nectandra angustifolia* (Laurel Amarillo) ethanolic extract. **Journal Ethnopharmacology**, v.272, 2021.

GHOSH, T.; BASU, A.; ADHIKARI, D.; ROY D.; PAL, A.K. Antioxidant activity and structural features of *Cinnamomum zeylanicum*. **3 Biotech**, v.5, p.939-947, 2015.

GOGOI, R.; SARMA, N.; LOYING, R.; PANDEY, S.K.; BEGUM, T.; LAL M.A Comparative analysis of bark and leaf essential oil and their chemical composition, antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial activities and genotoxicity of North East Indian *Cinnamomum zeylanicum* Blume. **The Natural Products Journal**, v.11, p.74-84, 2021.

GULCIN, I.; KAYA, R.; GOREN, A.C.; AKINCI OGLU, H.; TOPAL, M.; BINGOL, Z.; ÇAKMAK, K.C.; SARIKAYA, S.O.B.; DURMAZ, L.; SEVIM, B.O.S. Anticholinergic, antidiabetic and antioxidant activities of Cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts: polyphenol contents analysis by LC-MS/MS. **International Journal of Food Properties**, v.22, p.1511-1526, 2019.

LI, H.T.; CHEN, C.H.; HONG, Z.L.; HUANG, J.C.; CHEN, C.Y. Chemical constituents from the leaves of *Cinnamomum burmannii*. **Chemistry of Natural Compounds**, v.48, p.873-874, 2012.

MISHRA, A.K.; MISHRA, A.; KEHRI, H.; SHARMA, B.; PANDEY, A.K. Inhibitory activity of Indian spice plant *Cinnamomum zeylanicum* extracts against *Alternaria solani* and *Curvularia lunata*, the pathogenic dematiaceous moulds. **Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials**, v.8, 2009.

NOVITA, B.D.; SUTANDHIO, S. The effect of *Cinnamomum burmannii* water extraction against *Staphylococcus aureus*, *Enterobacter* spp., *Pseudomonas aeruginosa*, and *Candida albicans*: *in vitro* study. **Folia Medica Indonesiana**, v.55, p.285-289, 2019.

OLIVEIRA, G.L.S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais *in vitro* pelo método do DPPH: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.17, p.36-44, 2015.

PARISA, N.; HIDAYAT, R.; MARITSKA, Z.; PRANANJAYA, B.A. Antidepressant effect of cinnamon (*Cinnamomum burmannii*) bark extract in chronic stress-induced rats. **Open Access Macedonian Journal of Medical Sciences**, v.8, p.273-277, 2020.

PESSUTO, M.B.; COSTA, I.C.; SOUZA, A.B.; NICOLI, F.M.; MELLO, J.C.P.; PETEREIT, F.; LUFTMANN, H. Atividade antioxidante de extratos e taninos condensados das folhas de *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reiss. **Química Nova**, v.32, p.412-416, 2009.

RAHAL, A.; KUMAR, A.; SINGH, V.; YADAV, B.; TIWARI, R.; CHAKRABORTY, S.; DHAMA, K. Oxidative stress, prooxidants, and antioxidants: the interplay. **Biomed Research International**, v. 2014, 2014.

SETIAWATI, M.; JUSADI, D.; LAHENG, S.; SUPRAYUDI, M.A.; VINASYIAM, A. The enhancement of growth performance and feed efficiency of Asian catfish, *Pangasianodon hypophthalmus* fed on *Cinnamomum burmannii* leaf powder and extract as nutritional supplementation. **AAFL Bioflux**, v.9, p.1301-1309, 2016.

SILVA, Y.R.R.; SILVA, L.D.; ROCHA, T.L.; SANTOS, D.B.D.; BEZERRA, J.C.B.; MACHADO, K.B.; PAULA, J.A.M.; AMARAL, V.C.S. Molluscicidal activity of *Persea americana* Mill. (Lauraceae) stem bark ethanolic extract against the snail *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818): a novel plant-derived molluscicide? **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.92, 2020.

SILVA, A.F.G.; PEZENTI, L.; ABEL, M.C.N.; YUNES, R.V.F. Antioxidant activity and quantification of phenols, flavonoids and total tannins of *Cinnamomum triplinerve* (Lauraceae). **Ciência e Natura**, v.41, p.1-6, 2019.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. (Orgs). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: UFRGS: Florianópolis: UFSC, 2010.

SINGH, R.; PARASURAMAN, S.; KATHIRESAN, S. Antioxidant and antidiabetic activities of methanolic extract of bark of *Cinnamomum zeylanicum* in diabetic rats. **Free Radicals and Antioxidants**, v.10, p.16-23, 2020.

SIVAPRIYA, T.; JOHN, S. Qualitative, quantitative, and antioxidant analysis of phytochemicals present in *Cinnamomum zeylanicum* species. **Indian Journal of Health Sciences and Biomedical Research**, v.13, p.105-111, 2020.

SIVAPRIYA, T.; JOHN, S. Identification of insulin like polyphenol from the inner bark of *Cinnamomum zeylanicum* by IR, NMR Spectroscopy. **International Journal of Multidisciplinary Research in Arts, Science & Commerce**, v.1, p.61-71, 2021.

SOUSA, C.M.M.; SILVA, H.R.; VIEIRA JUNIOR, G.M.; AYRES, M.C.C.; COSTA, C.L.S.; ARAÚJO, D.S.; CAVALCANTE, L.C.D.; BARROS, E.D.S.; ARAÚJO, P.B.M.; BRANDÃO, M.S.; CHAVES, M.H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v.30, p.351-355, 2007.

TISNADJAJA, D.; IRAWAN, H.; EKAWATI, N.; BUSTANUSSALAM, B.; SIMANJUNTAK, P. Potency of *Cinnamomum burmannii* as antioxidant and a glucosidase inhibitor and their relation to trans-cinamaldehyde and coumarin contentes. **Jurnal Fitofarmaka Indonesia**, v.7, p.20-25, 2020.

TOMAZI, L.B.; AGUIAR, P.A.; ZANETTE, V.C.; ROSSATO, A.E. Estudo etnobotânico das árvores medicinais do Parque Ecológico Municipal José Milanese, Criciúma, Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.16, p.450-461, 2014.

VERDINI, L.; SETIAWAN, B.; SINAGA, T.; SULAEMAN, A.; WIBAWAN, W.T. Phytochemical profile of cinnamon extract (*Cinnamomum Burmanii* Blume) from three regions of Sumatra Island using GCMS. **European Journal of Molecular & Clinical Medicine**, v.7, p.4557-4568, 2020.

WARIYAPPERUMA, W.A.N.M.; KANNANGARA, S.; WIJAYASINGHE, Y.S.; SUBRAMANIAM, S.; JAYAWARDENA, B. *In vitro* anti-diabetic effects and phytochemical profiling of novel varieties of *Cinnamomum zeylanicum* (L.) extracts. **PeerJ**, v.8, p.1-18, 2020.

ZERAIK, M.L.; YARIWAKE, J.H. Extração de β -caroteno de cenouras: uma proposta para disciplinas experimentais de Química. **Química Nova**, v. 31, p.1259-1262, 2008.

MOFs (METAL ORGANIC FRAMEWORKS) AS A STATIONARY PHASE IN LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 15/06/2021

Tamires dos Reis Menezes

Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP),
Universidade Tiradentes (UNIT/PEP)
Aracaju-Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/1363799665554869>

Kátilla Monique Costa Santos

Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP),
Universidade Tiradentes (UNIT/PEP)
Aracaju-Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/7513196907569585>

Silvia Maria Egues Dariva

Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP),
Universidade Tiradentes (UNIT/PEP)
Aracaju-Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8029656203911141>

Juliana Faccin de Conto Borges

Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP),
Universidade Tiradentes (UNIT/PEP)
Aracaju-Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/6166704581313470>

Cesar Costapinto Santana

Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP),
Universidade Tiradentes (UNIT/PEP)
Aracaju-Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8458559657676452>

ABSTRACT: The MOFs belong to a class of coordination polymers that can be used as micro and meso porous materials of high-capacity

adsorption. These materials combine inorganic parts (metal ions) with organic parts (binders) creating three-dimensional crystalline structures with covalent bonds. The peculiar characteristics (high porosity, selectivity, multiple active sites) make the MOFs a promisor adsorbent as a new stationary phase of high performance for liquid chromatography. This work is an exploratory study of published articles in the literature in several scientific journals, between 2008 and 2018, in order to create summary and recommendations of experimental results regarding to MOF applications as a stationary phase in liquid chromatography (HPLC). In order to overcome the challenge of loss of column efficiency due to the irregular sizes and shapes of the particles, there is an absolute growth in pre-treatment and modifications area of the MOFs that aims to improve the efficiency and activity.

KEYWORDS: MOFs, ZIFs, liquid chromatography, HPLC.

1 | INTRODUCTION

The separation process for obtaining pure substances is of crucial importance for the chemical and allied industries. In this context, the chromatographic processes stand out. High-performance liquid chromatography (HPLC) is among the most widely used as a tool in both biochemistry and separation analyzes (HAYES et al., 2014).

Chromatography can be described as a physicochemical method of separating components from a mixture, accomplished by

distributing these components into two phases, which are in contact. One phase remains stationary while the other moves through it. During the contact of the mobile phase on the stationary phase, the components of the mixture are distributed over the two phases so that each phase is selectively retained by the stationary phase, resulting in different retention times of these components (COLLINS et al., 2006).

The silica stands out as the most used material in the processes with HPLC, however, new porous materials emerge as a possibility to compose the stationary phase, as the coordination polymers.

A new class of microporous coordination polymers appears as an alternative to HPLC stationary phase are the so-called MOFs (Metal-Organic Frameworks). Metallurgical networks consist of clusters or metal ions coordinated to organic binders containing potential voids. The recent interest in these materials is a consequence of the combination of important characteristics such as crystallinity, porosity and the existence of strong metal-binder interaction. This unique combination of properties elevates MOFs to a special class of adsorbents as it conducts materials with greater thermal stability and greater mechanical stability. In this way, the MOFs are materials with great potential of adsorption and chromatography applications, besides others such as catalysis and controlled release of drugs (AHMAD et al., 2009; NORDIN et al., 2015).

The synthesis and development of MOFs are relatively recent, with the consolidation of the pioneering work of the so-called reticular chemistry in the late 1990s (YAGHI, 1999). Materials and methods for the preparation of materials with significant chemical, mechanical and nanoporosity robustness emerged exponentially in the later decades (LONG and YAGUI, 2009; LI et al., 2009). These adsorbents exhibit a great potential of application, especially in the manufacture of chemical products, separation processes, catalysts among others, in the area of fine chemistry. Due mainly to the possibility of modulation of the porous structure and the electronic properties of the active sites. The porosities of the MOFs are located between the mesoporous zeolites and the mesoporous silicates, being considered as nanostructured materials (KINIC et al., 2017).

Another class of MOFs that presents a high interest are the ZIFs (Zeolite Imidazole Frameworks), since these materials present high thermal and chemical stability of zeolites, with the specific advantages of MOFs as high surface area, Zeolite Imidazole Frameworks). ZIFs are porous and crystalline networks obtained from zeolites in which the metal ions are bound to the backbone by imidazole units (ZHU et al., 2017).

In particular, the possibility of post-synthesis modification of these MOFs, from the change of the organic part, promotes different chemical environments and can serve as a reaction medium with control of chemical properties. It thus becomes a promising class of adsorbent materials. The peculiar characteristics such as high porosity, shape selectivity, and multiple active sites make the MOFs a promising adsorbent as a new high-performance stationary phase for liquid chromatography (EHLING et al., 2018).

The literature-based approaches based on MOFs are very important for knowledge of the ability of MOFs in the adsorption/separation process and for better knowledge of the material, obtaining good results due to high adsorption rates (ZHANG and CHEN, 2017).

Since the advent of this new material the investigations have focused mainly on the adsorption to a gas phase, however, some works dealing with MOFs for separations of liquid phases have been receiving a lot of attention. Three interesting reviews have been published (Vororde et al., 2014, ZHANG et al., 2017 and MUKHERJEE et al., 2018) containing the MOF studies for liquid phase separations. MUKHERJEE and collaborators also focus on their study on the pore flexibility of metal-organic structures in the face of the evolution of studies already published in the literature.

In this context, the objective of this review was to conduct an exploratory study of the evolution of the articles published in the literature, concerning the applications of MOFs as a stationary phase in high performance liquid chromatography (HPLC), with the aim of highlighting the evolution of these stationary phases, from the use of the pure, as well as, in the supports made to overcome the problem of efficiency loss in the column due to the non-uniformity of the particles. The abstract has articles published between the years 2008 and the present year, 2018. Initial surveys identified that in the period prior to 2008 there is a shortage of articles that describe in greater detail.

2 | EXPLORATORY STUDY

2.1 MOF in Liquid Chromatography

Cychoosz et al. (2008), although they did not perform a work using the liquid chromatography technique, developed a study based on the liquid phase adsorption by microporous coordination polymers (MCPs), MOFs and subfamily of MOFs, to remove organosulfide compounds that later served as a basis for several other studies. MCPs exhibit superior adsorption capacity when compared to activated carbon and zeolite, but the quantitative determination on adsorption of large molecules by MCPs (Microporous coordination polymers) is still poorly exploited, although they exhibit adequate pore size.

In the work, 5 types of MCPs (UMCM-150, MOF-505, HKUST-1, MOF-5 and MOF-177) were studied for the adsorption of benzothiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene from isooctane solutions. The choice of the MCPs was an attempt to ascertain different structures with different pore sizes and different metal clusters. Saturation was not achieved for all the isotherms studied in the work, indicating that these materials have a potential for even greater amounts of adsorption, Figure 1. Another factor that attracted a lot of attention in the study was the comparison of the capacities of these materials in relation to reference zeolite, Na (Y). For comparison, the adsorption capacities were measured and MOF structures were adsorbed 5 to 6 times

more than the reference zeolite.

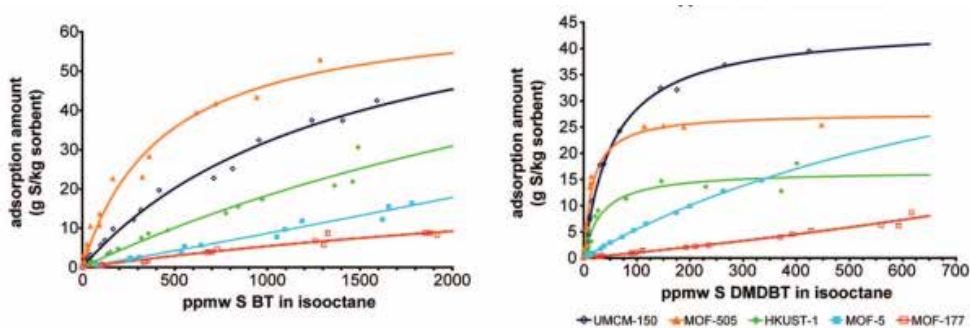


Figure 1. Adsorbent isotherms of benzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene in isooctane solutions with the MCPs: UMC-150, MOF-505, HKUST-1, MOF-5 e MOF-177. Reprinted (adapted) with permission from (CYCHOSZ *et al.*, 2008). Copyright American Chemical Society.

The work of ALAERTS *et al.* (2008) established how essential it is for the application of MOFs that they undergo an activation process being pretreated to obtain a larger volume of pores because during the process of synthesis or modification some organic binders or even non-volatile solvents can lodge in the pores.

Alaerts and colleagues proposed the total removal of the terephthalic acid housed in the pores of MOF MIL-47 during the calcination process that was performed at 573K, suggesting that there would be greater accessibility by increasing the pore volume and, consequently, maximizing the adsorption rate of xylenes, reporting that this step is essential to apply the MOFs to selective separations in the liquid phase. They also performed pulse and breakthrough chromatographic experiments using a stainless steel 5 cm long and 4 mm internal diameter filled with MIL-47 using hexane as the mobile phase. It was noted, then, that the temperature increases both completely removed the terephthalic acid from the pores, as it prevented the oxidation of the MIL-47 before pretreatment. However, under the activation conditions, it was not possible to avoid oxidation. The application of MIL-47 to the separation was impaired since the acid removed contributes in the selectivity between p-xylene and m-xylene. However, the activated MIL-47 is quite selective for separations of para-meta-mixtures of aromatics like ethyl toluene, xylenes, dichlorobenzenes, toluidines, and cresols.

The activation process of the MOFs, conditioned for a certain time and a high temperature, which varies with the type of MOF according to the temperature that the structure begins to degrade or collapse, has been carried out as a standard pretreatment of the material prior to characterizations and / or applications in both liquid adsorption and gas adsorption studies to obtain greater pore access and better adsorption rates.

Ahmad points out that analyzing previous work such as Cychosz's, MCPs, MOFs, offer an attractive alternative to other materials already used as a stationary phase

because of their adjustable pore sizes, high surface area and commercial availability. It thus becomes an excellent material with high potential for adsorption and high selectivity for liquid chromatography. Then, a study was carried out with coordinated polymers of microporous polymers derived from carboxylates coordinated with copper (HKUST-1) and zinc (MOF-5), two of the materials studied by Cychosz. The two materials were packed on a HPLC column and hexane and dichloromethane were used as the mobile phase for the selective separation of organic compounds including; benzene, ethylbenzene, styrene, naphthalene, anthracene, phenanthrene, pyrene, 1,3,5-triphenylbenzene and 1,3,5-tris(4-bromophenyl) benzene and, in most cases, excellent separation with different retention and good adsorption rate, Figure 2 and 3. However, it was observed a high counter pressure and the existence of extended peaks.

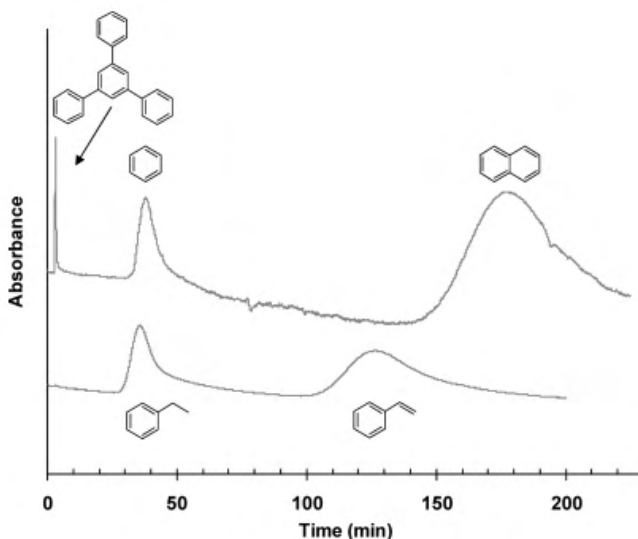


Figure 2. Chromatogram of a mixture of 1,3,5-triphenylbenzene, benzene and naphthalene. Chromatogram of styrene and ethylbenzene. Reprinted (adapted) with permission from (AHMAD *et al.* 2009). Copyright American Chemical Society.

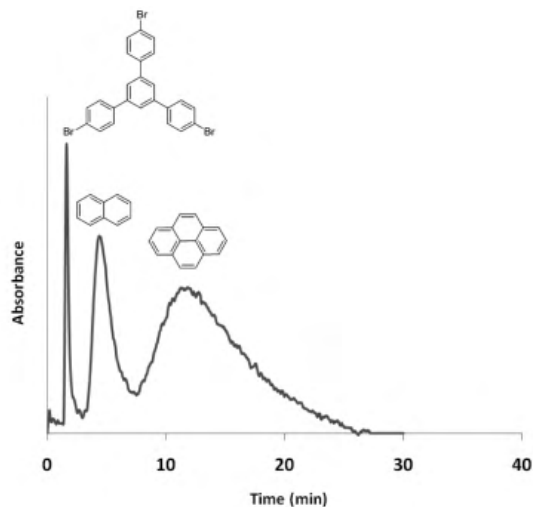


Figure 3. Chromatogram of 1,3,5-tris(4-bromophenyl) benzene, naphthalene and pyrene using MOF-5 as stationary phase. Reprinted (adapted) with permission from (AHMAD *et al.* 2009). Copyright American Chemical Society).

Despite the several positive characteristics of MOFs, such as high adsorption rates and efficiency in the separation of several substances such as aromatic compounds studied by Ahmad, it is evident that the wide distribution of particle sizes and irregular shapes can generate against pressure and cause a decrease in efficiency of the HPLC columns filled with the MOF, as can be observed in Ahmad's work where peak amplification and low intensity occurred. Faced with this problem, after the year of 2009, some studies appeared seeking alternatives to minimize it and improve the efficiency of columns containing the stationary phase.

One of the alternatives to reduce separation time and improve column efficiency is to manufacture silica-MOF composites for fast and efficient HPLC separation, as can be seen in the work of Ameloot *et al.*, By comparing the two columns, MOF and Silica-MOF. Although this manufacture of silica-MOF composites is highly relevant and promising, this activity requires great challenges.

AMELOOT *et al.* (2010) studied silica-MOF as a stationary phase in HPLC. The work consists in introducing a method based on a clear precursor solution that allows the formation of MOF within the pores of silica granules, often used in chromatography, leading to spheres with a uniform particle size of 3 μm . Silica was modified with MOF, [Cu₃ (BTC)₂]. In the study, we performed column tests containing MOF, [Cu₃ (BTC)₂], unmodified silica and silica modified with MOF. They used heptane as the mobile phase and a column 15 cm long and 4.6 mm in diameter. As a result, the columns containing [Cu₃ (BTC)₂] showed high backpressure (around 200 bar) and fairly broad peaks. The column containing the unmodified silica despite having a lower counter-pressure (around 54 bar, could not

separate the ethylbenzene-styrene mixture.) However, the column containing the silica-MOF compound was able to separate the mixture of ethylbenzene and styrene effectively with lower retention time, lower back pressure (around 47 bar) with intense and narrow peaks, Figure 4.

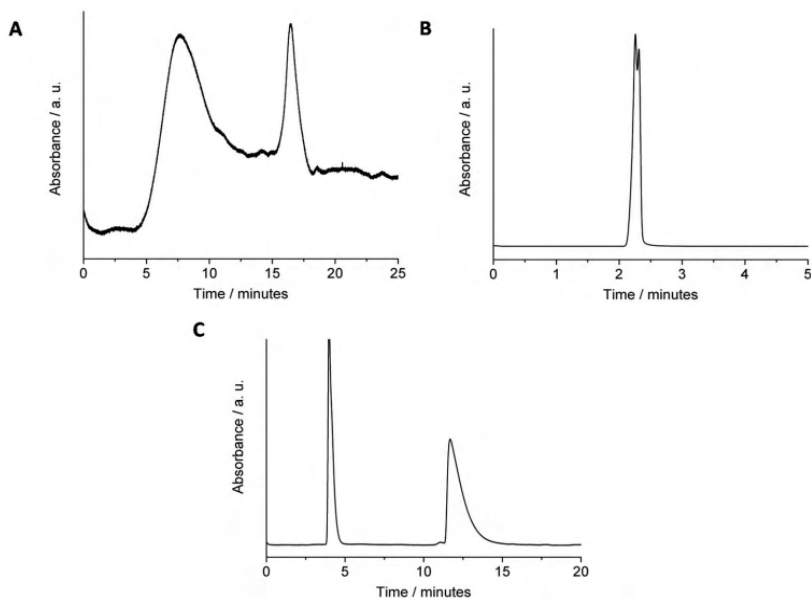


Figure 4. (A) Injection of a mixture of ethylbenzene styrene into a pure $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ column. (B) Silica column without modification. (C) Silica column modified with $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$. Reprinted (adapted) with permission from (AMELOOT *et al.*, 2010). Copyright American Chemical Society.

Aware of the positive characteristics of the MOFs and knowing the challenge that the irregular sizes and shapes of the particles can cause in an HPLC column, Fu *et al.* (2013) they studied a new possibility, using a subclass of MOFs called ZIFs. Among ZIFs, ZIF-8 was chosen for loading the structural advantages of MOFs and features present in the compounds as zeolites as high surface areas, high chemical and mechanical stability. They used ZIF-silica to separate EDCs (bisphenol A (BPA), b-estradiol (E2) and p- (tert-octyl) phenol) and pesticides (thiamethoxam, hexaflumuron, chlorantraniliprole and pymetrozine) and named the ZIF -8 @ SiO_2 for this stationary phase. They obtained a rapid separation of EDCs and pesticides with low column backpressure. We have also demonstrated that ZIF-8 is effective for separating the large molecules tested because of the surface interactions between them and the analytes. This study offers the possibility of preparation of multifunctional composites based on large applications of MOFs in HPLC separation.

In addition, Fu *et al.* (2013) studied the effect of ZIF-8 density by testing the influence of different layers of the carrier, silica, on HPLC separation, which they called the number of growth cycles of ZIF-8. They found that the density was controlled by the number of growth

cycles of ZIF-8. Resolutions of EDCs and pesticides were clearly improved and baseline separation was achieved in the column packed with ZIF-8 @ SiO₂ prepared after three cycles of ZIF-8 bark growth, figure 5.

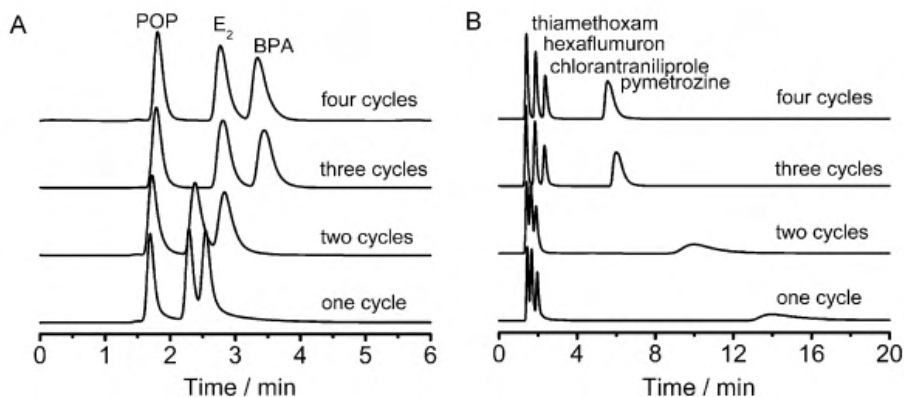


Figure 5. Chromatograms on ZIF-8 @ SiO₂ columns with different numbers of growth cycles. (A) EDCs (B) pesticides. Reprinted (adapted) with permission from (FU *et al.*, 2013). Copyright American Chemical Society.

QIN *et al.* (2015), in his study, reported that there are few data on MOFs structures, one reason being the heterogeneity of the material with respect to particle size and morphology, making it difficult to accurately describe kinetic data. They demonstrate the manufacture of liquid phase epitaxy (LPE) MOFs with functional carboxylic groups on the nuclear surface and bind the first layer of MOF. The epitaxy process can produce, in support models, metallic-organic structures attached to the thinner surface, which is more ordered, oriented and homogeneous. Figure 6 (SURMOFs, surface attached metal-organic framework thin films).

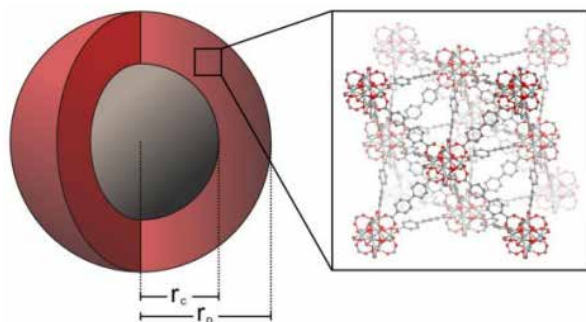


Figure 6. Schematic structure of the envelope of UiO-67 grown in carboxyl functionalized magnetic microparts: r_c refers to the radius of the magnetic particle and r_p defines the radius of the particle, including the shell. The structure of UiO-67 contains octahedral and tetrahedral pores of shared face. Reprinted (adapted) with permission from (QIN *et al.*, 2015). Copyright American Chemical Society.

Among the family of MOFs, the UiO series (University of Oslo) are of special interest because of their excellent thermal and chemical stability of the zirconium series UiO-67. The tests performed with the MOF in question were compared with simulations made from the ChromX software, developed for chromatographic modeling by the Institute of process Engineering in Life Sciences Section IV: Biomolecular Separation Engineering of the Karlsruhe Institute of Technology, in 2012. The experiments in HPLC were performed with ACN (acetonitrile) and water as the mobile phase on a 200 mm long and 1 mm internal diameter column.

Using phenolic derivatives (2,6-dimethylphenol, DMP, Benzene-1,3-diol, BZD and 2,6-dichlorophenol, DCP) to analyze kinetic properties in chromatographic experiments, it was noted that maximum loading capacity remained constant, however, the affinities of the studied molecules varied and showed a strong dependence of the applied solvent, ACN / H₂O. The result was that the pore diffusivity was in the order of two or three times less than the diffusivity of the activated carbon. The results also indicate that, despite the simulations using a common diffusivity model, with the MOFs, the mass transfer is better elaborated, with surface diffusion effects and size effects exclusion.

In 2016, Lv et al. Used high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detector to determine thiols (organosulfur) compounds from waste water samples with MOF-5 prepared and used as a DSPE adsorbent for selective adsorption of wastewater sample. Chromatography experiments were performed using a 150 mm long and 4.6 mm diameter column and the mobile phase was composed of acetonitrile. In this work, a new carbazole-9-ethyl-2-maleimide (CAEM) reagent was also synthesized to improve the efficiency of MOF-5 and to increase its selectivity as the novel thio fluorescent derivatization reagent was designed and synthesized based on a reaction between maleimide and thiol groups. However, (CAEM) had no fluorescence, obtaining a fast reactivity and high selectivity for thiol group under mild conditions. The application of (CAEM) and MOF-5 resulted in selectivity advantages for low-limit detection thiols compared to other methods exhibiting excellent separation efficiency, Figure 7.

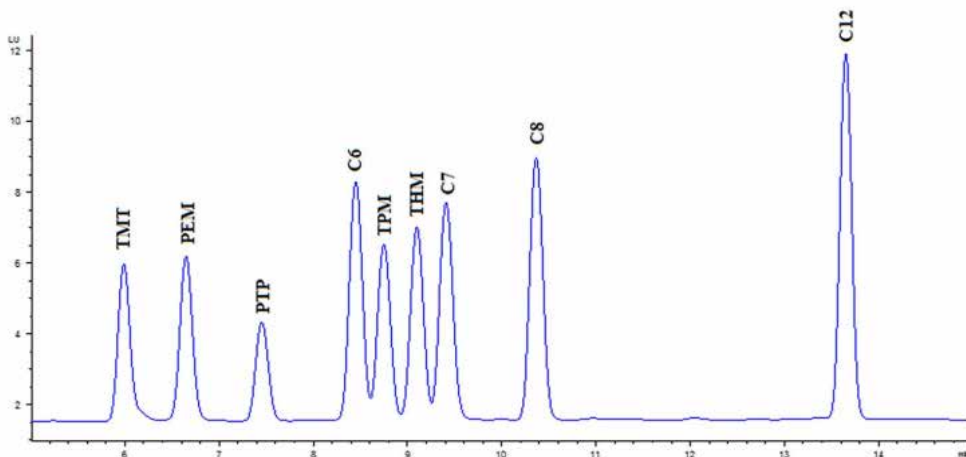


Figure 7. HPLC chromatogram of thiol derivatized: TPM: 4-(tert-butyl) phenyl methanethiol; PEM: 2-Phenylethylmercaptan; THM: Triphenylmethyl mercaptan; PTP: 2-Phenylthiophenol; TMT: 2-Thienylmethanethiol; C6: 1-Hexanethiol; C7: Heptyl mercaptan; C8: n-Octyl mercaptan; C12: Lauryl mercaptan. Reprinted (adapted) with permission from (LV *et al.*, 2016). Copyright American Chemical Society.

As already reported in the literature in previous years, despite the specific qualities of MOFs such as high surface area, crystallinity and large porosity, irregular shapes and wide particle size distribution hampered the separation efficiency and consequently increased backpressure in the HPLC column. In 2017 Qu and collaborators aiming to overcome this problem and obtain a larger pore volume and thus improve separation efficiency, have developed a new kinetic control method to deposit on the surface of the imidazolate structure (ZIF-8) shell-like silica beads as Figure 8, because small pores lead to slow mass transfer of analytes into the pores resulting in poor HPLC separation performance. Based on the above analysis, they proposed that if MOFs could be formed on the pore surface and not on the outer surface of the silica core, and with layers thin enough to make the original pore structure unaffected, the size of the pores of the obtained MOF beads would still be sufficiently large for HPLC separation and pore size deficiency could be overcome.

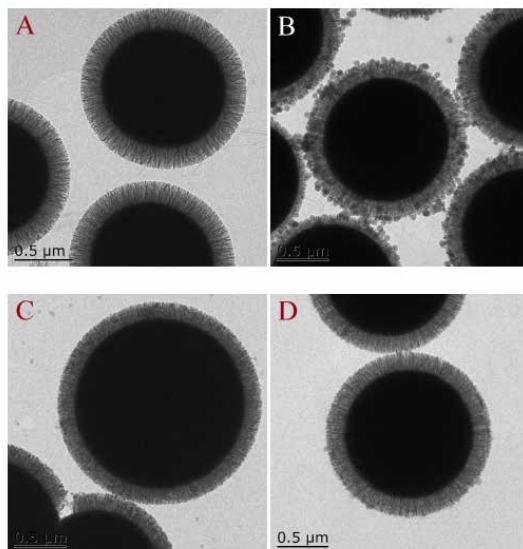


Figure 8. TEM images of SiO₂ @ dSiO₂ (A) SiO₂ @ dSiO₂-ZIF-8 using different mixtures of DMF-methanol as solvent. The volume ratios of DMF: methanol were: B 5.3: 14.7; C 5.6: 14.4; D 5.8: 14.2. Reprinted (adapted) with permission from (QU *et al.*, 2017). Copyright American Chemical Society.

In the HPLC experiments, a 50 mm long, 4.6 mm diameter column with a mobile phase composed of ACN was used for the separation of xylene isomers. Thus, this study resulted in the obtaining of composite particles maintaining the silica bead macrostructure with efficient separation performance, but also showed the microporosity, high surface area and adsorption properties of MOFs. Spheres with dendritic shells (SiO₂ @ dSiO₂) were used as a support, obtaining optimum yield and efficiency. It can be used to fill columns with the intention of maintaining the high level of separation.

In the same year, CHEN *et al.* (2017) have reported on the need to obtain pure m-p-DVB (divinylbenzene) as one of the essential constituents in the preparation of crosslinked styrene polymers used in the manufacture of ion exchange resins. In the knowledge of previous studies such as Yan *et al.* (1985) that showed the advantages of MOF MIL-53 (Fe) versus MIL-53 (Al, Cr) for the xylene, chlorotoluene and dichlorobenzene separations and FU *et al.* (2013) where aromatic compounds were separated using MIL-100 (Fe), CHEN *et al.* (DVB) and ethylvinylbenzene (EVB) isomers using MOFs, MIL-53 (Fe) and MIL-100 (Fe) as the stationary phase in HPLC with hexane as the mobile phase. In conclusion, they explained that separation was achieved in both columns, but the column with MIL-100 (Fe) provided a better separation of the DVB and EVB isomers than the MIL-53 (Fe) column. They also reported that the separation was not sufficient, showed short retention times and proposed that the particle uniformity should be increased to improve column efficiency.

In order to determine six pollutants of natural and residual waters (one polycyclic aromatic hydrocarbon (fluorene), two hormones (progesterone and estrone), two drugs

(carbamazepine and triclosan) and one disinfectant (atrazine)). In addition, the MOF-1, MOF-5 (Zn), MIL53 (Al), UiO-64 and MOF-74 (Zn) monomers were synthesized, characterized and applied by ROCÍ-BAUTISTA et al. miniaturized solid-phase extraction method under dispersive mode (D- μ SPE) optimized with high-performance liquid chromatography (HPLC). These pollutants have different natures and were selected because of the hydrophobicity, polarity, and aromaticity of each. The MOFs were chosen according to the versatility, extraction capacity, metallic nature, structure, and pore size. During the processes, it has been noted how difficult it is to predict how much each MOF will adsorb. The pore size and aperture, the presence of unsaturated metals and the nature of the metal have much influence on efficiency. However, MIL-53 (Al) proved to be the most suitable MOF in this case, obtaining the best selectivity, the methods were optimized and validated with this material.

In the same year, EHRLING et al. (2018) have challenged the relevant problems of industrial separation, such as the separation of aromatic isomers. With the knowledge that high performance liquid chromatography (HPLC) is the most used technique to combat these challenges, there is a need to find more efficient adsorbents. It also points out that the potential of the MOFs in HPLC had already been studied, however, they were used as a crystalline powder, resulting in high backpressure and low column efficiency. To do so, they proposed a study using silica and MOF in an attempt to combine the good silica packaging characteristics and the specific influence of the MOF material used.

In the study, they functionalized mesoporous silica beads with two chemically different structures with variable porosity, MIL-101 (polar) and UiO-67 (non-polar), to be used as a stationary phase in HPLC columns for the separation of C8 isomers, dichlorobenzene isomers, styrene and ethylbenzene. The method proposed in the work was layer-by-layer (lbl), thin films. They found from the SEM and the PXRD that the composites obtained after 20 cycles for MIL-101 @ SiO₂ and 18 cycles for UiO-67 @ SiO₂ obtained the best degree of functionalization of the surface being homogeneously coated and presented micro and mesoporosity, Figure 9.

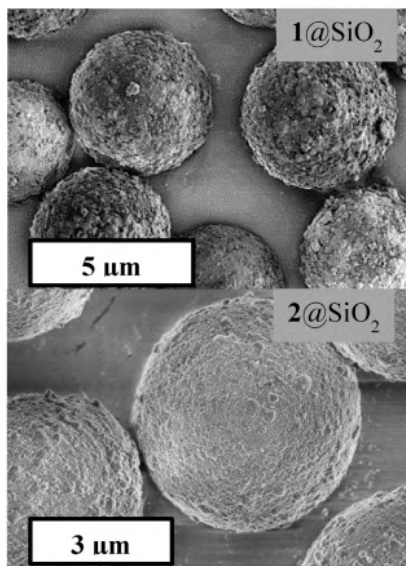


Figure 9. SEM images of MIL-101 @ SiO₂ structures (20 layer-by-layer cycles) and UiO-67 @ SiO₂ (18 layer-by-layer cycles). Reported as 1 SiO₂ and 2 SiO₂, respectively. Reprinted (adapted) with permission from (EHLING *et al.*, 2018). Copyright American Chemical Society.

After application of the new stationary phase, it was observed that the silica / MOF composites showed higher affinity with the ortho-substituted analytes indicating that the polarity of the analytes directly influences the selectivity. Another important point is the influence of the solvent used to dilute the analytes, proving at work that small amounts of polar solvent can greatly reduce the separation efficiency.

Advances in the studies using liquid chromatography using MOFs as stationary phase are notorious and quite expressive. Within this context investigations for separations of chiral compounds appear. The chiral stationary phases behave analogously the stationary phases for non-chiral chromatographic separations, however, there is a need to use in these phases an optically active material or to produce a phase known as chiral MOF that is selective for the chiral compounds which are want to sort. Studies using MOFs for this purpose are quite recent and face major challenges as there is a clear need to find chiral stationary phases that are quite selective for a wide range of materials.

2.2 MOF em Cromatografia Líquida para separações quirais

Tanaka *et al.* (2012) drew attention to the homochiral separations, are the chromatographic separations of enantiomers. Only one article in 2007 would have addressed this issue. In the study, they reported a new homochiral compound synthesized from a mixture of (R) -H₂BDA, Cu (NO₃)₂ and monodisperse spherical silica gel, as a new stationary HPLC for the enantiomeric separation of various sulphoxides, also known as phase stationary. Two eluents were evaluated: hexane-EtOH (50/50) and one less polar,

hexane-i-PrOH (90/10). Nine sulfoxides (2,3,4,5,7,9,10,11,12) were completely separated from their corresponding enantiomers using the first eluent as the mobile phase. Two (14 and 16) were separated using the less polar eluent. However, the sulfoxides (6,8,13,15 and 17) did not show good separation in both solvents. This work may serve as a relevant basis for others in the future in enantioselective separation.

In 2014 Zhang's research group reported that although there were some papers bringing MOF studies for chiral separation, they still had a low enantioselectivity range and the irregular particle size was high and thus difficult to collect. In the study, they presented a chiral helical MOF [(CH₃)₂NH₂][Cd (bpdc) 1.5], tested to separate several racemates as observed in Figure 10. They also studied the effect of temperature on retention and selectivity, since it is known that influence directly on most analytes. They realized that with increasing temperature the retention time decreased showing that the process was exothermic. As a result, they reported that the phase was promising and presented lower pressure in the column with good selective capacity.

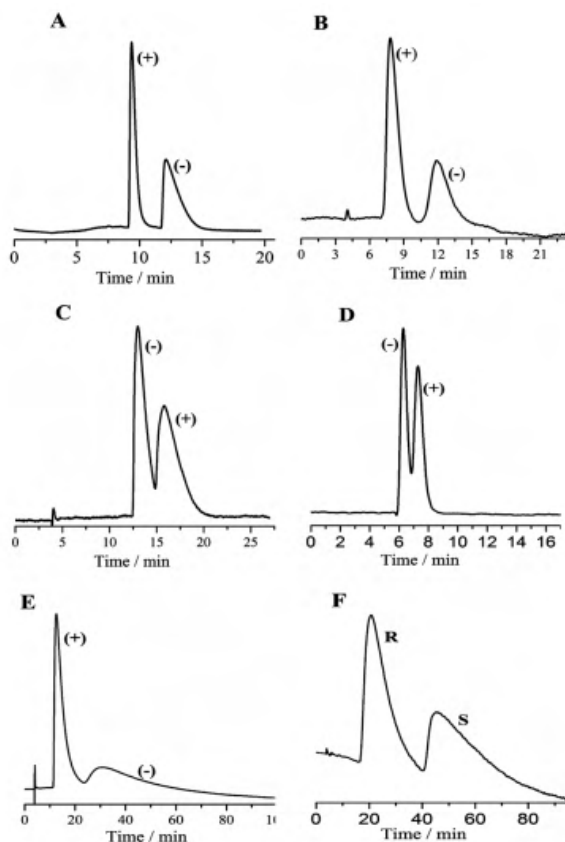


Figure 10. Chromatograms for the separation of racemates: (A) 1-(1-Naphthyl) ethanol, (B) metoprolol, (C) Troger base, (D) trans-tolylene oxide, (E) 1,1'-2-naphthol and (F) Furion. Reprinted (adapted) with permission from (ZHANG et al., 2014). Copyright American Chemical Society.

