

The background features a blue-to-white gradient with faint chemical structures and laboratory glassware. In the foreground, a glass dropper is positioned above several test tubes, with a single drop of liquid about to fall into one of them.

O papel fundamental da

# QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua  
(Organizador)



O papel fundamental da

# QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua  
(Organizador)

  
Atena  
Editora  
Ano 2022

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 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-Não-Derivativos 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 Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

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 Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense  
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  
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
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



## O papel fundamental da química entre as ciências naturais 2

**Diagramação:** Daphynny Pamplona  
**Correção:** Maiara Ferreira  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P214 O papel fundamental da química entre as ciências naturais  
2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua.  
- Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-0027-1

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.271220604>

1. Química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva  
(Organizador). II. Título.

CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

**Atena Editora**

Ponta Grossa - Paraná - Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

contato@atenaeditora.com.br



**Atena**  
Editora  
Ano 2022

## 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 papel fundamental da química entre as ciências naturais 2” é composto por onze capítulos que apresentam trabalhos nas diferentes áreas da química: *i)* teoria e prática no ensino de química; *ii)* química dos produtos naturais; *iii)* química dos materiais; e *iv)* aplicação de novos materiais e biotecnologia para remediação ambiental.

O primeiro capítulo apresenta um trabalho resultante da observação, experiência e desafios enfrentados por discentes do curso de licenciatura em química, frente ao desafio do processo de ensino-aprendizagem de alunos do ensino médio.

O segundo capítulo apresenta um estudo que trata da importância de compostos fenólicos com propriedades antioxidantes, provenientes de frutos que compõem a dieta alimentar de milhares de famílias. Já os capítulos três e quatro apresentam estudos que avaliaram as propriedades físico-químicas de biodiesel provenientes da espécie Ouricuri e das sementes de *Glycine Max* e *Ricinus Communis L.*

Os capítulos de cinco a nove apresentam trabalhos que objetivaram sintetizar, caracterizar e elucidar as inúmeras propriedades de materiais provenientes de fibra de carbono, aminas quirais, fibras de  $TiO_2$  e de bambu funcionalizadas com óxido de ferro; a fim de se avaliar inúmeras propriedades: *i)* catalíticas; *ii)* semicondutoras e luminescentes; *iii)* novas nanoestruturas pela combinação de duas ou mais substâncias químicas; *iv)* preparo de filmes finos biodegradáveis entre outras propriedades que visem a sua aplicação em larga escala, que leve a proporcionar inúmeros benefícios em forma de tecnologia para a sociedade.

O capítulo 10 apresenta um trabalho de revisão no qual se avaliou a eficiência de  $Ag_2WO_4$  como fotocatalisador para a remoção de corantes em matrizes aquosas. Por fim, o capítulo 11 apresenta uma revisão da aplicação da propriedade de bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* frente à exposição da toxicidade provenientes de inúmeras classes de Contaminantes de Interesse Emergente e seus produtos de transformação provenientes da aplicação de diferentes processos oxidativos avançados em matrizes aquosas.

Diante desta diversidade de trabalhos que abordaram a aplicação de diferentes áreas da química e afins, esta área da ciência demonstra a sua fundamental importância para aperfeiçoar, desenvolver e remediar novos produtos que chegam até o consumo da sociedade e que objetiva melhorar e aumentar a qualidade de vida das pessoas.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.




## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

#### **EXPERIÊNCIAS DE INSERÇÃO PROFISSIONAL NO ENSINO DE QUÍMICA: TEORIA E PRÁTICA**


Alan Stampini Benhame de Castro  
Hauster Maximiler Campos de Paula

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206041>

### **CAPÍTULO 2..... 12**

#### **IMPORTÂNCIA DOS BIOATIVOS FENÓLICOS COMO ANTIOXIDANTES NATURAIS**


Maria Celeste da Silva Sauthier  
Ana Maria Pinto dos Santos  
Walter Nei Lopes dos Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206042>

### **CAPÍTULO 3..... 23**

#### **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MISTURAS DE BIODIESEL DE OURICURI E DIESEL DE PETRÓLEO**


Rafaela Gabriel  
João Inácio Soletti  
Sandra Helena Vieira de Carvalho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206043>

### **CAPÍTULO 4..... 35**

#### **TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* MEDIADA POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE *Glycine max* E *Ricinus communis L.***


Sávio Eduardo Oliveira Miranda  
Sandro Luiz Barbosa dos Santos  
Stanlei Ivair Klein

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206044>

### **CAPÍTULO 5..... 45**

#### **A THERMODYNAMIC APPROACH FOR MICROSTRUCTURES WITHIN CARBON FIBERS PRECURSORY MESOPHASE PITCH BASED ON THE MÜLLER-LIU PROCEDURE**


Caio Cesar Ferreira Florindo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206045>

### **CAPÍTULO 6..... 53**

#### **RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS QUIRAIS COM CATALISADOR HETEROGÊNEO DE PALÁDIO SUPORTADO EM DOLOMITA**


Fernanda Amaral de Siqueira  
Renata Costa Zimpeck  
José Carlos Queiroz Arêas  
Larissa Moisés da Silva  
Lívia Yuriko Sawada

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206046>

**CAPÍTULO 7..... 64**

OBSERVAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TUNGSTÊNIO PRESENTE EM FIBRAS DE TiO<sub>2</sub> UTILIZADAS COMO SEMICONDUTORES EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA


Luana Góes Soares da Silva  
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206047>

**CAPÍTULO 8..... 75**

SÍNTESE DE SEMICONDUTORES DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES E SUA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UVA


Luana Góes Soares da Silva  
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206048>

**CAPÍTULO 9..... 85**

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE BAMBU FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE FERRO


Viviane Alencar Marques Araújo do Nascimento  
Marcelo Ramon da Silva Nunes  
William Ferreira Alves  
Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206049>

**CAPÍTULO 10..... 94**

UMA BREVE REVISÃO DO DESEMPENHO DO Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> NA REMOÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA POR FOTOCATÁLISE


Francisco das Chagas Marques da Silva  
Germano Pereira dos Santos  
Francisco de Assis Araújo Barros  
Geraldo Eduardo da Luz Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.27122060410>

**CAPÍTULO 11..... 104**

UTILIZAÇÃO DA BACTÉRIA *Vibrio fischeri* NA INDICAÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA PROVENIENTES DE CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE E SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO AVALIADOS EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua  
Valdinei de Oliveira Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.27122060411>

**SOBRE O ORGANIZADOR..... 117**

**ÍNDICE REMISSIVO..... 118**

# CAPÍTULO 1

## EXPERIÊNCIAS DE INSERÇÃO PROFISSIONAL NO ENSINO DE QUÍMICA: TEORIA E PRÁTICA

*Data de aceite: 01/03/2022*

*Data de submissão: 24/01/2022*

### **Alan Stampini Benhame de Castro**

Universidade Federal de Viçosa - UFV,  
Departamento de Química – DEQ  
Viçosa – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/1212524303950164>

### **Hauster Maximiler Campos de Paula**

Universidade Federal de Viçosa - UFV,  
Departamento de Química – DEQ  
Viçosa – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/1636694038972802>

**RESUMO:** O estágio supervisionado é uma forma eficiente de favorecer e oferecer ao graduando uma formação complementar no que diz respeito à sua futura profissão, já que o estágio coloca o mesmo em contato com a área em que irá atuar, mostrando-lhe a realidade em sala de aula. Muito das vezes a formalização do conhecimento químico pelos alunos no ensino prático apresenta alguns entraves que não são recorrentes no processo de formação de professores, como: complexidade dos conteúdos; dificuldades de interpretação; dificuldade na aplicação de cálculos; metodologias específicas dos profissionais da educação. Portanto, este trabalho abordou a importância do estágio supervisionado, requisito do curso de graduação em Licenciatura de Química, cujo objetivo foi de observar e analisar a dinâmica da escola e do ensino de Química vividos por um docente em

sala de aula. A metodologia aplicada oportunizou o conhecimento das dificuldades encontradas no ensino de química e a busca de soluções para um melhor desenvolvimento dos métodos de ensino. Diante do exposto, o estágio proporcionou um conhecimento prático que irá desenvolver uma melhor introdução do ensino aprendizagem em sala de aula perante o graduando.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ensino de química, Formação de Professores, Ensino médio.

### EXPERIENCES OF PROFESSIONAL INSERTION IN CHEMISTRY TEACHING: THEORY AND PRACTICE

**ABSTRACT:** The supervised internship is an efficient way to favor and offer the graduating student a complementary training regarding his future profession, since the internship puts him in contact with the area in which he will work, showing him the reality in the classroom. Often the formalization of chemical knowledge by students in practical teaching presents some obstacles that are not recurrent in the teacher training process, such as: content complexity; interpretation difficulties; difficulty in applying calculations; specific methodologies of education professionals. Therefore, this work addressed the importance of the supervised internship, a requirement of the undergraduate Chemistry Degree course, whose objective was to observe and analyze the dynamics of the school and the teaching of Chemistry experienced by a teacher in the classroom. The applied methodology provided an opportunity to learn about the difficulties encountered in teaching chemistry and to search for solutions for a better development of teaching

methods. Given the above, the internship provided a practical knowledge that will develop a better introduction of teaching and learning in the classroom before the undergraduate.

**KEYWORDS:** Teaching Chemistry, Teachers training, High School.

## 1 | INTRODUÇÃO

O estágio supervisionado favorece e oferece, eficientemente, ao graduando uma formação complementar relacionada à sua futura profissão, pois o estágio insere o mesmo na área em que irá atuar, deparando-se com a realidade de sala de aula, tendo dessa forma o primeiro contato com os alunos e também com o sistema de ensino do qual fará parte (BARROS; 2011).

No estágio supervisionado, o estagiário desenvolve diversas atividades sugeridas pelo professor coordenador, planejando, por exemplo, ações pedagógicas relacionadas ao mundo em que futuramente estará inserido, contribuindo para a construção de sua identidade como futuro docente.

Na realização desta etapa (estágio supervisionado) exigida pelo curso de Licenciatura em Química, o graduando integra-se, tanto economicamente quanto socialmente na realidade que irá atuar. Na dita etapa, surge o conflito entre as ideias e conhecimentos adquiridos pelo discente durante o curso e a realidade escolar, ou seja, o confronto entre teoria e práticas é estabelecido.

O presente trabalho – requisito do Curso de Graduação em Licenciatura de Química – objetiva observar e analisar o trabalho dos professores de Química (Ensino Médio) em sala de aula. Além deste, apresenta também como objetivo a análise do andamento das atividades desenvolvidas pela escola. Intenciona-se ainda, a listagem das vantagens e desvantagens proporcionadas pelo Estágio Supervisionado, por meio de observações e participações – passivas e ativas – em sala nas aulas ministradas pelo docente, além de auxiliá-lo quando necessário. A elaboração da aula tem como intuito demonstrar aos discentes que os conteúdos escolares estão estreitamente ligados ao cotidiano dos mesmos. Podendo alcançar os melhores resultados possíveis, tanto para o estágio, quanto para nossa formação profissional (CRISTINA; ADRIANA; MOLINARI, 2013).

O estágio foi realizado por três graduandos, o que leva a diferentes opiniões sobre um mesmo fato. Durante o presente trabalho serão abordados tópicos tidos como essenciais, como a caracterização da escola, análise do Projeto Político Pedagógico (PPP), descrição da aula, análise sobre a prática segundo o professor e os alunos e considerações sobre o estágio.