Hailili et al. (2015) drew attention to a pharmaceutical problem, the chiral recognition to obtain optically pure enantiomers since each enantiomer has physicochemical properties different from its other pair, that is, they have different pharmacological effects and may present toxicity. Faced with this problem, they performed a study for the separation of racemates such as (\pm)-ibuprofen and (\pm)-1-phenyl-1,2-ethanediol. They developed a new homochiral structure based on cluster Mn₄O with ptO and a D-camorphic enantiopure acid. As results, figure 11, it can be seen that the column has excellent chiral recognition ability, peak broadening and retention time can be justified because of the intense interactions of the analytes with the chiral MOF.

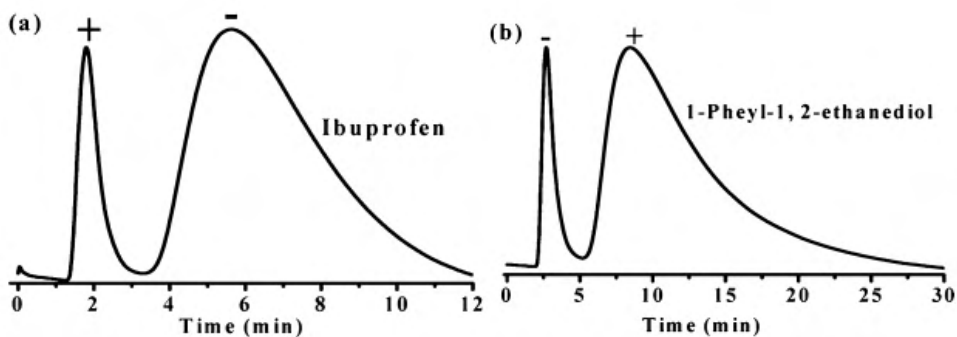


Figure 11. Chromatogram of enantioseparation (a) (\pm)-ibuprofen and (b) (\pm)-1-phenyl-1,2-ethanediol. Reprinted (adapted) with permission from (HAILILI *et al.* 2015). Copyright American Chemical Society).

2.3 Other Considerations

The composition of the mobile phase has a significant influence on retention time, peak shape, and resolution. In addition to the article by EHRLING *et al.*, 2018, the reviews of VOORDE *et al.*, 2014 and ZANG *et al.*, 2017, conduct studies that discuss the influence of the mobile phase and report on the enantiomeric separations.

3 | CONCLUSION

The advances that the MOFs have undergone in the last 10 years are evident, important and essential in the area of adsorption. Because they present unique characteristics, such as: high porosity, selectivity and multiple active sites. MOFs emerged as promising stationary phases for separation on liquid chromatography.

There is an absolute growth in the area of pre-treatment and modification of MOFs that aims to improve their efficiency and activity. The influence on how it will be adsorbed and on what will be adsorbed, after all, the type of treatment and / or modification will define next to the type and composition of the MOF, the active surface area, the dimensions, pore

diffusivity, affinity, high stability and high selectivity.

It is evident the importance and necessity of the advances in the stationary phases with wide selectivity to overcome the problem of non-uniformity of the particles that generate high pressure in the column and lose efficiency.

In summary, further studies are still needed on the subject, however, the observed results show the high potential of the MOFs for application in adsorption and chromatography.

REFERENCES

Ahmad, R., Wong-Foy, G. A., Matzger, A. J. (2009). Microporous Coordination **Polymers as Selective Sorbents for Liquid Chromatography**, *Langmuir Letter*, 25, 11977-11979.

Alaerts, L., Maes, M., Jacobs, P. A., Denayer, J. F. M., De Vos, D. E. (2008). **Activation of the metal-organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2979-2985.

Ameloot, R., Liekens, A., Alaerts, L., Maes, M., Galarneau, A., Coq, B., Desmet, G., Sels, B. F., Denayer, J. F. M., De Vos, D. E. (2010). **Silica-MOF Composites as a Stationary Phase in Liquid Chromatography**, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 3735-3738.

Chen, S., Li, X. X., Shu, L., Somsundaran, P., Li, J. R. (2017). **The high efficient separation of divinylbenzene and ethylvinylbenzene isomers using high performance liquid chromatography with Fe-based MILs packed columns**, *Chromatogr. A.*, 1510, 25-32.

Collins, C.H., Braga, G.L., Bonato, P.S. (2006). *Fundamentos de Cromatografia*, Editora da UNICAMP, Campinas-SP.

Cychosz, K. A., Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J. J. (2008). **Liquid Phase Adsorption by Microporous Coordination Polymers: Removal of Organosulfur Compounds**, *Am. Chem. Soc.*, 130, 6938-6939.

Ehrling, S., Kutzscher, C., Freund, P., Muller, P., Senkovska, I., Kaskel, S. (2018). **MOF@SiO₂ core-shell composites as stationary phase in high performance liquid chromatography**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 263, 268-274.

Fu, Y.Y., Yang, C.X., Yan, X.P. (2013). **Fabrication of ZIF-8@SiO₂ Core-Shell Microspheres as the Stationary Phase for High-Performance Liquid Chromatography**, *Eur. J. Inorg. Chem.* 19, 3735-3738.

Hailili, R., Wang, L., Qv, J., Yao, R., Zhang, X.M., Liu, H. (2015). **Planar Mn₄O cluster homochiral metal-organic framework for HPLC separation of pharmaceutically important (±)-ibuprofen racemate**, *Inorg. Chem. - ACS publication*, 54, 3713-3715.

Hayes, R., Ahmed, A., Edge, T., Zhang, H. (2014). **Core shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography**. *Journal of Chromatography A*, 1357, 3652.

Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (1999). **Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework**, *Nature*, 402, 276- 279.

Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H.C. (2009). **Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks**, *Chem. Soc. Reviews*, 38, 1477–1504.

Lv, Z., Sun, Z., Song, C., Lu, S., Chen, G., You, J. (2016). **Sensitive and background-free determination of thiols from wastewater samples by MOF-5 extraction coupled with high performance liquid chromatography with fluorescence detection using a novel fluorescence probe of carbazole-9-ethyl-2-maleimide**, *Talanta*, 161, 228-237.

Long, J. and Yagui, O. M. (2009). **The pervasive chemistry of metal–organic frameworks**, *Chem. Soc. Reviews*, 38, 1213-1214.

Mukherjee, S., Desai, A. V., Ghosh, S. K. (2018). **Potential of metal–organic frameworks for adsorptive separation of industrially and environmentally relevant liquid mixtures**, *Coordination Chemistry*, 367, 82-126.

Nordin, A. N. H., Racha, S.M., Matsuura, T., Misdan, N., Aimie, N., Sani, A., Ismail, A.F., Mustafa, A. (2015). **Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: synthesis and preparation**, *RSC Advances*, 5, 43110–43120.

Qin, W., Silvestre, M. E., Brenner-Weiss, G., Wang, Z., Schmitt, S., Hübner, J., Franzreb, M. (2015). **Insights into the Separation Performance of MOFs by High- Performance Liquid Chromatography and In-depth Modelling**, *Sep. and Puri. Technology*, 156, 249-258.

Qu, Q., Xuan, H., Zhang, K., Chen, X., Ding, Y., Feng, S., Xu, Q. J. (2017). **Core-shell silica particles with dendritic pore channels impregnated with zeolite imidazolate framework-8 for high performance liquid chromatography separation**, *Chromatography A.*, 1505, 63-68.

Rocío-Bautista, P., Pino, V., Pasán, J., López-Hernández, I., Ayala, J. H., Ruiz- Pérez, C., Afonso, A. M. (2018). **Insights in the analytical performance of neat metalorganic frameworks in the determination of pollutants of different nature from waters using dispersive miniaturized solid-phase extraction and liquid chromatography**, *Talanta*, 179, 775-783.

Tanaka, K., Muraoka, T., Hirayama, D., Ohnishi, A. (2012). **Highly efficient chromatographic resolution of sulfoxides using a new homochiral MOF–silica composite**, *Chem. Commun.*, 48, 8577- 8579.

Voorde, B. V., Bueken, B., Denayer, J., Vos, D. (2014). **Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase**, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5766–5788.

Yan, Z., Zhang, W., Gao, J., Lin, Y., Li, J., Lin, Z., Zhang, L. (2015). **Reverse-phase high performance liquid chromatography separation of positional isomers on a MIL-53(Fe) packed column**, *RSC Adv.*, 5, 40094– 40102.

Zhang, M., Xue, X.D., Zhang, J.H., Xie, S.M., Zhang, Y., Yuan, E L. M. (2014). **Nantioselective chromatographic resolution using a homochiral metal-organic framework in HPLC**, *Anal. Methods*, 6, 341–346.

Zhang, Q., Cui, Y., Qian, G., (2017). **Goal directed design of metal-organic frameworks for liquid phase adsorption and separation**, *Coordination Chemistry Reviews*.

Zhang, J., Chen, Z. (2017). **Metal-organic frameworks as stationary phase for application in chromatographic separation**, *Journal of Chromatography*, 1530, 1-18.

Zhu, Y., Ciston, J., Zheng, B., Miao, X., Czarnik, C., Pan, Y., Sougrat, R.(2017). **Unravelling surface and interfacial structures of a metal – organic framework by transmission electron microscopy**, *Nature Materials*, 5, 532-536.

POTENCIAL DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES LÍQUIDOS – REVISÃO DE LITERATURA

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 04/06/2021

Luciana Faria Caetano de Souza

IF Goiano Campus Rio Verde, Departamento
de Agroquímica
Rio Verde - GO
<http://lattes.cnpq.br/4671805195340593>

Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionilio

IF Goiano Campus Rio Verde, Departamento
de Agroquímica
Rio Verde - GO
<http://lattes.cnpq.br/4714846336997997>

Ana Carolina Ribeiro Aguiar

IF Goiano Campus Rio Verde, Departamento
de Agroquímica
Rio Verde - GO
<http://lattes.cnpq.br/7268194753103802>

Ana Paula Cardoso Gomide

IF Goiano Campus Rio Verde, Departamento
de Zootecnia
Rio Verde - GO
<http://lattes.cnpq.br/3729292833712055>

RESUMO: O fósforo (P) compõem a base dos fertilizantes químicos NPK, com grande importância na agricultura. É oriundo de rochas fosfáticas, que são recursos não renováveis. Logo, recuperá-lo é vital para garantir a segurança alimentar e, no caso do Brasil diminuir a dependência de importações para seu uso.

PALAVRAS-CHAVE: Fósforo, Recuperação,

Sustentabilidade.

POTENTIAL OF PHOSPHORUS EXTRACTION OF LIQUID EFFLUENTS – LITERATURE REVIEW

ABSTRACT: Phosphorus compose the base NPK chemical fertilizers, with great importance in agriculture. It is derived from rock phosphate, which is a non-renewable resource. Therefore, recovery it is vital to ensure food security and, in Brazil case reduce it's dependence on imports for their use.

KEYWORDS: Phosphorus, Recovery, Sustainability.

INTRODUÇÃO

A importância do fósforo (P) se dá pelo fato deste elemento ser de extrema importância para desenvolvimento agrícola e industrial (MORSE et al., 1998). Juntamente com o nitrogênio (N) e o potássio (K), forma um clássico trio de agrominerais essenciais para as plantas, utilizados para garantir elevados rendimentos das culturas agrícolas (PANTANO et al., 2016). Sua escassez está estritamente relacionada à segurança alimentar global, uma vez que 90% da demanda mundial deste elemento é destinada para a produção de fertilizantes, ou seja, seu uso direto na prática agrícola. Isto torna, o P, um dos elementos mais importantes para a sociedade (CORDELL et al., 2009). Ressaltando ainda o fato da natureza

insubstituível deste elemento nos processos biológicos (MEW, 2016).

Na parte nutricional, o fósforo desempenha um papel vital no controle das vias de sinalização celular por meio da fosforilação de proteínas e lipídios durante as respostas das plantas a estímulos ambientais e de desenvolvimento (ARREDONDO et al., 2017).

O fertilizante fosfatado que é produzido do fosfato, é oriundo de depósitos naturais em minas de rochas fosfáticas, sendo que os minerais de rocha fosfática são os únicos recursos globais significativos de fósforo, onde prevê-se que estes recursos globais esgotem-se nos próximos 50 a 100 anos, afetando seriamente a produção de alimentos (HORST et al., 2012). Além disso, estudos indicam que até 2050 ocorrerá um pico na produção de fertilizantes fosfatados acelerando o esgotamento das reservas mundiais de rochas fosfáticas (PANTANO et al., 2016). Logo, com uma demanda crescente a oferta tenderá a diminuir resultando em sérios problemas para produção de culturas agrícolas, ou seja, a segurança alimentar global estará em risco. Isto porque a velocidade de exploração deste elemento é atualmente muito superior às suas taxas de retorno ao seu ciclo natural (MEW, 2016). As taxas de retorno do P ao seu ciclo biogeoquímico estão cada vez mais reduzidas em comparação com as suas perdas. Além disso, a produção está concentrada em um número limitado de países e as importações de um número ainda mais limitado de países (RUTTENBERG, 2019).

Com o aumento de áreas agrícolas nas últimas décadas no Brasil, o país tornou-se dependente da importação de P para produção de fertilizante fosfatado (ANDA, 2018). A Figura 1 mostra a distribuição mundial das reservas de P.

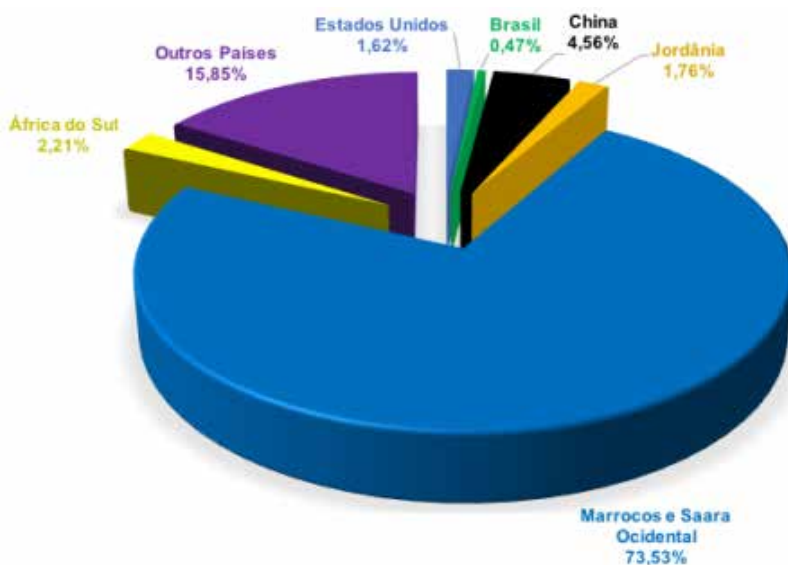


Figura 1. Distribuição mundial das reservas de fósforo.

Fonte: Adaptado de U. S. GEOLOGICAL SURVEY (2017).

Cientes das constatações descritas anteriormente, pesquisas sobre mecanismos para recuperar e/ou reciclar o P tem sido realizadas visando reduzir a dependência por este elemento a partir da mineração de rochas fosfáticas. Com isso, a extração de P de efluentes líquidos tem sido priorizada a fim de mitigar os impactos causados por esse elemento (RUTTENBERG, 2019).

Um destes efluentes líquidos são os dejetos líquidos de suínos (DLS) que, ao passarem pelo processo de conversão bioquímica pela atividade de microorganismos anaeróbicos em biodigestores (CORTEZ et al., 2008), resulta na obtenção de substâncias com estruturas mais simples, como água, dióxido de carbono, metano e biofertilizante (SILVA e PELÍCIA, 2012).

Biofertilizante que, devido ao fato de ser fonte de nutrientes importantes (MUFATTO et al., 2016; FREIRE et al., 2017), é utilizado na fertilização agrícola em diferentes culturas (PARRADO et al., 2008) já que, os nutrientes a ele associados, 40-70% do nitrogênio, 60-85% do fósforo e quase 90% do potássio, são disponibilizados à curto prazo e prontamente disponíveis para assimilação pelas culturas (MICHIGAN, 2016).

No Brasil que é o 4º maior produtor de carne suína com 4,436 milhões de toneladas produzidas em 2020 (EMBRAPA, 2021), sendo que os três maiores estados produtores de suínos estão no sul: Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul, respectivamente, sendo responsáveis por 49,5% da safra total de suínos no Brasil. E dos três maiores municípios produtores, dois deles estão localizados nos estados de Goiás e Minas Gerais - fora da maior região produtora, como mostra a Figura 2 (USDA Brasil, 2019), o uso dos DLS para irrigação das culturas é frequente (GALLO et al., 2015; MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2015).



Figura 2. Principais estados e municípios produtores de suínos no Brasil.

Fonte: USDA Brasil (2019).

Porém a aplicação de forma inadequada e em excesso de biofertilizante pode resultar no acúmulo destes nutrientes e, no caso específico do P, o solo pode tornar-se uma fonte de P para o ambiente, que quando perdido das áreas agrícolas, principalmente por escoamento superficial, promove a eutrofização dos reservatórios superficiais de água (KUNZ et al., 2019).

Processo este que estimula o crescimento excessivo de algas e plantas que consomem oxigênio e causam a mortandade de peixes, além de prejudicar a utilização da água, e até mesmo o desenvolvimento de espécimes de algas que geram toxinas inviabilizando o uso da água (KLEIN & AGNE, 2012).

Além disso, o P é o nutriente limitante para o crescimento de algas na maioria dos lagos e reservatórios e o principal relacionado à eutrofização (Schindler et al., 2009; Schindler, 2012; BALLE et al., 2021).

A eutrofização causa danos aos ecossistemas aquáticos devido ao enriquecimento de P e nitrogênio (N) na água, acarretando no crescimento de fitoplâncton e cianobactérias tóxicas, alterando então a estrutura e função desse ecossistema (DODDS, 2006; CAVALCANTE et al., 2021). Apesar disso, a concentração de P é mais facilmente controlada do que a de N. Dessa forma, o controle da eutrofização concentra-se no P (Smith & Schindler, 2009; CAVALCANTE et al., 2021).

A Figura 3, descrito por Rahman et al (2014) apresenta as fontes de P em efluentes líquidos.

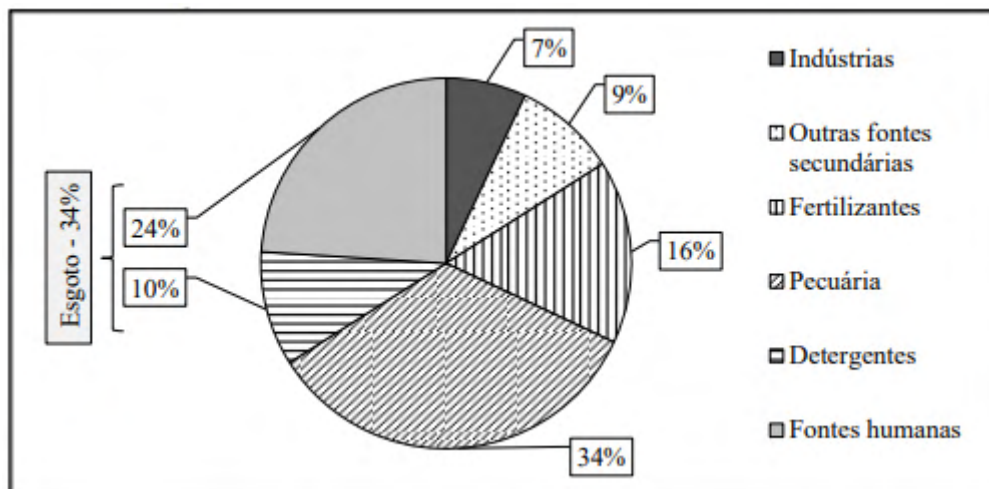


Figura 3. Fontes de fósforo em efluentes líquidos.

Fonte: RAHMAN et al, 2014.

Os processos para extração de P podem ser: físicos, biológicos e químicos. Os

físicos são onerosos já que fazem uso de eletrodíálise e osmose reversa. Além de serem ineficientes removendo apenas 10% do P total (BORTOLI, 2014). Além destes, a absorção do P por materiais como a calcite, escória de indústria metalúrgica, óxidos de alumínio (Al) e ferro (Fe), zeólitas, silicatos, carvão, entre outros (KARAGEORGIU et al., 2007).

Os processos biológicos fazem uso de microrganismos ou alguns tipos de plantas aquáticas. Mas para efluentes com elevadas concentrações de P este processo não é tão eficiente (BORTOLI, 2014). Com relação as bactérias, estas têm a capacidade de armazenar elevadas quantidades de P (PANTANO et al., 2016).

Dentre os processos de remoção de P de efluentes líquidos, o Processo de Remoção Biológica Avançada, do inglês Enhanced Biological Phosphorus Removal (EPBR) – tem sido uma opção ambientalmente sustentável para remoção de P e cada vez mais usada. Sendo que, microrganismos específicos que são acumuladores de P, removem ortofosfatos do ambiente, reduzindo a concentração deste nutriente (FERREIRA, 2014).

Os processos químicos são os mais utilizados e, atualmente os mais empregados são: cristalização na forma de estruvita e precipitação com uso de sais metálicos. A cristalização requer alguns cuidados a serem tomados: controle do pH para formação dos cristais, e razão estequiométrica dos íons envolvidos (fósforo, nitrogênio e magnésio). Na precipitação o P solúvel é convertido em um sólido que é recuperado posteriormente (CASTRO, 2014). Além destes a precipitação com Ca(OH)_2 tem ganhado espaço devido ao fato de usar reagente de baixo custo e apresentar bons resultados quanto a eficiência de extração do P.

Logo, esta revisão objetiva mostrar a importância do elemento P e os processos usados para extraí-lo de efluentes líquidos e convertê-lo em produto para ser usado posteriormente como fertilizante.

METODOLOGIA

Mediante os preceitos de uma revisão bibliográfica, utilizou-se artigos científicos indexados nas bases de dados MENDELEY, RESEARCHGATE, SCIELO e SCOPUS. Foram utilizados os seguintes descritores: efluentes líquidos, fósforo, processos químicos, entre os anos de 2000 a 2020.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos químicos, além de mais usados, apresentam melhores resultados. A precipitação na forma de estruvita extraiu 93,5% de P segundo CASTRO (2014) e 94,2 % segundo SOUZA (2017). Usando Ca(OH)_2 5% (m/v), SUZIN (2016) extraiu 95,0% e, ao usar Ca(OH)_2 10% (m/v) obteve 92,0% de remoção de P.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Processos para extração do P fazem-se necessários diante do contexto de escassez deste elemento visando a segurança alimentar global. Paralelo a isso, otimização dos processos já usados para extração eficiente do P de efluentes líquidos.

REFERÊNCIAS

ANDA (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS), **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**, 2013.

ARREDONDO, D., L., L., CALDERÓN, L., S., VILLALOBOS, L., Y. **Plant Macronutrient Use Efficiency - Molecular and genetic basis of plant macronutrient use efficiency: concepts, opportunities, and challenges** (2017).

BALLE, M. G., FERRAGUT, C., COELHO, L. H. G., JESUS, T. A. **Phosphorus and metals immobilization by periphyton in a shallow eutrophic reservoir**. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 2021, vol. 33, e11.

BORTOLI, M. **Desnitrificação em dejetos frescos de suínos com vistas ao reúso de efluentes da suinocultura**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, 2014.

CASTRO, S. R., **Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), UFMG, 2014.

CAVALCANTE, H., ARAÚJO, F., BECKER, V., BARBOSA, J. E. L. **Internal phosphorus loading potential of a semiarid reservoir: an experimental study**, *Acta Limnologica Brasiliensia*, 2021, vol. 33, e6.

CORDELL, D.; WHITE, S. DRANGERT, J.O. **The story of phosphorus: Global food security and food for thought**. *Global Environmental Change*, v. 19, 292-305, 2009.

CORTEZ, L. A. B., Lora, E. E. S. & Gómez, E. O. (2008). **Biodigestão de Efluentes**. In: *Biomassa para Energia*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP.

DODDS, W. K. E. **Eutrophication and trophic state in rivers and streams**. *Limnology and Oceanography*, 2006,51(1), 671-680.

EMBRAPA Aves e Suínos. Disponível em: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas>

FERREIRA, A. L. T. S. **Remoção biológica simultânea de fósforo e nitrogênio de esgoto sanitário em reatores sequenciais em batelada**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), UFPE, 2014.

FREIRE, J. L. O., MORAIS, M. S., CARVALHO, D. M. & ARRUDA, J. A. (2017). **Comportamento fenotípico do feijão macassar inoculado com rizóbio sob biofertilização suína e estresse salino**. *Revista Principia*, 1(35), 50-59.

GALLO, A. S., GUIMARÃES, N. F., SOUZA, M. D. B. DE., AGOSTINHO, P. R., GOMES, S. DA SILVA & SILVA, R. F. DA. (2015). **Produtividade da cultura do feijoeiro em sucessão a adubos verdes com adição de dejetos líquidos de suínos.** *Revista de La facultad de Agronomía*, 114(1), 45-51.

HORST, W.; Hawkesford, M.; Kichey, T.; Lambers, H.; Schjoerring, J.; Møller, I. S.; Philip White, P. **Mineral Nutrition of Higher Plants**, 2012.

KARAGEORGIOUS, K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G.N.; **Removal of phosphate species from solution by absorption onto calcite used as a natural absorbent.** *J. Hazard. Mater.* V. 139 (A). P. 447-452. 2007.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. **Fósforo: de nutriente à poluente!** *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 8, n. 8, p. 1713-1721, set/dez, 2012.

KUNZ, A., STEINMETZ, R. L. R., AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato.** Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, p. 209, 2019.

MEW, M. C. **Phosphate rock costs, prices and resources interaction.** *Science of Total Environment* 542 (2016) 1008-1012.

MICHIGAN DEPARTMENT OF AGRICULTURE & RURAL DEVELOPMENT. (2016). **Generally Accepted Agricultural and Management Practices for Manure Management and Utilization.** Lansing, MI.

MOREIRA, E. D. S., FERNANDES, L. A., COLEN, F. & CRUZ, L. R. (2015). **Características agrônomicas e produtividade de milho e milheto para silagem adubados com biofertilizante suíno sob irrigação.** *Boletim de Indústria Animal*, 72(3), 185-192.

MORSE, G.; BRETT, S.; GUY, J.; LESTER, J. **Phosphorus removal and recovery technologies.** *Sci. Total Environ*, v. 212, n. 1, p. 69-81, 1998.

MUFATTO, L. M., NERES, M. A., NATH, C. D., STANGARLIN, J. R., SCHEIDT, K. C., CASAROTTO, L., SARTO, J. R. W. & SUNAHARA, S. M. M. (2016). **Caracterização e quantificação da população de fungos em área de produção de feno de capim Tifton 85, adubado com biofertilizante suíno.** *Ciência Rural*, 46(3), 486-491.

PANTANO, G., GROSSELI, G. M., MOZETO, A. A., FADINI, P. S. **Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar.** *Química Nova*, Vol. 39, No. 6, 732-740, 2016.

PARRADO, J., BAUTISTA, J., ROMERO, E. J., GARCÍA-MARTÍNEZ, A. M., FRIAZA, V. & TEJADA, M. (2008). **Production of a carob enzymatic extract: Potencial use as a biofertilizer.** *Bioresource Technology*, 99, 2312-2318.

RAHMAN, M. M.; SALLEH, M. A. M; RASHID, U.; AHSAN, A.; HOSSAIN, M. M.; RA, C. S. **Production of slow release crystal fertilizer from wastewater through struvite crystallization - A review.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, p. 139-155, 2014.

RUTTENBERG, K. C. **Phosphorus Cycle.** *Encyclopedia of Ocean Sciences* (Third Edition), edited by JH Steele, Academic Press, 2019, pages 447–460.

SCHINDLER, D.W., HECKY, R.E., FINDLAY, D.L., STANTON, M.P., PARKER, B.R., PATERSON, M.J., BEATY, K.G.M., LYNG, M. and KASIAN, S.E.M. **Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 105(32), 11254-11258.

SCHINDLER, D.W. **The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes.** Proceedings. Biological Sciences, 2012, 279(1746), 4322-4333.

SILVA, A. A., LANA, A. M. Q., LANA, R. M. Q. & COSTA, A. M. DA. (2015). **Fertilização com dejetos suínos: influência nas características bromatológicas da *Brachiaria decumbens* e alterações no solo.** *Engenharia Agrícola*, 35(2), 254-265. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v35n2p254-265/2015>.

SILVA, H. W., PELÍCIA, K. **Manejo de dejetos sólidos de poedeiras pelo processo de biodigestão anaeróbica.** Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável (RBAS), v. 2, n. 1, p. 151-155, jul., 2012.

SMITH, V.H. and SCHINDLER, D.W. **Eutrophication science: Where do we go from here?** Trends in Ecology & Evolution, 2009, 24(4), 201-207.

SOUZA, J. P. S., **Precipitação de estruvita em escala piloto visando à recuperação do fósforo.** Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental), UFRJ, 2017.

SUZIN, L., **Remoção química de fósforo de efluente suínico: implicações da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo.** Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola), Unioeste, 2016.

USDA Brasil. Disponível em: https://usdabrazil.org.br/wp-content/uploads/2021/05/Livestock-and-Products-Semi-annual_Brasilia_Brazil_02-15-2021.pdf

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Phosphate Rock. Mineral Commodity Summaries**, n. 703, p. 124–125, 2017.

ESTUDO DE OBTENÇÃO DE MONTMORILONITA POR PRECIPITAÇÃO SEQUENCIAL PARA USO COMO ADSORVENTE PARA SISTEMAS DE FLUXO CONTÍNUO

Data de aceite: 23/08/2021

Kathely Priscila de Souza Trindade

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
LIMAN
Naviraí – MS

Graciele Vieira Barbosa

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
LIMAN
Naviraí – MS

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
LIMAN
Naviraí – MS

RESUMO: As argilas sintéticas vêm recebendo cada vez mais atenção visando aplicação em processos de purificação de água por adsorção. No entanto, as argilas naturais são um recurso não renovável e a disponibilidade de argilas com alto teor de esmectita, um grupo dos filossilicatos com grande potencial de adsorção já está comprometida. A capacidade de troca iônica e adsorção de moléculas orgânicas deste tipo de filossilicato, uma característica química que a torna vantajosa para sua aplicação como adsorvente, também é uma desvantagem quando se trata de argilas naturais a serem aplicadas em processos de purificação de água. Isso porque, as jazidas são susceptíveis a contaminação mais facilmente, incorporando metais pesados e outros poluentes orgânicos que as tornam

inadequadas para este tipo de processo. Dentro deste contexto, obter argilominerais sintéticos análogos se tornou imperativo em muitos campos de aplicação e neste trabalho é apresentado um processo de obtenção deste tipo filossilicato adsorvente, a montmorilonita, através de procedimentos simplificados, como precipitação em meio aquoso. Demonstrou-se que se forem considerados aspectos químicos e físico-químicos da matéria prima e de seus constituintes, é possível estabelecer parâmetros de obtenção de um material com boa capacidade adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Argilomineral, esmectita, adsorção, purificação de água.

STUDY OF OBTAINING MONTMORILLONITE BY SEQUENTIAL PRECIPITATION FOR USE AS AN ADSORBENT FOR CONTINUOUS FLOW SYSTEMS

ABSTRACT: Synthetic clays have been receiving more and more attention for application in water purification processes by adsorption. However, natural clays are a non-renewable resource and the availability of clays with a high content of smectite, a group of phyllosilicates with great adsorption potential, is already compromised. The ion exchange and adsorption capacity of organic molecules of this type of phyllosilicate, a chemical characteristic that makes it advantageous for its application as an adsorbent, is also a disadvantage when natural clays are applied in a water purification process. This is because deposits are more easily susceptible to contamination, incorporating heavy metals

and other organic pollutants that make them unsuitable for this type of process. Within this context, obtaining analogous synthetic clay minerals has become imperative in many fields of application and this work presents a process for obtaining this type of phyllosilicate adsorbent, montmorillonite, through simplified procedures, such as precipitation in an aqueous medium. It was demonstrated that if chemical and physical-chemical aspects of the raw material and its constituents are considered, it is possible to establish parameters for obtaining a material with good adsorbent capacity.

KEYWORDS: Clay mineral, smectite, adsorption, water purification.

1 | INTRODUÇÃO

As argilas representam materiais de grande interesse tecnológico com aplicações em diversas áreas. Entretanto, cada aplicação requer um conjunto de características das argilas, como composição, morfologia e cristalinidade. Mas, a aplicação de argilas em processos avançados requer controle de outra característica, sua interação química com o meio, em especial, a capacidade adsorptiva e de troca iônica (SCHULZ-EKLOFF et al., 2002; CRINI et al., 2006).

Grande parte dos argilominerais que constituem as argilas é baseada em algum tipo de filossilicato, um grupo da classe dos silicatos que possui uma estrutura organizada em camadas alternadas de silicatos tetraédricos e cátions de alumínio com arranjos octaédricos. Algumas destas estruturas são expansíveis, o que as tornam bons adsorventes, denominados de esmectitas, mas o caráter covalente das ligações O-Si-O dos tetraedros leva a polimerização, gerando sítios octaédricos onde não maiores que 160 pm. Esta característica dificulta a recristalização. Por isso, as etapas iniciais de formação determinam as propriedades finais (BRINDLEY, 1984; LINSSEN et al., 2003).

Uma das alterações importantes que pode ocorrer durante a etapa de formação da rede de tetraedros é a substituição parcial heterovalente do silício por alumínio, levando a um desequilíbrio de cargas nas camadas. Em muitos casos, este desequilíbrio não pode ser anulado pelos cátions dos sítios octaédricos, provocando a adsorção de outras espécies no espaço intercamadas (DANA, 1986; BERGAYA et al., 2006; ISMAIL, 2018).

A montmorilonita é um argilomineral do grupo das esmectitas e possui composição variável devido a substituições parciais dos cátions de maior estado de oxidação por outro de menor estado de oxidação que criam o excesso de carga negativa nas lamelas e conferem ao material sua capacidade de adsorção para espécies catiônicas. O controle destas substituições em amostras sintéticas é muito complexa, o que consequentemente afeta a estrutura final e suas propriedades de troca iônica e adsorção. Na Figura 1 é possível observar o grau de complexidade estrutura apresentada pela montmorilonita e outras estruturas esmectíticas (ARIGA et al., 2007; CAO & YU, 2010; MARTINS et al., 2015).

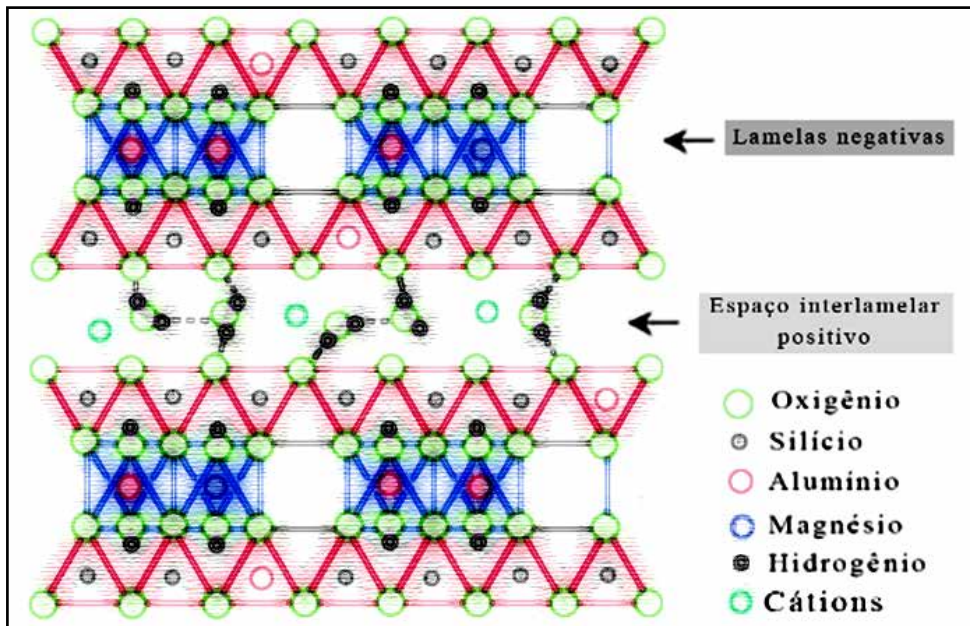


Figura 1: Ilustração do arranjo estrutural do argilomineral montmorilonita.

A demanda por tecnologias mais baratas e eficientes de purificação de água tem aumentado na mesma proporção do aumento da industrialização e da produção agropecuária, devido a um grande aumento da poluição ambiental associado a estes tipos de atividades (ROBINSON et. al, 2001; BARROS & AMIN, 2008, ISLAM et al., 2015). Muitos destes poluentes podem ser removidos com eficácia utilizando argilas adsorventes, em especial aquelas formuladas para conter um tipo específico de argilomineral de alta capacidade adsorviva (WANG & LI, 2006; CRINI, 2006; EL-SAFETY et al., 2011).

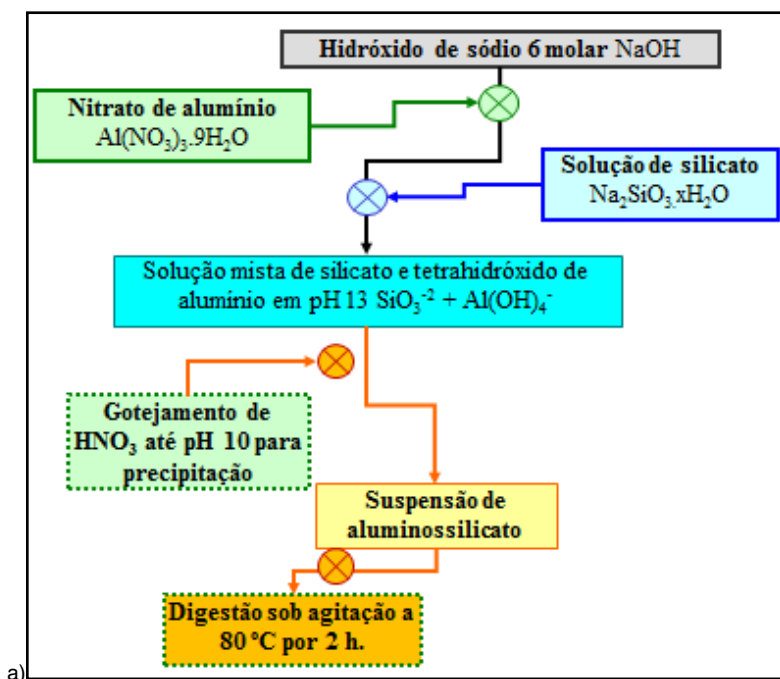
O objetivo deste trabalho foi investigar o processo de obtenção do argilomineral de montmorilonita de composição por precipitação sequencial e purificação por controle de condutividade iônica para obter um material com boa capacidade de adsorção para micropoluentes orgânicos usando o corante catiônico azul de metileno como molécula modelo.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Um dos aspectos mais importantes neste processo de obtenção está relacionado ao reagente precursor de silício, sendo o metassilicato de sódio hidratado $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o reagente mais indicado para obtenção de filossilicatos por reação de precipitação em meio aquoso. Este reagente tem menor custo do que outros reagentes de silício devido ao seu uso disseminado na indústria do cimento e há formulações de maior pureza destinadas a análises e processos mais avançados de síntese (BRYKOV et al., 2002).

Condicionado a rota de síntese ao uso do metassilicato de sódio hidratado, algumas informações químicas sobre sua estabilidade em meio aquoso e sua interação com sais de alumínio e magnésio passam a ser importantes para propor uma rota de síntese para a montmorilonita de composição $[Al_{(3,75)}Mg_{0,25}Si_{(7,50)}Al_{0,50}O_{20}(OH)_4]^{0,75}$. Uma delas se refere à incongruência das formas solúveis de sais de alumínio e metassilicato de sódio em faixas moderadas de pH, requerendo a conversão do alumínio a tetra-hidróxido para sua coexistência com silicato de sódio em solução.

A outra informação importante se refere à presença de alumínio tanto nos tetraedros como nos sítios octaédricos em proporção controlada, o que demanda um processo de estruturação prévia da rede de tetraedros de silicato já com alumínio inserido. Isso implicou em um segundo processo de cristalização para inserção dos cátions do sítio octaédrico, que também contém alumínio, mas também magnésio. Com base nas informações levantadas, foi proposto um fluxograma de procedimento de síntese mostrado na Figura 2.



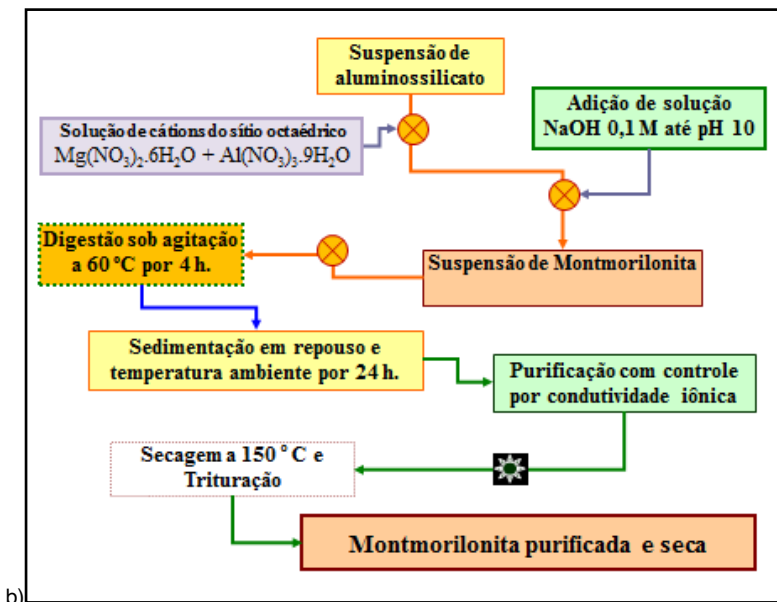


Figura 2: Fluxograma do procedimento de obtenção da montmorilonita: a) estruturação da rede de tetraedros e b) intercalação dos cátions octaédricos.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido a sua natureza propositiva, este trabalho se organiza de modo distinto de outros na literatura, pois traz sua parte experimental interpretada e discutida, uma vez que os procedimentos aqui expostos são basicamente a demonstração de êxito da proposição experimental.

3.1 Padronização do Reagente Metassilicato de Sódio Hidratado

A forma hidratada do silicato de sódio é mais facilmente dissolvida em água do que a forma anidra deste silicato Na_2SiO_3 , mas apresenta grau de hidratação variável, requerendo uma padronização por gravimetria. Pelo fato do processo de desidratação deste reagente poder apresentar gradiente do topo para a base do recipiente, a amostragem também é importante. Por isso, o sólido foi retirado do frasco e transferido para um recipiente de vidro limpo e seco e um processo de trituração em almofariz, peneiramento e homogeneização foi feito antes de retorná-lo ao frasco, também limpo e seco, de forma a garantir que cada alíquota retirada represente a estequiometria média de todo o conteúdo (ZHANG, 2007).

O procedimento de padronização teve início com a preparação de 3 cadinhos de porcelana previamente tratados em temperatura superior ao da calcinação a ser executada para eliminar umidade e contaminantes voláteis da superfície e poros do recipiente e impedir que alterações químicas do recipiente interfiram na padronização. Assim, considerando que a calcinação das amostras é feita na temperatura de 550 °C (SHAO et al., 2013), a

temperatura do tratamento prévio foi ajustada para 600 °C.

Para isso, os cadinhos vazios são colocados em um forno tipo mufla programado para aquecer a uma razão de 10 °C min⁻¹ até atingir o patamar de 600 °C, onde permanece durante 4 horas e esfria livremente até atingir a temperatura de 60 °C. Em seguida, os cadinhos foram retirados do forno com tenaz recoberta com fibra de amianto nas pontas e transferidos para dessecador de vidro contendo dessecante, sendo mantidos neste ambiente até alcançar temperatura ambiente.

Cada cadinho foi então retirado do dessecador com tenaz e colocado na balança analítica, onde é pesado para determinação de seu peso. Em seguida, cada cadinho recebeu uma quantidade diferente do reagente metassilicato de sódio hidratado, da marca Dinâmica e o novo peso foi determinado. Então, os cadinhos com as amostras foram transferidos para o forno mufla, agora programado para o patamar de 550 °C por 2 horas (Figura 3.a), nas mesmas condições de aquecimento e resfriamento utilizadas no tratamento prévio dos cadinhos vazios. Ao fim do procedimento, cada cadinho foi pesado novamente, determinando o peso do cadinho com o resíduo de calcinação (Tabela 1).

A contração de volume e a agregação do pó ao final do processo indica um severo processo de desidratação (Figura 3.b), devido a perda de água considerável do reagente na forma, conforme cálculos mostrados na Tabela 2. O valor do título percentual do reagente de metassilicato de sódio hidratado da marca Dinâmica, considerando seu grau de hidratação, foi de 62,12 %, com desvio padrão de 0,11. Cálculos estequiométricos adicionais, considerando o resíduo de calcinação como sendo 100 % de silicato de sódio anidro Na₂SiO₃, com massa molar 122,062 g mol⁻¹, indicam que o grau de hidratação deste reagente é significativamente menor (x = 4,12) do que o indicado no rótulo da embalagem do produto (x = 5), considerando a fórmula química Na₂SiO₃.xH₂O.



Figura 3: Imagens do processo de padronização do reagente metassilicato de sódio hidratado: a) durante calcinação e b) após pesagem final.

Cadinho	m_c = massa do cadinho vazio (g)	m_{ca} = massa do cadinho com amostra (g)	m_{cr} = massa do cadinho com resíduo (g)
A	45,3412	46,5682	46,1048
B	43,0694	44,5814	44,0084
C	46,0872	47,8918	47,2064

Tabela 1: Resultados das pesagens de cada cadinho na padronização.

Alíquota	m_a = massa da amostra ($m_{ca} - m_c$) (g)	m_r = massa do cadinho com resíduo ($m_{cr} - m_c$) (g)	Título percentual %T = $100 \cdot (m_s/m_a)$ (%)
A	1,2270	0,7636	62,23
B	1,5120	0,9390	62,10
C	1,8046	1,1192	62,02
Valor médio			62,12 *

* Desvio padrão de 0,11.

Tabela 2: Cálculos de massa e título percentual de silicato anidro no resíduo.

3.2 Obtenção da Montmorilonita

De acordo com o fluxograma proposto na Figura 3, o procedimento tem início pela preparação da solução de tetra-hidróxido de alumínio, adicionando-se em um béquer contendo solução 6 molar de hidróxido de sódio a quantidade estequiométrica calculada de nitrato de alumínio $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Uma eventual precipitação é revertida com adição de uma maior quantidade de solução de hidróxido de sódio 6 molar até obter uma solução

estável com pH 13.

Em paralelo, uma solução de metassilicato de sódio é preparada, já considerando o título percentual determinada na padronização. É um sal de fácil dissolução, gerando uma solução de pH normalmente acima de 13. A adição de uma pequena quantidade de solução 6 molar de hidróxido de sódio nesta solução de metassilicato pode evitar eventual turvação durante a mistura com a solução de tetrahidróxido de alumínio, mas este procedimento também pode ser executado após a mistura, caso haja turvação. Esta preparação já é feita em um béquer de maior capacidade e já contendo uma barra magnética para agitação, evitando transferências ao longo do processo.

Uma vez obtida a mistura homogênea (Figura 4.a), tem início a redução de pH com gotejamento de ácido nítrico concentrado. Ao longo desta etapa, a suspensão é mantida em agitação vigorosa e é possível observar o início da precipitação quando o pH se reduz abaixo de 12. Na sequência de adição, ocorre a formação de um precipitado que forma uma suspensão pesada, demandando aumento na potência de agitação (Figura 4.b).

Devido ao equilíbrio do produto de solubilidade do hidróxido de magnésio estar em pH abaixo de 10,5 (LIDE, 2007), a adição de ácido nítrico segue até que o pH esteja em 10. A partir deste ponto, o aquecimento é acionado para atingir a temperatura de 80 °C, permanecendo por 2 horas, antes da adição da solução de cátions do sítio octaédrico, preparada com a dissolução dos nitratos de alumínio e de magnésio em água destilada.

Após a adição da solução de cátions do sítio octaédrico, a carga de sólidos aumenta consideravelmente e o valor de pH tende a se reduzir a 9, o qual é corrigido para 10 com adição de solução de hidróxido de sódio. A temperatura do sistema é ajustada para 60 °C e mantida por 4 horas para cristalização final (Figura 4.c). Finalmente, esta suspensão é esfriada ainda sob agitação até temperatura ambiente e depois sedimentada por 24 horas, cobrindo-se o béquer com filme plástico (Figura 4.d).



Figura 4: Imagens do processo de obtenção: a) mistura de silicato e tetrahidróxido de alumínio, b) precipitação do aluminossilicato, c) incorporação dos cátions octaédricos e d) sedimentação final antes da purificação.

3.3 Purificação da Montmorilonita

O procedimento de purificação iniciou preparando a bomba de vácuo acoplada a um sistema trap de segurança (Figura 5.a), o qual é conectado a um frasco kitassato com funil Buchner acoplado (Figura 5.b). A filtração inicial foi feita com duas folhas de papel filtro de 15 dm e no mesmo sistema, foram adicionadas porções de 500 mL de água destilada em ciclos, coletando os filtrados e submetendo-os a medidas de condutividade iônica. A curva obtida para este processo de purificação é apresentada na Figura 6.



Figura 5: Imagem do processo de purificação da montmorilonita; a) bomba á vácuo e sistema de Trap e b) funil de Buchner acoplado ao Kitassato.

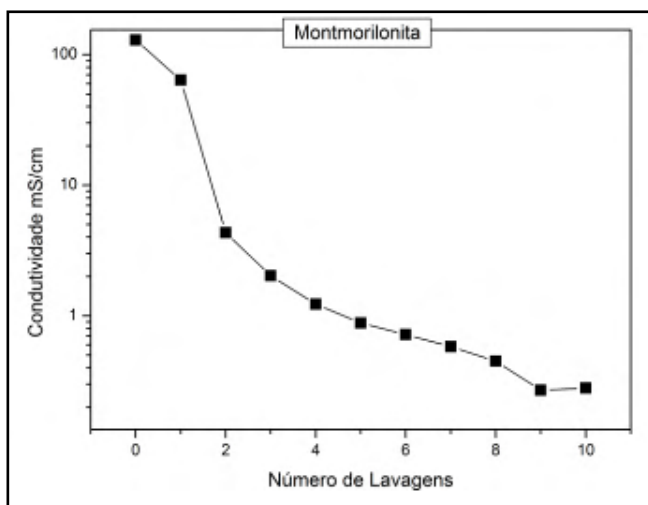


Figura 6: Controle da purificação por condutividade iônica do filtrado.

Observa-se pelo gráfico que foram necessários 9 ciclos de lavagem até que o valor de condutividade iônica atingisse $0,2 \text{ mS cm}^{-1}$. Apesar da água destilada usada no

processo de lavagem apresentar condutividade muito inferior a este valor ($0,01 \text{ mS cm}^{-1}$), o equilíbrio de solubilidade do hidróxido de magnésio e alumínio em pH próximo da neutralidade promovem a lixiviação do precipitado a partir de certo ponto do processo. Por isso, é importante o controle de condutividade iônica, indicando que a condutividade do filtrado não pode mais se reduzida por redução da quantidade de sais residuais no filtrado.

Após a purificação, transferiu-se o precipitado para um recipiente de vidro e levou-se à primeira etapa de secagem em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas (Figura 7.a). O material seco foi então triturado em almofariz de porcelana (Figura 7.b) e transferido para um béquer de vidro, o qual foi levado a nova secagem a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ em forno mufla (Figura 7.c), sendo finalmente triturado em almofariz de porcelana e armazenado para o teste de adsorção (Figura 7.d).



Figura 7: Imagens do processo final: a) secagem a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, b) trituração em almofariz, c) secagem a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e d) trituração final em almofariz.

3.4 Teste como adsorvente para micropoluentes orgânicos

Para avaliação da capacidade adsorptiva do material, preparou-se uma solução padrão do corante catiônico Azul de Metileno a 10 g L^{-1} . Este corante é um sal solúvel em água (20 g L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e tem absorvidade molar da ordem de $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, servindo como um bom modelo de micropolvente. O teste de adsorção foi feito em fluxo contínuo, como mostrado na Figura 8. A quantidade de 100 mg de amostra foi inserida uma seringa e uma mangueira de saída de fluxo coleta as alíquotas de 10 mL ao longo do processo.

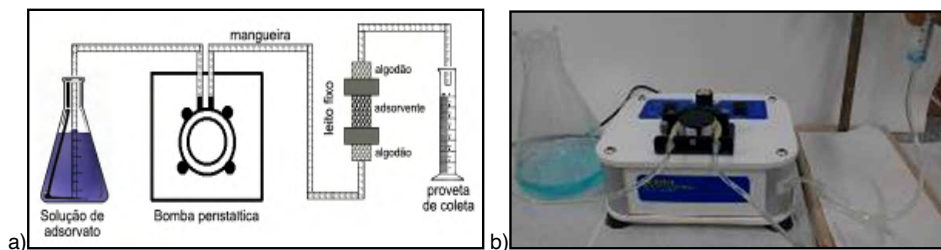


Figura 8: Imagem do sistema utilizado nos teste de adsorção: a) esquema ilustrativo e b) imagem do aparato.

Na Figura 9 são mostradas as soluções coletadas após adsorção. Observa-se que mesmo depois que 50 mL de solução atravessaram o adsorvente, o que significa 5 g de corante por grama de adsorvente, a solução filtrada seguiu incolor, indicando que o material adsorvente de montmorilonita ainda não tinha sido saturado com o adsorvato de azul de metileno.



Figura 9: Imagens dos filtrados do teste de adsorção do adsorvato de azul de metileno a 6 g L^{-1} para 100 mg do adsorvente montmorilonita.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi proposto um procedimento de obtenção de uma amostra de

montmorilonita para aplicação como adsorvente em processo de purificação de água. Foi demonstrado que um adequado estabelecimento do estado da arte permite alcançar inovações tecnológicas sem a necessidade de extenuante prática experimental. A convergência de dados químicos e físico-químicos sobre matéria prima, mecanismos reacionais e outros aspectos experimentais permitiu propor um procedimento de síntese do argilomineral de montmorilonita com bom potencial de adsorção para micropoluentes, tendo como referência estes resultados para o corante catiônico de azul de metileno.

SUPORTE FINANCEIRO E AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT, CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa concedidas.

REFERÊNCIAS

ARIGA, K.; VINU, A.; HILL, J. P.; MORI, T. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 21-24, p. 2562-2591, 2007.

BARROS, F. G. N.; AMIN, M. M. Água: um bem econômico de valor para o Brasil e o mundo. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 4, n. 1, p. 75-108, 2008.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, Elsevier: Amsterdam, 2006.

BRINDLEY, G. W. Order-Disorder in Clay Mineral Structures, Chapter 2. In: Brindley G.W. and Brown, G. Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification. **Mineralogical Society**, p.125-195, 1984.

BRYKOV, A. S.; DANILOV, V. V.; KORNEEV, V. I.; LARICHKOV, A. V. Effect of Hydrated Sodium Silicates on Cement Paste Hardening. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 10, p. 1577-1579, 2002.

CAO, M.; YU, Y. Synthesis and characterization of montmorillonite inorgano-intercalation compound assisted by microwave irradiation, **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 25, n. 3, p. 444-448, 2010.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, **Bioresource Technology**, v. 97, p.1061-1085, 2006.

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: LTC, 642 p. 1986.

EL-SAFETY, S. A.; SHAHAT, A.; AWUAL, M. R. Efficient adsorbents of nanoporous aluminosilicate monoliths for organic dyes from aqueous solution **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, p. 9-18, 2011.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH, A.; MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 282-291, 2015.

ISMAIL, S. **Soil Colloidal Chemistry**. Compiled and Edited by Dr. Syed Ismail, Marthwada Agril. University Parbhani, MS, India, 2018.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th Edition, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.

LINSSEN, T.; MEES, F.; CASSIERS, K.; COOL, P.; WHITTAKER, A.; VANSANT, E. F. Characterization of the Acidic Properties of Mesoporous Aluminosilicates Synthesized from Leached Saponite with Additional Aluminum Incorporation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 33, p. 8599-8606, 2003.

MARTINS, M. G.; MARTINS, D. O. T. A.; CARVALHO, B. L. C.; MERCANTE, L. A.; SORIANO, S.; ANDRUH, M.; VIEIRA, M. D.; VAZA, M. G. F. Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 228, p. 99-104, 2015.

MONTEIRO, M. I. C.; FRAGA, I. C. S.; YALLOUZ, A. V.; OLIVEIRA, N. M. M.; RIBEIRO, S. H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. **Talanta**, v.58, p. 629-633, 2002.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

SCHULZ-EKLOFF, G.; WHRLE, D.; VAN DUFFEL, B; SCHOONHEYDT, R. A. Chromophores and porous silicas and minerals: preparation and optical properties. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 51, p. 91-138, 2002.

SHAO, Z.; LUO, F.; CHENG, X.; ZHANG, Y. Superhydrophobic sodium silicate based silica aerogel prepared by ambient pressure drying. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 570-575, 2013.

WANG, S.; LI, H. Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 97, n.1-3, p. 21-26, 2006.

ZHANG, C. **Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis**. 456p. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA. 2007.

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO USANDO NOVOS CATALISADORES



Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 16/08/2021

Matheus de Araújo Moura

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,
Discente do Curso de Bacharelado em Química
com Atribuições Tecnológicas
Itapetinga-BA, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0533183063848154>

Henrique Rebouças Marques Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,
Programa de Pós-Graduação em Química
Itapetinga-BA, Brasil
Orcid: 0000-0001-5124-4943

Márcio Souza Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,
Programa de Pós-Graduação em Química
Itapetinga-BA, Brasil
Orcid: 0000-0003-4209-6752

Rennan Noronha de Franca

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,
Discente do Curso de Bacharelado em Química
com Atribuições Tecnológicas
Itapetinga-BA, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8852940939620577>

Alexilda Oliveira de Souza

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Ciências Exatas e Naturais
Itapetinga-BA, Brasil
Orcid: 0000-0003-2306-3197

RESUMO: Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são os mais utilizados nos tratamentos dos efluentes têxteis, dentro deste, o processo Fenton heterogêneo tem se destacado. O processo Fenton é caracterizado pela reação dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e o H_2O_2 em meio aquoso. Com o objetivo de obter novos catalisadores para oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso, estudou-se neste trabalho, o desempenho de catalisadores à base de óxido de ferro (Fe_2O_3) produzidos por diferentes métodos. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Todos os catalisadores foram ativos na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. Devido à simples e econômica síntese, combinadas com sua eficiência, estes sólidos podem vir a se constituir em catalisadores com potencial para o tratamento de efluentes coloridos, usando a reação de Fenton heterogêneo.

PALAVRAS-CHAVE: Fenton heterogêneo, hematita, corantes azo, catalisadores.

CATALYTIC OXIDATION OF METHYLENE BLUE DYE USING NEWS CATALYSTS



ABSTRACT: The Advanced Oxidation Processes (AOPs) are the most used in the treatment of textile effluents, among which the heterogeneous Fenton process has stood out. The Fenton process is characterized by the reaction of ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and H_2O_2 in aqueous media. In order to obtain new catalysts for oxidation of organic contaminants in aqueous media, in this work it was studied the performance of iron oxide (Fe_2O_3)

produced by different methods. The materials were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy with Fourier transform. All catalysts were active in the degradation of the methylene blue in aqueous medium. Due to a simple and economical synthesis, combined with their efficiency in the catalysis, these solids could become potential catalysts for the treatment of colored effluents, using the heterogeneous Fenton reaction.

KEYWORDS: Heterogeneous Fenton, hematite, azo dyes, catalysts.

1 | INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos é um problema de grande escala associado ao aumento da atividade industrial e agrícola. Estas geram compostos tóxicos de várias classes e em grande quantidade, que em muitos casos são descartados inadequadamente no meio ambiente (ANASTOPOULOS & KYZAS, 2014). Resíduos orgânicos resultantes da pecuária, como fezes de gado e de aves, contém bactérias patogênicas e metais traços que, quando descartados sem o devido tratamento, contaminam mananciais de águas superficiais e subterrâneas (DAI et al., 2018). Os pesticidas e fertilizantes usados de forma excessiva pelo setor agrícola constituem outra classe importante de poluentes. Indústrias produtoras de aço e outros metais, de processamento de alimentos, de manufatura têxtil e química são fontes de poluentes para o ambiente aquático (ZELIGER, 2011). Os efluentes industriais contêm poluentes orgânicos variados como solventes, dioxinas, dibenzofuranos, bifenilos policlorados (PCB's), clorofenóis, fármacos e corantes. A descarga destes efluentes sem o devido tratamento constitui uma das principais causas da poluição dos recursos hídricos (NATARAJAN et al., 2017).

No âmbito das indústrias que utilizam corantes, destacam-se a indústria de alimentos e do setor têxtil. As indústrias têxteis são responsáveis por uma parcela considerável de poluentes orgânicos que chegam ao meio ambiente, pois descartam seus efluentes sem tratá-los adequadamente (KATHERESAN et al., 2018).

Devido à crescente exigência da sociedade civil, o poder público tem sido pressionado a tomar medidas que revertam esse quadro. Com o aumento da rigidez da legislação ambiental, estudos de métodos para o tratamento dos resíduos industriais tem se tornado cada vez mais importantes para as indústrias, principalmente pelo fato que os métodos tradicionalmente utilizados apresentam inconvenientes e, geralmente, elevados custos (MELO et al., 2009).

Existem diversos métodos de tratamento de efluentes, que podem ser classificados em físico, biológico e químico. A adsorção é um tipo de método físico eficiente que tem recebido muita atenção por especialistas, principalmente, no sentido de desenvolver adsorventes mais eficientes e fáceis de separar do meio em que foi aplicado (TAN et al, 2015).

Entre os métodos químicos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), um conjunto de métodos baseados no alto potencial oxidante dos radicais hidroxila,

gerados por diferentes meios. Os POA's são bastante eficientes no tratamento de efluentes coloridos, degradando ou mineralizando os contaminantes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013). O principal mecanismo do processo é a geração de radicais hidroxilas, extremamente reativos, não seletivos e capazes de reagir rapidamente com quase todos os compostos orgânicos.

Um processo oxidativo de destaque é a reação de Fenton, que utiliza Fe^{2+} e H_2O_2 para a geração de radicais hidroxilas. Trata-se de um sistema eficiente, porém, o processo Fenton homogêneo leva à geração de lodo, pela precipitação de Fe^{3+} como o hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Por outro lado, a reação de Fenton Heterogêneo utiliza a fonte de ferro na forma sólida como um material suportado ou mássico. Nesta condição, não existe a formação de lodo, tornando o processo mais limpo (VORONTSOV, 2018).

No processo Fenton Heterogêneo, catalisadores sólidos contendo íons Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} , promovem a formação do radical hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio. Entre os catalisadores utilizados, destacam-se os óxidos de ferro como goetita, maghemita e hematita, e óxidos de ferro suportado em sílicas, zeólitas, carvão ativado, alumina, entre outros materiais. Diferente do Fenton Homogêneo, em que a geração do radical hidroxila depende apenas da reação em meio aquoso entre íons de Fe e peróxido de hidrogênio, cuja condições operacionais adequadas e viabilidade estão bem estabelecidas, no Fenton Heterogêneo, a reação de oxidação ocorre na superfície do sólido e seu desempenho depende das etapas de adsorção/dessorção dos reagentes/produtos nos sítios ativos que, por sua vez, relacionam-se com as características texturais do sólido como área superficial e porosidade. A eficiência da reação por um mecanismo do tipo Fenton Heterogêneo depende, portanto, de uma elevada disponibilidade de íons Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} na superfície dos catalisadores, concentração adequada de H_2O_2 no meio reacional e uma elevada afinidade entre a superfície do catalisador e o peróxido de hidrogênio (SOON & HAMEED, 2011).

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Catálise e Química de Materiais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Itapetinga, como atividade de pesquisa desenvolvida por alunos de iniciação científica. O objetivo do trabalho foi sintetizar óxidos de ferro por diferentes rotas de síntese e aplicá-los como catalisadores para degradação do corante azul de metileno em meio aquoso por um mecanismo do tipo Fenton heterogêneo, que consiste na utilização de sólidos à base de óxido de ferro, que reage com o peróxido de hidrogênio, promovendo a degradação da matéria orgânica por oxidação.

O desenvolvimento de novos catalisadores de baixo custo e eficientes para o processo Fenton Heterogêneo pode constituir uma importante contribuição para tornar viável a aplicação deste método.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos catalisadores

Foram sintetizadas duas séries de materiais pelo método sol-gel não hidrolítico variando-se o sal precursor de ferro:

- (i) Óxido de ferro utilizando nitrato de ferro como sal precursor
- (ii) Óxido de ferro utilizando cloreto de ferro como sal precursor

2.1.1 Síntese do óxido de ferro utilizando nitrato de ferro como sal precursor

Preparou-se 0,5 L de uma solução utilizando-se 0,37 mol.L⁻¹ de nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃×9H₂O) e 0,5 L de uma solução 1,35 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio. As soluções do nitrato de ferro e do hidróxido de sódio (agente precipitante) foram adicionadas simultaneamente (gota a gota), utilizando uma bomba peristáltica, a um béquer, contendo 50 mL de água, sob agitação constante, ajustou-se o pH do gel obtido para 10 e o mesmo foi mantido no meio reacional por 24 h, depois foi isolado por decantação e lavado 5 vezes com água destilada à 60°C. Em seguida, o material foi seco a 120 °C, triturado e dividido em duas porções que foram calcinadas em mufla com temperatura programada por duas horas, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Cada porção foi calcinada em uma determinada temperatura: 400 °C ou 500 °C.

2.1.2 Síntese do óxido de ferro utilizando cloreto de ferro como sal precursor

Preparou-se 0,05L de uma solução de 0,53 mol.L⁻¹ de cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃×6H₂O) e após a homogeneização foram acrescentados 2 ml de ácido clorídrico (HCl) P.A. À solução resultante adicionou-se 500 ml de hidróxido de sódio (NaOH) 1,5 mol.L⁻¹, gota a gota utilizando uma bomba peristáltica. O gel produzido permaneceu no meio reacional, sob agitação magnética, durante 15 min. Em seguida, o gel foi lavado por decantação com água deionizada durante 4 vezes e seco em estufa a 120 °C por 12 h. O hidróxido seco foi dividido em duas porções que foram calcinadas em mufla com temperatura programada por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Cada porção foi calcinada em 400 °C ou 500 °C.

2.2 Descrição das amostras

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e descrição das amostras sintetizadas.

Amostra	Descrição
F400	Óxido de ferro obtido pelo método sol-gel não hidrolítico utilizando nitrato de ferro como sal precursor e tratado termicamente a 400 °C.
F500	Óxido de ferro obtido pelo método sol-gel não hidrolítico utilizando nitrato de ferro como sal precursor e tratado termicamente a 500 °C.
FC400	Óxido de ferro obtido pelo método sol-gel não hidrolítico utilizando cloreto de ferro como sal precursor e tratado termicamente a 400 °C.
FC500	Óxido de ferro obtido pelo método sol-gel não hidrolítico utilizando cloreto de ferro como sal precursor e tratado termicamente a 500 °C.

Tabela 1. Nomenclatura e descrição das amostras.

2.3 Caracterização dos catalisadores

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, em um equipamento Shimadzu (IR Prestige-21), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , em intervalos de 2 cm^{-1} .

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos com o difratômetro Bruker D2 Phaser usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$), gerada a 30 kV e 10 mA e usando filtro de níquel de 1,0 mm e bloqueador de 1,0 mm. As reflexões foram obtidas no intervalo de ângulo 2θ entre 10° e 100° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Foi adotada a metodologia convencional de análise de pó proposta por Debye-Scherrer. As amostras pulverizadas em almofariz de porcelana foram acondicionadas em um porta-amostra de vidro. Na identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, foi realizado o cálculo das distâncias interplanares das reflexões, por meio da Equação de Bragg (Equação 1), e comparado com os valores fornecidos nas fichas cristalográficas JCPDS 01-089-0599 e JCPDS 00-025-1402.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (1)$$

2.4 Aplicação na reação de Fenton Heterogêneo

Os experimentos de degradação do Azul de Metileno (AM) foram realizados seguindo o seguinte procedimento: tubos falcon de plástico contendo 0,02 g do catalisador, 10 ml de solução aquosa do Azul de Metileno (10 ppm) e 0,3 mL de peróxido de hidrogênio P.A. Os tubos foram colocados em agitação num aparato experimental, por 120 min. Ao fim do tempo estabelecido para cada sistema, o catalisador sólido foi separado por centrifugação por 10 min (3000 rpm) e o sobrenadante, submetido à medida em espectrofotômetro UV/Vis em 665 nm. A eficiência de remoção do Azul de Metileno foi determinada com base nos valores de absorvância da solução inicial, A_0 , e da absorvância média da solução no tempo

t, conforme a Equação 2:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os espectros no infravermelho (Figura 1) verificou-se que os materiais apresentaram modos vibracionais semelhantes. As atribuições das bandas foram baseadas em informações reportadas na literatura (NAKAMOTO, 1986; SALA, 1996).

As duas séries de materiais exibiram bandas largas e intensas em número de onda próximo a 3400 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento (O-H) e uma banda estreita centrada em torno de 1600 cm^{-1} devido à deformação (H-O-H) das moléculas de água adsorvidas nos sólidos. Verificou-se a diminuição da intensidade dessas bandas nas amostras calcinadas a 500 °C em virtude da maior desidratação dos sólidos. A largura das bandas dos modos de estiramento (O-H) é característica de sistemas contendo ligações de hidrogênio, nos quais as moléculas de água encontram-se perturbadas por interações $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. É importante destacar que as moléculas de água possuem três modos fundamentais de vibração, estiramentos O-H simétricos (ν_1 , ν_{sim}) e assimétricos (ν_3 , ν_{assim}), além da deformação H-O-H (ν_2 , δ), todos ativos na região do infravermelho. As bandas destacadas eram esperadas, pois à síntese destes materiais ocorreram em meio aquoso e o agente precipitante utilizado foi o hidróxido de sódio.

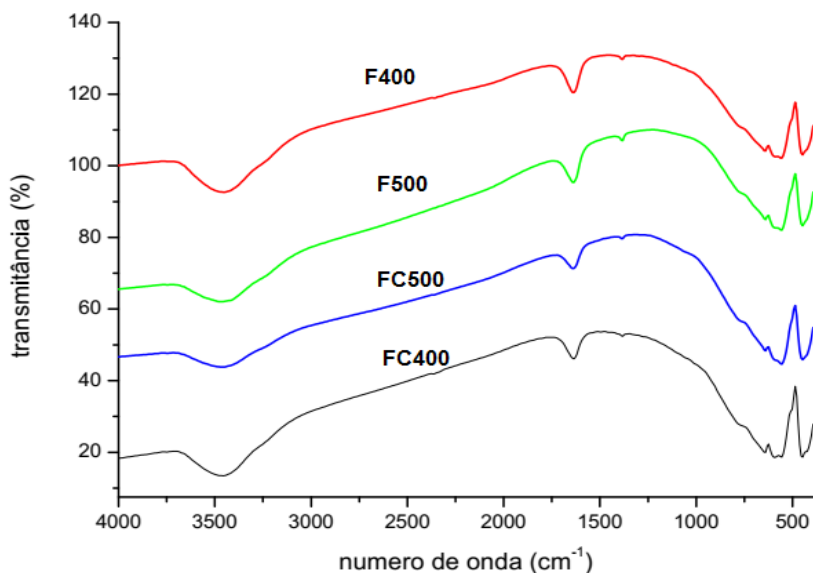


Figura 1. Espectros no infravermelho dos materiais produzidos (amostras F400, F500, FC400 e FC500).

Todas as amostras apresentaram bandas discretas em torno de 600 e 450 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos estiramentos Fe-O devido à formação do óxido de ferro.

Os difratogramas de raios X dos óxidos de ferro sintetizados estão ilustrados nas Figuras 2 e 3.

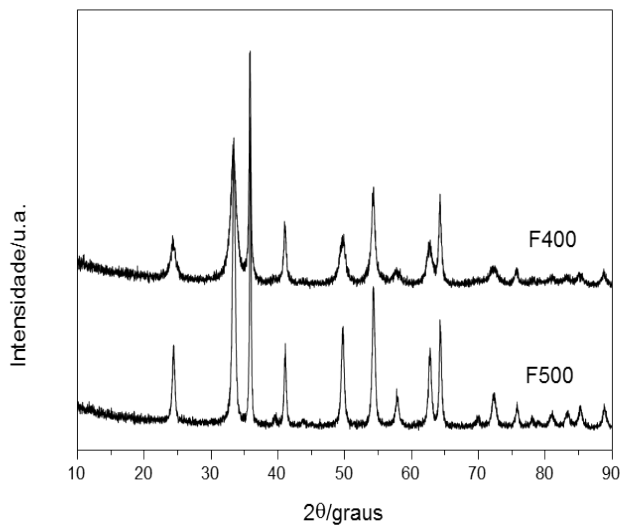


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras da série do nitrato (amostras F400 e F500).

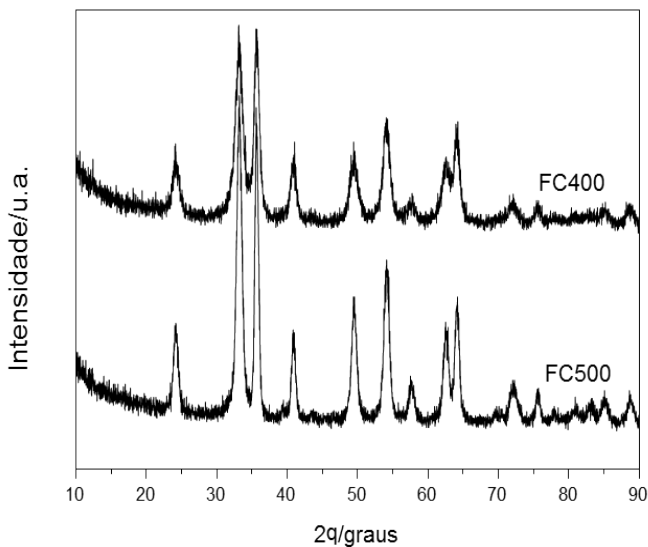


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras da série do cloreto (amostras FC400 e FC500).

Notou-se padrões de difração semelhantes para todas as amostras com linhas de difração em valores de 2θ próximos a 24, 33, 35, 41, 50, 54, 57, 62, 64 e 72, tais reflexões

são características da fase hematita. A partir das distâncias interplanares calculadas confirmou-se a presença da hematita como única fase de óxido de ferro presente nestes materiais. Nos materiais das duas séries foi possível notar que as reflexões tornaram-se mais intensas para os sólidos aquecidos a 500 °C, indicando a formação de uma estrutura mais cristalina, devido a um melhor ordenamento a média e longa distância.

Os resultados do desempenho catalítico estão destacados na Figura 4. Verificou-se que todos os materiais produzidos foram ativos na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. Notou-se que o desempenho variou com o método de preparação utilizado. Os catalisadores mais ativos foram os preparados utilizando nitrato de ferro como sal precursor (amostras F400 e F500).

Os resultados obtidos sugerem que, os catalisadores mais ativos apresentam em sua estrutura maior disponibilidade dos sítios ativos (Fe^{3+}) que promovem a degradação do corante de acordo com o mecanismo descrito.

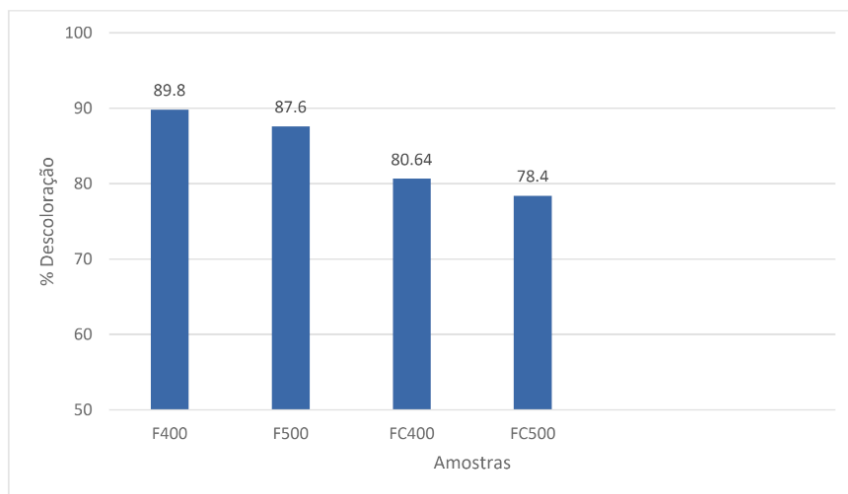
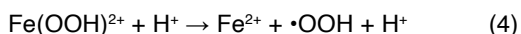


Figura 4. Resultados do desempenho catalítico das amostras F400, F500, FC400 e FC500.

Tendo em vista os resultados de difração de raios-X que, indicaram a presença da hematita como única fase do óxido de ferro presente nos materiais produzidos, sugere-se que a formação inicial dos radicais hidroxila ocorre de acordo com as Equações 3 e 4. O radical hidroperóxido ($^{\bullet}\text{OOH}$) formado pode degradar os orgânicos presentes, mas essa oxidação pode ser lenta ou dependendo da estabilidade, o composto pode não sofrer oxidação em virtude do baixo potencial do radical $^{\bullet}\text{OOH}$ (1,25 V).



É importante ressaltar que na ausência dos óxidos de ferro, o peróxido de hidrogênio

não foi capaz de decompor o corante no tempo de reação estudado, indicando que os mesmos atuaram como catalisadores no processo.

No decorrer do processo experimental foi possível explorar conceitos importantes abordados em química inorgânica, química analítica e físico-química. O preparo das soluções e o processo de precipitação permitiu a discussão dos conceitos de solubilidade, estequiometria, equilíbrio de precipitação e nucleação e crescimento de cristais. Na sequência da síntese, o precipitado obtido foi isolado por decantação e lavado para remoção dos contra íons sendo necessário rever os conceitos de métodos de separação, na etapa da calcinação do hidróxido para produção do óxido, avaliou-se os conceitos de termodinâmica e cinética de calcinação.

4 | CONCLUSÃO

Foram produzidos óxidos de ferro constituídos por hematita como única fase. Todos os sólidos foram ativos frente à degradação do corante azul de metileno, sendo que a amostra F400 exibiu o melhor desempenho, com remoção em torno de 90% do corante. Considerando a rota de síntese simples e econômica para produção dos catalisadores pode-se sugerir que estes materiais podem vir a se constituir numa alternativa viável para o tratamento de efluentes coloridos.

Com o desenvolvimento do trabalho foi possível discutir e rever conceitos importantes no âmbito da química inorgânica, química orgânica, química analítica e físico-química estimulando os alunos a relacionarem os resultados experimentais com a teoria. Dessa forma, a proposta experimental apresentada promoveu de forma positiva a interação do ensino e a pesquisa em química.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESB, pelo suporte financeiro e bolsas concedidas aos discentes.

REFERÊNCIAS

ANASTOPOULOS, I; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *Journal Of Molecular Liquids*, v. 200, p.381-389, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p.557-572, 2014.

DAI, Y.; SUN, Q.; WENSI, W.; LU, L.; MEI, L.; JINGIING, L.; SHENGSHU, Y.; YUE, S.; ZHANG, K.; XU, J.; WENLEI, Z.; HU, Z.; YANG, Y.; GAO, Y.; YANJU, C.; ZHANG, X.; GAO, F.; ZHANG, Y. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, v. 211, p.235-253, 2018.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p.4676-4697, 2018.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York, USA: John Wiley & Sons, 1986.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 65, p.201-222, 2017.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: UNESP, 1996.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p.1-16, mar. 2011.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation And Purification Technology**, v. 150, p.229-242, 2015.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal Of Hazardous Materials**, p.1-29, 2018.

ZELIGER, H. I. Water Pollution. **Human Toxicology Of Chemical Mixtures**, p.65-95, 2011.

CAPÍTULO 10

AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *in situ* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 06/07/2021

Ricardo Faustino Rits de Barros

CTG Brasil, Departamento de Meio Ambiente

Três Lagoas – MS

<http://lattes.cnpq.br/5866392053021105>

Júnior da Silva Camargo

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS

Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – UNESP, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais,
Departamento de Física e Química
Ilha Solteira – SP
<http://lattes.cnpq.br/6001607762506521>

Sonia Tomie Tanimoto

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS
<http://lattes.cnpq.br/4398479442855330>

Fernando Alves Ferreira

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS
<http://lattes.cnpq.br/0125058977100382>

Vitor Vinícius Anjos Bonfim Ribeiro

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS
<http://lattes.cnpq.br/8026543213551234>

Regineide de Oliveira Lima

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS
<http://lattes.cnpq.br/9647228096525988>

José Alfredo Valverde

CTG Brasil, Departamento de Pesquisa e
Desenvolvimento
Três Lagoas – MS
<http://lattes.cnpq.br/3696471206679499>

Layssa Aline Okamura

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – UNESP, Programa Integrado
de Pós-Graduação em Bioenergia, Instituto de
Pesquisa em Bioenergia – IPBEN
Rio Claro – SP
<http://lattes.cnpq.br/6844017367660905>

Paulo Renato dos Santos

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa,
Departamento de Energia e Sustentabilidade
Três Lagoas – MS
<http://lattes.cnpq.br/2328841856677513>

RESUMO: As macrófitas aquáticas, como a espécie *Eichhornia crassipes*, (aguapé), apresentam um elevado índice de proliferação em ambientes aquáticos, originando uma fonte abundante de matéria-prima (biomassa) para produção de bio-óleo através do processo de pirólise rápida, entretanto, esse produto não possui propriedades físico-químicas adequadas para utilização direta como combustível

comercializável. Uma alternativa viável para melhorar estas propriedades é a utilização de catalisadores *in situ* no processo de pirólise, maximizando os rendimentos do mesmo e direcionando a formação de compostos específicos. O emprego de sais inorgânicos metálicos incorporados a biomassa no processo pirolítico apresenta uma elevada atividade catalítica, como no caso do sulfato de magnésio (MgSO_4), sendo assim, este capítulo visa estudar a seletividade do catalisador MgSO_4 *in situ* na pirólise catalítica da *Eichhornia crassipes*, caracterizando posteriormente o bio-óleo pirolítico com e sem o uso do catalisador. Diante dos resultados é possível constatar que a utilização do sulfato de magnésio no processo de pirólise é uma alternativa viável, pois, apresentou um elevado rendimento obtido do bio-óleo proveniente da fração orgânica e com uma redução no teor de nitrogênio e oxigênio, átomos indesejáveis principalmente na produção de biocombustíveis renováveis como no caso do *green diesel*.

PALAVRAS-CHAVE: Decomposição térmica, produtos renováveis, sal inorgânico, catálise.

EVALUATION OF THE CATALYST FORMED FROM MAGNESIUM SULFATE *in situ* SELECTIVITY IN THE CATALYTIC PYROLYSIS OF AQUATIC MACROPHYTE BIOMASS FOR OBTAINING PYROLYTIC BIO-OIL

ABSTRACT: Aquatic macrophytes, such as the species *Eichhornia crassipes*, (water hyacinth), present high rate of proliferation in aquatic environments, originating an abundant source of feedstock (biomass) for the production of bio-oil through the fast pyrolysis process, however, this product does not have adequate physicochemical properties for direct use as a marketable fuel. An alternative way to improve these properties consists of using *in situ* catalysts in the pyrolysis process, maximizing the yields of bio-oil, and leading the formation of specific compounds. The use of inorganic metallic salts incorporated into biomass in the pyrolytic process has a high catalytic activity, as in the case of magnesium sulfate (MgSO_4), so this chapter aims to study the selectivity of the MgSO_4 catalyst *in situ* in the catalytic pyrolysis of *Eichhornia crassipes*, characterizing the pyrolytic bio-oil with and without the use of catalyst. Given the results, it is possible to verify that the use of magnesium sulfate in the pyrolysis process is a viable alternative, as it presented an increase in the yield of organic fraction of the bio-oil and a reduction in nitrogen and oxygen content, undesirable atoms mainly in the production of renewable biofuels as in the case of green diesel.

KEYWORDS: Thermal decomposition, renewable products, inorganic salt, catalysis.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países que apresentam uma das maiores biodiversidades do mundo, ou seja, possui uma fonte de biomassa diversa, com características e funcionalidades distintas, que podem ser utilizadas como matérias-primas para processos termoquímicos produzindo gases, bio-óleo e biocarvão com potenciais para produção de energia e outros produtos (CHANDEL *et al.*, 2021).