## 2 | MÉTODOS

Primeiramente para o melhor conhecimento sobre as características da escola em questão, os estagiários realizaram uma análise de infraestrutura da escola e do projeto

político pedagógico adotado. Posteriormente como desenvolvimento das atividades do estágio, três alunos do curso de Licenciatura em Química, propuseram ao professor regente da disciplina de química da turma do 3º Ano do Ensino Médio a acompanhar uma aula ministrada pelo professor afim de realizar uma avaliação descritiva de sua atuação e posteriormente os três alunos prepararem e realizarem a apresentação de uma aula completa no qual tanto o professor regente quanto os alunos os avaliariam a partir de questionários individuais.

Desenvolveu-se uma pesquisa exploratória através da aplicação de dois questionários, sendo eles: “QUESTIONÁRIO PARA O PROFESSOR” e “QUESTIONÁRIO PARA OS ALUNOS”, que tiveram varias questões que abordam o desempenho dos estagiários no desenvolvimento da aula. Os questionários são apresentados a seguir.

<b>QUESTIONÁRIO PARA O PROFESSOR</b>				
Este questionário tem como objetivo avaliar as aulas do estagiário sobre o tema <b>Composição da matéria/Comportamento das partículas</b> . Conto com sua colaboração!				
O estagiário apresentou domínio do conteúdo? ( ) sim ( ) não? Por que? _____				
O estagiário despertou o interesse dos alunos? ( ) sim ( ) não? Por que? _____				
O estagiário conseguiu promover uma interação com os alunos? ( ) sim ( ) não _____				
Quais as contribuições que o estagiário trouxe para a escola? _____				
Avalie os seguintes tópicos:				
	Ótimo	Bom	Regular	Ruim
Explicação do conteúdo pelo estagiário				
Tempo utilizado para dar o conteúdo				
Interesse da turma pela aula				
Interação entre o estagiário e os alunos				
Comentários livres sobre o desempenho do estagiário: _____ _____				

<b>QUESTIONÁRIO PARA OS ALUNOS</b>
------------------------------------

Este questionário tem como objetivo avaliar as aulas do estagiário sobre o tema **Composição da matéria/Comportamento das partículas**. Conto com sua colaboração!

Você gostou das aulas que foram dadas pelo estagiário?  
 sim  não?  
 Por que?  
 \_\_\_\_\_

Você conseguiu entender a matéria?  
 sim  não?  
 Por que?  
 \_\_\_\_\_

Quais os recursos utilizados pelo estagiário?  
 quadro e giz  
 data show e computador  
 livros e revistas  
 nenhum recurso

Os recursos utilizados pelo estagiário ajudaram no entendimento da matéria?  
 sim, com certeza  um pouco  não

Refleta sobre os seguintes tópicos, marcando um x na coluna que corresponde a sua avaliação:

	Ótimo	Bom	Regular	Ruim
Explicação do conteúdo pelo estagiário				
Tempo utilizado para dar o conteúdo				
Interesse da turma pela aula				
Interação entre o estagiário e os alunos				

Comentários livres sobre o desempenho do estagiário:  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Foram aplicados os questionários. As respostas dos questionários foram discutidas de forma criteriosa com representações gráficas para uma melhor análise. A partir da análise das respostas do professor e dos alunos, buscou-se explorar os aspectos fundamentais direcionados à formação de professores de licenciatura em química, visando compreender a importância da inserção dos estagiários na realidade trabalhista. Seguiu-se a estratégia de categorizar as respostas, a partir do qual, foi possível relacionar diretamente com a vivência do exercício de docência.

Os objetos de estudo foram alunos frequentes de uma turma do 3º ano do ensino médio de uma escola pública, localizada no estado de Minas Gerais, composta por 36 alunos, onde os mesmos já tinham bom desenvolvimento dos conteúdos de química por já apresentarem um conhecimento prévio da matéria a 2 anos estudada.

A participação dos estagiários teve ações diretas com parceria do Programa Institucional de Bolsas de Incentivo à Docência (PIBID) onde dois deles eram bolsistas e já desenvolviam atividades concomitantes.

### 3 | RESULTADOS

A seguir expomos todas discussões obtidas através das análises divididas por categorias e seguindo a sequência de atuações dos estagiários descritas anteriormente.

#### **Análise da infraestrutura da escola**

A escola apresenta um espaço agradável, dispondo de local com tabuleiros de xadrez, quadra, mesa nos pátios, uma área descoberta para realizar atividades com os alunos, além de possuir dois pavilhões de salas de aula. Esta escola não apresenta laboratórios de química ou ciências e por isso todas as atividades práticas são realizadas dentro da sala ou no pátio da escola, apesar de haver uma sala para que esse possa ser instalado. Considera-se que as atividades práticas também contribuem muito no aprendizado dos alunos/acadêmicos e em sua formação, pois através de uma observação orientada consegue-se obter várias informações do trabalho escolar e a falta de um local específico para o preparo e realização do mesmo dificulta a aprendizagem significativa (TREVISAN; 2008).

Nas salas encontram-se um quadro negro, giz e dois flanelógrafos. Observa-se, ainda, que algumas carteiras estão destruídas. Com relação aos banheiros, há um feminino e um masculino para os alunos, ambos contendo seis sanitários, duas pias e espelhos. Para funcionários há 3 banheiros, um situado na sala de professores e outros dois nas secretarias.

A biblioteca, é pequena, ocorrendo a disputa entre os alunos por esse espaço: há um número grande de livros, logo não comporta muitos alunos em seu interior, o mesmo ocorre com a sala de supervisão (BRAGA *et al.*, 2014).

A secretaria, a sala do diretor e a cantina são espaços grandes, porém nesta última apesar de ter mesas para os alunos lancharem, não cabem todos, por isso mesas grandes são colocadas no pátio para comportar todos os alunos na hora do intervalo (recreio). A quadra para prática de esportes é de cimento grosso e não coberta sendo utilizada nas aulas de Educação Física.

A escola não possui data show e retroprojektor para auxílio nas aulas dos profissionais, possui alguns computadores que não são utilizados.

#### **Análise do Projeto Político Pedagógico da escola – PPP**

Segundo o PPP, a escola deve fornecer uma educação comum para todos, tendo a educação como instrumento base de interação e integração entre escola e comunidade, dando ênfase nas situações vivenciadas fora dos muros da escola, aproveitando-as em certos conteúdos.

O PPP objetiva, de modo geral, a valorização da educação como um instrumento,

um meio propício à harmonia social, proporcionando uma educação de boa qualidade por meio de um de uma parceria estabelecida entre pais, alunos e profissionais da educação. Segundo o PPP, os docentes devem zelar pelo conhecimento e aprendizagem do aluno como um todo, compreendendo e focando, não somente nos conteúdos pré-estabelecidos em Currículos Escolares, mas também zelar pela integração entre escola, família e comunidade. Por vezes a Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB) de 1996, é citada fazendo referência ao tratamento igualitário que deve ser estabelecido entre todos os membros da comunidade escolar.

Após análise do PPP, percebe-se a ausência de determinadas questões essenciais para o mesmo, como aquelas relacionadas à formação dos professores e à gestão administrativa. Este PPP não apresenta concepções didático-pedagógicas como Jogos Escolares, Feiras de Ciências e demais Projetos que, mesmo sem constarem no Projeto Político Pedagógico ocorrem na escola em questão. O que mais desperta a atenção é a ausência de questões referentes à Concepção de Diversidade, seja ela sociocultural, étnico-racial, de gênero ou mesmo aquelas relacionadas às pessoas com necessidades especiais. Ademais, o PPP em análise não apresenta um diagnóstico da realidade social em que a instituição está inserida, o que é de total relevância já que escola interfere na comunidade em que está inserida, esta última influencia no desenvolvimento da instituição.

Os professores que lecionam a matéria em questão – Química –, por sua vez, seguem o Currículo Básico Comum – CBC da referida disciplina, trabalhando conteúdos referentes à Química Orgânica e Isomeria, por exemplo, que são os tópicos abordados durante o período letivo do 3º Ano do Ensino Médio. Esse fato ocorre sob a orientação do gestor da escola, que oferece total apoio e auxílio aos docentes de modo geral e não somente aos da disciplina em questão. A gestão escolar mostra-se interessada e oferece total apoio, quando este é solicitado.

## **Realização das atividades do estágio**

A primeira fase do estágio é realizada pela observação das atividades do professor. Por meio desta fase é estabelecido o contato com os alunos da turma na qual o estágio supervisionado será realizado, com ela os estagiários desvendaram a realidade do meio em que iriam atuar. A apresentação do professor foi realizada pelo gestor, com a qual foi acertada a turma em que o estágio seria realizado, bem como o horário deste. Após esta etapa, iniciou-se o acompanhamento das aulas de Química do 3º Ano do Ensino Médio. No período de realização do estágio, foi possível observar, a partir da postura dos alunos e da professora, a existência de diversas dificuldades que precisam ser vencidas. Quando solicitado, o auxílio em trabalhos e correções de exercícios foi realizado. Observação do espaço físico da escola e do andamento do turno da manhã ocorreu com grande frequência. Depois de realizadas as observações necessárias, a aula foi elaborada pelos estagiários



baseadas no conteúdo lecionado pelo professor.

A aula foi realizada segundo a temática das funções orgânicas. A princípio foi apresentado uma introdução abordando um pouco da história da Química, chegando às funções orgânicas: começando pelos hidrocarbonetos e estendendo a caracterização de todas as funções orgânicas restantes. Buscou-se exemplificar as funções apresentando algumas presentes no nosso cotidiano com o intuito de atingir uma melhor compreensão do conteúdo pelos alunos. Os estudantes devem ser estimulados a pensar e ser conscientes da relação entre a matéria e o cotidiano que vivenciam formando objetos geradores da construção conhecimento (PEREIRA DE CARVALHO; PAULA DE LIMA BATISTA; RIBEIRO, 2007).

Cumriu-se todo o conteúdo que foi estabelecido pelo professor. O esforço foi reconhecido pelos alunos e também pelo professor. O estágio proporciona uma experiência única, pois o contato com meio de atuação começa a ser estabelecido.

## **Análise do QUESTIONÁRIO PARA O PROFESSOR**

A avaliação do professor objetivou uma análise crítica, detectando possíveis falhas para que as mesmas não acontecessem em ocasiões posteriores. O professor passou confiança, dando total liberdade para realização das aulas. De modo geral, a aceitação das aulas e os resultados foram melhores que o esperado. Mediante análise do questionário do professor obtivemos o resultado a seguir:

“Os estagiários apresentaram domínio do conteúdo, despertando o interesse dos alunos e demonstrando segurança perante a turma, promovendo com facilidade, uma interação considerável com os alunos. A dinâmica da aula envolvia a participação de todos os alunos e possibilitava que os mesmos mostrassem seus conhecimentos teóricos da matéria facilitando o conhecimento. Os recursos foram suficientes e o tempo utilizado para a realização aula foi cumprida de forma correta. No que diz respeito à didática os estagiários apresentaram a aula muito bem, objetivando os conceitos, chamando a atenção dos alunos e interagindo com eles afim de proporcionar uma aula mais atrativa. Assim atingiram o objetivo proposto pela aula.”