Dentre as fontes de biomassa possíveis e disponíveis, as macrófitas aquáticas demonstram um elevado potencial como fonte de matéria-prima para processos de conversão térmica. Algumas espécies de macrófitas, como a *Eichhornia crassipes*, popularmente

conhecida como aguapé, apresenta um elevado índice de proliferação e adaptação a diferentes condições ambientais, ocasionando problemas ambientais e econômicos, uma vez que reduz o teor de oxigênio dos corpos hídricos e torna-se um interferente em usinas hidrelétricas, comprometendo o funcionamento das turbinas geradoras de energia (SOUZA, 2011; SANTOS *et al.*, 2018).

O processo de pirólise consiste na degradação térmica de um material orgânico (biomassa) na ausência de oxigênio (O_2), ou com sua presença limitada. Dependendo das condições operacionais do sistema, pode-se maximizar os rendimentos de determinados produtos. A pirólise lenta com taxas de aquecimentos lentas, com baixas temperaturas (inferiores a 500 °C) e longos tempos de residência visa obter o biocarvão; a pirólise rápida, com temperaturas moderadas (entorno de 500 °C) e custos tempos de residências curtos maximiza –se as frações líquidas (bio-óleo leve e pesado); e na gaseificação com altas taxas de aquecimentos, temperaturas superiores a 600 °C e tempos de residência inferiores a 2 segundos, o produto principal é o gás (AMINI *et al.*, 2019).

O bio-óleo (pesado) gerado apresenta características que não permitem seu uso e comercialização de forma direta, como alto teor de nitrogênio e oxigênio, elevada viscosidade e baixo poder calorífico. Uma alternativa ao refino (tratamento do bio-óleo) e incremento do rendimento de óleo é a utilização de catalisadores apropriados incorporados junto a biomassa diretamente no reator de pirólise, chamada de pirólise catalítica. A escolha do catalisador ideal pode diminuir a temperatura de trabalho no processo pirolítico, devido à redução da energia de ativação da decomposição da biomassa; melhorar a qualidade do bio-óleo, devido as reações de desoxigenação; e alterar a formação dos produtos, maximizando o rendimento da fração líquida (CHENG *et al.*, 2017; SUIB, 2013). Os sais metálicos apresentam elevada atividade catalítica e podem ser utilizados na forma pura (óxidos, sulfatos, dentre outros), ou imobilizados em alumina, carvão ativado, zeólitas ou mesoporos nos processos pirolítico (CHEN, 2019).

Desta forma, esse capítulo tem por objetivo demonstrar a influência do catalisador sulfato de magnésio ($MgSO_4$), no processo de pirólise catalítica, avaliando o bio-óleo obtido por meio de análises cromatográficas, elementar (CHNS/O), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e poder calorífico (PC).

2 | METODOLOGIA

2.1 Análise da biomassa

Para uma avaliação inicial da biomassa, foram realizadas as análises de inorgânicos e termogravimetria.

A análise de inorgânicos foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia de emissão atômica por plasma inductivamente acoplado, com uso de padrões externos e

internos.

As análises termogravimétricas da biomassa de macrófita aquática *Eichhornia crassipes* foram realizadas em um analisador térmico simultâneo STA 449 – F3 JUPITER da marca Netzsch, em uma taxa de aquecimento de 25 °C/min até uma temperatura de 900 °C.

2.2 Processo de pirólise

A macrófita aquática *Eichhornia crassipes*, foi coletada no Rio Paraná, nas proximidades da cidade de Três Lagoas-MS. A mesma foi higienizada com água corrente, para retirada de resíduos sólidos e posteriormente seca e triturada a 0,8 mm (granulometria do material inferior a 20 mesh) e índice de umidade inferior a 10 %, como apresentada na Figura 1.

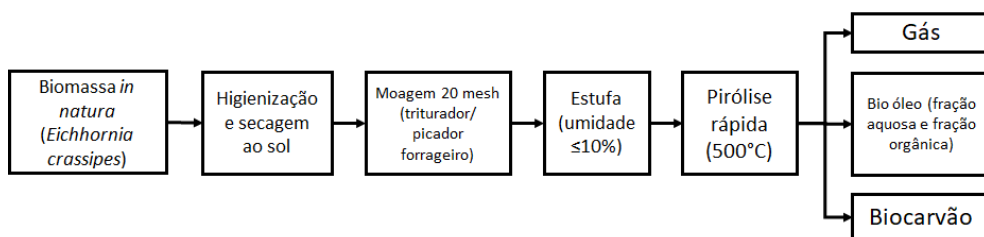


Figura 1. Fluxo do processo de pirólise.

Duas amostras foram preparadas para o processo de pirólise rápida, uma pura sem a presença do catalisador e outra contendo 10 % m/m de sulfato de magnésio ($MgSO_4$).

O processo de pirólise foi realizado em reator de leito fixo em escala de bancada, modelo SIVOMO-250, fabricado pela empresa Bioware Tecnologia. A biomassa foi pirolisada a uma temperatura de 500 °C, por um período de 60 minutos, mantendo a pressão interna do sistema entre 100-150 mmH₂O.

2.3 Análise elementar CHNS/O

A análise elementar CHNS/O foi realizada utilizando um analisador elementar Thermo Fisher Scientific modelo Flash Smart CHNS/O, sendo a análise de oxigênio realizada de forma direta. O equipamento foi calibrado, utilizando amostra padrão de BBOT – 2,5bis (5-terc-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno. Os parâmetros utilizados na programação do equipamento estão descritos na Tabela 1.

Padrão utilizado	BBOT - 2,5-Bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno		
Temperatura (°C)	Fornalha direita O ₂	Fornalha esquerda CHNS	Forno
	Off (CHNS) e 1060 (O)	950 (CHNS) e Off (O)	65
Tempo (s)	Ciclo de Análise	Inj. de amostra	Inj. de oxigênio
	720 (CHNS); 500 (O)	12 (CHNS); 10 (O)	5 (CHNS); 0 (O)
Fluxo dos gases (mL/min)	Arraste (He)	Oxigênio	Referência (He)
	140 (CHNS); 100 (O)	250 (CHNS); 0 (O)	100 ambos

Tabela 1. Condições utilizadas na Análise Elementar.

Os cálculos percentuais da razão hidrogênio/carbono (H/C) atômico, oxigênio/carbono (O/C) atômico e grau de desoxigenação (Equação 1).

$$\text{Equação 1} \quad GDO = \left(1 - \left(\frac{\%O_{\text{Bio-Óleo da Pirólise Catalítica}}}{\%O_{\text{Bio-Óleo da Pirólise Sem Catalisador}}} \right) \right) * 100$$

Onde:

GDO: é o grau de desoxigenação da amostra, expresso em percentual (%);

$\%O_{\text{Bio-Óleo da Pirólise Catalítica}}$: é o percentual de oxigênio elementar do bio-óleo da pirólise catalítica, expresso em percentual (%);

$\%O_{\text{Bio-Óleo da Pirólise Sem Catalisador}}$: é o percentual de oxigênio elementar da amostra de bio-óleo da pirólise sem catalisador, expresso em percentual (%).

2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas dos bio-óleos foram realizadas utilizando um espectrômetro de infravermelho da marca Thermo Fishcer Scientific modelo Nicolet iS10, com suporte de seleneto de zinco, os parâmetros operacionais utilizados foram: número scans 32, resolução 4, formato final em transmitância e comprimento de onda de 4000 – 400 cm⁻¹.

2.5 Poder calorífico (PC)

A determinação do poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos foi realizado com auxílio de um calorímetro da marca Parr modelo 6400. Foi utilizado aproximadamente 1 g de massa total (bio-óleo e óleo mineral), sendo aproximadamente 50% da massa correspondente ao óleo mineral, adicionada sobre a amostra, adicionadas ao calorímetro conectado ao filamento de ignição por um pavio. O resultado apresentado pelo calorímetro corresponde ao poder calorífico superior (PCS) expressa em MJ/kg, para a determinação do poder calorífico inferior (PCI), que está diretamente relacionada a energia calorífica da água, determinada em função do percentual de hidrogênio (fornecida pela análise elementar).

2.6 Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (CG-MS)

Para as análises cromatográficas, as amostras de bio-óleo foram diluídas, em uma proporção 1:100, utilizando com solvente diclorometano padrão HPLC. O uso do solvente diclorometano se fez, devido ao fato do bio-óleo apresentar melhor solubilidade nesse solvente. A solução preparada, foi filtrada utilizando filtros hidrofóbicos com porosidade de 0,45 μm , foi utilizada uma coluna MS-5, para a análise dos bio-óleos.

As condições para a análise cromatográfica foram as seguintes: 1) Fluxo de gás de arraste de 1ml/min; hélio (He) como gás de arraste; 2) Temperatura do injetor PTV de 300 °C e uma razão de split de 1:100; 3) Programação de aquecimento do forno de: 40 °C por 1 min; 4) 40 °C até 180 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, por 2 min; 5) 180 °C até 300 °C, com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, por 20 min. 6) Temperatura da linha de transferência CG-MS de 300 °C; 7) Temperatura da câmara de ionização de 330 °C, leitura de massa a partir de 3 minutos abrangendo uma faixa de unidade de massa atômica (u.m.a) de 40 – 500.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

Uma análise prévia, realizada na amostra de biomassa pura (*Eichhornia crassipes*), consistiu na análise de inorgânicos (Figura), essa avaliação tem por objetivo determinar a quantidade de metais presentes, uma vez que alguns elementos metálicos atuam como nutrientes no desenvolvimento das plantas e muitos desses metais são utilizados como catalisadores, como por exemplo cálcio, magnésio e zinco, elementos essenciais para plantas. A maior quantidade dos metais presentes na biomassa permanece na fase sólida, agregado ao biocarvão.

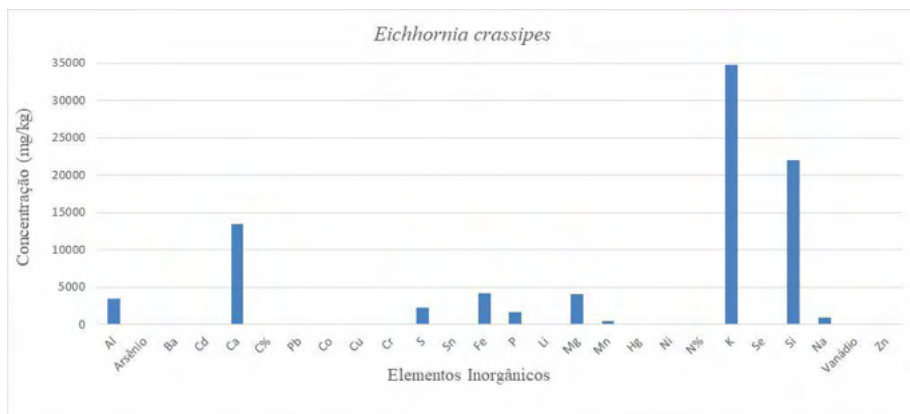


Figura 2. Análise de inorgânicos em mg/kg de biomassa.

A espécie *Eichhornia crassipes* utilizada apresenta, como esperado, devido as condições regionais, quantidades consideráveis de metais em sua composição, principalmente potássio (K), cálcio (Ca), alumínio (Al), Ferro (Fe) e magnésio (Mg), elementos esses comuns em solo e água, considerados nutrientes essenciais para o desenvolvimento da planta.

3.2 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico da biomassa foi avaliado pela análise termogravimétrica, como demonstra a Figura 3.

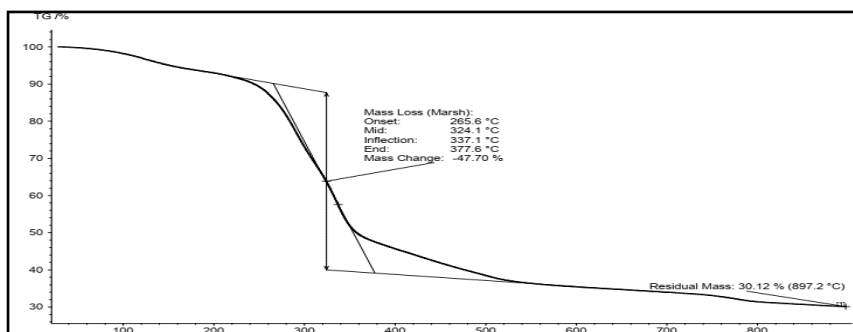


Figura 3. Análise termogravimétrica de *Eichhornia crassipes*.

A análise termogravimétrica da biomassa permite observar o seu comportamento em função da elevação da temperatura, permitindo planejar as condições a serem utilizadas no processo de pirólise. A espécie *Eichhornia crassipes* inicia seu processo de volatilização em temperaturas inferiores a 300 °C e o ponto máximo de perda mássica em temperaturas próximas de 337,1 °C, aproximadamente uma perda de 47,7%, e mais uma perda, de forma mais lenta até atingir aproximadamente 550 °C, não havendo mais volatilizações, formando 30,12% de massa residual.

3.3 Pirólise rápida

O processo de pirólise realizado com biomassa da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* resultou na obtenção de uma fração sólida (biocarvão), fração gasosa dos gases não condensáveis e uma fração líquida contendo duas fases distintas, dentre elas, uma puramente orgânica, denominada de fração pesada (utilizada nas caracterizações), de coloração escura e odor característico e outra fração aquosa, denominada como fração leve. Os rendimentos obtidos nos processos de pirólise e pirólise catalítica estão apresentados na Tabela 2.

Concentração de Catalisador (%m/m)	Rendimento Bio-Óleo Leve (%m/m)	Rendimento Bio-Óleo Pesado (%m/m)	Rendimento Sólido (%m/m)	Rendimento Gasoso (%m/m)
Sem Catalisador	21,87	0,44	42,14	35,55
10% MgSO ₄	24,11	1,67	36,55	37,67

Tabela 2. Rendimentos percentuais m/m do processo de pirólise com e sem catalisador.

A utilização de sulfato de magnésio como catalisador, no processo de pirólise, demonstrou um aumento na produção de bio-óleo leve (fração aquosa) e pesado (fração orgânica) e gás, e conseqüentemente uma redução na quantidade de biocarvão.

Como apresentado na Tabela 2 é possível observar um aumento de aproximadamente 4 vezes no rendimento do bio-óleo pesado, maximizando a sua obtenção, demonstrando a viabilidade do uso do catalisador no processo de pirólise catalítica para produção de bio-óleo.

3.4 Análise elementar dos bio-óleos de pirólise

O bio-óleo obtido consiste na fração condensável formado pelo processo de pirólise, os compostos formados pelo processo podem conter além de hidrocarbonetos, compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, visto que, esses elementos são comumente encontrados na biomassa, a Tabela 3 apresenta os resultados da análise elementar. A presença dos átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio no bio-óleo podem interferir na sua qualidade do produto, principalmente se o objetivo final for um biocombustível.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Bio-óleo da Pirólise	54,91±0,38	7,83±0,24	4,40±0,07	0,00±0,00	14,80±0,32
Bio-óleo de Pirólise Catalítica	73,75±0,63	8,13±0,44	4,12±0,25	0,00±0,00	13,48±0,22

Tabela 3. Análise elementar CHNS/O dos bio-óleos pirolíticos.

Os resultados obtidos pela análise elementar CHNS/O demonstram que a introdução de sulfato de magnésio (MgSO₄) como catalisador durante a pirólise, atua de forma direta na redução de nitrogênio e oxigênio do óleo formado. A análise elementar permite também determinar a razão de H/C e O/C, além do grau de desoxigenação ocorrido durante o processo de pirólise como apresentado na Tabela 4.

Amostra	H/C (%)	O/C (%)	GDO (%)
Bio-óleo de Pirólise	1,699	0,202	-
Bio-óleo de Pirólise Catalítica	1,324	0,137	8,92

Tabela 4. Razão H/C, O/C e GDO obtido pela análise elementar.

As razões H/C e O/C demonstram redução, que pode indicar uma instauração nas moléculas formadas por meio da pirólise catalítica, o grau de desoxigenação por sua vez, demonstra uma queda significativa do índice de oxigênio nas moléculas formadas, que pode indicar uma redução na quantidade de ácidos carboxílicos formados durante o processo de pirólise.

3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho demonstra as mudanças ocorridas nas ligações presentes no bio-óleo, principalmente, no que se refere aos grupos funcionais presentes no composto, na Figura estão apresentadas as análises de FTIR, demonstrando que a utilização do catalisador na pirólise aumenta a intensidade de alguns sinais.

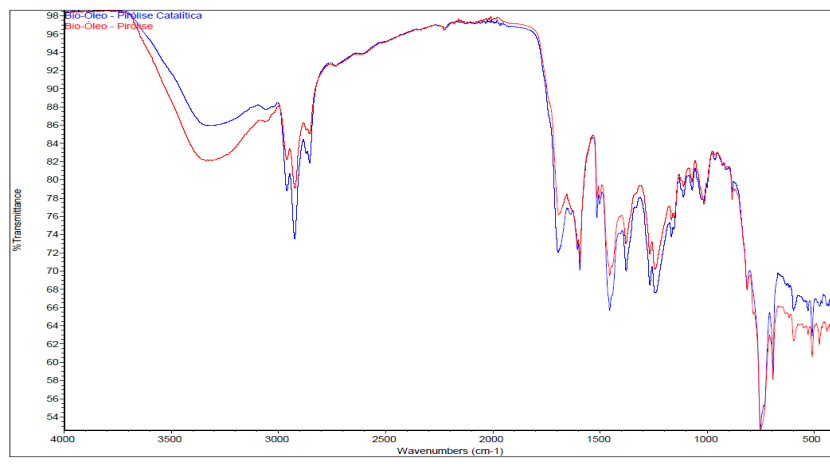


Figura 4. Espectro de FTIR dos bio-óleos de pirólise.

Os espectros demonstram um aumento no teor de hidrocarbonetos alifáticos (região que compreende o comprimento de onda de 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 700 cm^{-1}), corroborando com os resultados obtidos pela análise elementar.

3.6 Poder calorífico (PC)

Os resultados das análises de poder calorífico dos bio-óleos estão apresentados na Tabela 5.

AMOSTRA	PODER CALORÍFICO SUPERIOR (MJ/kg)	PODER CALORÍFICO INFERIOR (MJ/kg)
Pirólise Sem Catalisador	27,7303	25,9613
Pirólise Catalítica	27,3420	25,5052
Biodiesel	39,3598	-
Diesel Comercial	44,5039	-

Tabela 5. Poder Calorífico Superior e Inferior dos bio-óleos de pirólise, biodiesel e diesel comercial.

Para que um bio-óleo possa ser utilizado como fonte de energia, é necessário que seu poder calorífico apresente valores próximos aos valores apresentados pelos combustíveis comumente utilizados.

O poder calorífico dos bio-óleos de pirólise apresentaram valores próximos, demonstrando que a catálise não interfere nos compostos inflamáveis, comparando os valores com combustíveis comerciais, é possível observar que, o bio-óleo embora inferior, apresenta potencial energético favorável, que pode ainda, ser aperfeiçoado com auxílio de processos catalíticos direcionados a formação de biocombustíveis como *green diesel*.

3.7 Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-MS)

Para uma melhor definição do sinal analítico dos compostos presentes no bio-óleo, foi realizado um aquecimento lento da coluna, com o intuito de manter os compostos com maior interação com a coluna retidos por mais tempo, permitindo assim, uma melhor análise dos compostos presentes na amostra, como mostra a análise cromatográfica presente na Figura .

A análise cromatográfica demonstra nitidamente a redução na intensidade do sinal analítico de alguns compostos presentes na amostra de bio-óleo, demonstrando a ação do catalisador sobre o processo, direcionando a reação de pirólise a compostos específicos.

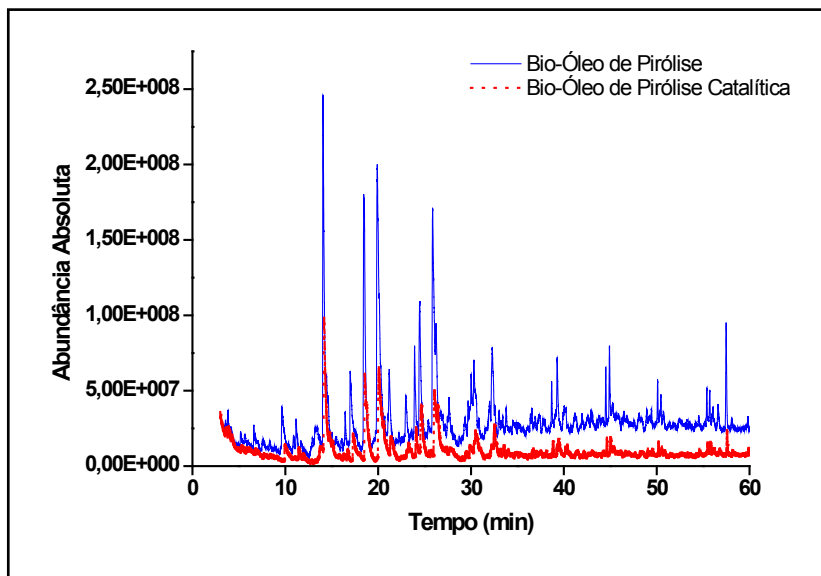


Figura 5. Cromatogramas dos bio-óleos de pirólise e pirólise catalítica.

Embora, todos os compostos detectáveis pela cromatografia apresentem seu sinal analítico reduzido, alguns compostos reduzem de forma drástica, quando comparados a outros presentes na amostra. A Tabela 6 estão descritos os prováveis compostos que permanecem na amostra, mesmo após a utilização do catalisador no processo de pirólise.

Tempo de Retenção (min)	Compostos no Bio-Óleo de Pirólise	Compostos no Bio-Óleo de Pirólise Catalítica
12,17	2-metil 2-ciclopentenona	2-metil 2-ciclopentenona
19,16	fenol	Fenol
26,59	2-metil fenol	2-metil fenol
36,55	2-etil fenol	2-etil fenol
40,15	4-etil fenol	4-etil fenol
116,98	hexadecanonitrila	hexadecanonitrila
119,59	hexadecanoato de metila	hexadecanoato de metila

Tabela 6. Compostos presentes nos bio-óleos de pirólise e pirólise catalítica.

Durante a identificação dos compostos avaliados pela cromatografia, foi possível notar que, a pirólise catalítica pode direcionar a reação, induzindo a formação de compostos, como descrito na Tabela 7.

Tempo de Retenção (min)	Compostos Presentes no Bio-Óleo de Pirólise Catalítica
14,91	1,3 dimetil 1-ciclohexeno
23,49	11-hexadecinol
24,42	2,3-dimetil 2-ciclopentenona
29,52	2-metil fenol
37,73	2,5-dimetil fenol
40,81	3,4-dimefil fenol
41,04	3-etil fenol
75,93	2-metil hexadecanol
74,71	5,8-dietil dodecano
100,89	3,7,11-trimetil dodecanol
111,32	3,7,11,15-tetrametil 2-hexadecenol
117,26	ácido 17-octadecínico

Tabela 7. Compostos presentes exclusivamente no bio-óleo de pirólise catalítica.

Embora, formados em baixa quantidade, a pirólise catalítica direcionou a reação para formação de produtos menos nitrogenados, embora, ainda ocorra a formação de compostos oxigenados, os compostos formados permitem reações catalíticas mais direcionadas, com uso de catalisadores para hidrotratamentos específicos.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através deste breve estudo, demonstrou-se o grande potencial de utilização da biomassa de *Eichhornia crassipes*, como fonte de matéria-prima para processos pirolíticos, seja para geração de óleos, gás e biocarvão. Os resultados obtidos na caracterização dos bio-óleos de pirólise e pirólise catalítica demonstraram potencial para aprimoramento do bio-óleo pesado através do uso de catalisador de baixo custo. A pirólise catalítica da *Eichhornia crassipes* com 10 % (m/m) de sulfato de magnésio *in situ* se mostrou viável, pois, incrementou o rendimento do bio-óleo pesado, e apresentou um grau de desoxigenação de 8,92 %. Outro ponto positivo, é a utilização de um catalisador ($MgSO_4$) acessível e de baixo custo de aquisição, não havendo a necessidade de nenhuma ativação prévia antes do processo.

REFERÊNCIAS

AMINI, E.; SAFDARI, M.; DEYOUNG, J. T.; WEISE, D. R.; FLETCHER, T. H. **Characterization of Pyrolysis Products from Slow Pyrolysis of Live and Dead Vegetation Native to the Southern United States.** Fuel. v. 235, n. 1, p. 1475-1491, 2019.

CHANDEL, A. K.; FORTE, M. B. S.; GONÇALVES, I. S.; MILESSI, T. S.; ARRUDA, P. V.; CARVALHO, W.; MUSSATTO, S. I. **Brazilian Biorefineries From Second Generation Biomassa: Critical Insights From Industry and Future Perspectives.** Biofuels Bioproducts & Biorefining. v. 15, n. 4, p. 1190-1208, 2021.

CHEN, X.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; CHE, Q.; CHEN, W.; CHEN, H. **Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Selective Deoxygenation to Balance the Quality and Yield of Bio-Oil**. *Bioresource Technology*. v. 273, n. 1, p. 153-158, 2019.

CHENG, S.; WEI, L.; JULSON, J.; RABNAWAZ, M. **Upgrading Pyrolysis Bio-oil Through Hydrodeoxygenation (HDO) Using Non-Sulfided Fe-Co/SiO₂ Catalyst**. *Energy Conversion and Management*. v. 150, n. 1, p. 331-342, 2017.

GARCIA-NUNEZ, J. A.; PELAEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M. E.; FONTS, I.; ABREGO, J.; WESTERHOF, R. J. M.; GARCIA-PEREZ, M. **Historical Developments of Pyrolysis reactors: A Review**. *Energy & Fuels*. v. 31, n. 6, p. 5751-5775, 2017.

SANTOS, L. O.; SILVA F. F.; SANTOS, L. C.; CARREGOSA, I. S. C.; WISNIEWSKI JR, A. **Potencial Bio-Oil Production From Invasive Aquatic Plants By Microscale Pyrolysis Studies**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 29, n. 1, p. 151-158, 2018.

SOUSA, W. T. Z. **Hydrilla verticillata (Hydrocharitaceae), a recent invader threatening Brazil's freshwater environments: A review of the extent of the problem**. *Hydrobiologia*. v. 669, n. 1, p. 1–20, 2011.

SUIB, S. L. (Ed.). **New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion**. Newnes, 2013.

REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA: AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO PRÉVIA DO CATALISADOR $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 06/07/2021

Laura dos Santos Costa

Universidade Estadual de Maringá /
Departamento de Engenharia Química
Maringá- PR
<http://lattes.cnpq.br/2758888449803376>

Maria Eduarda Bogado dos Santos

Universidade Estadual de Maringá /
Departamento de Engenharia Química
Maringá- PR
<http://lattes.cnpq.br/7653507860853371>

Marília de Oliveira Camargo

Universidade Estadual de Maringá /
Departamento de Engenharia Química
Maringá- PR
<http://lattes.cnpq.br/7138089236774740>

Marcos de Souza

Universidade Estadual de Maringá /
Departamento de Engenharia Química
Maringá- PR
<http://lattes.cnpq.br/7769970379087115>

Isabela Dancini Pontes

Universidade Estadual de Maringá /
Departamento de Engenharia Química
Maringá- PR
<http://lattes.cnpq.br/1492472297544620>

RESUMO: Diante da problemática envolvendo impactos prejudiciais ao meio ambiente acarretados pelo uso de combustíveis fósseis

empregados na geração de energia, se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas em torno de fontes de energia renováveis e não poluentes. Um combustível que pode ajudar a suprir essa necessidade é o hidrogênio, podendo ser produzido em concentrações relativamente altas através do método da reforma do etanol com vapor d'água. Este estudo tem como foco analisar a influência da ativação prévia com diferentes programações de temperatura na reforma do etanol com vapor d'água utilizando o catalisador $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. Foram realizados três testes catalíticos utilizando-se de três tipos distintos de programações de temperatura, com duração de 8,5h, 3h e 1,5h. Dentre os testes catalíticos realizados, o que apresentou melhor desempenho com relação a conversão do etanol e seletividade em H_2 foi o de 3h, atingindo valores percentuais médios de 92,3% (conversão) e 47,9% (seletividade).

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogênio, reforma do etanol, ativação.

ETHANOL STEAM REFORMING: AVALIATION OF PREVIOUS ACTIVATION FOR THE $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ CATALYST

ABSTRACT: In face of the problems emerging from harmful impacts on the environment from fossil fuels burning for energy generation, it is necessary to investigate renewable and non-pollutant energy resources. Hydrogen is a fuel with potential to fill this need for which high concentrations can be produced through the method of steam reforming. This study aims to analyze the influence of previous activation with different temperature programming on the ethanol

steam reforming using the Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅ catalyst. Three catalytic testes were conducted using three distinct temperature programming lasting 8.5h, 3h and 1.5h. Among the catalytic tests, the best performance with respect to ethanol conversion and H₂ selectivity was for the 3h programming, which reached average percentual values of 92.3% (conversion) and 47.9% (selectivity).

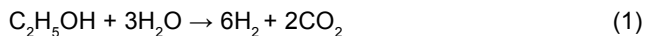
KEYWORDS: Hydrogen, ethanol reforming; activation.

INTRODUÇÃO

A demanda global de energia no cenário atual apresenta agravado crescimento e a maior parte da energia mundial consumida atualmente advém de combustíveis fósseis. Os combustíveis fósseis por sua vez, apresentam impactos prejudiciais sobre o meio ambiente, contribuindo significativamente na emissão de gases de efeito estufa, assim como na poluição da água e do ar (BARBIR; VEZIROĞLU; PLASS, 1990).

As preocupações ambientais e econômicas despertam um crescente interesse em combustíveis alternativos, sendo o hidrogênio (H₂) um dos portadores de energia alternativa mais promissora. O hidrogênio possui grande poder calorífico e seu rendimento energético é cerca de 122 kJ/g, sendo 2,75 vezes superior aos hidrocarbonetos (KAPDAN; KARGI, 2006), além disso, é um combustível limpo, ausente de emissões tóxicas, podendo ser empregado também na geração de energia elétrica (HOSSEINI; WAHID, 2016).

Existem variadas formas de se obter hidrogênio, dentre elas pode-se citar a reforma do etanol, a qual fornece produtos com altas concentrações de H₂ (mais de 70% em volume), sendo amplamente utilizada em indústrias químicas (DE SOUZA; SILVEIRA, 2004). Existem três tipos de reforma do etanol: reforma com vapor d'água, oxidação parcial do etanol e reforma oxidativa do etanol (HOLLADAY et al., 2009). Esse estudo se baseia na reforma do etanol com vapor d'água, visando a produção de H₂ e CO₂, a qual possui a seguinte reação estequiométrica:



DANCINI-PONTE, (2017) estudou as influências dos parâmetros no mecanismo das reações de reforma do etanol, e fatores como temperatura, razão molar água/etanol e escolha do catalisador empregado são cruciais no progresso da reação, pois interferem no resultado do teste catalítico. A influência da ativação prévia também foi avaliada, sendo altamente relevante realizá-la, porém ainda faltam estudos que definam o tempo, temperaturas e programações adequadas para ela.

O estudo em questão foi conduzido de maneira a contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol com vapor d'água, especificamente na redução de gastos e melhor aplicabilidade, avaliando a atividade e seletividade do catalisador Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅ em diferentes programações de ativação prévia.

MATERIAIS E MÉTODOS

• Módulo Reacional

O esquema do módulo reacional utilizado para realizar os testes catalíticos encontra-se na Figura 1.

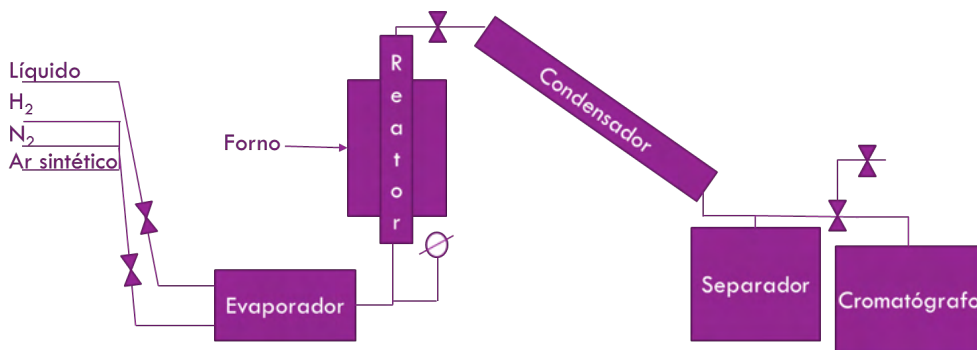


Figura 1 - Esquema do módulo reacional (Adaptado de Dancini-Pontes).

• Síntese dos Catalisadores

Foram utilizados 4 gramas do catalisador $1\%Cu/5\%Ni/0,1\%Na_2O/Nb_2O_5$ em um pastilhador de diâmetro de 20mm e ficaram sob $3 \times 50,9 \text{ kgf/cm}^2$ por cerca de 1 minuto. As pastilhas foram moídas e separadas em peneiras com uma faixa de granulometria de 0,35-0,85 mm.

• Ativação

Foram feitas 4 ativações, procedidas por um procedimento de ativação *in situ* com uma atmosfera composta por 60% de N_2 e 40% de H_2 em volume, a uma vazão de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, sob diferentes programações térmicas. As programações utilizadas para cada uma das 4 ativações encontram-se na Figura 2.

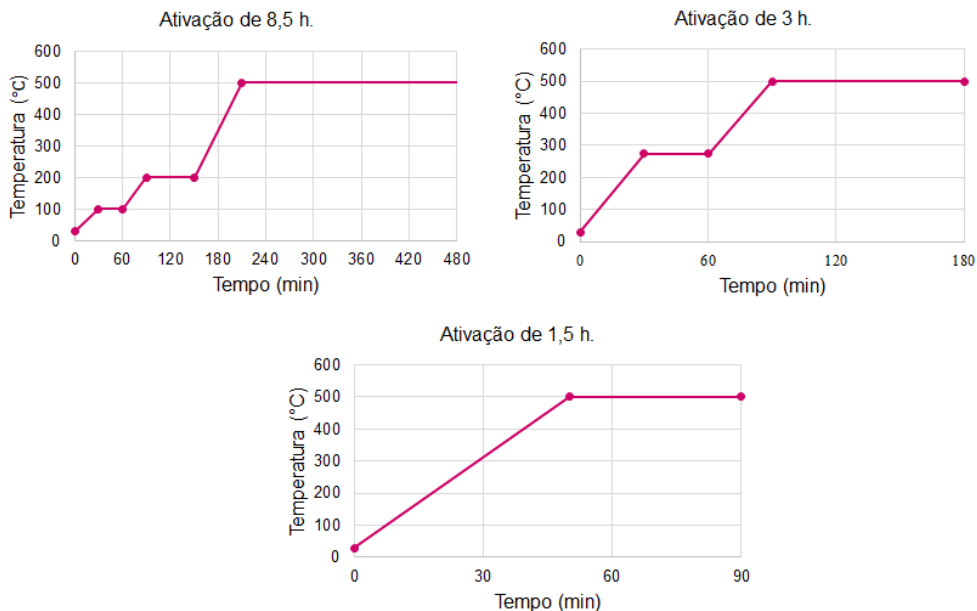


Figura 2 - Programações térmicas utilizadas nos testes catalíticos.

• Parâmetros da reação

Com base em estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa, pode-se estabelecer alguns dos parâmetros reacionais como: massa de catalisador, razão molar e vazão mássica de H_2O/C_2H_5OH , velocidade espacial, razão molar de N_2/C_2H_5OH e vazão de N_2 alimentada na reação, os quais tiveram valores fixos de 1,5g, 10, 0,468g/min, 70dm³/h. g_{cat} , 2,5 e 138 ml/min respectivamente.

As programações de temperatura do forno e do evaporador obedeceram a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, até alcançarem 450°C e 280°C, respectivamente, sendo mantidas essas temperaturas durante toda a reação.

As amostras das frações leves e pesadas dos produtos foram coletadas a cada intervalo de 1 h durante a realização da reação e analisadas em cromatógrafos. Todas as reações foram realizadas em um período de 3h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de dessorção de amônia com temperatura programada (DTP-NH₃) realizada para o catalisador Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅ e a acidez calculada encontra-se na Figura 3, sendo apresentada a intensidade dos picos da análise de DTP em função da temperatura para o catalisador.

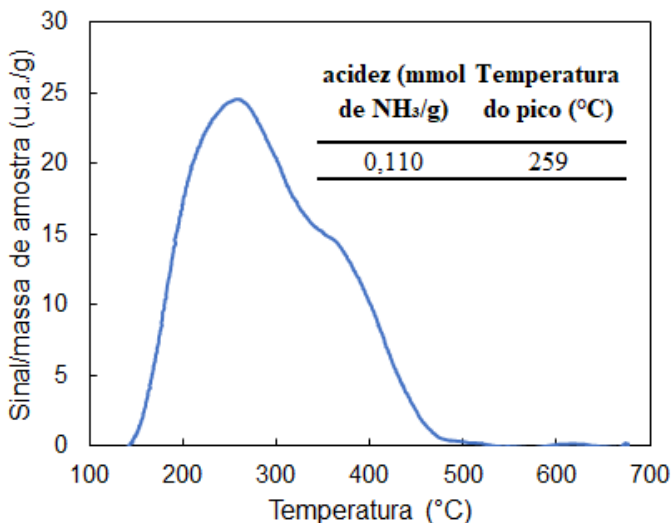


Figura 3 - Análise de DTP-NH₃ para o catalisador Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅ fresco.

A acidez de 0,110 mmol de NH₃/g do catalisador está de acordo com o valor de 0,178 mmol de NH₃/g do Nb₂O₅ encontrado na literatura (ALONSO *et al.*, 2009).

A Figura 4 representa o gráfico de RTP do catalisador Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅, sendo possível a identificação das temperaturas de redução dos óxidos que compõe o catalisador. Na sequência dos picos detectados na análise encontra-se primeiramente o de 275 °C, o qual corresponde à redução do CuO, o pico de 453 °C se trata da redução de NiO, assim como o de 641 °C. A espécie com pico em temperatura menor é mais fácil de reduzir e o outro pico em temperatura superior se trata de NiO mais difícil de reduzir, estando o óxido com maior interação com a superfície do suporte. Por fim, o pico de 892 °C está relacionado com a redução do suporte (ALONSO *et al.*, 2009; FURTADO *et al.*, 2009; DE SOUSA *et al.*, 2017).

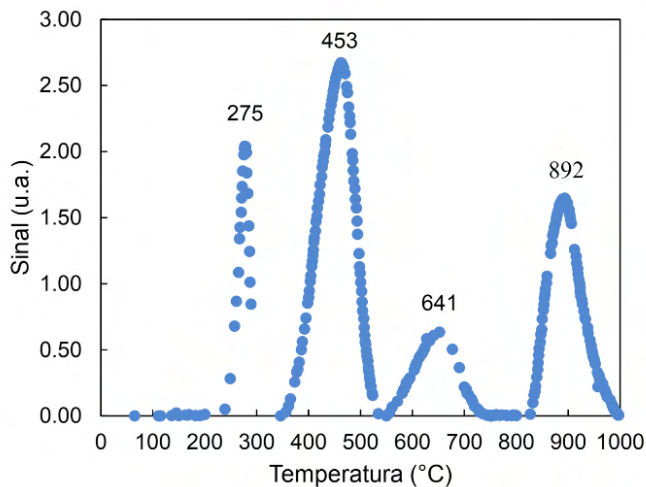


Figura 4 - Redução à temperatura programada para o catalisador Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅.

A Figura 5 apresenta os gráficos de vazão molar em relação ao tempo para os produtos dos testes catalíticos realizados.

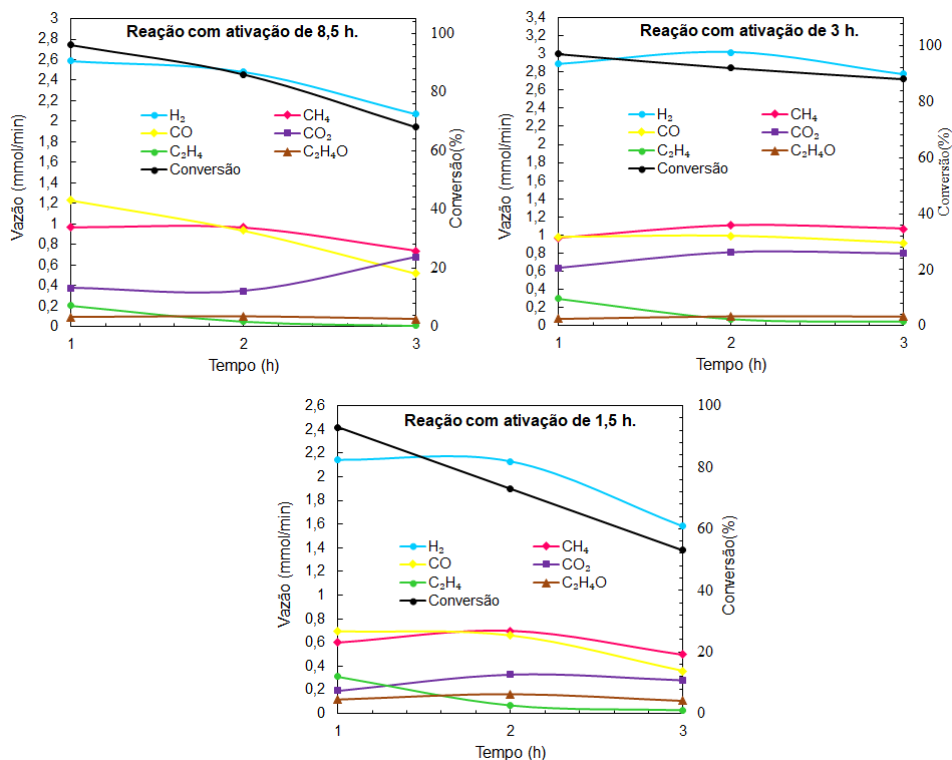


Figura 5 - Vazão de produtos e conversão em função do tempo para as reações ativações prévias de 8,5 h, 3 h e 1,5 h.

Os testes catalíticos com ativação de 1,5 h e 8,5 h apresentaram decaimento maior no valor da conversão de etanol conforme a reação prosseguia, em especial o de 1,5h. Por outro lado, a reação com ativação de 3 h foi a que apresentou menor decaimento no valor da conversão.

Com relação a produção de efluentes pode-se dizer que o H_2 foi a espécie mais abundante nos testes catalíticos, seguidos por CH_4 e CO . É possível notar uma concorrência entre a ordem de abundância na produção de CH_4 e CO em ambas os testes, havendo a predominância de um sobre o outro em determinado tempo de processamento da reação. Aspecto semelhante também pode ser observado na reação de 8,5 h de ativação para os últimos minutos de reação, onde CO_2 passa a ser mais abundante que CO .

Um dos motivos que possam ter levado a um desempenho inferior do teste catalítico com duração de 8,5 h de ativação em relação ao de 3 h, seria a desativação por sinterização devido ao tempo maior que este catalisador ficou exposto em temperaturas elevadas, causando a redução da área catalítica efetiva, por conta da coalescência das partículas (MART et al., 2001).

Por fim, na Figura 6 encontram-se os resultados de seletividade média e conversão média das reações para todos os produtos. Verifica-se em ambos os testes catalíticos alta conversão, sendo maior que 70% havendo variações nos valores de um teste para o outro. Uma seletividade de H_2 satisfatória pode ser observada e pode-se afirmar também que a seletividade de todas as espécies produzidas não atingiu grande variabilidade de acordo com a duração da ativação utilizada.

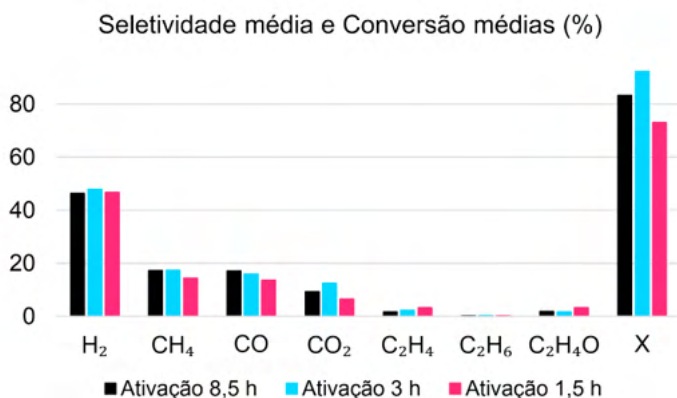


Figura 6 - Seletividade média e conversão média (%) para os testes catalíticos com ativação prévia de 8,5 h, 3 h e 1,5 h.

CONCLUSÕES

Mediante a realização deste trabalho, foi possível avaliar a influência da ativação prévia em diferentes programações de temperatura através da reforma do etanol com

vapor d'água utilizando o catalisador Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅. As três programações utilizadas nos testes catalíticos, com duração de 8,5 h, 3 h e 1,5 h apresentaram desempenhos particulares, porém, relativamente próximos, alcançando valores superiores a 70% de conversão do etanol e 46% em seletividade de H₂. Entre os testes realizados destacou-se o de 3 h de ativação, expressando valores percentuais médios de 92,3% de conversão do etanol e 47,9% de seletividade em H₂.

REFERÊNCIAS

BARBIR, F.; VEZIROĞLU, T. N.; PLASS, H. J. Environmental damage due to fossil fuels use. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 15, p. 739–749, 1990.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 38, n. 5, p. 569–582, 2006.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 850–866, 2016.

DE SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio. *Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia*, 2004.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009.

DANCINI-PONTES, I. Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol. p. 102, 2017.

ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 17, p. 7189–7196, 2009.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Support influence on Ni–Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 16, p. 9653–9662, 2011.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 256, n. 1–2, p. 225–233, 2006.

MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M. A.; LOVELL, A.; WEBB, M. The location of Nickel Oxide and Nickel in Silica-Supported Catalysts: Two Forms of “NiO” and the Assignment of Temperature-Programmed Reduction Profiles. *Journal of Catalysis*, v. 114, n. 2, p. 217–229, 1988.

DE SOUSA, L. F.; TONILOLO, F. S.; LANDI, S. M.; SCHMAL, M. Investigation of structures and metallic environment of the Ni/Nb₂O₅ by different in situ treatments – Effect on the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 537, p. 100–110, 2017.

MART, A. et al. Effect of Thermal Sintering on Light-Off Performance of Pd / (Ce , Zr) O_x / Al₂O₃ Three-Way Catalysts : Model Gas and Engine Tests. v. 248, p. 238–248, 2001.

STUDY OF CORROSION AND MECHANISMS OF COATINGS OBTAINED BY COLD GAS SPRAY USING OPEN CIRCUIT POTENTIAL AND MICROSCOPIC ANALYSIS

Data de aceite: 23/08/2021

Fernando Santos da Silva

UNESP - São Paulo State University, Institute of Chemistry
Araraquara, SP, Brazil
<http://lattes.cnpq.br/6041217501405985>
<https://orcid.org/0000-0003-0606-6126>

Sergi Dosta

Barcelona University, CPT
Barcelona, Spain
<https://orcid.org/0000-0002-2925-1933>

Assis Vicente Benedetti

UNESP - São Paulo State University, Institute of Chemistry, Department of Analytical, Physical Chemistry and Inorganic
Araraquara, SP, Brazil
<http://lattes.cnpq.br/1769008264876945>
ORCID: 0000-0002-0243-6639
Research ID: I-8818-2012

ABSTRACT: The principle of Cold gas spray (CGS) technique is that the sprayed material is heated no longer than 1000°C, guaranteeing no powder particle melting, retainment of initial composition/phases of the feedstock powder with no or very low oxidation. Thus, the coatings are almost free of cracks, defects, low porosity, and the substrate works under lower heat input. Many different materials can be applied on different surfaces being a high promising technique for further developments awakening great interest in new applications. Aluminum,

copper and WC-25Co coatings were prepared by CGS and their performance against corrosion in aggressive medium was qualitatively evaluated for long immersion time by open circuit potential measurements and salt spray tests. The results showed that all of them protected the substrate for more than 1000 h in 3.5 wt.% NaCl solution and in salt fog tests for around 3000 h. Copper coatings were also effective as antimicrobial and in reducing biofilm survival.

KEYWORDS: Coatings, cold gas spray, corrosion protection, evolution of open circuit potential, salt spray

ESTUDO DE CORROSÃO E MECANISMOS DE REVESTIMENTOS OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO DE GÁS FRIO UTILIZANDO ANÁLISE DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E MICROSCÓPICA

RESUMO: O princípio da técnica de pulverização de gás frio (CGS) é que o material pulverizado não é aquecido por mais de 1000° C, garantindo a não fusão das partículas de pó, retenção da composição / fases iniciais do pó da matéria-prima com nenhuma ou muito baixa oxidação. Assim, os revestimentos ficam quase isentos de trincas, defeitos, baixa porosidade e o substrato trabalha com menor aporte de calor. Muitos materiais diferentes podem ser aplicados em diferentes superfícies sendo uma técnica altamente promissora para novos desenvolvimentos despertando grande interesse em novas aplicações. Revestimentos de alumínio, cobre e WC-25Co foram preparados por CGS e seu desempenho contra corrosão em

meio agressivo foi avaliado qualitativamente para longos tempos de imersão por medições de potencial de circuito aberto e testes de névoa salina. Os resultados mostraram que todos eles protegeram o substrato por mais de 1000 h em solução de NaCl 3,5% em peso e em testes de névoa salina por cerca de 3000 h. Os revestimentos de cobre também foram eficazes como antimicrobianos e na redução da sobrevivência do biofilme.

PALAVRAS-CHAVE: Revestimentos, pulverização com gás frio, proteção contra corrosão, evolução do potencial de circuito aberto, névoa salina.

1 | INTRODUCTION

Cold Gas Spray (CGS) has emerged in the field of surface engineering in the mid-1980s as a new process of high performance and low cost to obtain coatings. The underlying principle of cold spraying is that the sprayed material is no longer heated ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), semi-molten or fully molten as in Plasma, High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) or other thermal spray techniques [1]. Instead, solid state powders are accelerated (500 and 1200 m/s), in a high-pressure supersonic gas jet that allows the particles to be plastically deformed during impact with the target to form interconnected splats adhered to the substrate, resulting in an overlay deposit [2]. The low temperature process allows no powder particle melting, retains initial composition/phases of the feedstock powder with no or very low oxidation. Consequently, the coatings are almost free of cracks, defects, low porosity, and the substrate works under lower heat input.

A wide range of materials can be sprayed by CGS as metallic, plastic, composites and others with a particle size in the range of $5\text{-}400\text{ }\mu\text{m}$ [2,3]. The temperature, pressure, particle size and nature of the carrier gas are spraying parameters with mostly influence on the microstructure, corrosion performance and wear resistance of the coatings. Under optimized parameters, CGS coatings have a dense microstructure in which the particles are strongly deformed, almost oxides free and without cracking and interconnected porosity. The porosity can reach at values less than 1% and the coatings thicknesses are between $0.2\text{-}25\text{ mm}$. Taking account the microstructure characteristics, the CGS coatings show a high corrosion resistance in chloride medium during long immersion times ($t > 3000\text{ h}$) [3]. Electrochemical techniques have been widely used to investigate the corrosion resistance of these coatings, mainly electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and open circuit potential (E_{OCP}), since they allow to investigate the corrosion resistance and inform about the evolution of the corrosion process of coatings during long immersion times. Furthermore, these electrochemical techniques allow proposing corrosion mechanisms that have been used to improve the development of coatings with higher performance. Specific industrial applications of these coatings against corrosion occur on different fields such as energy, naval, aircraft and automotive [2,3]. Last sixteen years up to 1575 patents were produce and in recent years this number has been growing with 182 patents in 2020 [4]. Furthermore, CGS offers the possibility to produce coatings with higher corrosion and wear resistance,

almost without environmental impact or toxic waste production since no fuel gases or extreme electrical heating requirements, and no toxic fumes are produced.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Feedstock materials and substrates

The Al powders (99.7%), used as feedstock were gas-atomized by TLS Technik GmbH (Germany). The copper feedstock powder (Cu \geq 99%) was produced by gas atomization in an air atmosphere, by Flame Spray Technologies (Duiven, The Netherlands). Both Al and Cu coatings were deposited onto low carbon steel. The carbides powders were WC-25Co cermets with 25 wt% cobalt contents, obtained by agglomeration and sintering (Fujimi Inc., Kiyosu, Japan). The WC-25Co powder were sprayed onto AA 7075-T6 Alloy.

2.2 Coating preparation

The coatings were obtained and optimized in the Thermal Spray Centre (Barcelona – Spain), using a KINETICS 4000 CGT (Cold Gas Technology GmbH). For the aluminum coating, the optimized parameters were 25 bar, temperature of 350 °C, traversing velocity of 500 mm/s, distance from the substrate 40 mm and deposition of 5 layers with 1 mm step size. The copper coatings were obtained as follow: traverse speed of 500 mm/s, standoff distance of 40 mm, nitrogen gas temperature of 400 °C and pressure of 30 bar, and five-layer deposition. The WC-25Co coatings were performed using a traverse velocity of 250 mm s⁻¹, P/T ratio of 0.044, and four-layer deposition.

2.3 Coating characterization

The phase compositions and microstructures of the coatings and powders were investigated by X-ray diffraction (XRD), using a Siemens Model D5000 diffractometer. The morphologies and chemical compositions of the powders and coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), using a JEOL JSM-5310 microscope coupled to an X-ray microanalysis (EDS) system. Optical images were also used to determine the coating porosity (ASTM E2109-01).

2.4 Corrosion tests

The protection provided by the coating was investigated by recording the E_{OCP} responses during long immersion times \approx 1000 h. Salt spray tests of coatings were performed with a Dycometal SSC-400 Salt Spray Cabinet in a neutral mist 5 wt% NaCl at 35 °C for 1000 h, in accordance with ASTM B117-11 Standard Practice. As no signals of corrosion of the substrate were observed up to 1000 h, time established by the Standard Practice, the salt spray test was continued for a total of 3000 h

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Surface and cross section characterization of powders and coatings

The Al and Cu powder particles were mostly spherical in shape and without pores (Figure 1), with mean particle size of $22\pm 2\ \mu\text{m}$ (Al), and $31\pm 2\ \mu\text{m}$ (Cu). The SEM images (Figure 1) indicated that satellite particles with sizes in the submicron range were formed during solidification in the gas atomization process [5]. SEM images of the WC-25Co (Figure 1 c) showed that the powders were uniform, porous, and had similar spherical morphologies. SEM images of the powder cross sections showed submicron WC particles randomly distributed in the matrices (Figure 1 d). EDS analysis showed that the particles were composed of WC, because the particle areas were rich in tungsten, while the other dark phase around the WC grains was cobalt, which acted as a binder.

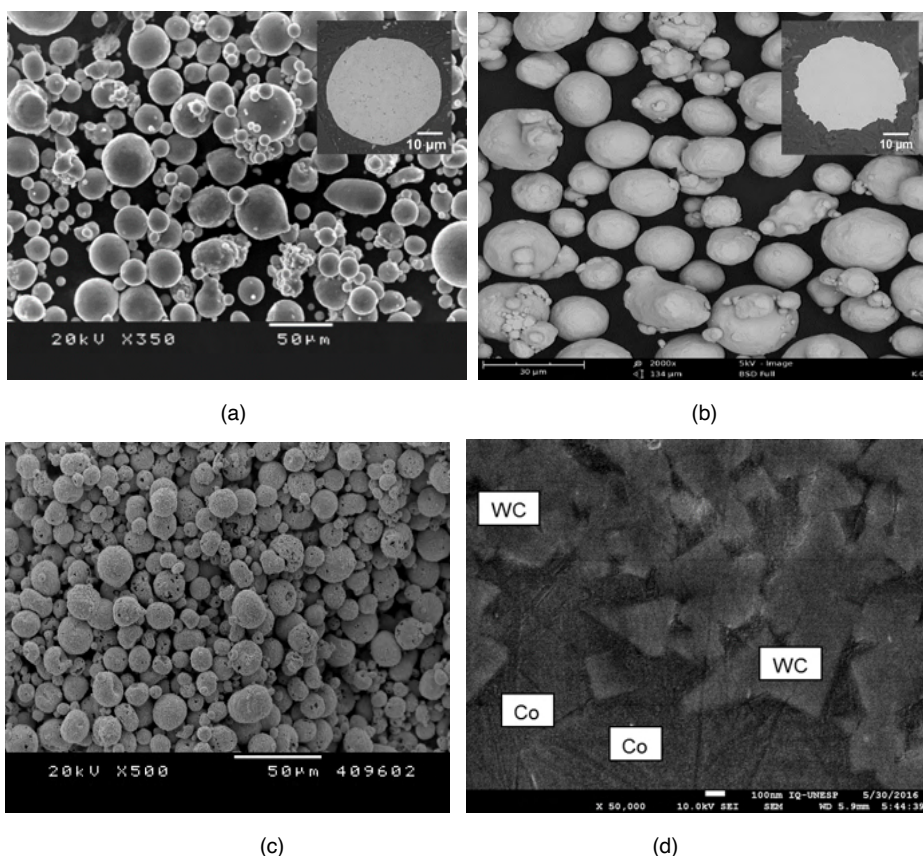
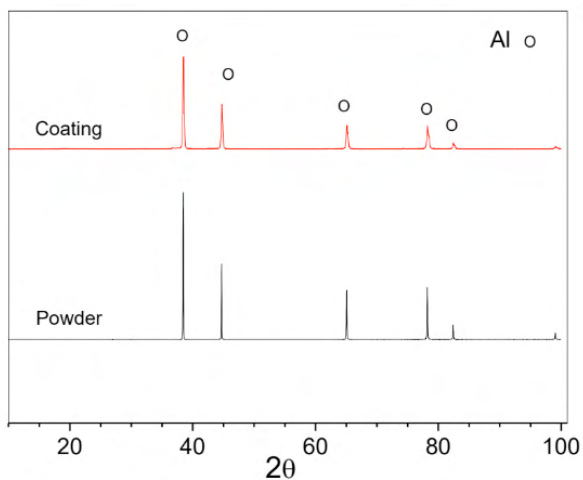


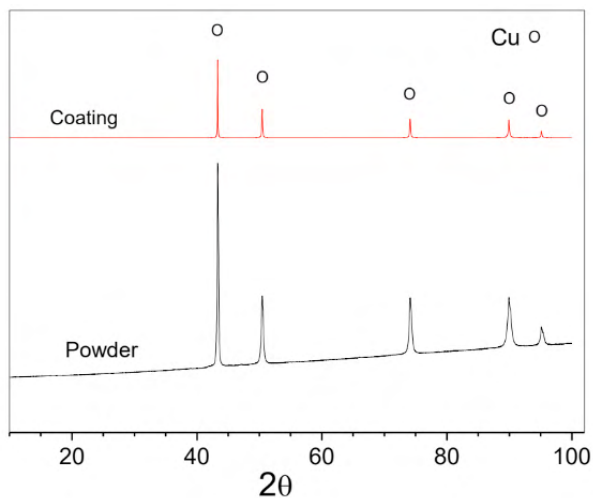
Figure 1 - SEM images showing the morphology of the powders: (a) Aluminum powder and the cross section of a particle (insert), (b) Copper powder and the cross section of a particle (insert), (c) WC-25Co powder, and (d) Cross section at high magnification of a WC-25Co particle.

The diffractograms of the coatings and the powders showed the same characteristic

peaks respectively (Figure 2). Therefore, the compositions of the feedstock material and the coating were similar, being homogeneous and almost oxide-free. Since CGS is a solid-state deposition technique, the high kinetic and low thermal energies produce coatings with low oxide contents and without fragile phases. These characterization results confirmed that the feedstock powder had ideal size and morphology for being sprayed by CGS, as previously discussed by Champagne et al. [6] and Pawlowski et al. [7].



(a)



(b)

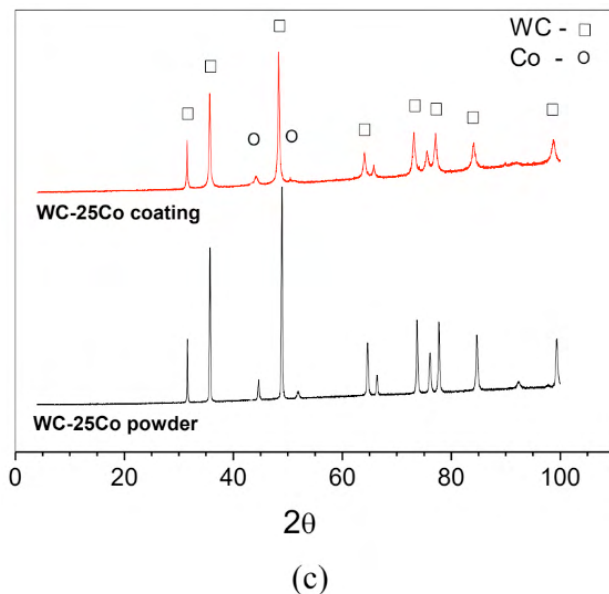


Figure 2 - X-ray diffractograms of the powders and coatings. (a) Aluminum, (b) Copper, and (c) WC-25Co.

3.2 Corrosion tests

For Al coating the E_{OCP} values oscillated and increased in the first hours of immersion (Figure 3). After these periods, the E_{OCP} values have oscillated with time around -0.87 V/Ag|AgCl|KCl 3 mol/L with different amplitudes not higher than 0.1 V. This value of E_{OCP} suggests that the substrate was not attacked by the electrolyte yet, since the potential of the substrate is around -0.75 V/Ag|AgCl|KCl 3 mol/L. The high barrier effect is due the high thickness of the coating ($381 \mu\text{m}$) and dense microstructure with porosity lower than 0.8%. For the coatings, the oscillations of potential are caused by the formation/repassivation of pits on aluminum surface [8]. Chloride ions adsorb onto the oxide film formed on the metallic coating, penetrate the film, then assist the localized dissolution at specific sites at the oxide/Al interface, leading to the formation of oxide blisters that develop into pits [8].

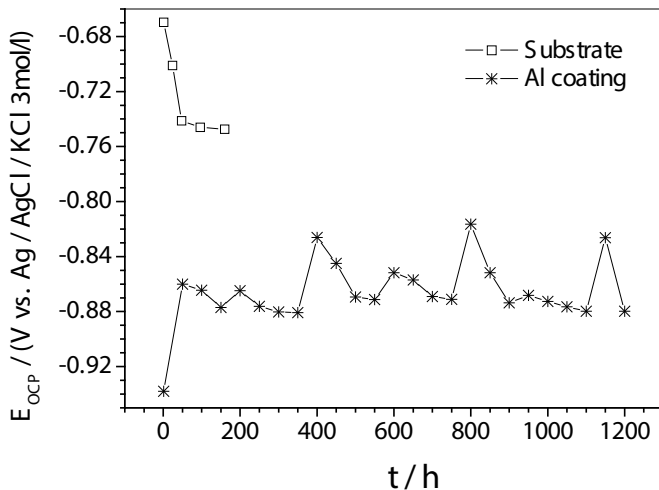
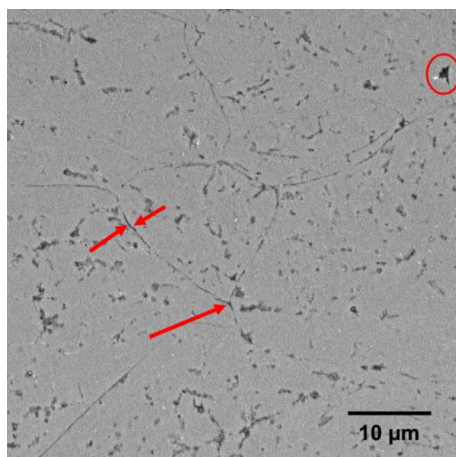
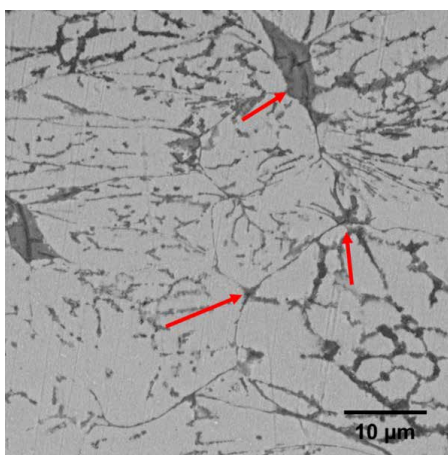


Figure 3 - E_{OCP} versus time measured in aerated and unstirred 3.5 wt.% NaCl solution for the substrate, and aluminum coated samples for relatively long immersion times.

The Al cold spraying coatings corrosion mechanism occurs when pits begin to be formed on the thinner and/or defected aluminum oxide film on Al coatings, and mainly surrounding the defects of Al particles (Figure 4 a). Corrosion around these particles can be explained, as usual, by the formation of local cells. Increasing the immersion time, the pores are enlarged (Figure 4b and 4c) due to the reaction with chloride ions, and then the top of coating cross section is damaged (Figure 4d).



(a)



(b)

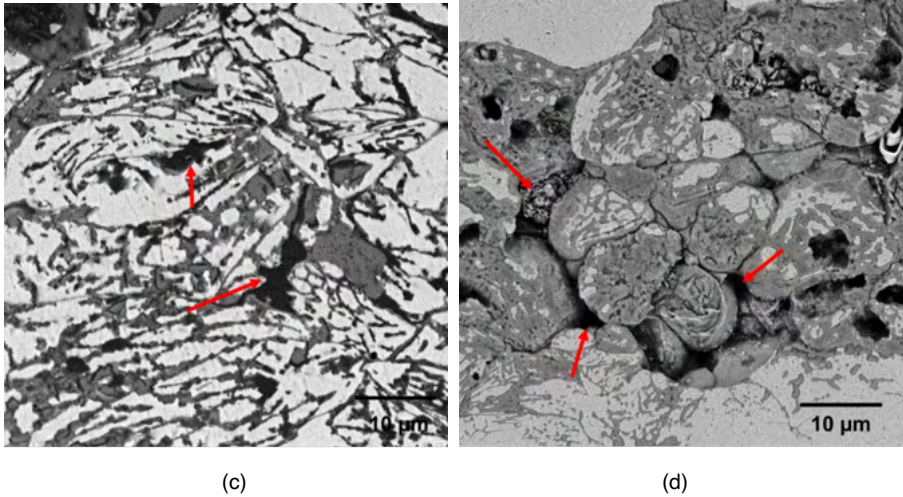


Figure 4 - SEM images of the corrosion process to explain the corrosion mechanism for the Al coatings. (a) the polished Al coating cross section as-prepared, (b) the corroded area after 96 h of immersion in 3.5% NaCl, (c) the corroded area after 400 h of immersion in 3.5% NaCl, and (d) the corroded area after 1000 h of immersion.

The analysis of the outer part of the coating shows a region which is completely full of defects and/or pits and some particles of aluminum were not attacked, suggesting that the pitting process begins at the border of the greater Al particles by the dissolution of small ones. The EDS analysis only showed aluminum and oxygen as the main elements in the outer layer and attacked region, and neither chloride nor oxygen were detected in coating/steel interface for all coatings and delamination was not observed on the coating/substrate interface suggesting that the electrolyte did not reach the substrate up to 1000 h of immersion.

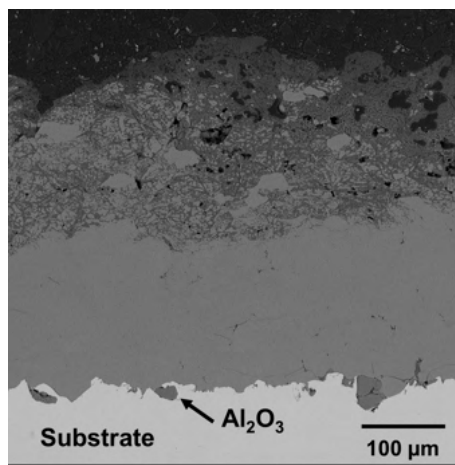


Figure 5 – Cross section image of Al coating after 1000 h of immersion in 3.5% NaCl solution.

For the Cu-Safina and Cu-FST coatings, E_{OCP} values slightly decreased in the first hours of immersion (Figure 6), probably due to the dissolution of oxides on the surface. After 48 h the potential was around -0.20 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L and remained constant until the last hour of immersion (Figure 6). This suggests that the electrolyte does not reach the coating/substrate interface after relatively long immersion times (~1100 h). This hypothesis is supported by the observation of the cross-sectional SEM images (Figure 7) and EDS analyses performed after long immersion times. Corrosion of the substrate is not observed, since these coatings are dense and compact, with porosity of 0.5% and showed thickness up to 632 μm . Only oxides formation and copper dissolution can be seen at the region close to the top surface. EDS analysis at the cross section revealed only copper and oxygen as the main constituents, indicating that the electrolyte did not reach the substrate.

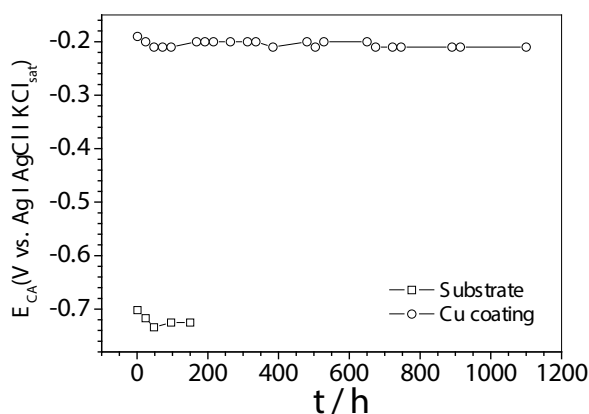


Figure 6 - E_{OCP} versus time measured in aerated and unstirred 3.5 wt.% NaCl solution for the substrate, and copper coated samples for relatively long immersion times.

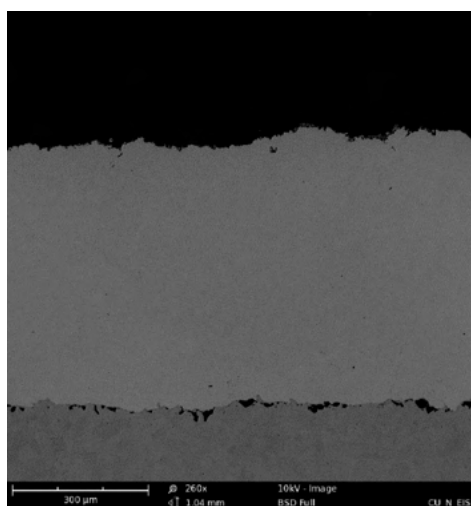


Figure 7 – Cross-section image of Cu coating after 1100 h of immersion in 3.5% NaCl solution.

For the carbide coating, the E_{OCP} values decreased in the first hours of immersion (Figure 8), possibly indicating the dissolution of native oxides present at the surface, due to the adsorption and attack of chloride. The dissolution of native oxide could then have exposed the cobalt matrix, which is a more active phase, leading to the decreases of the open circuit potential. After 100 h and until the end of E_{OCP} measurements (≈ 700 h), the E_{OCP} of the coating stabilized around ~ -0.48 V vs. Ag|AgCl|KCl3mol/L, values suggested that the electrolyte did not reach the substrate after long immersion times, since the potential for the substrate was ~ -0.85 V vs. Ag|AgCl|KCl3mol/L.

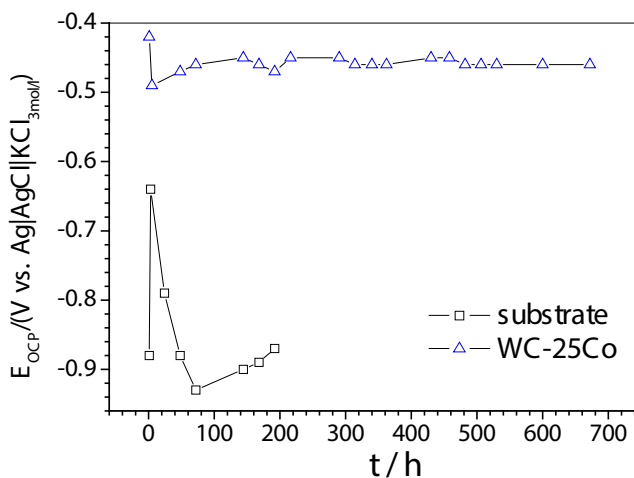


Figure 8 - E_{OCP} versus time measured in aerated and unstirred 3.5 wt.% NaCl solution for the substrate, and WC-25Co coated samples for relatively long immersion times.

Microscopy analyses of the surface (Figure 9) obtained during or at each immersion time at open circuit potential help us to understand the corrosion mechanism for the WC-25Co coatings. Image analysis revealed an almost oxide-free coating (Figure 9 a), which could explain the initial decrease in the E_{OCP} value. The small variation of potential could be explained by the formation/dissolution of corrosion products, particularly on the surface near WC particles, where chloride ions adsorb onto the cobalt binder. Small coating defects, mainly around the WC particles, together with galvanic effects, assisted the accelerated dissolution of the Co phase at specific sites (Figure 9b), generating deep attack in these areas. Corrosion around the WC phase could be explained by the known formation of local cells between the WC phase (nobler) and the Co matrix (more active). The dissolution of the Co phase and the loss of WC particles could lead to interconnected porosity and paths as show in Figure 9c. The preferential dissolution of Co could cause the detachment of WC particles, even if they are insoluble, resulting in a rough appearance of the surface (Figure 9d). Due to the thickness of the WC-25Co coating ($118 \mu\text{m}$) and low porosity ($<0.5\%$) the electrolyte did not

reach at substrate surface (Figure 10). Only small amount of oxides were present near the top surface. EDS analysis (not show here), of the corroded cross section revealed the presence of only tungsten, carbon, cobalt, and oxygen. Aluminum was not detected, indicating that the electrolyte had not reached the substrate, even after ~700 h of immersion.

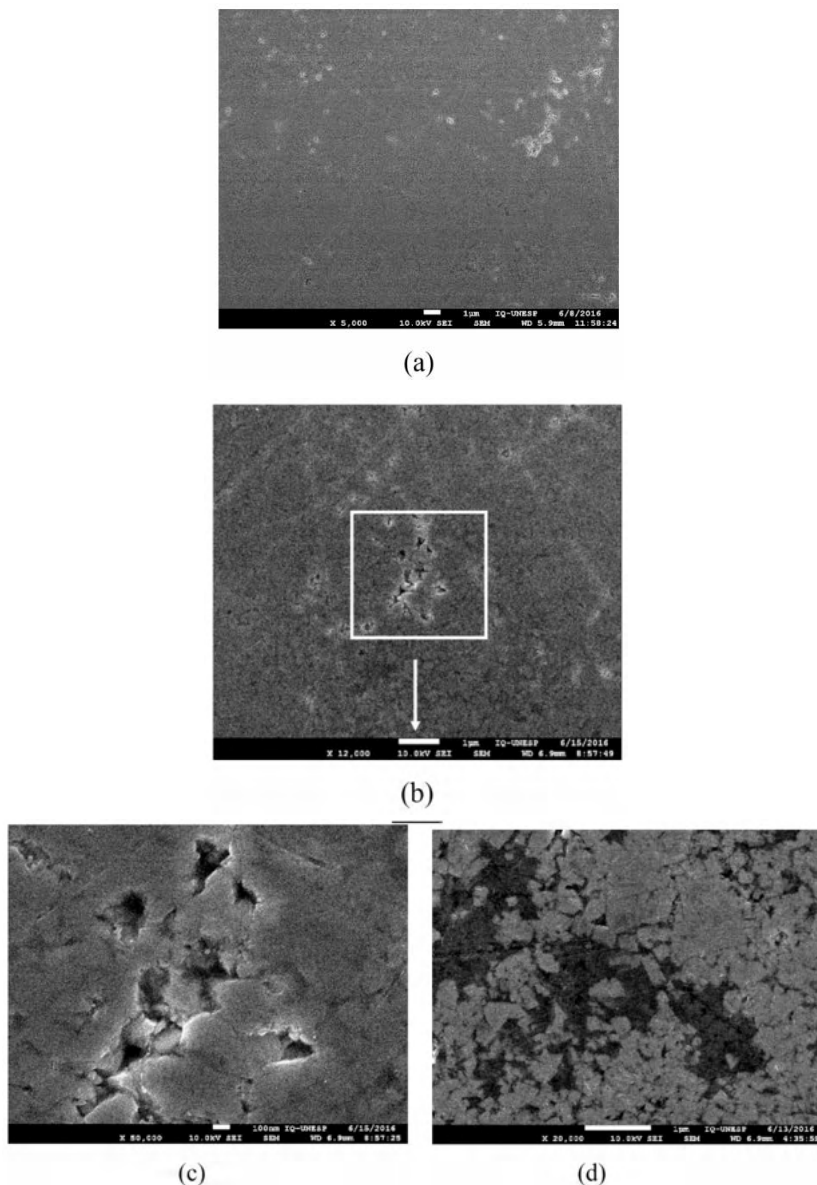


Figure 9 - SEM images of (a) the polished WC-Co coating surface, (b) the corroded area after 96 h of immersion in 3.5% NaCl, (c) the region indicated in (b), at higher magnification, showing (A) intact WC particles, (B) deep attack to specific sites of the cobalt phase, and (C) loss of the WC particles, and (d) Overview of the coating after corrosion test.

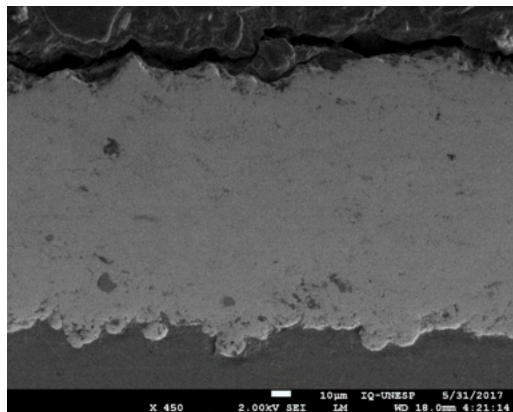
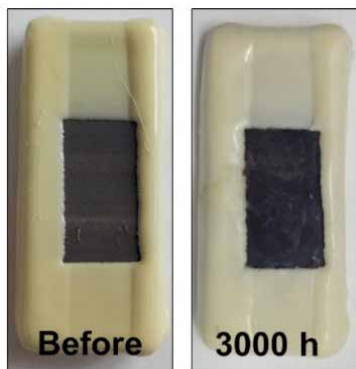


Figure 10 – Cross section image of WC-25Co coating after 700 h of immersion in 3.5% NaCl solution.

Salt spray tests, the images of all coating surfaces (Figure 11), showed no signs of substrate corrosion. In order to confirm these observations, the surfaces of the coatings were analyzed by EDS. All coatings after 2000 h of exposure showed some corrosion products (oxides/hydroxides) on the surface. However, EDS analysis confirmed only oxygen, sodium, chloride, and aluminum. Therefore, the electrolyte did not reach at coating/substrate interface. For the Cu coating, copper dissolution can be observed and some areas are covered by corrosion products (oxides/hydroxides), but even after 2000 h there are no signs of substrate corrosion, as also confirmed by EDS surface analyzes. The EDS analysis confirmed only oxygen, sodium, chloride, and copper, but no iron was detected for the coatings, confirming that these coatings act as a barrier and protect the substrate even after 2000 h of exposure to 5 wt.% NaCl solution. Aluminum was not detected on the WC-25Co surface, corroborating the better performance of this coating, as indicated by electrochemical results. The samples remained practically unaltered after 3000 h of the salt fog test, indicating the very high performance of this coating.





(c)

Figure 11 - Images of samples surface after salt spray test: (a) Al coating, (b) Copper coating, and (C) WC-25Co coating.

3.3 Antibacterial and fungicidal applications of copper coatings

In addition to corrosion resistance, copper coatings prepared by CGS can act as antibacterial surface against *Staphylococcus aureus*, and *Escherichia coli* and as fungicidal coating against *Candida albicans*. Fast antibacterial assay confirmed that the copper surface coating was able to successfully inactivate *Staphylococcus aureus* after a few minutes of contact [9]. There were 2 orders of magnitude inhibition of bacterial growth after the first 5 min of contact, followed by complete mortality of the bacteria after 10 min (Figure 12). In contrast, no inhibition of bacterial growth was observed for the control (a glass surface).

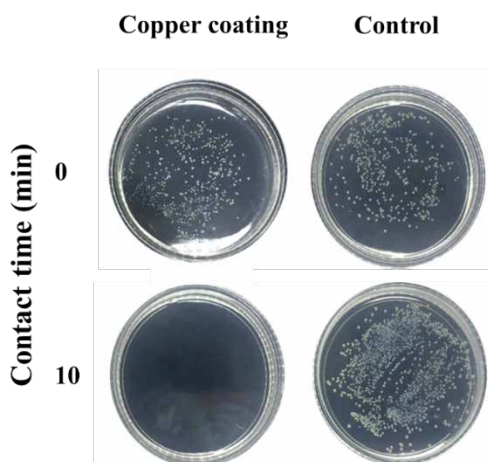


Figure 12. Growth of *Staphylococcus aureus* colonies in Petri dishes after 24 h at ~25 °C.

The antimicrobial activity of copper coatings was also evaluated by plate spreading method, XTT assay, and confocal fluorescence microscopy [10]. The results showed that copper coatings were effective as an antimicrobial agent by blocking the adhesion and viability of *C. albicans* and killing the surface adhered bacterial strains, significantly reducing the biofilm survival. Images of confocal fluorescence microscopy, live/dead cell viability assays (Figure 13), showed that the copper coatings in contact of microorganisms killing the bacterial strains (red areas), and decrease the adhesion (black areas) and killing the fungus strains (red areas).

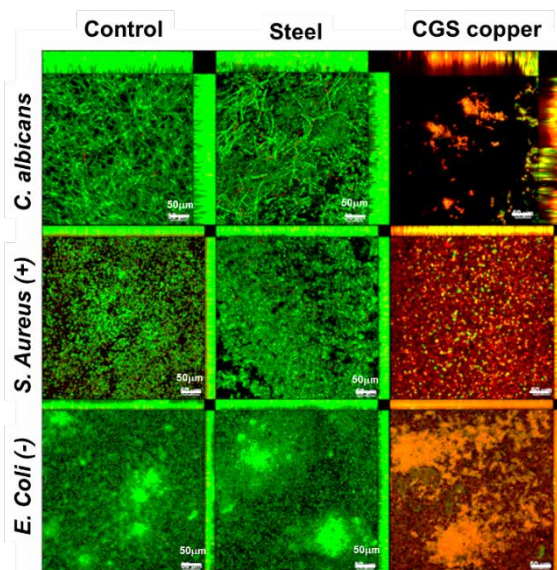


Figure 13 - Live/dead cell viability assays.

Therefore, cold gas spray coating could be reality strategies to control bacterial and fungicidal contamination of the surface materials, especially in public places and hospitals.

4 | CONCLUSION

Different types of CGS coatings may be produced by the cold gas spray (CGS) technique due to the high kinetic energy and low thermal energy used for the coating deposition. The coatings may present very low porosity, low oxide content, excellent corrosion resistance immersed into an aggressive medium for more than 1000 h, and protection to the substrate against corrosion in salt fog tests for 3000 h. The CGS is a reality technology to help industry in protecting many materials against corrosion, extending their service life and cost-effective by avoiding substitution of many parts in the industrial parks and of industrial products. Copper-based coatings produced by CGS showed high antimicrobial activity against

Methicillin-susceptible *Staphylococcus aureus* (MSSA-ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922) and *Candida albicans* (SC 5314). They also significantly reduced the biofilm survival.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa), PNPd-CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) and FAPESP/CEPID for the scholarships and financial support. They also thank the CPT-Barcelona University by the facilities. The authors also thank Dr. Paula..., Pedro... for the collaboration in copper coatings studies as antibacterial and fungicidal.