## **Análise do QUESTIONÁRIO PARA OS ALUNOS**

A sala continha trinta e seis alunos, porém três estavam ausentes, totalizando trinta e três questionários respondidos. A primeira abordagem foi se os alunos gostaram das aulas ministradas pelos estagiários e a resposta é apresentada no Gráfico 1 a seguir.

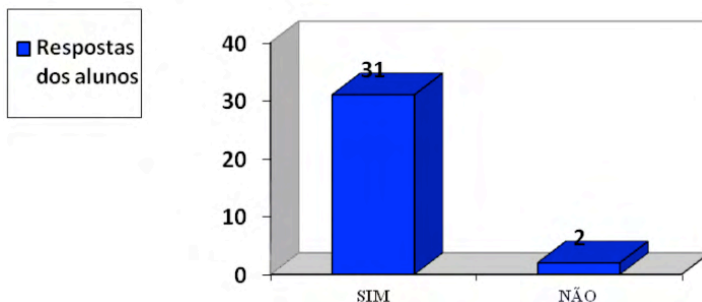


Gráfico 1: Gostaram das aulas dadas pelos estagiários?

Trinta e um alunos disseram que gostaram da aula por ela ter sido interessante e muito bem explicada, e dois disseram que não gostaram por não gostar de Química e achar a matéria chata. Para o aluno gostar de estudar química ele precisa desenvolver à visão que ela é indispensável para a vida, sendo utilizada para explicar vários fenômenos, através do raciocínio e compreensão, que ocorrem ao nosso redor (CARDOSO; 2000).

O próximo questionamento foi se os alunos conseguiram entender a matéria oferecida na aula pelos estagiários e a resposta é apresentada no Gráfico 2 a seguir.

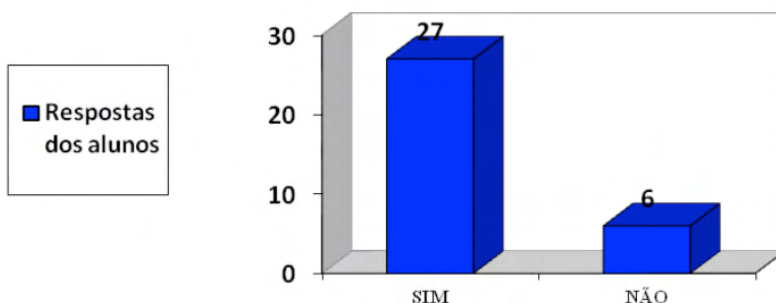


Gráfico 2: Conseguiram entender a matéria?

A grande maioria dos alunos entendeu a matéria. Este fato foi comprovado pela realização de perguntas pelos estagiários e respostas pelos alunos de forma dialogada durante a aula. Alguns alunos tiveram dificuldade com a matéria, pois são muitas funções orgânicas.

O próximo questionamento foi se os recursos didáticos utilizados pelos estagiários ajudaram no entendimento da matéria dada na aula e a resposta é apresentada no Gráfico 3 a seguir.

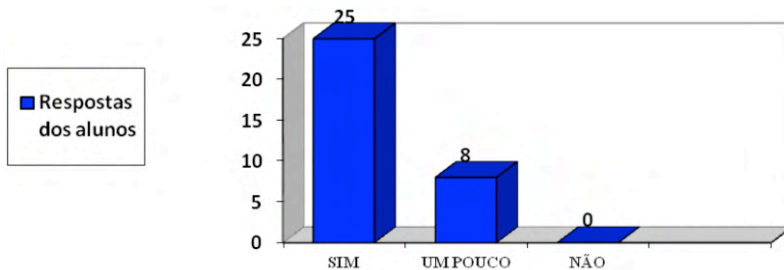


Gráfico 3: Os recursos utilizados pelos estagiários ajudaram no entendimento da matéria?

Em relação aos recursos utilizados vinte e cinco alunos responderam que os mesmos ajudaram no entendimento da matéria e oito responderam que ajudaram um pouco. Isso comprova que mesmo a matéria sendo considerada difícil, a utilização de outros recursos promove uma maior atenção por parte dos alunos auxiliando em seus aprendizados.

O próximo questionamento foi em relação a qualidade da explicação da matéria dada pelos estagiários durante a aula e a resposta é apresentada no Gráfico 4.

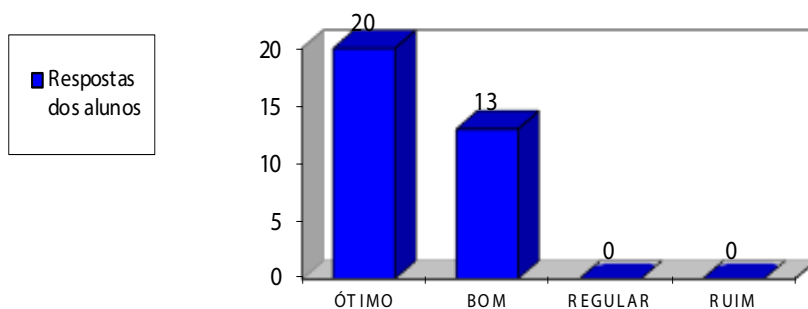


Gráfico 4: Explicação da matéria pelos estagiários.

Quanto à explicação da matéria treze alunos acharam bom e vinte acharam ótimo. Esse questionamento se faz a importância da realização do estágio, onde os estagiários receberam uma resposta muito positiva ao seu esforço e empenho em apresentar uma boa aula, isso se trata de um momento muito significativo na vida dos graduandos (CRISTINA; ADRIANA; MOLINARI, 2013). Este resultado também evidencia que os estagiários se prepararam para a apresentação da aula.

O próximo questionamento foi em resposta ao interesse do aluno pela aula apresentada pelos estagiários e a resposta é apresentada no Gráfico 5 a seguir.

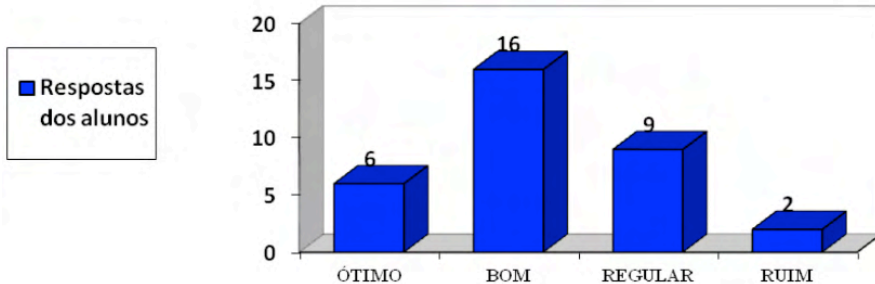
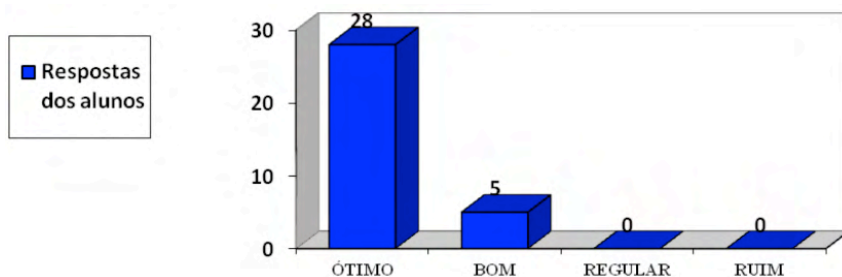


Gráfico 5: Interesse da turma pela aula.

O interesse da turma pela aula segundo seis alunos foi ótimo, dezesseis afirmaram que foi bom, nove alunos disseram que foi regular e dois avaliaram como ruim. A primeira análise pode parecer que foi uma avaliação ruim, mas muitos dos alunos se justificaram falando que outras matérias que já estudaram de química eram mais interessantes para eles. Este questionamento é particular de cada aluno e a matéria funções orgânicas não agradou a maioria também sabendo disso se torna difícil manter a concentração dos alunos a todo tempo, na explicação da aula percebeu-se alguns dispersos.

Como último questionamento foi abordado o tema da interação entre o estagiário e os alunos segundo uma avaliação qualitativa e a resposta é apresentada no Gráfico 6 a seguir.



Gráfica 6: Intereção entre o estagiário e o aluno.

A interação estagiário-aluno foi avaliada como ótima por vinte e oito alunos e por cinco como boas. A partir dessa resposta é possível entender que os motivos para despertar o interesse dos alunos em buscar o conhecimento químico se deve pela proximidade com a prática docente do professor, visto que o professor motivado expressa preocupação com a aprendizagem significativa dos alunos. Assim a relação entre o professor e o aluno através das atividades de ensino se faz muito presente para o melhor desempenho na construção do conhecimento químico (FARIAS; NOVA; 2012). Um fator importante para a boa relação apresentada foi que os estagiários apresentaram a aula prendendo a atenção dos alunos

de forma lúdica, também orientando e sendo solícitos a todo o momento inclusive nas dúvidas que possuíam na hora aula. Outro fator é que a aula apresentada foi tida como novidade pelos alunos o que beneficiou muito a relação entre os estagiários e os alunos.

Para a análise conclusiva do “QUESTIONÁRIO PARA OS ALUNOS” foi observado que a grande maioria dos alunos gostou e aprendeu com as aulas dadas pelos estagiários.

## 4 | CONCLUSÕES

O presente trabalho é basicamente uma síntese de todas as atividades realizadas, ressaltando a importância destas para a aquisição de conhecimentos, além ser um momento único, havendo a relação entre aprendizagem teórica e a prática em sala de aula, no Ensino Médio. A metodologia utilizada possibilitou aos alunos o conhecimento de uma nova forma de ensino-aprendizagem.

Sabe-se que as críticas à qualidade de ensino oferecida nas escolas são frequentes. A oportunidade oferecida por meio do estágio supervisionado permite a vivência do ensino, possibilitando lidar com essa realidade identificando futuros desafios educacionais. Além do mais, oportuniza conhecer as barreiras encontradas por vezes pelos professores e buscar soluções para desenvolver os assuntos de maneira produtiva deixando os alunos mais envolvidos.

Enfim, mediante convívio proporcionado pelo estágio supervisionado conclui-se que as metas estabelecidas por este foram alcançadas, sendo estas demonstradas por meio dos resultados dos questionários.

## REFERÊNCIAS

BARROS, José Deomar de Souza; SILVA, Maria de Fátima Pereira da; VÁSQUEZ, Silvestre Fernández. **A prática docente mediada pelo estágio supervisionado**. Atos de pesquisa em educação, v. 6, n. 2, p. 510-520, 2011.

BRAGA, Aurineide Alves; DE LIMA PAULA, Rejane Sales. **A biblioteca escolar e sua representação educativa**. Cadernos de Educação, Tecnologia e Sociedade, v. 5, p. 245-257, 2014.

CARDOSO, Sheila Pressentin; COLINVAUX, Dominique. **Explorando a motivação para estudar química**. Química Nova, v. 23, n. 3, p. 401-404, 2000.

DE CARVALHO, Hudson Wallace Pereira; DE LIMA BATISTA, Ana Paula; RIBEIRO, Claudia Maria. **Ensino e aprendizado de química na perspectiva dinâmico-interativa**. 2007.

FARIAS, Sidilene Aquino de; FERREIRA, Luiz Henrique. **Diferentes olhares acerca dos conhecimentos necessários na formação inicial do professor de Química**. Química Nova, v. 35, n. 4, p. 844-850, 2012.