REFERENCES

- [1] Sovolev, V., Guilemany, J. M., Nutting, J. High velocity oxy-fuel spraying. London: Maney, 2004.
- [2] S. Yin, P. Cavaliere, B. Aldwell, R. Jenkins, H. Liao, W. Li, R. Lupoi, Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications, Additive Manufacturing 21 (2018) 628–650. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.017>
- [3] F. S. da Silva, N. Cinca, S. Dosta, I. G. Cano, J. M. Guilemany, A. V. Benedetti. Cold gas spray coatings: basic principles, corrosion protection and applications. Eclética Química. 42 (2017) 09-32. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eq.v42.1.2017.p09-32>
- [4] SciFinder – CAS. <https://scifinder.cas.org>
- [5] S. Lagutkin, L. Achelis, S. Sheikhaliev, V. Uhlenwinkel, V. Srivastava, Atomization process for metal powder, Mater. Sci. Eng. A 383 (2004) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.059>. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.059>
- [6] Champagne V. K. The cold spray materials deposition process Fundamentals and applications, 2007. <https://doi.org/10.1533/9781845693787.frontmatter>
- [7] Pawlowski, L. The science and engineering of thermal spray coatings, John Wiley & Sons, Chichester, 2nd ed., 2008.
- [8] F.S. da Silva, J. Bedoya, S. Dosta, N. Cinca, I.G. Cano, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel, Corrosion Science 114 (2017) 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.019>.
- [9] F. S. da Silva, N. Cinca, S. Dosta, I. G. Cano, J. M. Guilemany, C. S. A. Caires, A. R. Lima, C. M. Silva, S. L. Oliveira, A. R. L. Caires, A. V. Benedetti. Corrosion resistance and antibacterial properties of copper coating deposited by cold gas spray, Surface and Coatings Technology, 361 (2019) 292-301. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.029>
- [10] F. S. da Silva, N. Cinca, S. Dosta, I. G. Cano, J. M. Guilemany, A.C.A.de Paula e Silva, P.A.Barbugli, C.E.Vergani, A. V. Benedetti. Anti-biofilm activity and in vitro biocompatibility of copper surface prepared by cold gas spray Surface and Coatings Technology, 411 (2021) 126981. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126981>

Data de aceite: 23/08/2021

Data de submissão: 06/07/2021

Stéphane Miranda Francisco

Universidade Federal de São João del-Rei -
Engenharia Química
Ouro Branco – MG
<http://lattes.cnpq.br/9704194035270056>

Enio Nazaré de Oliveira Júnior

Universidade Federal de São João del-Rei.
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos
Ouro Branco – MG
<http://lattes.cnpq.br/1123705010561141>

Ana Maria de Oliveira

Universidade Federal de São João del-Rei.
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos
Ouro Branco – MG
<http://lattes.cnpq.br/6232927330347386>

RESUMO: No cenário mundial atual, a busca por um desenvolvimento sustentável e salubre é altamente explorada no atendimento às demandas sociais e ambientais. Assim, as indústrias vêm aprimorando seus processos produtivos e, por conseguinte, são esperadas reduções nas emissões de poluentes. Diante disso, os supressores químicos se apresentam como uma alternativa viável no controle de particulados formados em vias de acesso de mineradoras de ferro, visto que a interação dessas soluções com a poeira é mais eficaz

que a interação com a água pura. Tendo em vista a ampla gama de mineradoras de ferro no Brasil foram analisados estudos com diferentes agentes supressores de poeira, sendo discutido também seu modo de ação e o possível impacto ambiental que estas substâncias podem causar.

PALAVRAS-CHAVE: Mineração de ferro, impacto ambiental, ação de supressores químicos.

MINING DUST SUPPRESSORS

ABSTRACT: In the current world scenario, the search for sustainable and healthy development is highly explored in meeting social and environmental demands. Thus, industries have been improving their production processes and, therefore, reductions in pollutant emissions are expected. Therefore, chemical suppressors are a viable alternative to control particulates formed in access roads of iron mining, since the interaction of these solutions with dust is more effective than the interaction with pure water. In view of the wide range of iron miners in Brazil, studies with different dust suppressing agents were analyzed, as well as their mode of action and the possible environmental impact that these substances can cause.

KEYWORDS: Iron mining, environmental impact, suppressor action.

1 | INTRODUÇÃO

É indubitável que as indústrias mineradoras são responsáveis pelo fornecimento de insumos elementares para o desenvolvimento das civilizações, uma vez que

proporcionam matérias-primas cujos propósitos variam do abastecimento da agricultura até a geração de energia (CARVALHO, 2017).

O Brasil possui a atividade mineradora como um forte pilar econômico, haja vista a intensa riqueza mineral do país. Nesse contexto, destaca-se o estado de Minas Gerais, com o Quadrilátero Ferrífero sendo a sua maior reserva mineral (RODRIGUES *et al.*, 2014). De acordo com a Agência Nacional de Mineração – ANM (2020), a produção comercializada de minério de ferro no Brasil gerou uma receita de R\$ 93.829.892.634,00 no ano de 2019, sendo Minas Gerais o estado responsável por gerar quase metade desse valor.

Contudo, a mineração gera impactos ambientais significativos, especialmente em relação a poluição atmosférica (CARVALHO, 2017). É importante salientar que algumas atividades da área mineradora, como a remoção do estéril, extração e refino, transporte e outras operações de manuseio do minério são responsáveis por gerar poeiras que são transportadas pelo vento e assim causam grande impacto em seu entorno (ENTWISTLE *et al.*, 2019).

O transporte da poeira altera a qualidade do ar, que é resultante da interação de fatores como tipo de material emitido, intensidade das emissões; topografia e condições meteorológicas da região (WHO, 2003). Dentre os agentes que deterioram essa qualidade, encontra-se o material particulado em suspensão, que corresponde a uma combinação complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, em estado sólido ou líquido, dispersas na atmosfera (WHO, 2003). A resolução do CONAMA nº 491/2018 (BRASIL, 2018) estabelece, ainda, que as partículas totais em suspensão (PTS) podem ser denominadas MP_{10} e $MP_{2,5}$ quando possuírem, respectivamente, diâmetros aerodinâmicos de 10 μm e 2,5 μm .

O material particulado pode permanecer longos períodos na atmosfera e a exposição a eles pode causar problemas à saúde, cuja gravidade dependerá do tamanho da partícula e do tempo de exposição, dentre outras questões. As partículas inaláveis podem ficar retidas na parte superior do sistema respiratório, enquanto as inaláveis finas podem penetrar mais profundamente no sistema respiratório, alcançando os alvéolos pulmonares. Adicionado a isto, os sais ferrosos provenientes de mineradoras de ferro podem reagir com o peróxido de hidrogênio do ambiente gerando espécies reativas de oxigênio em tecidos biológicos, que podem oxidar vários substratos orgânicos e causar inflamações pulmonares (GUNEY, CHAPUIS e ZAGUY, 2016; ENTWISTLE *et al.*, 2019).

Tendo em vista o potencial nocivo das partículas totais em suspensão (PTS), as Normas Reguladoras de Mineração – NRM, Portaria nº 237 de 18/10/2001 (BRASIL, 2001) preveem que quando os limites toleráveis de exposição a poeiras minerais são ultrapassados deve-se empregar medidas que reduzam, eliminem ou neutralizem seus efeitos. Sendo assim, é mister a necessidade de contenção dos mesmos, o qual pode ser realizado através do uso de água ou supressores químicos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é discutir as características de supressores químicos de poeira utilizados na mineração de ferro, bem como seu modo de ação e possíveis impactos ambientais

gerados no ambiente.

2 | SUPRESSORES DE POEIRA

Já é notório que partículas em suspensão na atmosfera podem provocar efeitos deletérios na saúde e no meio ambiente. Objetivando atenuar esses efeitos, jatos de água já foram amplamente utilizados como controladores de poeira, visto que a água causa a aglomeração das partículas impedindo que elas sejam transportadas pelo ar. Todavia, quando a água evapora, a perda de umidade faz com que o material se torne poeira novamente (COPELAND e KAWATRA, 2005).

Tendo em vista a insustentabilidade, aliada a baixa eficiência dos jatos d'água, é irrefutável a necessidade de formas alternativas de supressão dos particulados. À vista de tais preceitos, destaca-se o gradativo aumento do uso de supressores químicos, uma vez que pesquisas realizadas por Countess Environmental (2004) demonstraram que essas soluções são capazes de modificar as características físicas da via não pavimentada, tornando-a mais semelhante a estrada pavimentada, e, por essa razão, requerem aplicações menos frequentes que a umectação com água.

Os principais fatores observados na supressão de poeira por sprays d'água são: baixo ângulo de contato, rápida compactação das partículas e efetiva penetração do supressor (COPELAND, EISELE e KAWATRA, 2009; WU, PENG e WU, 2007). De forma análoga, a qualidade dos supressores químicos é analisada através da intensidade com que ele molha os particulados finos, uma vez que isso acarreta em uma diminuição do seu ângulo de contato. Além disso, outra questão observada para se obter um bom supressor é o quanto ele compacta o material particulado, haja vista que este fato previne que a poeira seja transportada pelo ar (COPELAND, EISELE e KAWATRA, 2009). É importante ressaltar também que o uso de produtos aditivos para a supressão de poeira acarreta na formação de uma camada superficial proveniente da agregação de particulados maiores. Por conseguinte, obtém-se níveis reduzidos de poeira, melhor qualidade eólica e hídrica e maior segurança no transporte de pessoas e equipamentos (JONES *et al.*, 2013).

Segundo Jones e colaboradores (2013) os supressores químicos de poeira podem ser classificados em:

- Absorvente de água: material absorve pequenas quantidades de água da atmosfera. Por conseguinte, gera aglomeração dos finos e preserva a agregação da matriz do solo através de forças de sucção. São solúveis em água e geram um pequeno aumento da resistência do solo. Alguns exemplos destes compostos são o cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de sódio;
- Polímeros orgânicos não petrolíferos ou naturais: são responsáveis por aglomerar os finos e as partículas mais grossas, como uma espécie de “cola”. São subprodutos das indústrias de base vegetal. Possuem composição dependente

da matéria vegetal empregada e dos produtos químicos usados no processamento. A maioria é solúvel em água e não fornecem melhoria suficiente na resistência para serem considerados estabilizadores de solo. Alguns exemplos são os derivados de lignina, óleos vegetais, bio-fluidos e açúcar extraído da beterraba;

- Derivados de petróleo e resinas de petróleo: se fundamenta no uso de emulsões asfálticas diluídas que causam melhoria na resistência do solo e controlam a poeira por meio da cimentação dos particulados. As resinas de petróleo geralmente são constituídas por uma mistura de polímeros naturais e aditivos à base de petróleo. Tem ação semelhante aos polímeros naturais, no entanto, são mais resistentes à lixiviação pela água. Alguns exemplos são as resinas de petróleo, derivados de asfalto, óleos minerais de óleos base;
- Emulsões de polímero sintético ou dispersões de polímero: se baseiam em suspensões de polímeros sintéticos em que a polimerização dos monômeros ocorre em meio predominantemente aquoso. Com a evaporação do meio aquoso, os ingredientes ativos colam as partículas agregadas umas às outras. Alguns exemplos são os acrilatos, acetatos de polivinila e cloratos de polivinila;
- Fluidos sintéticos: neste tratamento estão incluídos os fluidos de base sintética e formulação exclusiva de isoalcanos sintéticos. São controladores de poeira eficazes, todavia, não podem ser considerados estabilizadores de solo, por não possuírem resistência suficiente;
- Óleos eletroquímicos / sulfonados: Seus princípios ativos são compostos, majoritariamente, por óleos minerais de hidrocarbonetos modificados com ácido sulfúrico, de modo a formar um ácido sulfônico. Para atuarem de forma adequada dependem de reações de troca iônica. Os agentes tensoativos são os óleos sulfonados, os quais são capazes de fixar, deslocar, ou substituir cátions por troca iônica em argilas, convertendo os materiais do solo em compostos hidrofóbicos;
- Enzimas: espécies com atividade microbiana utilizadas para neutralizar a atividade da argila sem agredir o ambiente ao redor. Alguns exemplos são a urease extraída da soja (WU *et al.*, 2020) e a base de bactéria *Bacillus* sp. VS1 (NAEIMI e CHU, 2017).

Os supressores contidos nessas categorias podem, ainda, serem subdivididos, em relação a sua disponibilidade no mercado, ou seja, os comerciais, e os que ainda se encontram em fase de pesquisa.

2.1 Supressores de poeira relatados na literatura

Muitos são os supressores relatados na literatura. Dentre os supressores de poeira absorventes de água destacam-se os que possuem cloreto de cálcio em sua composição. Copeland e colaboradores (2009) relataram que esse reagente higroscópico maximiza a eficiência da água como supressante de MP_{10} de minério de ferro, uma vez que ele retém

a umidade e possui forte interação com a superfície do óxido de ferro.

Outro composto com característica supressora são polímeros orgânicos não petrolíferos ou naturais, principalmente os obtidos a partir da polimerização do amido de batata; da goma guar, e, também, o produzido à base de celulose. O amido é um material largamente estudado devido a sua alta viabilidade, uma vez que possui fontes variadas, baixo custo, armazenamento estável e excelente biodegradabilidade (SUN *et al.*, 2020). Assim, é importante destacar os supressores sintetizados por Sun e colaboradores (2020) e Hu e colaboradores (2020). O primeiro, formado por amido de batata com introdução monomérica de metacrilato de metila e acrilamida (SMA), juntamente com solução de surfactante de brometo de hexadecil trimetil amônio, resultou em um produto que gera um coágulo espesso com a poeira, acarretando em uma fixação dos particulados, impedindo que esses sejam transportados pelo ar (SUN *et al.*, 2020). Já o segundo, composto por amido líquido de batata pré-tratado com hidróxido de sódio, graftizado com ácido poliacrílico misturado com A-gelatina 7,5 % (m/v) e glicerina 7,5% (m/v), originou uma solução que forma um filme endurecido na superfície da amostra, causando a aglutinação das partículas de poeira (HU *et al.*, 2020).

Outra solução supressora que merece destaque é a produzida a partir da goma guar, a qual é proveniente do endosperma do guar, um composto natural com características espessantes e biodegradáveis que possui um alto número de grupos hidroxila hidrofílicos (THOMBARE *et al.*, 2016). Zhang e colaboradores (2020) sintetizaram o hidroxipropil goma guar (HYP – GG) e o utilizaram no preparo de um agente polimérico de supressão de poeira com propriedades de umedecimento e coagulação aprimoradas. Verificou-se que o HYP – GG promoveu a coagulação dos particulados, enquanto os outros agentes atuaram como surfactante, reduzindo a tensão superficial do líquido. Por conseguinte, ocorreu uma diminuição considerável da resistência à colisão entre o líquido e a poeira. Além disso, o agente coagulante gerou uma adesão dos particulados às gotículas, formando um bolo mais denso de poeira, impedindo que estas fossem dispersas no ambiente.

Outro supressor de polímero orgânico discutido na literatura é o a base de carboximetilcelulose de sódio (CMC), derivado da celulose, no qual o grupo carboximetil é ligado aos grupos hidroxil dos monômeros de glicose. A CMC é um aglutinante ecológico e barato, podendo ser extraído de resíduos de papel e usado para sintetizar uma solução supressora através da copolimerização graft com álcool polivinílico e N-vinilpirrolidina. A carboximetilcelulose de sódio forma um filme na superfície do material particulado, promovendo aglutinação e retenção de umidade na poeira (ZHOU *et al.*, 2020).

Outra categoria de supressores que vem sendo explorada na literatura é a de supressores enzimáticos, isto porque o método biológico de controle dos particulados apresenta efeitos estáveis e confiáveis, que não agredem o meio ambiente e não geram poeira secundária (ZHAN, QIAN e YI, 2016). Um exemplo é o uso de materiais cimentícios de carbonatos biológicos provenientes da bactéria *Paenibacillus mucilaginosus*. Verificou-se

que íons carbonato podem mineralizar íons cálcio formando uma camada de consolidação de calcita (CCL), cujas propriedades mecânicas, tais como resistência à erosão por chuva e vento; umidade e compatibilidade ecológica, são superiores às apresentadas pela água. Além disso, foi relatado que o pó fugitivo poderia ser melhor controlado, visto que este foi cimentado e ligado a camada de consolidação de calcita (ZHAN, QIAN e YI, 2016).

Como relatado, os trabalhos descritos na literatura evidenciam que os supressores em estudo demonstram grande potencial para aplicações industriais. No entanto ainda são necessários estudos de viabilidade econômica e ecológica até sua aplicação final.

2.2 Supressores de poeira disponíveis comercialmente

Em função da inviabilidade do uso de água, os sistemas de controle de particulados foram sendo substituídos por polímeros supressores de poeira comerciais visando maximizar a eficiência e sustentabilidade do processo. Dentre os supressores disponíveis comercialmente destacam-se as soluções fornecidas pela Waterflows, 3M, BMA Ambiental Ltda, Dust Control Brasil e H2O especialidades químicas.

O selante Terrafix 02HO é um agente impermeabilizante que atua eliminando a poeira que poderia sofrer arraste eólico em pilhas de minério de ferro. Este produto consiste em um líquido branco e viscoso, de caráter aniônico, solúvel em água, que deve ser aplicado após diluição. São indicados entre 0,5 a 1,0 L m⁻² de solução do composto e a taxa de reaplicação é definida com base nas condições ambientais (WATERFLOWS, 2021).

O supressor de poeira SDS-2 é um produto comercializado pela 3M™ e consiste em uma solução à base de água com uma mistura de agentes umectantes, bem como álcoois alquílicos etoxilados; alquilsulfato de dietanolamina; éter butílico de dietilenoglicol e sulfatos e carbonatos orgânicos. Estes agentes são biodegradáveis e objetivam acelerar a penetração da água e aumentar a retenção de umidade na superfície da estrada. É importante ressaltar também que este supressor é utilizado em baixas concentrações, entre 0,01% a 0,2% (v/v), dependendo do resultado requerido. Ele atua reduzindo a tensão superficial, de modo que o agente umectante penetre efetivamente no solo, impedindo que as partículas sejam transportadas pelo ar (3M, 2018).

A empresa BMA Ambiental Ltda oferece várias opções de supressores de poeira provenientes de misturas atóxicas que são biodegradáveis, visto que a maioria é composta por polímeros orgânicos, e que proporcionam uma economia de água de no mínimo 30%. Dentre eles, tem-se o Bioaglopap RDC GL, destinado ao uso em solos e vias de acesso de mineradoras, cujo objetivo é desacelerar a evaporação da água, e o Bioaglopap RDC Primer, originado de uma mistura balanceada de polímeros naturais derivados de lipídios e hidrocarbonetos, ideal para controlar poeira em estradas pavimentadas e não pavimentadas, uma vez que preserva a umidade da via sem torná-la escorregadia e insegura para o tráfego (BMA ambiental, 2021).

A Dust Control Brasil fabrica o Forte Fitosoil, um supressor de poeira de base

polimérica biodegradável, constituído por uma mescla de macromoléculas vegetais de massa molar entre 4.000 a 20.000 g mol⁻¹. Este produto é não-cancerígeno e seguro para a saúde humana e para a fauna e flora do local e pode ser aplicado em vias pavimentadas ou não. Em estradas não pavimentadas, ele possibilita o controle da emissão de poeira gerando uma melhor estabilidade estrutural do solo. Controla, ainda, fenômenos de erosão e gera uma economia de irrigação de água em mais de 90%. A concentração e dosagem do produto a ser aplicado depende das condições do solo, como o nível de compactação, tensão mecânica e também do resultado esperado. Além disso, observou-se que a eficácia do produto por períodos longos é mantida quando ocorrem reaplicações periódicas e sistemáticas em baixas concentrações, após a aplicação inicial. O produto deverá ser aplicado ao solo após compactação e irrigação a uma taxa de 0,50 a 0,80 L m⁻² (Dust Control Brasil, 2021).

Outro supressor de poeira disponível no mercado é o desenvolvido pela UFMG com apoio da Fapemig e comercializado pela H2O Especialidades Químicas. Este produto é o único no mercado gerado a partir de fontes totalmente renováveis, uma vez que possui a glicerina, rejeito do biodiesel, como sua matéria-prima. Os supressores H2O Eco Dust Green e Eco Dust TPV são agentes incrustadores de longo prazo destinados, principalmente, ao controle de poeiras de minério em áreas abertas (H2O Ambiental, 2020).

Apesar de haver no mercado diferentes produtos comerciais supressores de poeira, na prática observa-se que são necessárias reaplicações do produto em intervalos de tempo curtos em decorrência do elevado tráfego nas vias. Isto faz com que o custo de aplicação destes produtos seja alto e a eficácia do controle de formação da poeira diminua (Dados não publicados).

2.3 Modo de ação dos supressores na diminuição da formação da poeira

Os supressores interagem de diferentes formas com o solo de modo a impedir que as partículas menores se desprendam e sejam carregadas pelo ar. Embora se tenha poucos registros na literatura de como um supressor interage com o minério de ferro, há muitos estudos direcionados ao uso de soluções supressoras na poeira de carvão.

Partículas hidrofóbicas, como as advindas da poeira de carvão, são difíceis de molhar, inviabilizando o uso do spray de água na captura dos particulados. Para reverter essa situação, alguns surfactantes se unem às superfícies do mineral de modo a converter as partículas hidrofóbicas em hidrofílicas, as quais possuem mais facilidade de umedecimento (COPELAND e KAWATRA, 2005). Estudos realizados por Copeland e Kawatra (2005) demonstraram que pelotas de minério de ferro são altamente hidrofílicas, haja vista que os minerais puros possuem muitos grupos óxido em sua composição. Sendo assim, o supressor poderia interagir diretamente com a superfície do minério de ferro.

Tendo em vista as características do minério de ferro foram realizados estudos afim de examinar o comportamento da poeira na presença do supressor. Era esperado

que agentes umectantes eficazes reduzissem a tensão superficial da água, uma vez que isso gera um aumento na cinética de umedecimento das partículas. Contudo, constatou-se que a supressão dos particulados de minério de ferro foi mais satisfatório com o uso de reagentes higroscópicos, como o cloreto de cálcio, que reduziu o ângulo de contato do minério de ferro, aumentou ligeiramente a tensão superficial e diminuiu a perda de umidade das partículas finas. Este fato indica que, para o minério de ferro, é preferível que se utilize soluções que retenham umidade e possuam forte interação com as superfícies do óxido de ferro, como demonstrado para o cloreto de cálcio (COPELAND E KAWATRA, 2005, COPELAND, EISELE e KAWATRA, 2009).

O supressor a base de amido (SMA) foi utilizado em amostras de solo provenientes de indústrias carvoeiras. O carvão analisado possuía grande número de grupos hidroxila (-OH) e pequenos números de grupos amino (-NH₂) e sulfidril (HS), já o supressor continha muitos grupos hidroxila e amino. Estes grupos possuem alta tendência em atrair os hidrogênios das moléculas de água e, por causa disso, formam ligações de hidrogênio. Dessa forma, a combinação de amostra de carvão, supressor e água formaram uma estrutura mais adequada para prevenir a dispersão da poeira pelo ar. Assim, o supressor foi difundido ao redor da camada de carvão, promovendo a adsorção dessa solução no solo. Foi constatado ainda que a adição de brometo de hexadecil trimetil amônio favoreceu a supressão, visto que o bromo provocou uma adsorção mais profunda do supressor na camada de carvão (SUN *et al.*, 2020).

Além disso, estudos realizados com o supressor à base de carboximetilcelulose de sódio (CMC) indicaram que grupos hidrofílicos presentes na poeira proveniente de minas de carvão (-CC, -CO, etc.) e grupos da mesma natureza no CMC exibiram atração mútua, conforme o princípio de compatibilidade semelhante. Assim, ligações de hidrogênio e forças intermoleculares de van der Waals foram formadas entre o supressor e o carvão. Em função dessa combinação, este supressor cobriu a superfície da poeira de carvão e, por conseguinte, apresentou melhores resistências às intempéries, ou seja, melhor controle de particulados (ZHOU *et al.*, 2020).

Vale ressaltar também o funcionamento do supressor enzimático produzido a partir da bactéria *Paenibacillus mucilaginosus*, em que os íons cálcio foram mineralizados em partículas de carbonatos formando uma camada de calcita que sedimentou a poeira fugitiva. Esse processo se inicia com a conversão, através da ação enzimática da bactéria, do dióxido de carbono absorvido em íons bicarbonatos, os quais foram transformados em íons carbonato. Em função da carga negativa e pela adição de substrato, estes íons atraíram os íons cálcio, presente no solo, para a parede celular do microrganismo. A *posteriori*, os íons cálcio sofreram mineralização e foram precipitados em partículas de carbonato na superfície celular. Assim, os particulados foram cimentados formando uma camada de consolidação de calcita, a qual foi responsável por prevenir a dispersão dos particulados em função de suas propriedades mecânicas (ZHAN, QIAN e YI, 2016).

2.4 Análise dos impactos ambientais associados ao uso de supressores

Atualmente, há uma acentuada preocupação em relação ao meio ambiente, em virtude da degradação acelerada que este seguimento vem sofrendo. Dessa forma, a análise de possíveis impactos ambientais gerados pelos agentes redutores de poeira deve ser amplamente explorada, haja vista que o objetivo do controle dos particulados é promover melhores condições ambientais. Alguns exemplos de estudos que contemplam estas características são abordados abaixo.

O primeiro estudo diz respeito aos supressores absorventes de água, que possuem majoritariamente em sua composição cloretos, os quais, de forma geral, podem resultar em avarias à vegetação das proximidades onde são aplicados, e também, são potenciais contaminantes de cursos de água e lençóis freáticos (EDVARDSSON e MAGNUSSON, 2011). Faz-se importante destacar ainda que o cloreto de cálcio pode causar impactos aquáticos, em cursos de água doce, para trutas, em concentrações de 400 ppm, e para outras espécies de peixes, em concentrações de 10.000 ppm. Apesar da vegetação não ser observada em vias móveis de mineradoras de ferro constatou-se que os íons cloreto atingem, principalmente, espécies como pinheiro, cicuta, choupo, freixo, abeto e bordo (JONES *et al.*, 2013).

Zhan e colaboradores (2016), objetivando examinar a ocorrência de impactos ambientais advindos do supressor de materiais cimentícios de carbonatos biológicos, cultivaram sementes de soja ao ar livre em duas amostras de 100 m² de solo onde, em uma, borrifou-se o supressor e, na outra, apenas água em igual volume. Foi constatado que o cultivo de sementes apresentou melhor brotamento e crescimento das mudas no solo borrifado com o supressor enzimático, em comparação com o solo que recebeu somente água na aspersão. Isto pode ser explicado uma vez que muito mais água foi retida sob a camada de consolidação da calcita (CCL) formada pela solução supressora, enquanto que na aplicação somente de água pouca umidade foi preservada. Por consequência, as mudas começaram a murchar mais rapidamente na aspersão com água. Isto é um indicativo de que este supressor não causa impacto à vegetação do local em que é aplicado.

Zhou e colaboradores (2020) e Hu e colaboradores (2020) realizaram experimentos de degradação ecológica para analisar a interação dos supressores produzidos a partir de resíduos de papel e a base de amido com o ambiente. As degradações ocorreram sob ação combinada de água, ar e micro-organismos. No primeiro, referente ao supressor de resíduos de papel, foi demonstrado que após 20 dias esse produto foi gradualmente degradado em substâncias atóxicas e inofensivas. No segundo, a solução supressora de amido sofreu uma degradação de cerca de 52% (m/m) decorridos 30 dias de sua exposição, e foi aumentando gradativamente até chegar a 82% m/m após 60 dias. Estes resultados atestam que a degradação destes supressores não produz compostos nocivos ao ambiente. A solução supressora a base de celulose foi produzida a partir da conversão

de resíduos de papel. Este fato acarreta em uma preservação do meio ambiente, redução do gasto energético; do consumo de matérias-primas de fibras naturais; dos custos e ainda cria benefícios econômicos e sociais substanciais (PRAJAPAT e GOGATE, 2019; ZHOU *et al.*, 2020).

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria mineradora gera uma grande quantidade de poeira em diversos dos seus processos. E esta poeira é arrastada pelo vento para o entorno do empreendimento. Para minimizar este fenômeno, jatos d'água foram largamente empregados. Todavia, em virtude da inviabilidade deste método surgiram os chamados supressores químicos de poeira, os quais requerem um menor número de aplicações e são menos nocivos ao ambiente. Vários compostos vêm sendo estudados e comercializados para este fim. Apesar dos muitos esforços na área, o controle da poeira de mineração não é totalmente eficiente e são necessárias reaplicações periódicas dos produtos levando a um consumo alto de água e a um custo elevado do processo.

Em relação ao possível impacto ambiental gerado pelo uso destes produtos, vários estudos vêm demonstrando que são baixos, devido às suas características biodegradáveis. Entretanto, como não há na literatura estudos avaliando como se comportam os supressores de poeira no que tange à lixiviação no solo, alcance e comportamento no lençol freático e escoamento lateral, a busca por produtos mais eficazes, com intervalos de reaplicação maiores e com estudos de impactos ambientais mais aprofundados ainda é necessária.

REFERÊNCIAS

3M. **3M™ Dust Suppressant SDS-2** – Safety Data Sheet. Minnesota, 2018. Disponível em: <https://multimedia.3m.com/mws/media/5358020/construction.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2021.

ANM - Agência Nacional de Mineração. **Anuário Mineral Brasileiro**, 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro>>. Acesso em: 5 mai. 2021.

BMA AMBIENTAL. **Supressores de poeira**. Disponível em: <https://bmaambiental.com.br/supressores-de-poeira/>. Acesso em: 10 jan. 2021.

BRASIL. Portaria DNPM nº 237 de 18 de outubro de 2001. **Aprova as Normas Reguladoras de Mineração – NRM**. Disponível em: < https://www.dnrm-pe.gov.br/Legisla/nrm_09.htm >. Acesso em: 6 jan. 2021.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar**. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF. 223. ed., p. 155, 21 nov. 2018.

CARVALHO, F. P. Mining industry and sustainable development: time for change. **Food and Energy Security**, v. 6, n. 2, p. 61-77, 2017.

COPELAND, C. R.; EISELE, T. C.; KAWATRA, S. K. Suppression of airborne particulates in iron ore processing facilities. **International Journal of Mineral Processing**, v. 93, p. 232-238, 2009.

COPELAND, C. R.; KAWATRA, S. K. Dust suppression in iron ore processing plants. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 22, n. 4, p. 177-191, 2005.

COUNTESS ENVIRONMENTAL. **WRAP Fugitive Dust Handbook**. Califórnia: Western Governors' Association Contract No. 30204-83; 2004, 244 p.

DUST CONTROL BRASIL. **Fito soil Forte**. Disponível em: <<https://dustcontrolbrasil.com/produtos/fito-soil-forte-supressor-de-poeira/>>. Acesso em: 11 jan. 2021.

EDVARDSSON, K.; MAGNUSSON, R. Impact of fine materials content on the transport of dust suppressants in gravel road wearing courses. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 8, p. 1163-1170, 2011.

ENTWISTLE, J. A.; HURSTHOUSE, A. S.; REIS, P. A. M.; STEWART, A. G. Metalliferous mine dust: human health impacts and potential determinants of disease in mining communities. **Current Pollution Reports**, v. 5, p. 67-83, 2019.

GUNEY, M.; CHAPUIS, R. P.; ZAGURY, G. J. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 24422-24434, 2016.

H2O AMBIENTAL. **Supressor de poeira**. Disponível em: <<http://h2oambiental.ind.br/nossos-produtos/supressor-de-poeira/>>. Acesso em: 11 jan. 2021.

HU, Y.; SHI, L.; SHAN, Z.; DAI, R.; CHEN, H. Efficient removal of atmospheric dust by a suppressant made of potato starch, polyacrylic acid and gelatin. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1701-1711, 2020.

JONES, D.; KOCIOLEK, A.; SURDAHL, R.; BOLANDER, P.; DREWES, B.; DURAN, M.; FAY, L.; HUNTINGTON, G.; JAMES, D.; MILNE, C.; NAHRA, M.; SCOTT, A.; VITALE, B.; WILLIAMS, B. **Unpaved Road Dust Management. A Successful Practitioner's Handbook**. Western Transportation Institute, Colorado, 2013, 94 p.

NAEIMI, M.; CHU, J. Comparison of conventional and bio-treated methods as dust suppressants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 23341-23350, 2017.

PRAJAPAT, A. L.; GOGATE, P. R. Depolymerization of carboxymethyl cellulose using hydrodynamic cavitation combined with ultraviolet irradiation and potassium persulfate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 258-263, 2019.

RODRIGUES, A. S. L.; MALAFAIA, G.; COSTA, A. T.; NALINI JÚNIOR, H. A. Iron ore mining promotes iron enrichment in sediments of the Gualaxo do Norte River basin, Minas Gerais State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 71, n. 9, p. 4177-4186, 2014.

SUN, J.; ZHOU, G.; GAO, D.; WEI, Z.; WANG, N. Preparation and performance characterization of a composite dust suppressant for preventing secondary dust in underground mine roadways. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 156, p. 195-208, 2020.

THOMBARE, N.; JHA, U.; MISHRA, S.; SIDDIQUI, M. Z. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 361-372, 2016.

WATERFLOWS. Boletim Técnico – **Supressor Terrafix 02HO**. Disponível em: < <http://waterflows.com.br/portal/>>. Acesso em: 05 mai. 2021.

WHO – World Health Organization. **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide**: report on a WHO working group. Bonn, Germany: Regional Office for Europe, 2003, 98 p.

WU, C.; PENG, X.; WU, G. Wetting agent investigation for controlling dust of lead–zinc ores. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 1, p. 159–167, 2007.

WU, M.; HU, X.; ZHANG, Q.; ZHAO, Y.; SUN, J.; CHENG, W.; FAN, Y.; ZHU, S.; LU, W.; SONG, C. Preparation and performance evaluation of environment-friendly biological dust suppressant. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, p. 123162-123181, 2020.

ZHAN, Q.; QIAN, C.; YI, H. Microbial-induced mineralization and cementation of fugitive dust and engineering application. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 437-444, 2016.

ZHANG, H.; NIE, W.; YAN, J.; BAO, Q.; WANG, H.; JIN, H.; PENG, H.; CHEN, D.; LIU, Z.; LIU, Q. Preparation and performance study of a novel polymeric spraying dust suppression agent with enhanced wetting and coagulation properties for coal mine. **Powder Technology**, v. 364, p. 901-914, 2020.

ZHOU, G.; LI, S.; LIU, Z.; WANG, N.; WEI, Z.; LIU, W. Synthesis and performance characteristics of a new ecofriendly crust-dust suppressant extracted from waste paper for surface mines. **Journal of Cleaner Production**. v. 258, p. 120620-120660, 2020.

PREPARATION OF SUB-50 NM POLYMERIC NANOPARTICLES LOADED WITH ESSENTIAL OILS

Data de aceite: 23/08/2021

Hened Saade Caballero

Centro de Investigación en Química Aplicada
<https://orcid.org/0000-0002-5105-4397>

ABSTRACT: Polyester (PS) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) nanoparticles (NP) loaded with lavender oil were prepared (LO) the first and jasmine (JO) the second. The method used was semi-continuous heterophase polymerization in the presence of the oils, which allowed to obtain NP of PS-LO with average diameters of 16.1 nm and of PMMA-AJ of 27.1 nm. These sizes were determined by the quasi-elastic light scattering (QLS) technique. The NP-oil content in the final latexes were 30.8% in the polymerizations in the presence of lavender oil and 31.1% in those carried out with jasmine oil. The oil contents in the NPs were 26.5 and 22.5% for the PS-AL and PMMA-AJ NPs, respectively.

KEYWORDS: Polymerization, essential oils, sub 50 nm.

INTRODUCTION

Essential oils have been the subject of numerous studies to achieve their loading in nano and micrometric structures with the purpose of protecting them and prolonging their release period [1]. The methods for the preparation of microstructure oils are already well established and many of them are already being commercialized. This is not the case for

nanostructures-oils, mainly due to the difficulties to obtain diameters smaller than 50 nm by means of conventional methods. We present here the results of a study of the preparation of PN from LO-loaded PS and from PMMA loaded with JO whose average diameters are substantially less than 50 nm, by a method of polymerization, PHSC, which makes it possible to obtain polymeric nanoparticles with extremely small sizes [2, 3].

DISCUSSION OF RESULTS

Table 1 shows the results obtained in the polymerizations carried out in the presence of essential oils. The Final conversions are relatively high; the highest value, close to 90%, corresponds to styrene polymerization (St) in the presence of LO. Both polymerizations allowed to obtain nanoparticles with average diameters number (Dn) very little ones. The NP-PS-LO have a Dn value of 16.1 nm, while the NP-PMMA-JO are slightly higher, with a Dn of 27.1 nm.

At the end of the polymerizations, the latexes obtained are homogeneous and stable, without phase separation; this rules out the possibility of formation of an oily phase in which the oil that had not been trapped in the particles. This stability has been maintained for at least 12 weeks. Based on this observation, all the oil in the the formulation used would be contained in

the nanoparicles, representing 26.5% w in those of PS-LO and 22.5% w in the PMMA-JO.

In turn, the NP-PS-LO would represent 30.8% p in the final dispersion, while the NP-PMMA-JO would be 31.1% p of the corresponding dispersion. It should be noted that these values are lower than those typically obtained in dispersions aqueous with much larger particles. However, there is no known background in the literature on the preparation of nanoparticles polymeric oils loaded with essential oils as small as those reported here. Figure 1 shows the distributions of particle diameter corresponding to the NP latex of PS loaded with LO and PMMA loaded with JO. It is evident in the distributions shown that latexes contain a single population, which would correspond to that of oil-loaded nanoparticles.

Polymerization	Conversion (%)	Dn (nm)	Content of particles in latex (%)	Oil content in particles (%)
St- OL	89.0	16.1	30.8	26.5
MMA-OJ	80.7	27.1	31.1	22.5

Table 1. Results of the polymerizations carried out in the presence of LO and JO.

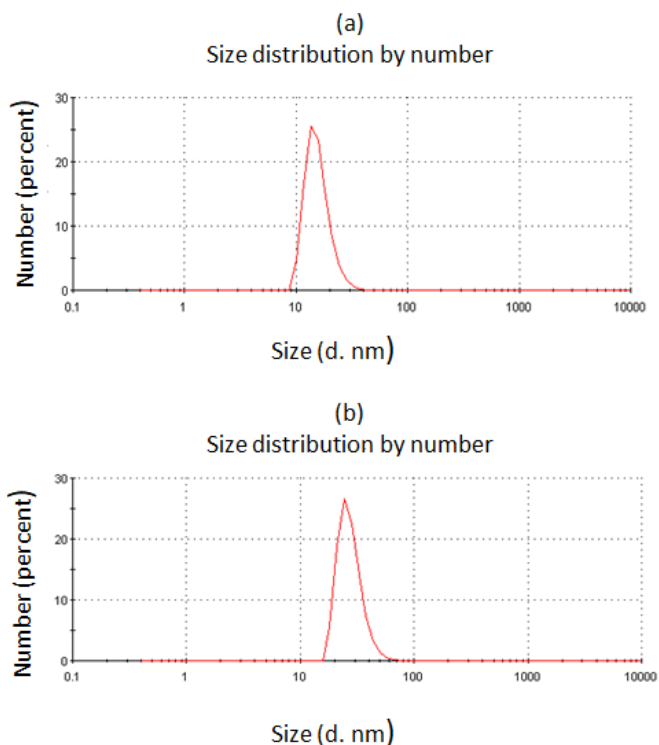


Figure 1. Frequency in number of latex particle diameters of: (a) NP-PS-LO and (b) NP-PMMA-JO.)

MATERIALS

Sodium dodecyl sulfate (SDS) (98.5%) and ammonium persulfate (APS) (99%) were

purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Styrene (St) and Methyl Methacrylate (MMA), also purchased from Sigma-Aldrich, were distilled under reduced pressure and stored at 4 ° C. The water used was tri-distilled grade deionized.

METHODS

The polymerizations were carried out in a 150 mL jacketed glass reactor with a reflux condenser and stirring mechanics. The 2 types of polymerizations were carried out in duplicate, at 50 ° C and 650 rpm of stirring. The procedure Generally, it consisted of loading the aqueous solution containing the surfactant and the initiator into the reactor; then start stirring and passing argon for 1 hour to displace the oxygen present. Then, 10 min before ending the argon treatment, start heating the system to reach the reaction temperature, which is achieved just at the end of the degassing. The reaction begins when starting the dosage of an organic solution composed of the main monomer (St or MMA) and the essential oil.

At the end of the dosage, which lasts approximately 3 hours, there is an additional reaction period of 2 hours. In Table 2 the formulations used in the study are shown. To determine the particle size, a Malvern Zetasizer Nano-ZS90 light scattering equipment operated at 25 °C. Prior to measurement, the latex samples were diluted 50 times in water.

Compounds	Water	SDS	APS	St	MMA	LO	JO
Polymerization St-LO	91.4	4.5	0.1	19.1	--	10.3	--
Polymerization MMA-JO	94.1	3.7	0.1	--	18.7	--	8.9

Table 2. Formulation in grams in the polymerizations carried out in the study.

CONCLUSIONS

The semi-continuous heterophase polymerization method made it possible to prepare nanoparticles of PS and PMMA loaded with lavender and jasmine oil, respectively with average diameters substantially less than 50 nm. Besides the protection that the polymeric matrix provides to the oils, it is thought that the small size of these nanostructures It will prolong the release time of the essences, compared to that characteristic of microparticles loaded with oils.

REFERENCES

1. M.A. Bonet Aracil, E. Bou-Belda, P. Monllor, and J. Gisbert, "Binder effectiveness of microcapsules applied onto cotton fabrics during laundry" *The Journal of The Textile Institute*, vol. 107, No. 3, 300–306, <http://dx.doi.org/10.1080/00405000.2015.1029808>, 2016.

2. R. Ledezma, M. E. Treviño, L. E. Elizalde, L. A. Pérez-Carrillo, E. Mendizábal, J. E. Puig, and R. G. López, "Semicontinuous heterophase polymerization under monomer starved conditions to prepare nanoparticles with narrow size distribution" *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, vol. 45, no. 8, pp. 1463-1473, 2007.

3. H. Saade, M. de L. Guillén, J. C. Romero, J. Cepeda, A. Ilyna, S. Fernández, F. J. Enríquez-Medrano, and R. G. López, "Biocompatible and biodegradable ultrafine nanoparticles of poly(methyl methacrylate-comethacrylic acid) prepared via semicontinuous heterophase polymerization: kinetics and product characterization," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2016, Article ID 7674620, 8 pages, 2016.

CAPÍTULO 15

QUÍMICA DE LANTANÍDEOS

Data de aceite: 23/08/2021

Jorge Fernando Silva de Menezes

<http://lattes.cnpq.br/7799441763950977>

Rodrigo Galvão dos Santos

<http://lattes.cnpq.br/8614219423066095>

RESUMO: A temática "lantanídeos" (que apesar das diversas aplicações, ainda é desconhecida por muitos), pode ser trabalhada durante o conteúdo de tabela periódica, ampliando-se as discussões e resgatando o contexto histórico desses elementos como ferramenta crucial para que se possa demonstrar que esses elementos sempre estiveram presentes em suas vidas nas atividades mais simples, como assistir televisão ou acender uma lâmpada, por exemplo. Dessa forma, pode-se desenvolver nos alunos uma maior capacidade de entendimento científico, facilitando assim, o processo de ensino aprendizagem nos mesmos.