SCALABRIN, Izabel Cristina. MOLINARI Adriana Maria Corder. **A importância da prática do estágio supervisionado nas licenciaturas**. Revista Unar, v. 7, n. 1, 2013.

TREVISAN, Tatiana S.; MARTINS, Pura Lucia Oliver. **O professor de química e as aulas práticas**. In: CONGRESSO NACIONAL DE EDUCAÇÃO. 2008.

## IMPORTÂNCIA DOS BIOATIVOS FENÓLICOS COMO ANTIOXIDANTES NATURAIS

*Data de aceite: 01/03/2022*

### **Maria Celeste da Silva Sauthier**

IFBAIANO Grupo de Pesquisa em Meio Ambiente e Sociedades  
Bahia, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2889802413220982>

### **Ana Maria Pinto dos Santos**

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria  
Salvador, BA, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/4429112312402072>

### **Walter Nei Lopes dos Santos**

Universidade do Estado da Bahia,  
Departamento de Ciências Exatas e da Terra,  
Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento em Química Analítica  
Salvador, BA, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/9064269830700066>

**RESUMO:** A Pandemia causada pelo Corona vírus enfatizou a preocupação com a saúde e ampliou a busca por fontes alternativas para a prevenção de doenças, com maior incentivo para uma alimentação saudável. Antioxidantes naturais, presentes particularmente em frutas, tem despertado interesse por suas comprovadas propriedades terapêuticas. Os fenólicos são substâncias bioativas que possuem vários núcleos aromáticos contendo substituintes hidroxilados e/ou seus derivados funcionais (ésteres, éteres, glicosídeos e outros). São mais de 8000 substâncias divididas em grupos

de acordo com sua estrutura. O objetivo desse trabalho é descrever os principais grupos de bioativos fenólicos e ressaltar a sua importância, além de incentivar o consumo das frutas, especialmente as regionais, e o aproveitamento dos resíduos do processamento dessas em diversos co-produtos, por seu alto valor nutritivo e funcional. Destaca-se também que entre as várias consequências da referida Pandemia que assola o mundo nos últimos dois anos, está o agravamento da crise econômica. A valorização de frutas e derivados pode ser uma alternativa viável e ecológica especialmente em comunidades que sobrevivem da agricultura familiar, como os povos tradicionais, contribuindo para a valorização de saberes ancestrais e manutenção da população em seus locais de origem, incentivando projetos de preservação ambiental e cultural.

**PALAVRAS CHAVE:** Antioxidantes; Fenólicos; Bioativos; Fruta.

### IMPORTANCE OF PHENOLIC BIOACTIVES AS NATURAL ANTIOXIDANTS

**ABSTRACT:** The Pandemic known as COVID-19 emphasized health concerns and expanded the search for alternative sources for disease prevention, with greater incentive for healthy eating. Natural antioxidants, present particularly in fruits, have aroused interest due to their proven therapeutic properties. Phenolics are bioactive substances that have several aromatic nuclei containing hydroxylated substituents and/or their functional derivatives (esters, ethers, glycosides and others). There are more than

8000 substances divided into groups according to their structure. The objective of this work is to describe the main groups of phenolic bioactives and to emphasize their importance, in addition to encouraging the consumption of fruits, especially regional ones, and the use of residues from the processing of these in several co-products, due to their high nutritional value and functional. It is also noteworthy that among the various consequences of the aforementioned Pandemic that has been plaguing the world in the last two years, is the worsening of the economic crisis. The valorization of fruits and derivatives can be a viable and ecological alternative, especially in communities that survive from family farming, such as traditional peoples, contributing to the valorization of ancestral knowledge and maintenance of the population in their places of origin, encouraging environmental preservation and cultural projects.

**KEYWORDS:** Antioxidants; Phenolics; Bioactives; Fruits

De acordo com a World Health Organization (WHO), 80% da população que vive em países em desenvolvimento utilizam quase exclusivamente da medicina tradicional para os cuidados primários de saúde. Sendo assim, a pesquisa sobre os constituintes químicos das plantas e seus derivados, pode fornecer a base para o desenvolvimento de novos medicamentos. Entretanto, estima-se que do total de 250.000 - 400.000 espécies de plantas, somente 6% conseguiram ter seu potencial estudado para atividade biológica e 15% para atividade fitoquímica [PANDEY, N.; BARVE, D., 2011].

As doenças não transmissíveis (DNT) são responsáveis por quase 60% das mortes em todo o mundo e 45% da morbidade global. A alimentação inadequada, junto com a inatividade física e o fumo, está entre os principais fatores de risco de DNT. Um consumo diário suficiente de frutas e verduras pode ajudar a prevenir DNT como cardiopatias, diabetes tipo dois, obesidade, hipertensão e certos tipos de câncer. Estima-se que o baixo consumo de frutas e verduras cause cerca de 31% das isquemias cardíacas e 11% dos acidentes cardiovasculares em todo o mundo. Segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), da Organização Mundial de Saúde (OMS) a proporção de câncer devido ao baixo consumo de frutas e verduras é de 5-12% para todos os casos de câncer e entre 20-30% nos casos de câncer gastrointestinais [WHO, 2016].

A ação benéfica das frutas e verduras para o organismo deve-se, em grande parte, às chamadas substâncias fenólicas. Os fenólicos são substâncias bioativas que possuem vários núcleos aromáticos contendo substituintes hidroxilados e/ou seus derivados funcionais (ésteres, éteres, glicosídeos e outros). São mais de 8000 substâncias divididas em grupos de acordo com sua estrutura. Os principais grupos são: ácidos fenólicos, flavanonas, flavonas, flavonóis, flavanóis, e antocianinas [YANG et al., 2011].<sup>1</sup>

Segundo várias pesquisas com resultados já publicados, esses metabólitos reduzem o risco de doenças coronárias, distúrbios circulatórios, alguns tipos de tumores e doenças crônicas. Também possuem propriedades anti-inflamatórias, anti-mutagênicas, antibacterianas, antifúngicas, antialérgicas e antitrombótica. Vários efeitos anti-agregantes

plaquetários foram documentados. Fibras alimentares e polifenóis de frutas melhoram o metabolismo lipídico e evitam a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade do colesterol (LDL-C), o que impede o desenvolvimento da arteriosclerose [ELGARRAS,2009; FUKUJI et al., 2010; CAPOTE et al.,2007; GHAFLOOR et al.,2012].

Estudos epidemiológicos estabelecem uma ligação entre a ingestão de compostos fenólicos e a prevenção de doenças, o que foi atribuído ao poder antioxidante e propriedades anti-inflamatórias destes bioativos. A ingestão de alimentos que são ricos em polifenóis, como catequinas, flavonóis e flavonas, podem aliviar sintomas como tosse e falta de ar, por regular a função pulmonar. Outros estudos in vitro e in vivo demonstraram um impacto direto de fenólicos específicos nos processos inflamatórios (JARURUL et al., 2015; SAUTHIER et al.,2019). Também são indicados na prevenção de doenças cardiovasculares, diabetes tipo II, osteoporose e doenças crônicas, entre outras (dos SANTOS et al., 2017; SANTOS et al, 2020; SAUTHIER et al.,2021).

Embora o Brasil seja o terceiro produtor mundial de frutas, poucas espécies são disponíveis para o mercado externo, por vários motivos, como por exemplo, falhas na colheita e armazenagem. As frutas que se destacam para exportação são a manga e o melão, e o principal produto exportado à base de frutas, é o suco de laranja, muito vendido para a União Europeia. Também importamos frutas como a maçã, pera, uva e apricot [REETZ et al. 2017]. A existência de mais estudos sobre a ampla variedade de frutas nativas e exóticas consumidas no Brasil facilitaria a introdução dessas frutas na dieta, valorizando seu potencial como alimento funcional e aumentando seu valor econômico [CLERICI et al. 2019].

Considerando a crise sanitária, ambiental e econômica que vivemos, agravada pela Pandemia conhecida como COVID-19, e a contínua busca por formas alternativas de prevenção tratamento, o objetivo deste estudo é apresentar as principais classes de polifenóis encontrados em frutas, destacando a sua importância como antioxidantes naturais.

## **SUBSTÂNCIAS FENÓLICAS**

A associação entre uma dieta rica em frutas e vegetais e o decréscimo do risco de doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer é baseada na evidência epidemiológica. Estes benefícios para a saúde são atribuídos principalmente aos compostos antioxidantes, em particular, vitamina C e fitoquímicos, como os polifenóis e carotenóides. O efeito antioxidante dos compostos fenólicos pode ser atribuído ao poder redutor dos grupos hidroxila aromáticos, que reduzem a atividade dos radicais livres e outras espécies muito reativas como ácido hipocloroso (HOCl) e peroxinitrito (ONOO<sup>-</sup>), além da sua capacidade como quelante de metais de transição [PEREIRA et al. 2013; DIVYA et al.,2012].

Com pessoas cada vez mais preocupadas com a saúde e o meio ambiente, novos



estilos de vida levam consumidores a cultivarem hábitos saudáveis. Como consequência investe-se no consumo de alimentos que contribuem para a prevenção de doenças, os chamados alimentos funcionais [ZAOUAYA et al.,2012]. Conforme resolução da Associação Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA/MS), alimento funcional é todo aquele alimento ou ingrediente que, além das funções nutricionais quando consumido como parte da dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica [ANVISA,2014]. Nutracêuticos são produtos isolados ou purificados de alimentos ou matérias biológicas, que têm comprovada ação na proteção fisiológica. Os nutracêuticos podem ser classificados em fibras dietéticas, ácidos graxos poli-insaturados, proteínas, peptídeos, aminoácidos ou cetoácidos, minerais, vitaminas antioxidantes e outros antioxidantes, como os bioativos fenólicos [BARCAROL et al.,2014].

Os polifenóis também contribuem para a qualidade dos frutos: o sabor, a cor (incluindo pigmentos amarelo, laranja, vermelho e azul) e propriedades nutricionais. Por exemplo, eles são responsáveis pela cor do vinho tinto, a sua adstringência e amargor. Além disso, cada variedade de uva tem uma peculiar composição de fenólicos, que também depende do terreno e clima onde foi plantada, o que permite que esta avaliação possa ser utilizada como ferramenta para autenticação e identificação de bebidas à base de uvas, como os vinhos [GRIS et al., 2013].

Os fenólicos são metabólitos secundários bem distribuídos no reino vegetal, sendo encontrados em plantas comestíveis e não comestíveis e em seus derivados. Servem como importantes reservatórios de oxigênio e são substratos para as reações de escurecimento. Estas substâncias também funcionam como agentes protetores das plantas contra as radiações ultra-violeta (UV) e outras agressões, contribuindo para seu crescimento e reprodução, sendo componentes de essências e pigmentos naturais [DEWICK ,2002].

Os fenólicos podem ser sintetizados pelas plantas a partir da rota do ácido chiquímico e metabolismo do fenilpropanóide. Este caminho é empregado por microorganismos e plantas, mas não por animais e seres humanos, que devem obter estas substâncias através da dieta. A principal enzima da rota do ácido chiquímico é a fenilalanina amônia-liase (PAL). Esta enzima retira uma amônia da fenilalanina formando o ácido cinâmico. A PAL é regulada por fatores ambientais como o nível nutricional, a luz (pelo efeito do fito cromo) e infecção por fungos. Entre as substâncias formadas após a ação da PAL estão o ácido benzoico, o qual dá origem ao ácido salicílico, um importante composto na defesa das plantas contra patógenos [DEWICK,2002; KARAM et al.,2013].

## **CLASSIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS FENÓLICAS**

Embora possam abranger um largo espectro de substâncias possíveis, as substâncias fenólicas tem uma estrutura básica comum: um anel aromático com uma ou mais hidroxilas

como substituintes. A via para classificar estes constituintes não é claramente estabelecida. Uma possível classificação pode ser baseada no número de anéis aromáticos contidos no esqueleto base da estrutura e dos ligantes destes anéis. Assim, distinções podem ser realizadas entre os fenóis simples que têm um só anel aromático como os ácidos fenólicos, e polifenóis com mais de um anel aromático, como os flavonoides [DEWICK,2002].

Outros grupos de polifenóis podem ser considerados como as lignanas formadas por duas unidades de fenilpropano, encontradas em pequenas concentrações em alimentos e os estilbenos, dos quais o mais conhecido por sua atividade anti - carcinogênica é o resveratrol, presente no vinho tinto [4].

Nas frutas em geral, as substâncias fenólicas que existem em maior concentração são os flavonoides, destacando-se: flavanóis, flavonóis, flavonas, flavanonas, antocianinas e os ácidos fenólicos cinâmicos principalmente: clorogênico, ferúlico, sinápico, p-cumárico e ácido caféico [15].

## FLAVONOIDES

Existem mais de 6000 flavonoides distribuídos em plantas e alimentos à base de plantas, onde predominam na forma conjugada, como glicosídeos (heterosídeos), podendo também ser encontrados na forma livre (geninas ou agliconas). Estas substâncias são também empregadas como marcadores taxonômicos e pigmentos naturais, além de atuarem na defesa das plantas contra agressões e infecções. A ingestão recomendada é de 1- 2 gramas por dia []. O grupo dos flavonoides se destaca entre os polifenóis por contribuir para a diminuição das chamadas doenças não comunicáveis (NCDs) que são enfermidades de longa duração e geralmente baixa progressão. As principais NCDs são: câncer, doenças cardiovasculares, problemas respiratórios e diabetes. Estima-se que as NCDs são responsáveis por 63% das mortes no mundo [WHO, 2011].

Os flavonoides são formados pela combinação de derivados sintetizados a partir da fenilalanina (via metabólica do ácido chiquímico) e ácido acético. Primeiro, a fenilalanina é transformada em ácido cinâmico pela ação da fenilalanina amônia-liase (PAL), enzima que liga os metabolismos primário (via do ácido chiquímico) e secundário (fenilpropanoides). O ácido cinâmico é hidrolisado a ácido cumárico (C9) que é transformado em 4-cumaroil-CoA e este é condensado a 3 unidades de malonil-CoA (C2) formando uma chalcona (C15), a partir da qual todos os flavonoides são formados [WINKEL-SHIRLEY,2001].

De acordo com as características químicas e biosintéticas, os flavonoides são separados em diversas classes: flavonas, flavonóis, dihidroflavonoides (flavanonas e flavanonóis), antocianidinas, isoflavonoides, auronas, neoflavonoides, biflavonoides, catequinas e seus precursores metabólicos conhecidos como chalconas, podendo ocorrer como agliconas, glicosilados e como derivados metilados [HUBER et al.,2008].

Os flavonoides exibem imensa variação estrutural. Existem cerca de doze classes

que variam em grau de hidroxilação, metilação e glicosilação, sendo que outros substituintes como C-glicosil, furano, isoprenil e alcalóides são também conhecidos. Estão entre os mais estáveis constituintes químicos das plantas. Os Os constituintes das folhas mostram alguma variação quantitativa em relação a fatores ambientais, mas os flavonoides das pétalas são muito pouco afetados pelas condições fisiológicas [HARBORNE,1967].

Flavonas consistem, em sua maioria, de glicosídeos da luteolina e apigenina, tendo como fontes alimentares importantes: a salsa, o aipo e alguns cereais (milho, trigo). As isoflavonas são encontradas quase com exclusividade em plantas leguminosas, em especial nos grãos de soja, onde podem estar presentes como agliconas ou glicosídeos, dependendo da forma de preparação da soja. Flavanonas são encontradas em tomate, plantas aromáticas (hortelã) e em frutas cítricas. As principais agliconas são naringenina (em toranjas), hesperetina (em laranjas) e eriodictiol (em limões). As partes sólidas de frutas cítricas, como o albedo (parte branca esponjosa) e as membranas que separam os segmentos têm os maiores teores de flavanonas. Uma fruta inteira pode conter até cinco vezes mais do que um copo de suco de laranja. Flavanóis existem em duas formas: a monomérica, catequinas (cacau, chá verde, vinho tinto, damascos, maçãs...) e a polimérica, proantocianidinas (uvas) [EL GARRAS,2009].

## FLAVONÓIS

Os flavonóis são a classe de flavonóides que mais é encontrada em alimentos. Suas cores variam do branco ao amarelo, sendo identificados em quase todo o reino vegetal. Os flavonóis naturais são com frequência oxigenados, substituídos com hidroxilas, metoxilas e outros radicais. A maioria dessas substâncias identificadas em plantas está sob a forma conjugada, com um ou mais açúcares ligados aos grupos hidroxilas por uma ligação hemiacetal que pode ser destruída por hidrólise ácida . Os açúcares conjugados mais comuns são glicose e ramnose. Flavonóis são encontrados em baixas concentrações (15 a 30 mg. Kg<sup>-1</sup> FW) [EL GARRAS,2009].

Os flavonóis mais comuns em vegetais são: kempferol ou 3, 5, 7, 4 - tetrahidroxiflavonol, quercetina ou 3,5,7,3, 4 - pentahidroxiflavonol e miricetina ou 3, 5, 7, 3, 4, 5 - hexahidroxiflavonol . Dentre estes, destaca-se a quercetina, pela sua abundância e potencial antioxidante [EL GARRAS,2009].

As fontes mais ricas em quercetina são as cebolas, couve, alho-porró crespo, brócolis e mirtilos . Os compostos vitexina e quercetina foram relatados pela primeira vez em açáí em 2010. Quercetina e kempferol foram também identificados em acerola e quercetina em durian [DIVYA et al,2012].

## ANTOCIANINAS

As antocianinas são formadas por anéis benzênicos unidos por uma molécula de três átomos de carbono. Sua estrutura geral é derivada do cátion flavílio .

Os pigmentos antociânicos são solúveis em água e a depender do pH do meio podem aparecer nas cores: vermelho, violeta, azul e suas variações, sendo encontrados nos vacúolos de vegetais superiores. Agem como atraentes de insetos e de pássaros, com o objetivo de polinizar e dispersar as sementes e são utilizados na indústria alimentícia, sendo instáveis em condições físicas de luz e pH. Os glicosídeos derivados de três antocianidinas não metiladas (pelargonidina –Pg, cianidina - Cy, delphinidina - Dp) são os mais comuns na natureza sendo encontrados nos pigmentos na seguinte proporção: 80% em folhas, 69% em frutas e 50% em flores [NJVELDT et al.,2001].

As antocianinas possuem interesse farmacológico, resultante de suas propriedades anti-inflamatórias e antiedematogênicas. Contribuem com cerca de 90% da capacidade antioxidante dos fenólicos em frutas, embora este valor possa ser influenciado pela presença de outras substâncias. São os grupos predominantes de flavonóides nas frutas vermelhas e roxas, como as “berries” [MANACH et al.,2004 ], sendo bastante presentes também em uvas e derivados como sucos e vinhos [NJVELDT et al. 2001]. Também foram determinadas antocianidinas em açaí e acerola [REETZ et al.,2017].

## ÁCIDOS FENÓLICOS

Os ácidos fenólicos, que ocorrem de forma natural como metabólitos secundários, têm suas estruturas derivadas do ácido hidroxibenzóico ou do ácido hidroxicinâmico. A concentração dos ácidos hidroxibenzóicos (salicílico, gálico, p-cumárico, vanílico, ferúlico, protocatequínico) é muito baixa, exceto para algumas frutas vermelhas, rabanetes e cebolas. Já os derivados do ácido hidroxicinâmico (caféico, clorogênico, cumárico, ferúlico e sinápico) podem ser encontrados em todas as frações e com frequência na parte externa de frutas maduras . Estes ácidos fenólicos estão associados com vários benefícios para a saúde, como a prevenção de infecções do trato urinário e úlcera estomacal, bem como a melhora na saúde bucal [AZEVEDO et al., 2019].

Dentre estes se destaca o ácido cafeico, na forma livre ou esterificada, por representar a maior parte (cerca de 75 a 100%) do conteúdo total de ácidos hidroxicinâmicos da maioria das frutas. Os ácidos: gálico, protocatequínico e p-hidroxibenzóico são encontrados em morango, framboesa e amora e os ácidos: caféico, clorogênico, cumárico, ferúlico e sinápico são metabólitos presentes em cereja, kiwi, ameixa, maçã e uvas [EL GARRAS,2009]. Frutas cítricas são ricas em ácidos cinâmicos, como o ácido ferúlico, enquanto que peras e maçãs contém ácido clorogênico e outros [DEWICK,2002]. Em estudo realizado por Fukuji et al., vários ácidos fenólicos foram determinados em amora silvestre, abiu-roxo e tomate de árvore, como espécies livres e hidrolisadas [FUKUJI,2002].

A Tabela 1 mostra alguns grupos de fenólicos, seus principais componentes e algumas frutas onde podem ser encontrados [EL GARRAS,2009; ,IGNAT et al.,2011;HAMNIUK et al.,2012].

<b>Grupos</b>	<b>Componentes</b>	<b>Frutas</b>
<b>Flavonóis</b>	Miricetina	Apricot, mamão papaya
	Quercetina	Maçã, maracujá, jaca, goiaba
	Kempferol	Figo, cambuci, acerola
	Rutina	Uva vermelha, ameixa seca
<b>Flavonas</b>	Luteolina	Limão, abacaxi, melão
	Apigenina	Durian, manga
<b>Flavanonas</b>	Fisetina	Frutas cítricas
	Hesperetina	Grape fruit, laranja
	Narigenina	Limão, laranja
<b>Flavan-3-ols</b>	Catequina	Uva, cereja, banana
	Epicatequina	Abacate, araçá amarelo
<b>Antocianinas</b>	Cianidina	Cereja, acerola
	Delfinidina	Uva vermelha, mirtilo
	Malvinidina	Framboesa, ameixa
	Pelargonidina	Uva, mangustão, acerola
	Peonidina	Morango, mirtilo
	Petunidina	Maçã, mirtilo
<b>Ácidos hidroxibenzóicos</b>	Ácido procatequínico	Amora silvestre
	Ácido gálico	Banana, abacate, pitaya
	Ácido p-hidroxibenzóico	Morango, abacaxi
	Ácido vanílico	Abacate, morango
<b>Ácidos hidrocínâmicos</b>	Ácido caféico	Carambola, abacate, mamão

Ácido clorogênico	Pera, kiwi, maracujá
Ácido cumárico	Ameixa, laranja, abacaxi, manga
Ácido ferúlico	Manga, abacaxi, mamão
Ácido sinápico	Maçã, pera, abacaxi

Tabela 1 Principais fontes de substâncias fenólicas em frutas.