PALAVRAS-CHAVE: Lantanídeos, espectroscopia, terras raras.

ABSTRACT: The "lanthanides" theme (which in spite of the many applications is still unknown by many), can be worked during the periodic table content, expanding the discussions and rescuing the historical context of these elements as a crucial tool for demonstrating that these elements have always been present in their lives in the simplest activities, such as watching television or lighting a lamp, for example. In this way, students

can develop a greater capacity for scientific understanding, thus facilitating the process of teaching learning in them.

KEYWORDS: Lanthanides, spectroscopy and rare earth.

1 | INTRODUÇÃO

Nos séculos XIII e XIX foram descobertos diversos elementos químicos, uma vez definido o elemento como uma substância que não pode ser decomposta a partir de processos químicos (SZABADVARY, 1988). Nas tabelas periódicas, o elemento Lantânio (La, 57) é seguido imediatamente pelo elemento Háfnio (Hf, 72), sendo reservada uma linha a parte para os elementos: Cério (Ce, 58), Praseodímio (Pr, 59), Neodímio (Nd, 60), Promécio (Pm, 61), Samário (Sm, 62), Európio (Eu, 63), Gadolínio (Gd, 64), Térbio (Tb, 65), Disprósio (Dy, 66), Hólmio (Ho, 67), Érbio (Er, 68), Túlio (Tm, 69), Itérbio (Yb, 70) e Lutécio (Lu, 71). Todos esses elementos e mais o Ítrio (Y, 39) e o Escândio (Sc, 21) são denominados Lantanídeos ou Terras Raras (TR), pois foram descobertos na forma de óxidos (terras) e em baixas concentrações¹. Além disso, esses elementos possuem propriedades semelhantes e são encontrados na natureza misturados entre si, dificultando sua identificação e separação. Formalmente, são chamados terras raras Y, Sc e La-Lu;

¹ Sabe-se atualmente que esses elementos são naturalmente abundantes (HÄNNINEN; HÄRMA, 2011).

lantânídeos os elementos Ce–Lu e lantanóides os elementos La–Lu (BÜNZLI, 2010a). Terras Raras são encontradas principalmente na forma de óxidos nos minérios Ítria, Céria e Monazita. O Brasil é líder em depósitos de TR, embora a China forneça 94% da demanda mundial (CHEN, 2011). Os TR possuem diversas aplicações na indústria, em especial excelentes propriedades luminescentes, sendo usados em lasers e displays de televisores (RAJ et al., 2010). A nova geração de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDS) poderá fazer uso da luminescência dos lantanídeos em monitores mais eficientes. Os lantanídeos também podem ser aplicados como marcadores químicos e sensores ópticos. A figura 1 mostra a emissão característica de um composto à base de Európio.

A história da descoberta dos Lantanídeos começa em 1787 com Carl Arrhenius, que descobriu um mineral escuro na cidade de Ytterby, Suíça, de onde foram isoladas diversas substâncias ao longo do tempo, como o Óxido de Ítrio² (SZABADVARY, 1988). Em 1804, o Óxido de Cério³ foi isolado do minério Cerite por Berzelius e Hisinger e simultaneamente por Klaproth (SZABADVARY, 1988). Na época, sabia-se que as substâncias eram Óxidos, mas as características dos metais envolvidos ainda eram desconhecidas. Além disso, os Óxidos isolados na verdade eram impuros, sendo constituídos de uma mistura de diversos outros óxidos. Carl Mosander, por exemplo, conseguiu desmembrar os dois óxidos descobertos em seis. É importante destacar que nessa época, não existiam os equipamentos modernos de caracterização, como espectrômetros, de maneira que os químicos faziam uso de diversas estratégias bastante elaboradas para isolar os elementos químicos, explorando a alcalinidade das soluções, reatividade e cor das amostras, por exemplo. A análise espectral só foi introduzida em meados do século XIX, favorecendo a identificação de novas espécies químicas e até mesmo a presença de elementos químicos em estrelas.



(a) Aspecto do composto sob luz branca



(b) Aspecto do composto sob luz ultravioleta

Figura 1 – Luminescência do composto $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Produzido pelo Grupo de Materiais Fotônicos (GMF) em Amargosa/BA.

(MCLENNAN; THOMSON, 1916) discutem como a estrutura dos átomos mais complexos pode ser entendida por meio de sua emissão e absorção espectrais. Neste

2 Em linguagem usual: Y_2O_3 , MM=225,81

3 Em linguagem usual: CeO_2 , MM=172,11

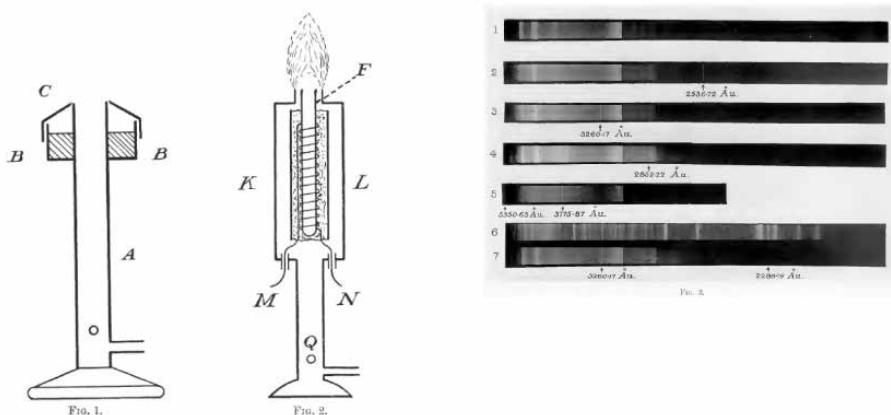
artigo, são descritas as linhas espectrais obtidas quando são borrifadas soluções salinas de diferentes metais em um bico de Bunsen, figura 2(a). Esta prática experimental também é conhecida como teste da chama. Conforme a figura 2(b), observam-se linhas espectrais diferentes para cada metal. Outra forma de conseguir os espectros de emissão de amostras é a utilização de um tubo de Crookes, Crookes (1886), que produz um feixe de elétrons de grande momento linear e que são capazes de remover elétrons das camadas externas dos átomos dos materiais analisados, promovendo a emissão de luz (CROOKES, 1879). Os tubos de Crookes têm como vantagem a preservação das amostras ao final dos testes.

A primeira aplicação industrial de TR foi proposta por Carl Auer no fim do século XIX, ao melhorar a emissão de bicos de Bunsen com o uso de Óxido de Lantânio para fins de iluminação pública, conseguindo grande prestígio por sua invenção (SZABADVARY, 1988). As propriedades luminescentes dos Lantanídeos começavam a se tornar atrativas para a indústria. Entretanto, o advento da luz elétrica e problemas como a cor da luz produzida pela lâmpada de Auer levaram ao declínio de sua invenção. Uma nova proposta de Auer foi a utilização de Óxido de Cério em lâmpadas a gás, obtendo melhores resultados, além da invenção do primeiro isqueiro de bolso, também à base de Cério.

Sobre a descoberta do Európio, por Eugène-Anatole Demarçay em 1901 (SZABADVARY, 1988; CROOKES, 1904):

Em 1900 eu mostrei que este novo elemento era idêntico ao Ze de Boisbaudran e que banda anômala de Crookes foi devida à mesma substância, bem como a linha reversa Z ζ . . . Desde esse período, por uma longa série de fracionamentos com nitrato de magnésio, eu tenho sido capaz de acumular uma quantidade considerável deste elemento. Os resultados aparentemente contraditórios de Crookes e de Boisbaudran são devidos, eu acho, às proporções muito pequenas de Z-Z ϵ contidas em seu material. Proponho o nome Európio para o novo elemento, com o símbolo do Eu, e peso atômico 151 (aprox.)⁴. (DEMARÇAY, 1901 apud CROOKES, 1905).

4 Crookes havia localizado uma linha anômala nos espectros de fosforescência de amostras de Ítrio conta minadas com Samário com comprimento de onda 609nm (CROOKES, 1886). A linha de fosforescência do Sulfato de Európio identificada por Demarçay tinha comprimento de onda 612nm, de maneira que Crookes não estava convencido de que sua linha anômala era devida ao Európio.



(a) Bicos de Bunsen. (b) Linhas espectrais de diferentes elementos químicos.

Figura 2 – Obtenção de espectros de soluções salinas de elementos químicos.

Fonte: adaptado de (MCLENNAN; THOMSON, 1916) e (CROOKES, 1879).

No caso do composto luminescente da figura 1, pode ser construído um espectro de emissão, gráfico que apresenta as intensidades relativas de cada comprimento de onda emitido pela amostra quando esta é sujeita à luz de determinado comprimento de onda. Para uma excitação à 394nm (ultravioleta próximo), é obtido o espectro da figura 3. Observa-se que a transição mais intensa, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, tem seu pico de intensidade em torno de 612nm. Essa técnica é análoga às primeiras análises espectrais realizadas por Crookes, embora seja feita com equipamentos sofisticados.

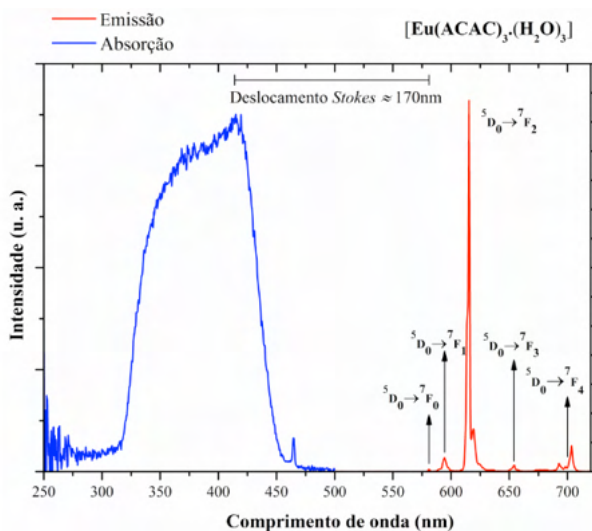


Figura 3 – Espectro de emissão do composto da figura 1.

Fonte: os autores.

Com base no espectro produzido, podem ser aplicados os cálculos propostos pela CIE, que levam em consideração a resposta espectral do olho humano para cada cor. O resultado obtido é mostrado na figura 4, calculado através do programa Spectra Lux (SANTA-CRUZ; TELES, 2003). Nota-se que a cor do composto está situada na borda do diagrama em 612nm (ponto branco na figura), o que indica elevada pureza de cor, típica dos Lantanídeos.

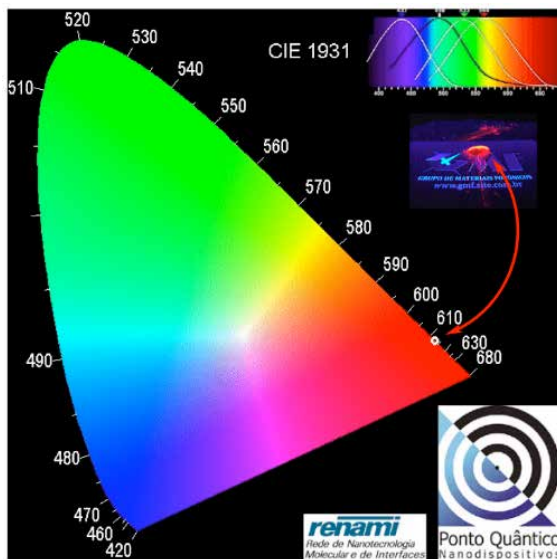


Figura 4 – Diagrama de cromaticidade construído a partir do espectro da figura 3.

Fonte: os autores.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS LANTANÍDEOS

Lantanídeos

A série lantanídica é caracterizada pelo preenchimento progressivo dos orbitais internos 4f. No estado neutro, estes elementos possuem o cerne eletrônico do xenônio e apresentam no estado fundamental a configuração eletrônica $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$ (La, Ce, Gd e Lu) e $[Xe]4f^n6s^2$ para o restante da série, tabela 1.

A contração lantanídica surge da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f produzindo um aumento na carga nuclear efetiva e conseqüentemente uma redução no raio com o aumento do número atômico. No caso dos íons lantanídeos tripósitos existe uma diminuição dos seus raios ao longo do série em aproximadamente 22%, o suficiente para causar diferenças apreciáveis nas seguintes propriedades Wybourne (1965), Moeller (1975), Geenwood e Earnshaw (1984): a) diminuição do número de coordenação, b) aumento do caráter ácido, c) decréscimo da temperatura de decomposição, d)

decréscimo do caráter iônico e e) maior estabilidade do estado de oxidação +3.

Esta característica é resultado dos níveis de energias dos orbitais 4f, 5d, 6p e 6s que vai do La ao Lu. Partindo do elemento não ionizado Ln(0), para formar o íon monopositivo Ln(I), a energia de ionização é praticamente constante através da série lantanídica. O mesmo ocorre quando se obtém o íon dipositivo Ln(II) a partir do íon monopositivo Ln(I). Em contraste, esta energia mostra grandes variações para os processos Ln(II)→Ln(III) e Ln(III)→Ln(IV). Os estados de oxidação Ln⁺ e Ln²⁺ são formados pela ionização de elétrons oriundos dos orbitais 6s. A ionização do terceiro elétron para obter íon Ln³⁺ resulta, em alguns casos, na remoção de um elétron do orbital 5d. Os íons Ln(III) vão se diferenciando em um comportamento regular, conforme ocorre a ocupação dos orbitais 4f, e com o aumento do número atômico. Estes orbitais 4f possuem uma extensão radial menor se comparados aos orbitais 5s e 5p e não participam em uma ligação covalente no mesmo grau de extensão se comparados com os orbitais d (WYBOURNE, 1965; MOELLER, 1975; GEENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Ln	Ln ⁰	Ln ⁺	Ln ²⁺	Ln ³⁺				
La	5d ¹ 6s ²	(² D _{3/2})	5d ²	(³ F ₂)	5d ¹	(² D _{3/2})	4f ⁰	(¹ S ₀)
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	(¹ G ₄)	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	(² G _{7/2})	4f ²	(³ H ₄)	4f ¹	(² F _{5/2})
Pr	4f ³ 6s ²	(⁴ I _{9/2})	4f ³ 6s ¹	(⁵ I ₄)	4f ³	(⁴ I _{9/2})	4f ²	(³ H ₄)
Nd	4f ⁴ 6s ²	(⁵ I ₄)	4f ⁴ 6s ¹	(⁶ I _{7/2})	4f ⁴	(⁵ I ₄)	4f ³	(⁴ I _{9/2})
Pm	4f ⁵ 6s ²	(⁶ H _{5/2})	4f ⁵ 6s ¹	(⁷ H ₂)	4f ⁵	(⁶ H _{5/2})	4f ⁴	(⁵ I ₄)
Sm	4f ⁶ 6s ²	(⁷ F ₀)	4f ⁶ 6s ¹	(⁸ F _{1/2})	4f ⁶	(⁷ F ₀)	4f ⁵	(⁶ H _{5/2})
Eu	4f ⁷ 6s ²	(⁸ S _{7/2})	4f ⁷ 6s ¹	(⁹ S ₄)	4f ⁷	(⁸ S _{7/2})	4f ⁶	(⁷ F ₀)
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	(⁹ D ₂)	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	(¹⁰ D _{5/2})	4f ⁷ 5d ¹	(⁹ D ₂)	4f ⁷	(⁸ S _{7/2})
Tb	4f ⁹ 6s ²	(⁶ H _{15/2})	4f ⁹ 6s ¹	(⁷ H ₈)	4f ⁹	(⁶ H _{15/2})	4f ⁸	(⁷ F ₆)
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	(⁵ I ₈)	4f ¹⁰ 6s ¹	(⁶ I _{17/2})	4f ¹⁰	(⁵ I ₈)	4f ⁹	(⁶ H _{15/2})
Ho	4f ¹¹ 6s ²	(⁴ I _{15/2})	4f ¹¹ 6s ¹	(⁵ I ₈)	4f ¹¹	(⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰	(⁵ I ₈)
Er	4f ¹² 6s ²	(³ H ₆)	4f ¹² 6s ¹	(⁴ H _{13/2})	4f ¹²	(³ H ₆)	4f ¹¹	(⁴ I _{15/2})
Tm	4f ¹³ 6s ²	(² F _{7/2})	4f ¹³ 6s ¹	(³ F ₄)	4f ¹³	(² F _{7/2})	4f ¹²	(³ H _{6/2})
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	(¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹	(² S _{1/2})	4f ¹⁴	(¹ S ₀)	4f ¹³	(² F _{7/2})
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	(² D _{3/2})	4f ¹⁴ 6s ²	(¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹	(² S _{1/2})	4f ¹⁴	(¹ S ₀)

Tabela 1 – Configurações eletrônicas e termos espectroscópicos dos átomos e íons lantanídeos no estado fundamental.

Fonte: Os autores.

O efeito da regra de Hund é evidente nas energias de ionização relativamente grandes para La(III)→La(IV), Gd(III)→Gd(IV) e Lu(III)→Lu(IV). Para a reação La(III)→La(IV),

a energia requerida é alta, pois requer a retirada de um elétron de uma camada totalmente preenchida (configuração do xenônio). Para $Gd(III) \rightarrow Gd(IV)$, o elétron precisa ser removido de uma configuração semi-preenchida, enquanto para o $Lu(III)$ a oxidação requer a quebra da configuração f^{14} (WYBOURNE, 1965; MOELLER, 1975; GEENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Partindo do estado de oxidação +3 para os íons lantanídeos metálicos, as energias dos estados eletrônicos para a configuração $4f^n$ são afetadas de maneira mínima pela vizinhança devido a blindagem efetiva dos elétrons $5s^2 5p^6$ sobre os elétrons $4f$. Portanto estes estados de energia permanecem praticamente invariantes para um dado íon lantanídeo em seus compostos e em diferentes ambientes (EVANS, 1985; MARKS, 2007).

O principal fator que distingue os íons lantanídeos dos outros íons metálicos é o fato de que seus elétrons de valência se encontram em orbitais $4f$. A diferença entre estes orbitais e os dos outros íons metálicos é a sua limitada extensão radial. Cálculos sobre as configurações eletrônicas $[Xe]4f^n$, sugerem que estes orbitais não se estendem além do arranjo $5s^2 5p^6$ do cerne do xenônio (EVANS, 1987). Nesta consideração, os íons lantanídeos são semelhantes aos íons alcalinos, alcalinos terrosos e a sua química é tradicionalmente de natureza iônica. Fatores eletrostáticos e considerações estéricas parecem ser mais importantes na determinação da estabilidade, estrutura e química dos complexos lantanídicos que as interações entre os orbitais do metal e do ligante (MOELLER, 1975).

Os íons lantanídeos absorvem radiação eletromagnética na região espectral que se estende do ultravioleta próximo, passando pelo visível, até o infravermelho próximo. As transições que ocorrem nestas regiões espectrais como resultados das subcamadas $4f$ incompleta, devem-se às transições internas $4f \rightarrow 4f$, transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$, ou transições de transferência de carga Thompson (1979), dependendo do centro metálico e de seu estado de oxidação, bem como do ligante.

As transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ ocorrem no ultravioleta próximo para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} , que possuem um elétron a mais do que a camada f vazia e semi-preenchida, respectivamente, sendo a promoção do elétron mais fácil do que para os outros íons. Estas transições não são proibidas por paridade, originam bandas largas (1000 cm^{-1}) e o nível $5d$ é desdobrado pelo campo ligante.

Bandas de transferência de carga podem ocorrer em sistemas que contenham centros metálicos com o estado de oxidação divalente acessível como Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+} e no estado tetravalente como o Ce^{4+} e ligantes facilmente oxidáveis. No caso de transferência de carga a posição das bandas é influenciada pelos ligantes e íons metálicos, na medida da facilidade de oxidação de uns e redução de outros, respectivamente (THOMPSON, 1979).

As transições internas $4f \rightarrow 4f$ são as de maior interesse nos espectros dos complexos lantanídicos. A estrutura eletrônica em complexos é governada por dois importantes fatores: o acoplamento spin-órbita e pequeno desdobramento do campo cristalino. O primeiro reflete

o grande número atômico destes elementos e o outro a natureza contraída dos orbitais 4f (MOELLER, 1975; MARKS, 2007). O espectro de absorção reflete estas considerações. Estas transições são fortemente proibidas por Laporte, o que é verificável por suas baixas intensidades ($\epsilon=0,5$), mas tornam-se fracamente permitidas através do pequeno desdobramento do campo cristalino ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$), o qual pode distorcer a simetria em torno do íon. Estas transições dão espectro tipo linha, excessivamente intensas nas regiões do visível e ultravioleta próximo. A largura das bandas espectrais está associada à natureza contraída dos orbitais 4f, como consequência da blindagem exercida pelo arranjo $5s^25p^6$, impossibilitando o envolvimento daqueles na ligação metal-ligante. Portanto, exceto para pequenas variações nas intensidades e pequenas alterações no comprimento de onda, as bandas de absorção para um íon Ln^{3+} são essencialmente as mesmas nos sais cristalinos, complexos e soluções. Os íons Ln^{3+} possuem os níveis de energia $2S+1L_J$ característicos do íon livre em baixa simetria, e quando estão em um ambiente químico a simetria se afasta ainda mais da esférica, com os níveis desdobrando-se em no máximo $2J+1$ (para íons com número par de elétrons) e $J+1/2$ (para íons com número ímpar de elétrons), em função de efeitos do campo ligante.

Os íons lantanídeos apresentam um potencial iônico relativamente baixo, caracterizando uma pequena capacidade polarizante. É certo que este fato tem reflexos na interação metal-ligante, induzindo um caráter predominantemente iônico à ligação. Além do mais, tamanho radial leva os complexos lantanídicos a exibirem números de coordenação, variando de seis a doze (no estado sólido e em solução), sendo oito e nove os mais comuns (SINHA, 1976). Em solução aquosa supõe-se um número de hidratação variando entre oito e nove, para o final e o início da série, respectivamente.

Os íons lantanídeos podem ser considerados como ácidos “duros” de acordo com (PEARSON, 1963; PEARSON, 1968a; PEARSON, 1968b). Íons desta natureza ligam-se às bases “duras”, notadamente aquelas que contêm oxigênio e nitrogênio como átomos doadores. Como os Ln^{3+} são oxifílicos, a maioria dos ligantes utilizados em complexos contém pelo menos um átomo de oxigênio.

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE β -DICETONAS

Durante as duas últimas décadas têm-se cultivado um grande interesse em sistemas metálicos derivados de β -dicetonas (e organometálicos), ampliando-se consideravelmente a utilização destes ligantes.

A partir da figura 5 observa-se que as dicetonas são capazes de sofrer tautomerismo ceto-enólico.

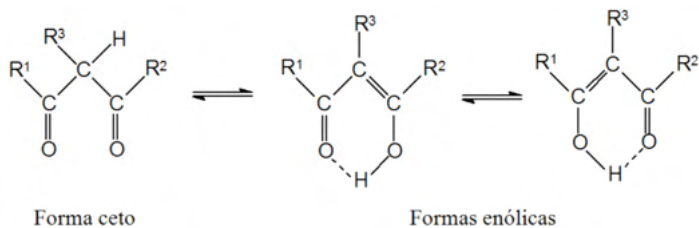


Figura 5 – Formas tautoméricas das β -dicetonas.

Fonte: os autores.

O átomo de hidrogênio do grupo CHR^3 é ativado pelo grupo adjacente $\text{C}=\text{O}$, e o sistema conjugado pode surgir por um “deslocamento prototrópico”. Estes tautômeros existem entre si em equilíbrio, e estruturalmente possuem uma configuração *cis* e uma conformação *syn* (CISOID). Sob condições apropriadas o átomo de hidrogênio do ligante na forma enólica pode ser substituído por um cátion metálico produzindo um anel quelato de seis membros deslocando o equilíbrio ceto-enólico para a direita favorecendo a forma enólica, figura 6. Um grande número de β -dicetonas com diferentes substituintes R^1 , R^2 e R^3 são reportados na literatura, e abreviações são usadas para identificar cada tipo de R.

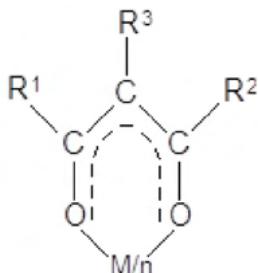


Figura 6 – Representação do anel quelato para os complexos metálicos com as β -dicetonas.

Fonte: os autores.

O tautomerismo ceto-enólico de uma grande variedade de β -dicetonas foi estudado durante muitos anos, por técnicas como titulação de bromo, troca com deutério, polarografia, energia de enolização, espectroscopia UV, IV, Raman, e de RMN. A forma enólica é geralmente favorecida em solventes apolares, sendo a conjugação simultânea e a quelação através do hidrogênio responsáveis pela estabilidade do tautomerismo da forma enol.

A proporção da forma enólica geralmente aumenta quando um grupo que retira elétrons, como o cloro, é substituído pelo hidrogênio em posição α em β -dicetonas. A enolização também cresce quando os ligantes contêm átomos de flúor ou um anel aromático. A substituição por um grupo volumoso (alquil) em uma posição α tende a produzir

impedimento estérico entre os grupos R³ e R¹ (ou R²) particularmente no tautômero enol, e isto junto com efeitos indutivos dos grupos alquil provoca freqüentemente um grande decréscimo na proporção de enol. Deve-se notar que nenhuma enolização é possível se são substituídos ambos os átomos de hidrogênio do átomo de carbono α; pois a formação de quelatos com íons de metal obviamente não seria possível com tais sistemas.

O método geral para sintetizar uma variedade β-dicetonas é a condensação de Claisen, no qual a cetona que contém um átomo de hidrogênio α sofre acilação com o anidrido ácido, cloreto ácido, ou éster na presença de uma base, (exemplo: etóxido de sódio, hidreto de sódio, ou amideto de sódio). O trifluoreto de boro, também pode ser efetivo na acilação de uma cetona para formar β-dicetonas.

Tautomeria cetona-enólica dos β-dicetonatos

Compostos cujas estruturas diferem consideravelmente uma da outra pela disposição dos átomos, mas que se encontram em equilíbrio, dizem-se tautômeros. O tipo mais freqüente de tautomeria é o apresentado em estruturas que diferem quanto ao ponto onde se liga certos átomos de hidrogênio. As formas cetona-enólica surgem com facilidade, em consequência da polaridade da ligação OH.

O íon hidrogênio separa-se facilmente do átomo de oxigênio com formação de um ânion híbrido; ao regressar esse próton, tanto pode fixar-se no átomo de oxigênio, como no átomo de carbono do ânion. Portanto, deve-se levar em consideração os seguintes caminhos: i) se o próton retornar ao oxigênio pode facilmente voltar a sair; ii) se fixar no átomo de carbono, tende a manter-se aí. Os β-dicetonatos apresentam os seguintes tautomerismos cetona-enólico (SATO; KAMMORI, 1969), figura 7.

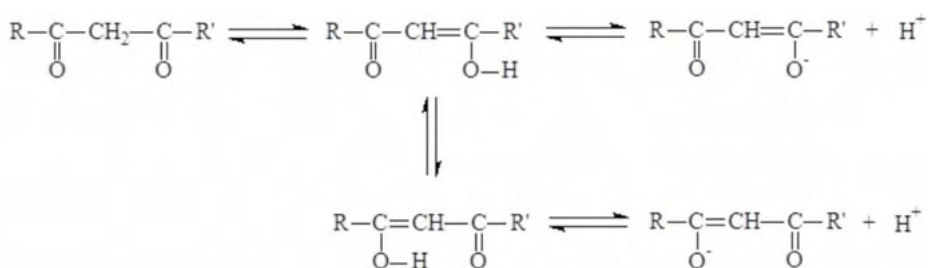


Figura 7 – Tautomerismos cetona-enólico.

Fonte: os autores.

A existência da forma enólica em proporções apreciáveis em um composto 1,3-dicarbonilado é o resultado da estabilização por conjugação da ligação dupla carbono-carbono do enol com o segundo grupo carbonila, acrescida, em certos casos, de estabilização adicional por formação de ligação hidrogênio interna. As formas enólicas da maioria

dos compostos 1,3-dicarbonilados existem em estruturas anelares, formadas por ligações hidrogênio internas, chamadas geralmente anéis quelatos. Excepcionalmente estáveis e geralmente cristalinos, os complexos formam-se entre compostos β -dicarbonilados e vários íons metálicos. É necessário que o íon metálico possua orbitais vazios, de baixa energia, disponíveis para coordenação.

Espectroscopia de Terras Raras

Modelo Sparkle

Um dos trabalhos pioneiros de previsão de geometria utilizando o método semi-empírico INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) foi realizado por Zerner e colaboradores em 1987 (CULBERSON et al., 1987), porém o mesmo era restrito a compostos inorgânicos como “di e tri-haletos” de lantanídeos. A contribuição mais importante deste trabalho foi a constatação da importância dos orbitais f para a geometria piramidal dos tri-haletos e para a estrutura angular dos dihaletos.

O grupo de arquitetura molecular do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE, desenvolveu o modelo SMLC/AM1 (*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes*) (ANDRADE et al., 1994; ANDRADE et al., 1995), implementado no MOPAC 6.0 (DEWAR et al., 1985; COOLIDGE; STEWART, 1990). Este modelo é usado para previsão da geometria do estado fundamental de complexos de íons lantanídeos com ligantes volumosos.

O “Sparkle” foi criado para servir como contra-íon, criar dipolos simulando o efeito do solvente ou criar um campo elétrico para o cálculo de polarizabilidade, correspondendo a um íon de carga deslocalizada sobre a superfície de uma esfera. Todavia, um “sparkle” não é uma carga pontual pronta a colapsar com a primeira carga de sinal contrário que encontrar. Uma visualização mais exata corresponde a uma carga deslocalizada sobre a superfície de uma esfera não rígida, tal que uma par de “sparkles” de sinais opostos equivale a dois íons formando uma ligação iônica.

O modelo SMCL/AM1 tem sido sucessivamente testado com geometrias experimentais conhecidas (dados cristalográficos) para vários complexos de Eu^{3+} com número de coordenação 7, 8 e 9 fornecendo excelentes resultados (ANDRADE et al., 1998).

Transições Radiativas e Não-radiativas

As propriedades ópticas de compostos de lantanídeos são diretamente relacionadas as transições 4f-4f na configuração eletrônica 4fⁿ. O coeficiente de emissão espontânea, taxa radiativa, entre dois níveis Stark J e J' do íon lantanídeo, é dado por (MALTA et al., 1991):

$$A_{J'J} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de} + n^3 S_{dm} \right] \quad (1)$$

onde a força do dipolo elétrico e magnético S_{de} e S_{dm} (em unidades de e^2), respectivamente, são dadas por:

$$S_{de} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \alpha'J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (2)$$

$$S_{dm} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \langle \alpha'J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \frac{1}{2J+1} \quad (3)$$

Nas equações acima ω é a frequência da transição $J \rightarrow J'$ ($2\pi c\sigma$, σ é a energia da transição dada em números de onda), n é o índice de refração do meio, L e S são os operadores do momento angular e estão em unidades de \hbar .

Os parâmetros de intensidade, Ω_{λ} , são relacionados às transições $J \rightarrow J'$ que possuem contribuição de dipolo elétrico forçado e mecanismo de acoplamento dinâmico (MALTA et al., 1991). Estes mecanismos podem ser estimados teoricamente, a partir de dados estruturais (MALTA et al., 1996), ou determinados experimentalmente a partir dos espectros de absorção ou emissão. O coeficiente de emissão espontânea para complexos de Eu^{3+} pode ser obtido experimentalmente a partir de espectros de emissão, tomando-se como referência a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ no íon (SILVA, 1995).

Para o cálculo de taxa de transferência via interação coulombiana direta, são utilizados os parâmetros de intensidades teóricas, Ω_{λ}^{de} dipolo elétrico forçado. A referência (SILVA, 1995) faz uma descrição detalhada dos procedimentos necessários à obtenção dos parâmetros de intensidades teóricas e do coeficiente de emissão espontânea para algumas transições 4f-4f.

As taxas radiativas em geral independem da temperatura. Porém, os decaimentos não-radiativos dos estados excitados dos sistemas com íons lantanídeos são dependentes da temperatura. A taxa de decaimento não-radiativo via relaxação multifônon, W_{nr} , é proveniente de um acoplamento vibracional do estado excitado emissor com modos vibracionais da vizinhança química. O acoplamento vibracional do íon lantanídeo com osciladores de alta frequência (O-H, N-H, C-H) contribui para essa taxa.

Existem outras taxas de decaimento não-radiativo provenientes do cruzamento interno do estado emissor do íon lantanídeo para estados excitados de outras configurações, que em complexos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , podem ser estados excitados de transferência de carga ligante-metal (TCLM). A taxa de retro-transferência (W_{nr}^{RT}) é também uma taxa de decaimento não-radiativa. Considerando esses decaimentos não-radiativos descritos acima, obtêm-se uma taxa de decaimento não-radiativo total, W_T , dada por (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWITHE, 1977; ALPHA et al., 1990; SABBATINI et al., 1987):

$$W_T = W_{nr} + W_{nr}^{TCLM} + W_{nr}^{RT} \quad (4)$$

Transições não-radiativas entre níveis 4f são usualmente analisadas em termos de uma lei de espaçamento energético, no qual taxas de transições não-radiativas via acoplamento multifônon, W_{nr} , são expressas como:

$$W_{nr} = C \exp(\alpha |\Delta E|) \left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{KT}\right) \right)^{\frac{-|\Delta E|}{\hbar\omega_i}} \quad (5)$$

onde $\hbar\omega_i$ pode ser considerada como a energia do fônon de um modo vibracional no com posto, $|\Delta E|$ é a energia do espaçamento energético entre os níveis inicial e final, T é a temperatura. Os parâmetros C e α são característicos da vizinhança química ao redor do íon lantanídeo. Recentemente, foi desenvolvido um modelo que expressa com mais detalhes o W_{nr} (ORLOVSKII et al., 1995; BASIEV et al., 1996). As taxas de transições não-radiativas, relacionadas à conversão interna e a processos de cruzamento entre sistemas, são relativamente complicadas para serem calculadas. Contudo, à temperatura ambiente, valores típicos destas taxas estão no intervalo de 10^7 – 10^8 s⁻¹ (DEMAS, 1983).

Teoria de Judd-Ofelt

A importância do “mecanismo de dipolo elétrico” para as intensidades das transições 4f-4f foi primeiramente descrita por Judd e Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962) assumindo uma mistura da configuração $4f^n$ (no estado fundamental) com configurações no estados excitados de paridades opostas através dos termos ímpares do Hamiltoniano de campo ligante. Um outro mecanismo conhecido como “acoplamento dinâmico (AD)” pode ser mais relevante para certas transições do que o mecanismo de dipolo elétrico por apresenta alto gradiente do campo de radiação produzido pelos ligantes polarizáveis sob ação de um campo externo incidente. O mecanismo AD depende tanto da natureza dos ligantes como da geometria de coordenação e tem sido utilizado para explicar o fenômeno de transições hipersensíveis.

A descrição de uma mistura de estados, denominada $|A\rangle$, correspondente a uma soma sobre toda as configurações possíveis é descrita como:

$$|A\rangle = |4f^n \psi JM\rangle + \sum_m \frac{\langle m | H_{CC}^{\text{ímpar}} | (nI^N \psi JM) \rangle}{[E - E_m]} \quad (6)$$

Judd e Ofelt desenvolveram independentemente uma expressão para o elemento de matriz do operador de dipolo elétrico (P_{de}), conectando dois estados $|4f^n \psi J\rangle$ em termos de símbolos 3-j, elementos de matriz do operador O^k e do operador tensorial unitário:

$$|\langle \psi' J' | P_{de} | \psi J \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \psi' J' || U^{(\lambda)} || \psi J \rangle^2 \quad (7)$$

onde $\lambda = 2, 4, 6$ e Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidade para as transições $J \rightarrow J'$, sendo expressos pela seguinte expressão:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (8)$$

Como $B_{\lambda p} = A_p^t \Xi(t, \lambda)$ podemos escrever a equação 8 da seguinte forma:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_p^t \Xi(t, \lambda)|^2}{(2t + 1)}, \quad (9)$$

onde:

$$\Xi(t, \lambda) = \frac{2}{E_{4f} - E_{nl}} \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \langle f || C^{(1)} || f \rangle \langle f || C^{(t)} || f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & 1 \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \quad (10)$$

Nas equações acima t assume valores ímpares menores ou iguais a 7, devido às regras de seleção triangularidade dos símbolos 3-j contidos nos elementos de matriz reduzidos $\langle f || C^{(t)} || f \rangle$.

A teoria de Judd-Ofelt leva as regras de seleção para as transições, que podem ser extraídas dos símbolos 6-j e 3-j contidos em $\Xi_{t,p}$ e no elemento de matriz reduzido de $U^{(\lambda)}$:

$$\Delta S = 0; \Delta l = \pm 1; \Delta L \leq 2l; \Delta J \leq 2l \quad (11)$$

Se J ou $J' = 0$ então $\Delta J = 2, 4, 6$ e se $J = J' = 0$ a transição é proibida. É preciso ressaltar que tanto S como L não são mais bons números quânticos devido a mistura provocada pelo Hamiltoniano da interação spin-órbita. Os parâmetros Ω_λ podem também ser obtidos fenomenologicamente de resultados de força do oscilador (espectros de absorção) ou coeficiente de emissão espontânea de Einstein (espectros de emissão).

Coefficiente de emissão espontânea de Einstein

A intensidade de emissão radiativa, originada da transição entre um estado de maior energia $|i\rangle$ para um estado de menor energia $|f\rangle$ ou estado fundamental, é proporcional ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein, ou seja:

$$I_{if} = h\omega_{if} A_{if} N \eta_i, \quad (12)$$

sendo ω_{if} a frequência angular da transição correspondente, N é o número de emissores, η_i é a população normalizada do nível emissor ($0 \leq i \leq 1$) e A_{if} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein.

Desde que a relaxação do estado excitado geralmente envolva transições por vários mecanismos, então eles devem ser adicionados para que se tenha o A_{if} total, o qual é proporcional ao módulo quadrado do elemento de matriz do operador que representa a soma dos operadores de cada mecanismo e portanto:

$$A_{if} \approx |\langle i | \hat{a}_1 + \hat{a}_2 + \dots | f \rangle|^2 \quad (13)$$

onde \hat{a}_n , ($n = 1, 2, \dots$) é o operador responsável pela transição ente os estados

$|i\rangle$ e $|f\rangle$. Entretanto, os mecanismos vibrônicos, dipolo magnético e quadripolo elétrico têm bem menor importância do que os mecanismos de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado. De forma que o procedimento usual no cálculo do A_{if} total é considerar apenas estes dois mecanismos mais importantes. Assim sendo, o coeficiente de Einstein é dado por:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3hc^3} |\langle i|\bar{u}|f\rangle|^2, \quad (14)$$

\bar{u} é a soma do operador dipolo elétrico com o operador do acoplamento dinâmico, responsáveis pelo fenômeno de emissão.

Parâmetros de intensidade e Campo ligante

Os coeficientes de emissão espontânea são quantidades relevantes para este estudo e vem dado por:

$$A_{if} = \frac{4e\omega^3\chi}{3hc^3} \sum_Q \left| \sum_p (-1)^{p+Q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ Q & -q & p \end{pmatrix} B_{\lambda tp} \langle 4f^N \varphi | U^{(\lambda)} | 4f^N \rangle \right|^2 \quad (15)$$

Onde χ é o fator de correção de Lorentz para o campo incidente apropriado, que depende do índice de refração do meio e $B_{\lambda tp}$ é a frequência angular da transição. As quantidades, estão descritas em detalhes nas referências (MALTA et al., 1991; MALTA et al., 1996), e são conhecidas como parâmetros de intensidade das transições individuais entre os níveis Stark vem dadas por:

$$B_{\lambda tp} = \underbrace{\frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t}_{\text{Dipolo Elétrico Forçado}} - \underbrace{\left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1}}_{\text{Acoplamento Dinâmico}} \quad (16)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações no estado fundamental $4f^6$ e excitado $4f^55d$ na teoria padrão de Judd e Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), este termo é dado por $\overline{\square}(t, \lambda) \gamma_p^t$, onde $\overline{\square}$ é uma produtória sobre as integrais radiais interconfiguracionais e diferenças energéticas. $\langle r^\lambda \rangle$ é o valor esperado da parte radial, $\theta(t, \lambda)$ é um fator numérico, σ_λ é um fator de blindagem, $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah de "rank" λ e δ é o símbolo de Kronecker. O primeiro termo do lado direito da equação 16 corresponde ao mecanismo de dipolo elétrico forçado, e é expresso pelo Método do Denominador de Energia Média enquanto que o segundo termo corresponde ao mecanismo de acoplamento dinâmico dentro das aproximações de polarizabilidade do ligante dipolo isotrópico pontual.

N contribuição de dipolo elétrico forçado aparecerá ainda os parâmetros de campo ligante (λ_p^t) , dados pelo modelo de recobrimento simples. Esses parâmetros de campo ligante dependem fundamentalmente da natureza e geometria de coordenação dos ligantes; estão diretamente relacionados com o fator de carga g_i e a integral de recobrimento ρ_j .

Enquanto que na contribuição de acoplamento dinâmico aparecem os fatores de blindagem dos orbitais 4f do íon central ($1 - \sigma_\lambda$) e os parâmetros Γ_p^t , que são relacionados com a natureza dos ligantes, sendo dependentes da polarizabilidade α_j dos ligantes nas posições \vec{R}_j . No estudo experimental e teórico das intensidades das transições 4f-4f sobre a influência do campo ligante serão calculados os parâmetros de intensidades, Ω_λ (JUDD, 1962; OFELT, 1962; PEACOCK, 1975; JUDD, 1979), onde $\lambda = 2, 4, 6$ e são dados pela equação 8.