## CONCLUSÃO

Atualmente, com o agravamento da crise mundial em função das consequências negativas das mudanças climáticas e da Pandemia provocada pelo Corona vírus, as pesquisas relacionadas a prevenção de doenças tem valorizado antioxidantes naturais como as substâncias fenólicas. Em especial os ácidos fenólicos e flavonoides, vem recebendo atenção especial pela comprovação de suas propriedades terapêuticas, atuando na prevenção de doenças como: vários tipos de câncer; arteriosclerose; diabetes; obesidade; doenças coronarianas e distúrbios gastrointestinais, entre outras enfermidades. As frutas, além da função nutricional, são excelentes fontes de bioativos fenólicos. Dentre estas, destacam-se as frutas tropicais, pela sua abundância em nosso território e pela disponibilidade de acesso, já que o clima favorece a produção durante todo o ano e o preço é relativamente baixo, se comparado a outras importadas. Apesar da sua importância econômica, muitas frutas, principalmente as regionais, ainda não foram suficientemente estudadas em relação ao perfil fenólico. A extração, isolamento e quantificação de polifenóis em frutas constituem-se um grande desafio e novas metodologias, mais simples, eficientes, rápidas e de menor custo são importantes para estabelecer e consolidar as bases de dados sobre fitoquímicos em alimentos, podendo assim contribuir para a criação de novos medicamentos e aditivos naturais, que causem menos efeitos colaterais nocivos a saúde e ao meio ambiente, além da valorização de uma alimentação mais saudável.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq; Grupo de Pesquisa em Meio Ambiente e Sociedades (GEMAS), do IFBAIANO de Governador Mangabeira.

## REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITARIA. Portaria n.398, de 30 de abril de 1999. (republicada em 10/12/1999). In: VIEIRA, A.C. et al. Alimentos funcionais: aspectos relevantes para o consumidor. Disponível em: . Acesso em: 7 dez. 2014.

AZEVEDO R.S.A. et al., Multivariate analysis of the composition of bioactive in tea of the species *Camellia sinensis*. *Food Chemistry* 273, 39–44, 2019

BARCAROL, L.N. et al. Alimentos funcionais e nutracêuticos. Disponível em: Acesso em 22 fev. 2017.

CAPOTE, F.P.; RODRIGUEZ, J.M.L.; DE CASTRO, M.D.L.C. Determination of phenolic compounds in grape skin by capillary electrophoresis with simultaneous dual fluorescence and diode array absorption detection after dynamic superheated liquid leaching. *Journal of Chromatography A*, v.1139, n.2, p.301-307, 2007.

CLERICI, M.T.P.S.; CARVALHO–SILVA, L.B. Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. *Food Research International*, v.44, n.7, p.1658-1670, 2011. 160

DEWICK, P. M. Medicinal natural products: a biosynthetic approach. 2.ed. Hoboken, EUA: Wiley, 2002.

DIVYA, V.; PANNEERSELVAM, R.; GOBI, R. Studies on methanolic extract of *Rauvolfia* species from Southern Western Ghats of India – In vitro antioxidant properties, characterisation of nutrients and phytochemicals. *Industrial Crops and Products*, v.39, p.17-25, 2012.

EL GHARRAS, H. Polyphenols: food sources, properties and applications - a review. *International Journal of Food Science & Technology*, v.44, n.12, p.2512- 2518, 2009.

FUKUJI, T.S.; TONIN, F.G.; TAVARES, M.F.M. Optimization of a method for determination of phenolic acids in exotic fruits by capillary electrophoresis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v.51, n.2, p.430-438, 2010.

GHAFOOR, K.; AL-JUHAIMI, F. Y.; CHOI, Y. H. Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds and Antioxidants from Grape (*Vitis labrusca* B.) Seeds. *Plant Foods for Human Nutrition*, v.67, n.4, p.407-14, 2012

GRIS, E.F. et al. Phenolic profile and effect of regular consumption of Brazilian red wines on in vivo antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.31, n.1, p.31-40, 2013.

HUBER, L.S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Flavonóis e Flavonas: fontes brasileiras e aspectos que influenciam a composição em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v.19, n.1, p.97-108, 2008.

HARBORNE, J.B. Comparative biochemistry of the flavonoids. London: Academic Press, 1967.

KARAM, T.K. et al. Broom (*Baccharis trimera*): therapeutic use and biosynthesis *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v.15, n.2, 2013.

LOPES, R.M. et al. Flavonóides. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v.17, p.18-22, 2000

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. OMS e FAO anunciam estratégia integrada para promover um maior consumo de frutas e verduras. Disponível em: Acesso em: 21 dez. 2016

PANDEY, N.; BARVE, D. Phytochemical and Pharmacological Review on *Annona squamosa* Linn. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, v.2, n.4, p.1404-1412, 2011

PEREIRA, M.C. et al. Characterization, bioactive compounds and antioxidant potential of three Brazilian fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.29, n.1, p.19-24, 2013.

REETZ, E.R. et al. *Anuário brasileiro da fruticultura 2014*. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2015. 104p. Disponível em: Acesso em: 11 fev. 2017.

SANTOS, W. N. L. et. al, Mineral composition, nutritional properties, total phenolics and flavonoids compounds of the atemoya fruit (*Annona squamosa* L. × *Annona cherimola* Mill.) and evaluation using multivariate analysis techniques. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 88, 1243–1252, 2016.

SANTOS, W. N. L. et al. Simultaneous determination of 13 phenolic bioactive compounds in guava (*Psidium guajava* L.) by HPLC-PAD with evaluation using PCA and Neural Network Analysis (NNA). *Microchemical Journal*, v. 133, p. 583-592, 2017

SAUTHIER, M.C. S. et al. Screening of *Mangifera indica* L. functional content using PCA and neural networks (ANN). *Food Chemistry*, v. 273, p. 115-123, 2019.

YANG, H. et al. Identification and characterisation of low-molecular-weight phenolic compounds in bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) leaves by HPLC-DAD and HPLC-UV-ESIMS. *Food Chemistry*, v.128, n.4, p.1128-1135, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. 10 facts on non communicable diseases. Disponível em: . Acesso em: 15 nov. 2011. [20] WINKEL-SHIRLEY, B. Flavonoid biosynthesis: a colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology. *Plant Physiology*, v.126, n.2, p.485- 493, 2001.

ZAOUAYA, F. et al. Antioxidant activity and physico-chemical properties of Tunisian grown pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars. *Industrial Crops and Products*,. Disponível em: . Acesso em: 7 dez. 2014.



## AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MISTURAS DE BODIESEL DE OURICURI E DIESEL DE PETRÓLEO

Data de aceite: 01/03/2022

Data de submissão: 10/02/2022

### Rafaela Gabriel

Universidade Federal de Alagoas  
Maceió - AL  
<http://lattes.cnpq.br/1543560000627630>

### João Inácio Soletti

Universidade Federal de Alagoas  
Maceió - AL  
<http://lattes.cnpq.br/9033957482568348>

### Sandra Helena Vieira de Carvalho

Universidade Federal de Alagoas  
Maceió - AL  
<http://lattes.cnpq.br/3726839467177985>

**RESUMO:** A utilização do biodiesel como combustível vem ocorrendo de maneira gradual e progressiva incentivado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (Lei nº 11.097/05). O biodiesel ou a mistura deste com diesel mineral, podem ser utilizados pois apresentam propriedades físico-químicas muito semelhantes ao óleo diesel e propiciam uma dinâmica aceitável para o processo de combustão. Mas, a depender do tipo de biodiesel utilizado, haverá alteração das propriedades físico-química das misturas. Para garantir que as misturas estejam de acordo com parâmetros físico-químicos citados na Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), práticas de monitoramento da qualidade vêm sendo adotadas internacionalmente e, através das informações geradas, garantem

maior confiabilidade na decisão pela elevação dos teores de biodiesel. Neste estudo, o diesel foi misturado ao biodiesel de ouricuri em diferentes proporções: B0, B20, B40, B60, B80 e B100. Propriedades fundamentais, tais como, a densidade e viscosidade das misturas foram determinadas, com base nas normas ASTM D664 e ASTM D445, respectivamente. Essas propriedades foram determinadas a diferentes temperaturas numa faixa de 10 a 80 °C. Foi observado que a densidade e a viscosidade da mistura aumentam com o aumento do percentual do biodiesel nas misturas. Com relação a influência da temperatura, essas propriedades diminuem com o aumento da temperatura, para todas as misturas de biodieseis estudadas. O ponto de névoa e o ponto de fluidez também foram avaliados neste trabalho, uma vez que a cristalização que pode inviabilizar o uso das misturas em temperaturas frias, devido a deposição de ésteres graxos e parafinas no motor. Como resultado, obteve-se a não adequação do uso do biodiesel de ouricuri a temperaturas inferiores à 21°C, principalmente nas misturas B60, B80 e B100 as quais contém maior concentração de biodiesel, observando-se a formação de cristais.

**PALAVRAS-CHAVES:** misturas, ouricuri, propriedades físico-químicas.

### EVALUATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MIXTURES OF OURICURI BODIESEL AND OIL DIESEL

**ABSTRACT:** The use of biodiesel as fuel is

happening gradually and progressively, encouraged by the National Program of Production and Use of Biodiesel (Law nº 11.097/05). The biodiesel or mixture with mineral diesel can be used because they present physicochemical properties very similar to the oil diesel and they propitiate an acceptable dynamic to the combustion process. However, depending of the type of the used biodiesel, it will happen modifications in the physicochemical properties of the mixtures. To ensure that the mixtures of biodiesel/diesel are according to the physicochemical parameters cited in the Resolution of the National Petroleum, Gas Natural and Biofuel Agency, quality monitoring practices are being adopted internationally and, through the generated informations, ensure more strength in the decision by the increase in biodiesel contents. In this study, the diesel was mixed to the ouricuri biodiesel in different proportions: B0, B20, B40, B60, B80 e B100. Fundamental properties, as the density and viscosity of the mixture were determinated, based on the standards ASTM D664 e ASTM D445, respectively. These properties were determinated in different temperatures, to all the biodiesel mixtures studied. The cloud point and pour point were evaluated in this study, once that the crystallization that can derail the use of the mixtures in cold temperatures, due the deposition of paraffins and fatty esters in the engine. As result, obtained no adequacy in the use of the ouricuri biodiesel in inferior temperatures to 21°C, especially in the mixtures B60, B80 e B100, that have more biodiesel concentration, observing the crystal formations.

**KEYWORDS:** blends, ouricuri, physicochemical properties

## 1 | INTRODUÇÃO

A crise do petróleo de 1974 impulsionou o mundo a procurar prontamente uma alternativa viável para a substituição total ou parcial do combustível fóssil. Aliados a escassez dos combustíveis de origem fóssil somaram-se os crescentes problemas de poluição e essa preocupação ambiental atingiu diversos setores da sociedade e, inevitavelmente, a indústria. Muitas indústrias tiveram que adaptar suas atividades para o conceito de sustentabilidade. Com esse ajuste da estratégia energética global, a energia renovável verde tornou-se objeto de estudo e desenvolvimento. Foi neste cenário que o biodiesel começou a ser utilizado como um combustível alternativo ao diesel tradicional (DAI; KAO; CHEN, 2017; HANIS et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016).

Uma das rotas para produção do biodiesel é a reação de transesterificação, por meio desse processo químico é possível converter os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras em ésteres de biodiesel e glicerina, utilizando um álcool de cadeia curta e um catalisador, sendo este o processo mais utilizado na atualidade (HANIS et al., 2016; VERMA; DWIVEDI; SHARMA, 2017).

Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil vem adotando a estratégia do uso de misturas de diesel/biodiesel para a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira. Por meio da Lei nº 11.097/2005 em 2008, foi instituído que a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel a 2% (B2) seria obrigatória em todo território nacional. Esse percentual aumentou gradativamente e atualmente já se utiliza a mistura de 10% (B10) (ANP, 2022).

O processo de mistura de biodiesel/diesel é possível e recomendado, a fim de melhorar a qualidade do combustível. Mas, a depender do tipo de biodiesel utilizado, haverá alteração das propriedades físico-química das misturas, pois a mistura biodiesel / diesel é uma mistura muito complexa. Estão presentes no biodiesel compostos de ésteres, glicerídeos, pigmentos e antioxidantes. Os compostos no diesel são naftênicos, parafínicos e aromáticos, em diferentes proporções. As misturas desses compostos provocam diferenças nas propriedades físico-químicas e dessa forma os parâmetros de qualidade do biodiesel são importantes para os usuários finais, pois podem afetar o desempenho do motor e as emissões de poluentes (BENJUMEA; AGUDELO, 2008; DEMIBRAS, 2003).

Para adequado funcionamento do motor se faz necessário o estudo das propriedades dos biocombustíveis, neste sentido a densidade e a viscosidade são propriedades que merecem destaque, pois variam sensivelmente com as alterações nas composições das misturas.

A viscosidade cinemática e densidade são uns dos parâmetros exigidos pelas normas de biodiesel e diesel, por serem propriedades-chave do combustível para motores movidos à diesel. São capazes de afetar o início da injeção, a pressão de injeção, e a característica de pulverização de combustível, de modo que estas propriedades influenciam as emissões de desempenho do motor de combustão e gases de escape. Altas viscosidades e densidades também causam mais problemas em tempo frio, pois elas aumentam com a diminuição da temperatura (HOEKMAN *et al.* 2012).

Em baixas temperaturas, o biodiesel e suas misturas com óleo diesel derivado de petróleo, apresentam a deposição de ésteres graxos e parafinas durante o armazenamento, transporte e sua utilização, ocasionando queda das propriedades de fluxo, um dos problemas graves e conhecidos de longa data na indústria do petróleo. A baixas temperaturas ocorre a formação de núcleos de cristais parafínicos, visíveis a olho nu. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis é definida como ponto de névoa. Nas temperaturas abaixo do ponto de névoa, o crescimento cristalino e a aglomeração continuam até que os cristais fiquem grandes o bastante para restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros. Essa propriedade é conhecida como ponto de fluidez do biodiesel que é definido como a mais baixa temperatura em que o líquido escoar livremente. O ponto de fluidez e o ponto de névoa são usados para caracterizar a operacionalidade do escoamento de combustível em baixas temperaturas, porque afeta o emprego do combustível, especialmente em condições de clima frio. (ZARSKA *at al.* 2014; MENG *et al.* 2014, HOEKMAN *et al.* 2012),

Dessa forma, o controle de qualidade de biodiesel exerce grande importância para a comercialização desse combustível e suas misturas. Neste contexto, é importante conhecer as propriedades físico-químicas das misturas biodiesel/diesel, a fim de verificar se o combustível satisfaz as especificações da norma.

## 2 | METODOLOGIA

Foi realizado um estudo das propriedades físico-químicas (viscosidade cinemática, densidade, ponto de fluidez e ponto de névoa) do biodiesel de ouricuri e das suas misturas com diesel de petróleo, afim de avaliar a qualidade do biodiesel produzido e sua operacionalidade em motores movido a diesel. As misturas estudadas de diesel/biodiesel foram: B0, B20, B40, B60, B80 e B100 para o biodiesel produzido a partir do óleo de ouricuri com diesel comercial que já contém 5% de biodiesel de acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (Lei n° 11.097/05). A metodologia do trabalho é representada conforme o fluxograma abaixo (Figura 1).

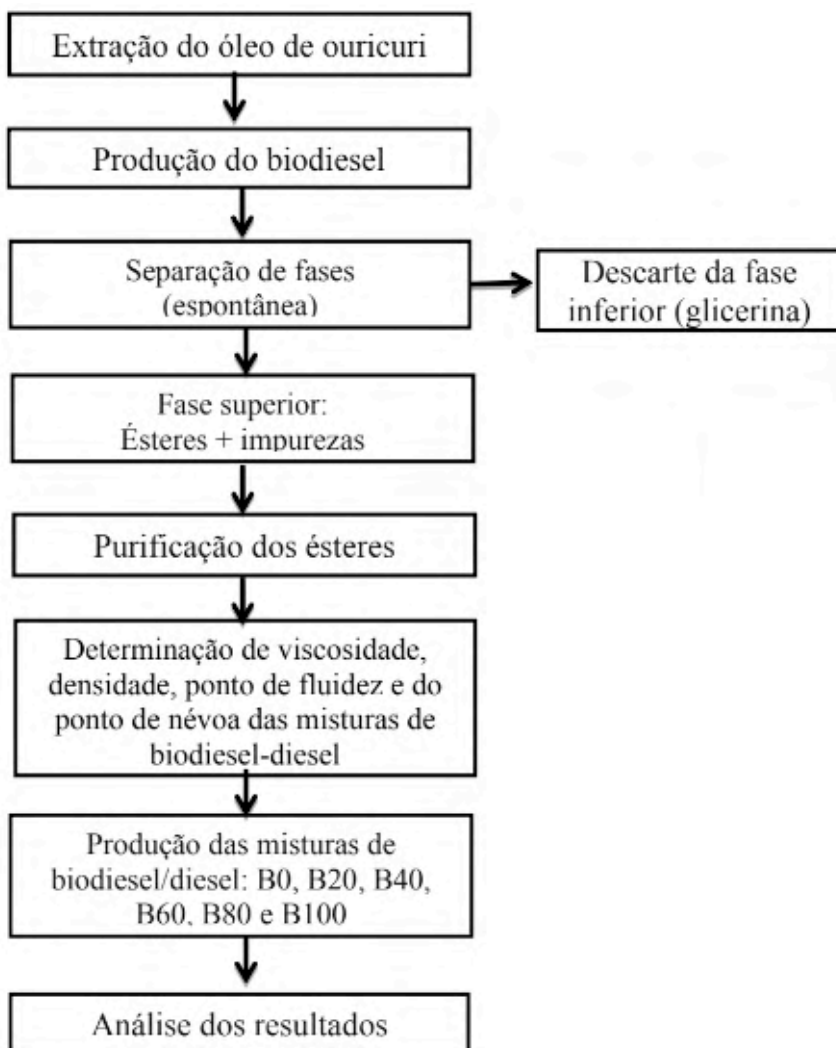


Figura 1. Fluxograma da metodologia aplicada.

## 2.1 Produção de biodiesel etílico de ouricuri na unidade piloto

Foi realizada uma reação de transesterificação alcalina a partir do óleo de ouricuri para obtenção do biodiesel. Os reagentes utilizados foram: álcool etílico absoluto P.A., hidróxido de sódio P.A. e óleo de ouricuri. A reação foi realizada com os seguintes parâmetros: razão molar óleo/álcool de 1:10, quantidade de catalisador de 1,5% referente a massa de óleo, tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 70°C. A unidade piloto utilizada para produção do biodiesel, é composta por um agitador mecânico, um reator encamisado, onde o fluido de circulação é a água, sendo temperatura do sistema mantida através de um banho termostático (Modelo TE – 184, TECNAL), conforme Figura 2.

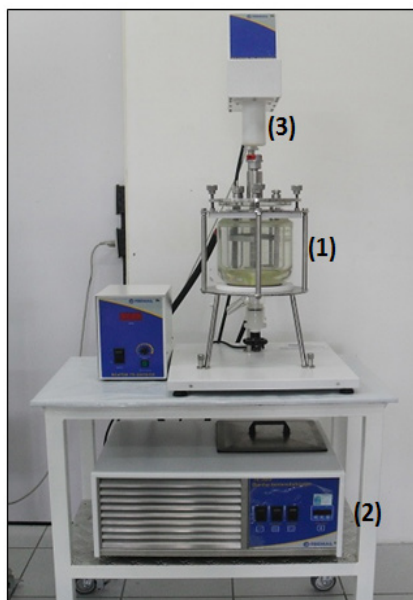


Figura 2 - Unidade piloto de produção de biodiesel composto por: (1) reator; (2) banho termostático e (3) agitador mecânico.

## 2.2 Misturas de biodiesel/diesel

As misturas foram preparadas com diesel puro e biodiesel metílico e etílico de chichá nas concentrações: B0, B10, B15, B20, B40, B60, B80 e B100 em v/v conforme indicação da ANP. Os volumes foram preparados em duplicada e recolhidos em provetas de 10 mL. Após a preparação das misturas, foram realizadas as análises de viscosidade e densidade, descritas a seguir:

### 2.2.1 Análise da viscosidade para diferentes misturas de biodiesel – diesel

A viscosidade foi determinada de acordo com a NORMA ASTM D445, utilizando um viscosímetro de Ostwald da marca SCHOTT. Foi utilizado um capilar com constante de 150

cSt/s sendo empregados 8 mL de amostra contendo as misturas de biodiesel/diesel e foi determinado seu tempo de escoamento a uma temperatura de 40°C. Para a construção das curvas de viscosidade foi utilizado capilar com constante de 100 cSt/s para as temperaturas: 20, 25, 30, 40, 60 e 80°C. A viscosidade foi obtida pela Equação 1:

$$\text{Viscosidade} = T \cdot C \quad (1)$$

Onde,  $T$  é o tempo de escoamento (segundos) e  $C$  é a constante do viscosímetro (cSt/s)

O valor da constante utilizada, fornecido pelo fabricante, é 0,0411 cSt/seg. A viscosidade então será obtida em cSt que é numericamente igual a  $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ .

### *2.2.2 Análise da densidade para diferentes misturas de biodiesel*

A densidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D664, utilizando um densímetro digital (modelo DMA 35N, ANTAN PAAR). A amostra das misturas de biodiesel foi resfriada até 20°C e feita à leitura diretamente no densímetro digital. Para a construção das curvas de densidade foram utilizadas as temperaturas de 10, 15, 20, 30 e 40 °C.

### *2.2.3 Análise do ponto de fluidez e névoa*

O método para determinação do ponto de fluidez consiste em resfriar uma amostra num ritmo pré-determinado, observando-se a sua fluidez a cada queda de temperatura de 3°C, até que visualmente a superfície da amostra permaneça imóvel (ponto de congelamento) por 5 segundos, ao se colocar o tubo de ensaio com a amostra, na posição horizontal. A temperatura 3°C acima desta, é o ponto de fluidez da amostra. A verificação do ponto de fluidez foi feita de acordo com o emprego da norma brasileira NBR 11349:1990.

O método para determinação do ponto de névoa foi obtido pela norma ASTM D2500, onde foi observado a temperatura do combustível, durante um processo de resfriamento, onde ocorreu a formação dos primeiros cristais parafínicos.

## **3 | RESULTADOS**

Os resultados obtidos por meio dos parâmetros físico-químicos para o biodiesel de ouricuri puro (B100) e suas misturas com diesel de petróleo (B0, B20, B40, B60 e B80) serão subdivididos em três seções que descrevem o comportamento da viscosidade, da densidade e por fim do ponto de névoa e do ponto de fluidez das misturas frente à variação de temperatura.