A soma sobre todos os ligantes γ_p^t e Γ_p^t contém a dependência sob a geometria de coordenação e a natureza do ambiente químico em torno do íon terra rara. O parâmetro Γ_p^t vem dado por:

$$\Gamma_p^t = \frac{4\pi}{2t+1} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (17)$$

onde α_j é a polarizabilidade isotrópica do j-ésimo átomo ligante, ou grupos de átomos, na posição \vec{R}_j e γ_p^t são os harmônicos esféricos de "rank" t. Os parâmetros de campo ligante, γ_p^t , de acordo com o modelo simples de recobrimento (SOM) (MALTA, 1982).

$$\gamma_p^t = \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \gamma_p^t(P.C., j) \quad (18)$$

onde ρ_j é a magnitude total da sobreposição entre as funções de onda dos orbitais 4f e dos ligantes, dado por

$$\beta_j = \frac{1}{(1 + \rho_j)}$$

$$\gamma_p^t(P.C., j) = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{g_j e^2}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (19)$$

é o parâmetro de campo ligante devido ao j-ésimo ligante com carga, $-g_j e$ dada pelo modelo eletrostático de carga pontual (P.C). A equação 19 deve ser interpretada como um parâmetro de campo ligante produzido pelas cargas efetivas $-\rho_j g_j e$ localizado em torno da distância média da ligação química terra rara-ligante. Deste modo os fatores de carga g_j são apropriadamente tratados como parâmetros que não podem ter valências maiores do que as dos átomos ligantes (ex. O = -2, Cl = -1). Assumindo que a sobreposição ρ_j varia como:

$$\rho_j = \rho_0 \left[\frac{R_0}{R_j} \right]^n \quad (20)$$

onde R_0 é a menor distância entre os R_j s, $\rho_0 = 0.05$, $n = 3.5$ (KÖNIG, 1971).

Os parâmetros de campo ligante de "rank" par, em termos dos desdobramentos do nível J do íon livre, são descritos pela expressão:

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \gamma_q^k \quad (21)$$

Hipersensibilidade

Algumas transições 4f-4f de íons lantanídeos trivalentes são altamente sensíveis ao ambiente químico, sendo chamadas hipersensíveis (JØRGENSEN; JUDD, 1964). Tem sido observado que todas as transições hipersensíveis conhecidas obedecem em geral regras de seleção semelhantes aquela da transição pelo mecanismo de acoplamento dinâmico para $\lambda = 2$:

$$|\Delta J \leq 2|; |\Delta L \leq 2| e |\Delta S = 0| \quad (22)$$

As regras de seleção em L e S, entretanto, serão relaxadas devido a interação spin-órbita. Em princípio, a hipersensibilidade também está associada com a sensibilidade peculiar de Ω_2 à vizinhança química, principalmente quando este contém as contribuições de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico, as quais dependem diretamente da estrutura ao redor do íon lantanídeo e das características do ligante (como por exemplo, sua polarizabilidade e carga).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, por exemplo, do íon Eu^{3+} é altamente sensível a vizinhança química, podendo alterar enormemente sua intensidade devido à variações na estrutura ao redor do íon. Este fenômeno se explica, em princípio, por dois fatores: primeiramente por esta transição ser permitida tanto por dipolo elétrico forçado quanto por acoplamento dinâmico, que são mecanismos que contribuem diretamente para Ω_2 , parâmetro que controla a intensidade dessa transição. O segundo fator deve-se ao fato desta transição depender unicamente do operador $U^{(2)}$. Assim sendo a maior sensibilidade à vizinhança química está associada com $\lambda = 2$ do que com $\lambda = 4, 6$ (PEACOCK, 1978).

A Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

No íon Eu^{3+} , a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é proibida pelos mecanismos vibrônicos, dipolo magnético e quadripolo elétrico, pois o elemento de matriz reduzido do operador $U^{(0)}$ é igual a zero, já que este operador é um escalar e os estados da configuração $4f^n$ são ortogonais. No entanto, isto só é verdade quando o estado 7F_0 não é considerado perturbado.

Vários artigos da literatura mencionam a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, muitos esforços têm sido feitos para explicar a existência dessa transição (PEACOCK, 1975). Mecanismos de terceira ordem nas intensidades da transição 4f-4f podem contribuir para a intensidade da transição tal como discutido por Wybourne (WYBOURNE, 1968).

Entretanto o potencial do campo cristalino provoca a mistura de diferentes números quânticos J, através dos termos pares $B_q^k C_q^k$. Logo, o efeito da mistura dos J's postula a participação dos estados 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 na composição final do estado 7F_0 (MALTA, 1981), onde o estado 7F_2 tem maior participação. Pode-se então escrever:

$$|{}^7F_0\rangle = \sum_{JM_j} C_{JM_j} |{}^7FJM_j\rangle; J = 0, 2, 4, 6 \quad (23)$$

onde, assume-se na mistura dos J apenas a participação dos multipletos 7F_J . Também, uma aproximação vantajosa é considerar somente os componentes para $J = 2$. Assim, a equação 23 torna-se:

$$|{}^7F_0\rangle = C_{00}|{}^7F_{00}\rangle + \sum C_{2M_J}|{}^7F_{2M_J}\rangle \quad (24)$$

O coeficiente de emissão espontânea para esta transição não terá a contribuição do estado $|{}^7F_{00}\rangle$ e sua expressão correspondente será análoga a equação 24, dada por:

$$A_{(00)} = \sum_{M_J M_{J'}} C_{2M_J}^* C_{2M_{J'}} \times A_T(J, J') \quad (25)$$

Os C_{2M_J} são obtidos através da teoria da perturbação para um sistema de 2 níveis.

A partir da equação 25, pode-se sugerir que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é considerada pseudo-hipersensível, já que a mesma depende explicitamente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (MALTA, 1981). Pode-se relacionar a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, da seguinte forma:

$$\frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0}A(0,0)}{\sigma_{0,2}A(0,2)} \approx \frac{A(0,0)}{A(0,2)} = R_{02} \quad (26)$$

sendo S a área sob a curva da transição correspondente e σ é a energia média (em cm^{-1}) da transição.

O parâmetro R_{02} é abordado neste trabalho com o intuito de se avaliar a hipersensibilidade associada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, como também testar o modelo que descreve a sua intensidade. Contudo, é importante ressaltar que existem vários casos de discrepância no valor de R_{02} quando comparado ao seu respectivo valor experimental (NIEUWPOORT; BLASSE, 1966), levando-se a conclusão que o modelo usado para explicar a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não é de todo satisfatório.

Transferência de Energia

A transferência de energia é a relaxação simultânea de uma molécula no estado excitado e da excitação de uma molécula ou íon que está em um estado de menor energia. Isto requer interação eletrônica entre as duas espécies envolvidas. A transferência de energia entre um doador (ou sensibilizador) e um receptor ocorre via dois tipos de interação:

- A interação coulômbica que ocorre via campo eletromagnético. O mecanismo basicamente envolve a indução de um dipolo oscilante no receptor pelo sensibilizador excitado.
- O mecanismo de interação de troca que ocorre via sobreposição das nuvens eletrônicas. A interação representa uma troca eletrônica simultânea. Este mecanismo é chamado colisional ou mecanismo de Dexter.

O processo reverso que é o de retro-transferência, pode ocorrer pelos dois meca-

nismos, mas em muitos casos é bastante improvável devido a efeitos de relaxação, criando uma espécie de bloqueio no receptor. A transferência de energia é quase sempre acompanhada por processos de supressão e portanto é difícil determinar a eficiência da transferência de energia pois, muitas vezes é impossível distinguir entre estes processos.

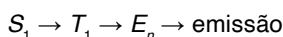
Transferência de energia intramolecular

O fenômeno transferência de energia é extremamente importante nos processos fotoluminescentes, principalmente aqueles que envolvem compostos contendo íons terras raras. As propriedades luminescentes dos complexos de terras raras com ligantes orgânicos podem resultar dos seguintes efeitos:

- a) emissão do ligante em função da característica intrínseca do próprio ligante e também devido à transferência de energia do metal para o ligante;
- b) emissão do íon metálico devido a sua própria absorção de energia;
- c) emissão devido à transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante ao íon metálico, resultando na transição radiativa da configuração 4f-4f do íon lantanídico.

A figura 8 apresenta três mecanismos pelos quais a energia de excitação pode ser transferida do ligante para os íons lantanídicos trivalentes (CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961; MATSUDA; MAKISHIMA; SHIONOYA, 1968):

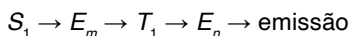
Mecanismo 1—Após o cruzamento intersistema entre o estado excitado singlete (S_1) e o estados tripleto (T_1) do ligante, ocorre a transferência de energia (TE) de T_1 para um estado excitado de menor energia (E_n) do íon Ln^{3+} :



Mecanismo 2—Ocorre transferência de energia direto do estado S_1 para o estado excitado de menor energia do (E_n) do íon Ln^{3+} :



Mecanismo 3—Transferência de energia do estado S_1 para um nível intermediário (E_m) do íon Ln^{3+} , que transfere energia para o estado T_1 do ligante e posteriormente TE a um nível de menor energia (E_n) do íon Ln^{3+} :



Para projetar dispositivos moleculares é necessário que haja absorção forte na região UV por parte dos ligantes e que os mesmos transfiram com eficiência esta energia. Uma conversão de luz eficiente faz com que o nível emissor seja em geral populado com mais eficiência pela excitação direta de níveis 4f.

Na figura 9 tem-se um diagrama hipotético de níveis usado para descrever o mecanismo de transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo. Este processo físico de transferência de energia opera de forma sintonizada em várias etapas e envolvem:

1. A absorção da radiação UV pelo ligante provocando a excitação de elétrons para

o estado singlete $|S_1\rangle$ através de uma taxa de excitação ϕ . Este pode decair radiativamente para o estado tripleto $|T_1\rangle$ ou transferir sua energia, através da taxa de transferência W_{TE_1} , para estados excitados de alta energia do íon lantanídeo;

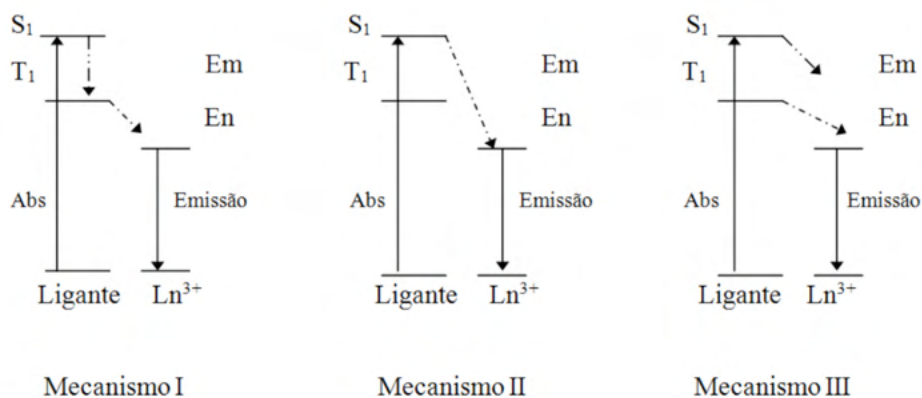


Figura 8 – Representação esquemática dos processos de transferência de energia intramolecular no complexo de Eu^{3+}

Fonte: os autores.

2. O estado tripleto $|T_1\rangle$ do ligante é populado via a taxa de decaimento não-radiativo, ϕ_{NR} ;
3. O estado do íon emissor $|1\rangle$, é populado por uma taxa efetiva de decaimento não-radiativo, W_{NR} , seguindo a transferência de energia W_{TE_2} , do estado $|T_1\rangle$ para o estado 4f mais excitado $|2\rangle$, (a taxa W_{TE_1} , quando não nula, constitui-se em um canal eficiente de supressão da luminescência). Sendo fraca a interação entre o ligante e os orbitais 4f, esses sistemas parecem ser ideais para se investigar os mecanismos de transferência de energia entre doador e receptor com características completamente distintas.

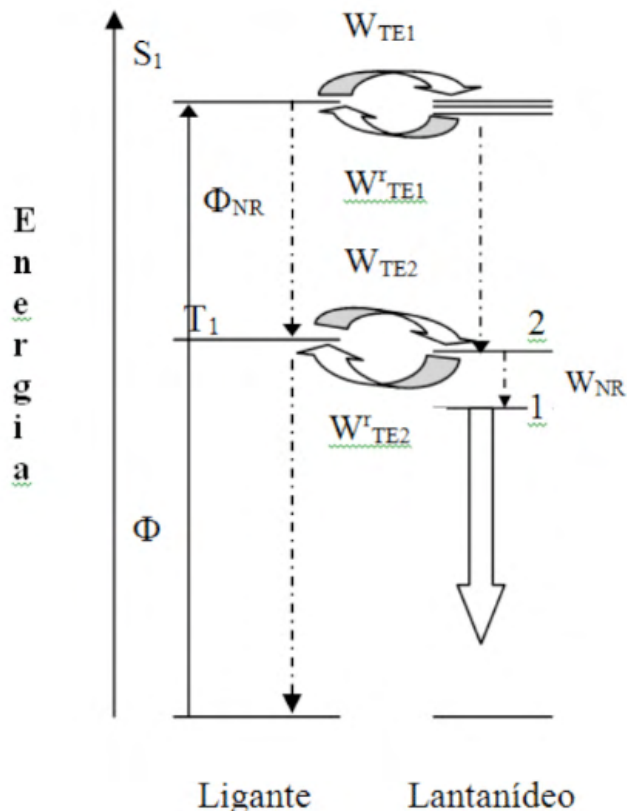


Figura 9 – Diagrama hipotético de níveis usado para descrever o mecanismo de transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo.

APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Filmes finos e guias de onda

Polímeros dopados com β -dicetonatos de Lantanídeos vêm sendo estudados como matrizes de lasers e fibras ópticas (FO) para redes de telecomunicação locais, dado seu baixo custo, alto desempenho, flexibilidade, estabilidade química dentre outras vantagens (SUN et al., 2004; MOYNIHAN et al., 2007b). Além disso, o pico de emissão do Eu^{3+} em 612nm é próximo da janela óptica de comunicações, 650nm (ZAHARIEVA; MILANOVA; TODOROVSKY, 2011). Fibras dopadas com Érbio têm apresentado grande potencial para amplificação de sinais ópticos na faixa de $\lambda = 1, 53\mu m$. Por meio de excitação direta da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em torno de $\lambda = 1, 48 - 1, 49\mu m$, ocorre amplificação do sinal de-vindo ao deslocamento Stokes. Historicamente, foi dada preferência às bandas de absorção do Er^{3+} que coincidem com a saída de diodos laser. A partir da excitação por lâmpada de Xenônio na região espectral do Ultravioleta próximo, pode ser observada a ação LASER em filmes luminescentes de Poli(Metilmetacrilato) (PMMA), que é transparente à compri-

mentos de onda maiores que 250nm, Raj et al. (2010), assim como em outros polímeros como o Poliestireno e Poliuretano (KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002). Também podem ser investigados os espectros de eletroluminescência de polímeros luminescentes na forma de camadas emissoras de OLEDs (BOCHKAREV; ROZHKOV; BOCHKAREV, 2014). Um dos aspectos mais importantes a se considerar na produção de LASERs à base de Lantanídeos é garantir baixos níveis de transmissão threshold, obtidos através da equação 27 (HASEGAWA et al., 2006).

$$\Delta N_{th} = \frac{\Delta N_0}{1 + 2B\rho_s T'} \quad (27)$$

onde ΔN_0 , B , ρ_s e T são a energia de excitação de complexos de Európio, coeficiente de Einstein, densidade de energia e tempo de relaxamento em uma cavidade, respectivamente. Dessa forma, são necessários complexos que apresentem elevados rendimentos quânticos e rápidas taxas radiativas (NAKAMURA et al., 2008; LIU et al., 2004b; LIU et al., 2007).

O uso de quelatos de Lantanídeos permite a dopagem na matriz polimérica orgânica em maiores concentrações (geralmente em torno de 2.5%wt), quando comparados aos respectivos sais (SUN et al., 2004; LIANG et al., 2005; LIU et al., 2004a). Os processos de transferência de energia que ocorre em complexos do tipo quelato (i. e., efeito antena), contribui para o aumento do rendimento quântico e tempo de vida das matrizes ativas, desde que o estado tripleto do ligante esteja em uma posição superior ao níveis energéticos 4f em questão (HASEGAWA et al., 2003). Cabe destaque a importância da escolha dos ligantes dos compostos luminescentes, uma vez que os osciladores OH presentes em moléculas de água que costumam hidratar os compostos inibem a emissão dos mesmos (LIU et al., 2004a).

A produção de filmes luminescentes pode ser feita a partir da dissolução do polímero, polimerização térmica, Zaharieva, Milanova e Todorovsky (2011) ou ainda cura por luz ultravioleta (UV) (MOYNIHAN et al., 2007a). No caso da polimerização térmica, o polímero é obtido a partir de uma reação de polimerização, partindo-se de reagentes específicos. Na cura por UV, a reação de polimerização é desencadeada pela exposição da amostra a fontes controladas de luz UV de amplo espectro. A espessura dos filmes pode ser controlada por meio da concentração da solução polimérica. Quanto à técnica de deposição, o spin coating, dip coating e spray são mais indicados para soluções poliméricas, sendo obtidos filmes de espessura média 200nm, figura 10 (ZAHARIEVA; MILANOVA; TODOROVSKY, 2011).



Figura 10 – Filmes luminescentes à base de Eu^{3+} obtidos por spin coating.

Fonte: os autores

Determinadas aplicações eletrônicas de guias de onda podem fazer uso da técnica hot embossing, onde uma matriz primitiva é transferida ao polímero sob a ação de uma força controlada (MOYNIHAN et al., 2007b). No caso de um guia de onda do tipo FO, existem duas regiões básicas, um núcleo de índice de refração menor, que pode ser dopado com sistemas luminescentes e uma casca de índice de refração menor, que permite o confinamento das ondas eletromagnéticas que percorrem a fibra por meio da reflexão total (KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002). A diferença entre os índices de refração do núcleo e da casca é da ordem de 10^{-1} . A distribuição do índice de refração do núcleo também contribui para o desempenho da fibra. Uma distribuição parabólica permite a propagação de todos os modos com a mesma velocidade, reduzindo os ruídos na comunicação quando comparado a uma distribuição homogênea. Na figura 10 também é observado o efeito de confinamento de ondas eletromagnéticas, uma vez que o substrato de vidro (borossilicato) e o ar possuem índices de refração menores do que o filme emissor polimérico, favorecendo reflexões totais.

Da mesma forma que em sistemas isolados, a teoria de Judd-Ofeldt é útil em análises quantitativas das transições 4f em matrizes luminescentes. Considerando o espectro de emissão dos filmes luminescentes, podem ser calculados os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , que representam o quadrado do deslocamento de carga devido às transições de dipolo induzido. Esses parâmetros são calculados a partir das transições de dipolo radiativas e as transições de dipolo magnético radiativas independentes do ambiente.

O parâmetro Ω_2 está associado aos efeitos de coordenação de curto alcance e seu valor aumenta com o caráter básico do ligante, aumentando o número de coordenação, diminuindo o sítio de simetria e diminuindo as distâncias de ligação entre o metal e os ligantes. A presença de moléculas de água na vizinhança do íon tende a reduzir o caráter covalente da ligação e o valor de Ω_2 . Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ respectivamente, dependendo de efeitos de longo alcance. Matrizes

mais rígidas têm valores menores de Ω_4 e Ω_6 .

As técnicas de caracterização de filmes luminescentes são diversas. A estrutura de modos pode ser observada por meio de medidas de m-line ou acoplamento de prisma, onde a amostra é colocada em contato com a base de um prisma e um feixe de laser é direcionado à base, refletindo totalmente. Os harmônicos de ondas eletromagnéticas propagados em guias de onda são estudados teoricamente de forma conjunta entre a mecânica quântica de Schrödinger e as equações de Maxwell (FELDERHOF, 2015; KAWANO; KITO, 2002; BOUDRIOUA, 2010; TONG, 2014). Em determinados valores do ângulo de incidência, fótons sofrem tunelamento em direção ao filme, o que causa uma queda na intensidade da luz no detector. A partir da medida desses ângulos onde ocorre o tunelamento, são estimadas a espessura do filme e o índice de refração (SUN et al., 2004; QUINTEN, 2012). A espessura dos filmes também pode ser medida diretamente com o uso de um profilômetro (HASEGAWA et al., 2003; MOYNIHAN et al., 2007a). A topografia dos filmes pode ser estudada via NSOM (Near-field scanning optical microscopy), que confere elevada resolução de imagem. As curvas de decaimento da emissão fornecem os tempos de vida das amostras (τ), geralmente ajustados por meio da equação 28. A difratometria de raios X de filmes poliméricos não costuma apresentar picos bem definidos, devido à sua estrutura amorfa (LIANG et al., 2005; LIANG et al., 2004). Por outro lado, também podem ser desenvolvidos filmes epitaxiais de estrutura cristalina dopados com Lantanídeos, também exibindo propriedades de guias de onda LASERs e dispositivos fotônicos (BOLAÑOS et al., 2010b; BOLAÑOS et al., 2010a).

$$x = x_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (28)$$

Embora filmes e cristais fotônicos tenham grande utilidade para transmissão de luz no espectro infravermelho e visível, ainda são observados problemas de perda do sinal óptico ao longo de longos percursos ou mesmo quando o guia de onda possui curvaturas comparáveis ao comprimento de onda da luz transmitida, o que sugere a pesquisa por diferentes arquiteturas e dopagens dos dispositivos ópticos (MEKIS et al., 1996).

Levando-se em conta as limitações de concentração intrínsecas à dopagem de polímeros com compostos luminescentes à base de Lantanídeos, Luo et al. (2007), Jiu et al. (2006), Jiu et al. (2009) apontam a codopagem como uma estratégia promissora. Nessa técnica, compostos luminescentes com diferentes centros metálicos são dopados em conjunto, ocorrendo transferência intramolecular de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , por exemplo, intensificando a emissão do Eu^{3+} , uma vez que seu nível emissor se encontra em uma posição mais baixa em relação ao Tb^{3+} .

A incorporação de complexos luminescentes em polímeros ou géis também tem se mostrado eficiente na produção de sensores inteligentes para determinados ânions e cátions, como $H_2SO_4^-$ e Cr^{+2} , nocivos para a saúde humana (ZHANG et al., 2011).

Sensores luminescentes

O avanço de determinadas técnicas de diagnóstico e ensaios clínicos pode ser limitado pela ausência de sondas apropriadas, limitando as técnicas de imagem. Nesse sentido, biomoléculas específicas podem marcar e acompanhar atividades celulares assim como a concentração de determinadas espécies químicas (BOUZIGUES; GACOIN; ALEXANDROU, 2011). Nanopartículas dopadas com Lantanídeos são conhecidas por sua baixa toxicidade, além de excelentes propriedades luminescentes. Sondas luminescentes à base de Lantanídeos podem ser aplicadas em diagnósticos não invasivos, devido às emissões características dos íons no espectro visível e infravermelho próximo e longos tempos de decaimento (BÜNZLI, 2010b). Para organismos ou células vivas, a excitação na região do ultravioleta não é a alternativa ideal para promover os processos de emissão. Opta-se pela excitação direta no nível emissor do íon por meio de lasers de estado sólido ou ainda por excitação no infravermelho, fazendo-se uso do deslocamento anti-Stokes (BOUZIGUES; GACOIN; ALEXANDROU, 2011). Luz infravermelha possui maior penetração em tecidos e amostras biológicas e sofre menos espalhamento, reduzindo perdas (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010).

Também são reportadas em compostos à base de Cério propriedades enzimáticas e catalíticas, como a degradação do H_2O_2 em organismos vivos (XU; QU, 2014).

Sensores luminescentes à base de Lantanídeos também podem ser empregados na marcação com fins industriais, rastreando-se a origem e evitando-se a falsificação de determinados produtos como cédulas de papel moeda ou combustíveis. A figura 11 mostra o efeito da adulteração intencional com etanol em uma amostra de gasolina comum marcada com um composto luminescente à base de Eu^{3+} . A emissão do referido marcador é intensificada na presença do agente adulterante em virtude de sua maior solubilidade quando comparada à gasolina.



Figura 11 – Marcação de uma amostra de gasolina comum com um sistema luminescente à base de Eu^{3+} e adulteração da mesma com etanol.

Fonte: os autores.

Oleds

A pesquisa em Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) é importante tanto do ponto de vista industrial, permitindo o desenvolvimento de fontes luminosas de alta eficiência e baixo custo, quanto do ponto de vista científico, ao permitir o maior entendimento dos processos de transferência de energia que ocorrem na matriz ativa de tais dispositivos (QUIRINO et al., 2006). Esses dispositivos têm como principais vantagens a arquitetura simples, baixa tensão de operação e ampla possibilidade de seleção de cores por meio do design dos compostos utilizados. Também podem ser desenvolvidos OLEDs de grande área, úteis na iluminação em geral (ZHAO et al., 1999). A estrutura mais simples de um OLED é representada na figura 12. Geralmente, emprega-se um cátodo (alumínio), uma camada injetora de elétrons, uma camada emissora, uma camada injetora de buracos, um ânodo (óxido de índio-estanho) e um substrato. A emissão de luz se dá pela recombinação dos elétrons e dos buracos que gera estados excitados, que podem emitir energia, transferi-la para outros centros ou simplesmente decair de forma não radiativa (KUZ'MINA; ELISEEVA, 2006). É preciso que haja coerência entre a função trabalho dos eletrodos e as energias do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e do orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) da camada emissora. Por meio de sistemas à base de lantanídeos, podem ser obtidas as cores vermelha, laranja, verde e azul, fazendo-se uso das emissões características do Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} respectivamente. Escolhendo-se ligantes que contribuam para o rendimento quântico, a eficiência teórica de OLEDs à base de lantanídeos é próxima de 100%. Além disso, as bandas estreitas de emissão e longos tempo de decaimento produzem uma resposta visual de alta pureza e qualidade. É preciso que os compostos a ser empregados como camadas ativas sejam estáveis quimicamente e termicamente, de maneira que possam ser depositados na forma de filmes e permitam a combinação de elétrons e buracos.

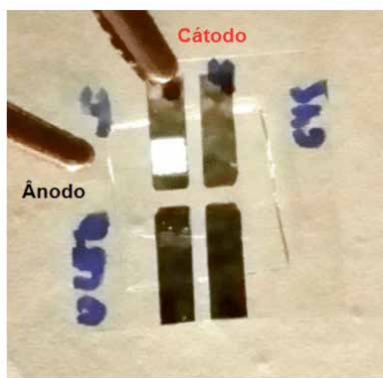


Figura 12 – Dispositivo eletroluminescente à base de Lantanídeo.

Fonte: os autores.

Os OLEDs também podem ser desenvolvidos em substratos flexíveis, como polímeros condutores e vidros ultrafinos (AUCH et al., 2002). Por outro lado, o uso de camadas poliméricas torna os OLEDs extremamente sensíveis às condições ambientais, o que exige cuidados especiais com o encapsulamento e proteção dos dispositivos (KUZ'MINA; ELISEEVA, 2006).

REFERÊNCIAS

- ALPHA, B. et al. Antenna Effect In Luminescent Lanthanide Cryptates: A Photophysical Study. *Photochemistry and Photobiology*, Blackwell Publishing Ltd, v. 52, n. 2, p. 299–306, 1990.
- ANDRADE, A. V. de et al. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chemical Physics Letters*, v. 227, n. 3, p. 349 – 353, 1994.
- ANDRADE, A. V. de et al. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes of coordination number nine. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 225, n. 1–2, p. 55 – 59, 1995. Proceedings of the 2nd International Conference on f-Elements.
- ANDRADE, A. V. M. et al. Uma Metodologia para o Projeto Teórico de Conversores Moleculares de Luz. *Química Nova*, v. 21, n. 1, 1998.
- AUCH, M. D. J. et al. Ultrathin glass for flexible OLED application. *Thin Solid Films*, v. 417, n. 1–2, p. 47–50, 2002. Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-2001) Symposium G: Plastic Electronics - Materials and Devices.
- BASIEV, T. et al. Multiphonon relaxation rates measurements and theoretical calculations in the frame of non-linear and non-Coulomb model of a rare-earth ion-ligand interaction. *Journal of Luminescence*, v. 68, n. 5, p. 241–253, 1996.
- BOCHKAREV, L. N.; ROZHKOV, A. V.; BOCHKAREV, M. N. Electroluminescent lanthanide-containing polymers. *Polymer Science Series C*, Pleiades Publishing, v. 56, n. 1, p. 59–71, 2014.
- BOLAÑOS, W. et al. Epitaxial layers of $KY_{1-x-y}Gd_xLu_y(WO_4)_2$ doped with Er^{3+} and Tm^{3+} for planar waveguide lasers. *Optical Materials*, v. 32, n. 3, p. 469–474, 2010.
- BOLAÑOS, W. et al. Crystal growth and characterization of epitaxial layers of laser and nonlinear optical materials for thin-disk and waveguide laser applications. *Optical Materials*, v. 32, n. 10, p. 1380 – 1384, 2010.
- BOUDRIOUA, A. Optical waveguide theory. In: ____ . *Photonic Waveguides*. [S.l.]: ISTE, 2010. p. 1–37.
- BOUZIGUES, C.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. *ACS Nano*, v. 5, n. 11, p. 8488–8505, 2011.
- BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, v. 28, n. 6, p. 824–842, 2010.

BÜNZLI, J. G. Foreword. In: HUANG, C. (Ed.). *Rare earth coordination chemistry*. Singapore: John Wiley & Sons, 2010. p. XXI–XXII.

BÜNZLI, J. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 5, p. 2729–2755, 2010.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWITHE, H. M. *Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. 1977. Argonne National Laboratory Report.

CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, v. 29, n. 1, p. 1–6, 2011.

COOLIDGE, M. B.; STEWART, J. J. P. *MOPAC Manual*. [S.I.], 1990.

CROOKES, W. *On Radiant Matter*. 1879.

CROOKES, W. On Some New Elements in Gadolinite and Samarskite, Detected Spectroscopically. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)*, v. 40, p. 502–509, 1886.

CROOKES, W. On Europium and Its Ultra-Violet Spectrum. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)*, v. 74, p. 550–551, 1904.

CROOKES, W. On the Phosphorescent Spectra of S₈ and Europium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, v. 76, n. 511, p. 411–414, 1905.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.

CULBERSON, J. et al. An intermediate neglect of differential overlap (INDO) technique for lanthanide complexes: studies on lanthanide halides. *Theoretica chimica acta*, Springer-Verlag, v. 71, n. 1, p. 21–39, 1987.

DEMARÇAY, E. Sur un nouvel élément l'euporium. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, v. 132, p. 1484–1486, 1901.

DEMAS, J. N. Photophysical pathways in metal complexes. *Journal of Chemical Education*, v. 60, n. 10, p. 803, 1983.

DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.

EVANS, W. J. Organometallic Lanthanide Chemistry. In: STONE, F.; WEST, R. (Ed.). [S.I.]: Academic Press, 1985, (*Advances in Organometallic Chemistry*, v. 24). p. 131–177.

EVANS, W. J. The organometallic Chemistry of the lanthanide elements in low oxidation states. *Polyhedron*, v. 6, n. 5, p. 803–835, 1987.

FELDERHOF, B. Radiation from a semi-infinite unflanged planar dielectric waveguide. In: MAROWSKY, G. (Ed.). *Planar Waveguides and other Confined Geometries*. [S.l.]: Springer New York, 2015, (Springer Series in Optical Sciences, v. 189). p. 1–20.

GEENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Great Britain: Pergamon Press, 1984.

HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. Preface. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). *Rare earth coordination chemistry*. Turku: Springer, 2011. p. VII–IX.

HASEGAWA, Y. et al. Molecular design of luminescent Eu(III) complexes as lanthanide lasing material and their optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408–412, n. 0, p. 669–674, 2006.

HASEGAWA, Y. et al. Polymer thin films containing Eu(III) complex as lanthanide lasing medium. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 17, p. 3599–3601, 2003.

JIU, H. et al. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 3, p. 197–202, 2006.

JIU, H. et al. Fluorescence enhancement of samarium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Journal of Luminescence*, v. 129, n. 3, p. 317–319, 2009.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 750–761, Aug 1962.

JUDD, B. R. Ionic transitions hypersensitive to environment. *The Journal of Chemical Physics*, v. 70, n. 11, p. 4830–4833, 1979.

KAWANO, K.; KITO, T. Analytical methods. In: _____. *Introduction to Optical Waveguide Analysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2002. p. 13–57.

KÖNIG, E. C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory. North-Holland Publishing Co. 1971. VIII, 538 p., Preis: Hfl. 100. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 75, n. 10, p. 1150–1150, 1971.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 6, p. 2347–2356, 2002. PMID: 12059270.

KUZ'MINA, N.; ELISEEVA, S. Photo and electroluminescence of lanthanide(III) complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Nauka/Interperiodica, v. 51, n. 1, p. 73–88, 2006.

LIANG, H. et al. Properties of Eu chelate doped polymer thin film. *Materials Letters*, v. 59, n. 29-30, p. 4030–4033, 2005.

LIANG, H. et al. Optical studies of $Er(DBM)_3$ Phen containing methyl methacrylate solution and poly(methyl methacrylate) matrix. *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, n. 2-3, p. 430–434, 2004.

- LIU, H.-G. et al. Influences of compositions and ligands on photoluminescent properties of Eu(III) ions in composite europium complex/PMMA systems. *Journal of Luminescence*, v. 127, n. 2, p. 307–315, 2007.
- LIU, H.-G. et al. Photoluminescent behaviors of several kinds of europium ternary complexes doped in PMMA. *Journal of Luminescence*, v. 110, n. 1-2, p. 11–16, 2004.
- LIU, H.-G. et al. Influence of ligands on the photoluminescent properties of Eu³⁺ in europium β -diketonate/PMMA-doped systems. *Journal of Luminescence*, v. 106, n. 1, p. 47–55, 2004.
- LUO, Y. et al. Inter- and intra-molecular energy transfer during sensitization of Eu(DBM)₃Phen luminescence by Tb(DBM)₃Phen in PMMA. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, n. 2-3, p. 91–96, 2007.
- MALTA, O. Lanthanide f \leftrightarrow f transitions hypersensitive to the environment. *Molecular Physics*, v. 42, n. 1, p. 65–72, 1981.
- MALTA, O. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu³⁺ system. A simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 353 – 356, 1982.
- MALTA, O. et al. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 52, n. 4, p. 587–593, 1991.
- MALTA, O. et al. Intensity parameters of 4f–4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)₃ 1, 10-phenanthroline complex. *Journal of Luminescence*, v. 69, n. 2, p. 77–84, 1996.
- MARKS, T. J. Chemistry and Spectroscopy of f-Element Organometallics. Part 1: the Lanthanides. In: LIPPARD, S. J. (Ed.). *Progress in Inorganic Chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 51–107.
- MATSUDA, Y.; MAKISHIMA, S.; SHIONOYA, S. Intramolecular Energy Transfer in Europium Chelates Due to Excitation of the Triplet State. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 41, n. 7, p. 1513–1518, 1968.
- MCLENNAN, J.; THOMSON, A. On the Bunsen Flame Spectra of Metallic Vapours. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, v. 92, n. 645, p. 584–590, 1916.
- MEKIS, A. et al. High Transmission through Sharp Bends in Photonic Crystal Waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3787–3790, Oct 1996.
- MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*. New York: Pergamon Press, 1975.
- MOYNIHAN, S. et al. Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes. *Optical Materials*, v. 29, n. 12, p. 1821–1830, 2007.
- MOYNIHAN, S. et al. Organo-lanthanide complexes as luminescent dopants in polymer waveguides fabricated by hot embossing. *Optical Materials*, v. 29, n. 12, p. 1798–1808, 2007.

NAKAMURA, K. et al. Improvement of lasing properties of europium (III) complexes by increase of emission quantum yield. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 9, p. 2376–2381, 2008. The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2006).

NIEUWPOORT, W.; BLASSE, G. Linear crystal-field terms and the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion. *Solid State Communications*, v. 4, n. 5, p. 227–229, 1966.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

ORLOVSKII, Y. V. et al. Nonlinear mechanism of multiphonon relaxation of the energy of electronic excitation in optical crystals doped with rare-earth ions. *Optical Materials*, v. 4, n. 5, p. 583 – 595, 1995.

PEACOCK, R. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. In: *Rare Earths*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1975, (Structure and Bonding, v. 22). p. 83–122.

PEACOCK, R. D. The intensities of laporte forbidden transitions of the d- and f-block transition metal ions. *Journal of Molecular Structure*, v. 46, n. 0, p. 203–227, 1978.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, v. 45, n. 9, p. 581, 1968.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education*, v. 45, n. 10, p. 643, 1968.

QUINTEN, M. The optical measurement. In: ____ . *A Practical Guide to Optical Metrology for Thin Films*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p. 81–119.

QUIRINO, W. et al. White OLED using β -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. *Thin Solid Films*, v. 494, n. 1–2, p. 23–27, 2006. ICMCTF 2005 Proceedings of the 32nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.

RAJ, D. B. A. et al. Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010. PMID: 20831258.

SABBATINI, N. et al. Antenna Effect in Eu^{3+} and Tb^{3+} Cryptates. In: BALZANI, V. (Ed.). *Supramolecular Photochemistry*. [S.l.]: Springer Netherlands, 1987, (NATO ASI Series, v. 214). p. 187–206.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. *Spectra Lux Software v.2.0*. Recife, 2003.

SATO, K.; KAMMORI, O. Studies of the Direct Dissolution of Metal in a β -Diketone Reagent. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 42, n. 10, p. 2778–2790, 1969.

SILVA, F. R. G. *Síntese, Caracterização e Análise dos Parâmetros de Intensidades da Transições 4f-4f nos Complexos do Íon Európio Trivalente com Ligantes Derivados da Piridina*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Fundamental–UFPE, 1995.

SINHA, S. P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions. In: *Rare Earths*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1976, (Structure and Bonding, v. 30). p. 1–64.

SUN, X. et al. The investigation on Eu^{3+} high-doped PMMA planar optical waveguide by using scanning near-field optical microscopy. *Optics Communications*, v. 240, n. 1-3, p. 75–80, 2004.

SZABADVARY, F. The history of the discovery and separation of the rare earths. In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. B. V.: Elsevier Science Publishers, 1988. v. 11, p. 33–80.

THOMPSON, L. C. Chapter 25: Complexes. In: GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. (Ed.). *Non-metallic Compounds - I*. [S.l.]: Elsevier, 1979, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 3). p. 209–297.

TONG, X. Fundamentals and design guides for optical waveguides. In: *Advanced Materials for Integrated Optical Waveguides*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2014, (Springer Series in Advanced Microelectronics, v. 46). p. 1–51.

WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of the rare earths*. New York: Spectroscopic properties of the rare earths, 1965.

WYBOURNE, B. G. Effective Operators and Spectroscopic Properties. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 6, p. 2596–2611, 1968.

XU, C.; QU, X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Materials*, v. 6, n. 90, p. 1–16, 2014.

ZAHARIEVA, J.; MILANOVA, M.; TODOROVSKY, D. Poly(methylmethacrylate) as immobilization matrix for europium β -diketonates-Morphology and fluorescent properties. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 15, p. 6858–6866, 2011.

ZHANG, L. et al. Anion/Cation Induced Optical Switches Based on Luminescent Lanthanide (Tb^{3+} and Eu^{3+}) Hydrogels. *Photochemistry and Photobiology*, Blackwell Publishing Ltd, v. 87, n. 5, p. 1036–1041, 2011. ISSN 1751-1097. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00947.x>>.

ZHAO, D. et al. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes. *Journal of Luminescence*, v. 82, n. 2, p. 105–109, 1999.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{Solar}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza Pós-doutorado (maio de 2020 a maio de 2022) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (vi) Educação Ambiental.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Adsorção 84, 85, 86, 93, 94, 95, 98, 99, 151
Adsorvente 84, 94, 95
Agência de Proteção Ambiental Americana - USEPA 15
Agência Nacional de Mineração - ANM 145, 153
Aguas residuales 25
Águas superficiais 98
Ambiente aquático 98
Análise qualitativa 50
Análise quantitativa 1
Antioxidante 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57
Argilominerais sintéticos 84

B

Biocombustíveis 108, 116
Biomassa 81, 107, 108, 109, 110, 112, 113, 114, 118

C

Câncer 15, 54
Catalisador 42, 99, 101, 107, 108, 109, 110, 111, 114, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127
Combustíveis fósseis 120, 121
Compostos tóxicos 98
Comprimido 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11
Contaminantes ambientais 13
Corantes 17, 97, 98
Corrosion 129, 130, 131, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143
Cromatografia gasosa 41, 42, 46, 47, 112, 116

D

Degradação térmica 109
Desenvolvimento sustentável 144
Destilação 40, 41
Doseamento 1, 6

E

Ecosistemas aquáticos 79

Efeito estufa 121

Efluentes industriais 98

Electrochemical Impedance Spectroscopy -EIS 130

Eletrodo 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 24

Espectrofotometria 25, 26

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FT IR 109

Essential oils 48, 156, 157

Etanol 43, 50, 52, 120, 121, 126, 127, 184

Eutrofização 79

F

Farmacocinéticos 2

Fármacos 12, 98, 106

Fertilizantes 76, 77, 81, 98

Fitoquímica 50, 52, 53, 54, 55

Flora 51, 150

Fósforo 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83

Fotocolorímetro 25, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39

G

Green diesel 108, 116

H

Hidroalogenação 40, 42, 43

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs 13, 14, 15, 23

High Performance Liquid Chromatography - HPLC 60, 66, 69, 73, 74

I

Impacto ambiental 16, 144, 153

L

Lantanídeos 160, 161, 162, 164, 165, 166, 167, 170, 171, 176, 180, 181, 183, 184, 185

Legislação ambiental 98

M

Material particulado em suspensão 145

Medicamentos 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10
Meio ambiente 13, 14, 23, 81, 98, 107, 120, 121, 146, 148, 152, 153
Metais pesados 84
Metais traços 98
Metal Organic Frameworks - MOF's 58
Métodos eletroanalíticos 14
Micro-organismos 152
Mineração 78, 144, 145, 153

N

Nanoparticles - NP 156, 157, 158, 159, 186
Normas Reguladoras de Mineração - NRM 145, 153

P

Partículas totais em suspensão - PTS 145
Pirólise 15, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 118
Planejamento fatorial 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 49
Plantas medicinais 51, 56, 57
Poluentes orgânicos 84, 98
Poluição atmosférica 145
Potencial carcinogênico 14

R

Reação de Fenton 97, 99, 101
Recursos hídricos 81, 98

S

Solução tampão 14, 18
Supressores químicos 144, 145, 146, 153
Sustentabilidade 76, 82, 107, 149

T

Taninos 50, 52, 53, 54, 56
Terpeno 40, 42
Toxicidade 5, 15, 16, 56, 184
Troca iônica 84, 85, 147

V

Voltametria 14, 16, 24

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

2

 **Atena**
Editora

Ano 2021

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

2