### **3.1 Análise da viscosidade**

A Viscosidade Cinemática é uma propriedade fluidodinâmica que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Devido à viscosidade

indicar a resistência do fluido ao escoamento, o controle dessa propriedade para o biodiesel é importante para garantir funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. A viscosidade também influencia a etapa de combustão, cuja eficiência dependerá da potência máxima desenvolvida pelo motor. As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D445 que fornece um método para obtenção da viscosidade cinemática para o biodiesel (B100) e para mistura de biodiesel em diesel de petróleo. Os dados obtidos são encontrados na Tabela 1:

	B0	B20	B40	B60	B80	B100
25 °C	4,508	4,7173	5,1359	5,3613	5,474	5,5706
30 °C	3,5742	4,0411	4,2665	4,3148	4,3953	4,4275
40 °C	2,7692	3,0429	3,38905	3,34075	3,4776	3,6064
60 °C	1,9803	2,2379	2,34255	2,29425	2,45203	2,4794
80 °C	1,5295	1,5617	1,69855	1,73075	1,77905	1,85955

Tabela 1 - Viscosidade (mm<sup>2</sup>/s) obtida para os blends biodiesel/diesel de ouricuri.

Segundo RESOLUÇÃO ANP N° 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, a viscosidade cinemática dos biodieséis (a 40°C) deve estar entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Obteve-se a viscosidade de 3,6064 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para os biodieséis de ouricuri puro. Portanto, a viscosidade do biodiesel está de acordo com as normas. A Figura 7 apresenta os resultados obtidos a partir do estudo das viscosidades das misturas de diesel/ biodiesel etílico de ouricuri conforme as concentrações pré-estabelecidas: B20, B40, B60, B80, B100 e diesel.

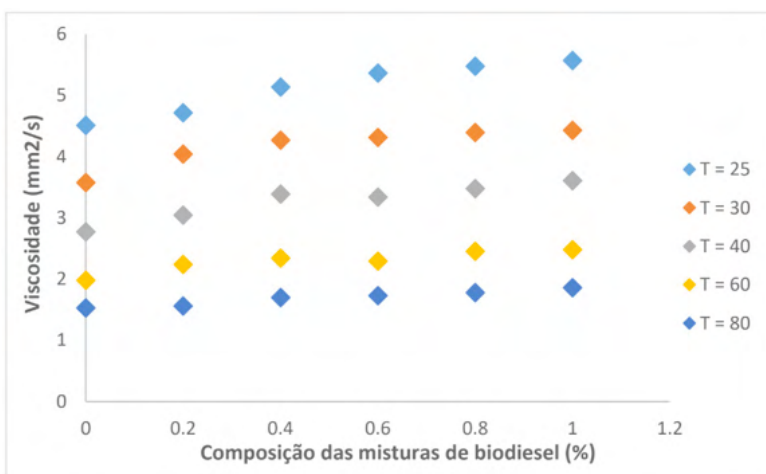


Figura 3 - Curva de viscosidade das misturas de diesel/ biodiesel de ouricuri.

Observou-se a partir da Figura 3, que a viscosidade para as diferentes misturas aumenta em razão do aumento de biodiesel na composição da mistura. Este era um comportamento esperado uma vez que um líquido mais viscoso tem sua concentração aumentada em uma dada mistura. Observou-se também que as viscosidades das misturas são afetadas diretamente pela temperatura, a viscosidade diminui a medida que a temperatura aumenta. De um modo geral, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a fração de biodiesel na mistura biodiesel/diesel, o que pode prejudicar aos motores a diesel. Assim sendo, o aumento do percentual do diesel na mistura diesel/biodiesel deve ser estudado detalhadamente, a fim de assegurar um funcionamento adequado do motor. Outros parâmetros também podem influenciar na viscosidade das misturas tais como massa molecular, forças intermoleculares e polaridade.

### 3.2 Análise da densidade

A densidade do combustível é uma característica importante, pois de uma maneira geral, influencia a partida e pressão da injeção, além da pulverização do combustível, de modo a interferir no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases, pois altas densidades podem gerar fumaça negra e emissão excessiva de material particulado. As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D664 que fornece um método para obtenção da densidade para o biodiesel (B100) e para mistura de biodiesel em diesel de petróleo. Os dados obtidos são encontrados na Tabela 3:

	<b>B0</b>	<b>B20</b>	<b>B40</b>	<b>B60</b>	<b>B80</b>	<b>B100</b>
<b>15 °C</b>	845,3	850,3	858,3	867,3	871,75	880,7
<b>20 °C</b>	840,5	846,4	853,75	863,2	867,9	875,55
<b>25 °C</b>	838,8	847,7	854,0	858,8	865,1	870,5
<b>30 °C</b>	834,3	843,2	850,5	855,7	861,5	866,5
<b>40 °C</b>	826,9	835,9	842,7	848,3	854,1	858,7

Tabela 2 - Densidade (Kg/m<sup>3</sup>) obtida para os blends biodiesel/diesel de ouricuri.

A RESOLUÇÃO ANP N° 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, também estabelece as especificações padrões para a densidade do biodiesel (B100) e para mistura de biodiesel com diesel de petróleo, cuja densidade deve estar entre 850-900 kg/m<sup>3</sup> à 20 °C, nota-se que o B100, que é o biodiesel puro, encontra-se dentro do valor exigido, onde foi obtido um valor de 875,55 Kg/m<sup>3</sup> para os biodiesel de ouricuri. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos a partir do estudo das densidades das misturas de diesel/ biodiesel etílico de ouricuri conforme as concentrações pré-estabelecidas: B10, B20, B40, B60, B80, B100 (biodiesel) e diesel.



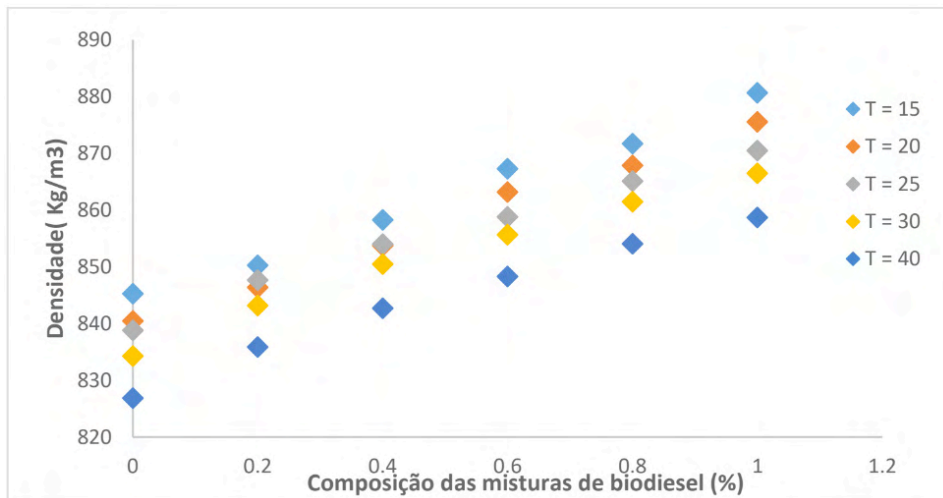


Figura 4 - Curva de densidade das misturas de diesel/ biodiesel de ouricuri.

Neste caso, diferentemente da variação de viscosidade, os valores das densidades do biodiesel e diesel puros estão muito próximos, assim como em todas as misturas biodiesel/diesel etílicos analisadas, havendo uma variação apenas na segunda casa decimal entre as *misturas*. Portanto, aumentando o percentual de biodiesel nas misturas haverá um consequente aumento da densidade da mistura biodiesel/diesel. Em geral, a densidade de biodiesel é também afetada pelo aumento da temperatura: quanto maior a temperatura menor será sua densidade. Este estudo é importante, pois a relação ar/combustível e consequentemente a quantidade de energia produzida na câmara de combustão são influenciados diretamente pela densidade, o que pode afetar o desempenho do motor.

### 3.3 Análise do ponto de fluidez e do ponto de névoa

De uma forma geral o biodiesel a baixas temperaturas, tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo, ocasionando problemas na partida do motor. Os valores para o ponto de fluidez e ponto de névoa devem ser estabelecidos por cada país em função do seu clima. No Brasil, é estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme os métodos NBR 11349:1990. O valor máximo de 19 °C está estabelecido na Resolução brasileira é aplicável para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e para o estado da Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. A Tabela 4 indica o comportamento físico do biodiesel de ouricuri e das suas misturas com diesel mineral com o aumento da temperatura. Destes ensaios, pode-se analisar o ponto de fluidez e o ponto de névoa das misturas.

Temperatura 0°C			Temperatura 3°C		Temperatura 6°C	
	Observação	Aspecto	Observação	Aspecto	Observação	Aspecto
B0	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B20	C	AM	NC	TL	NC	FC
B40	C	AM	C	E	NC	FC
B60	C	AM	C	E	C	E
B80	C	AM	C	E	C	E
B100	C	AM	C	E	C	E

Temperatura 9°C			Temperatura 12°C		Temperatura 15°C	
	Observação	Aspecto	Observação	Aspecto	Observação	Aspecto
B0	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B20	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B40	NC	FC	NC	FC	NC	TL
B60	NC	FC	NC	FC	NC	FC
B80	C	E	C	E	NC	FC
B100	C	E	C	E	NC	FC

Temperatura 18°C			Temperatura 21°C		Temperatura 24°C	
	Observação	Aspecto	Observação	Aspecto	Observação	Aspecto
B0	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B20	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B40	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B60	NC	FC	NC	FC	NC	TL
B80	NC	FC	NC	FC	NC	TL
B100	NC	FC	NC	FC	NC	TL

Tabela 3 - Congelamento da mistura de diesel /biodiesel etílico de ouricuri.

\*C= congelou, NC= não congelou, AM= ausência de movimento, E= escorreu, FC= formação de cristais e TL= totalmente líquido.

Com a redução da temperatura ocorre a formação de núcleos de cristais parafínicos invisíveis a olho nu. O crescimento desses cristais aumenta com a redução da temperatura. Os cristais tornam-se visíveis numa temperatura definida como o ponto de névoa, porque os cristais formam uma suspensão enevoada, ou seja, o ponto de névoa pode ser entendido como a temperatura de um combustível em um processo de resfriamento, onde se observa a formação dos primeiros cristais. Conforme dados experimentais da Tabela 3, o ponto de névoa da mistura B20 foi alcançado na temperatura de 6 °C, o da mistura B40 foi à 12 °C e das misturas B60, B80 E B100 foi de 21°C onde observou-se a formação dos primeiros cristais no tubo de ensaio.

Em temperaturas abaixo do ponto de névoa, cristais maiores fundem-se uns aos outros e formam grandes aglomerados que podem restringir ou impedir o escoamento do

combustível em tubulações e filtros. Podemos então estabelecer o ponto de fluidez que é a menor temperatura em que o combustível ainda escoar. Este ponto é uma medida importante para a determinação das características de armazenagem e de transporte do combustível na instalação. Conforme a Tabela 3, vemos que todas as misturas de biodiesel/diesel e o biodiesel de ouricuri congelaram à 0°C. Com isso para as misturas B20, B40, B60, B80 e B100 obtemos o ponto de fluidez igual a 3°C, pois o ponto de fluidez corresponde a temperatura do ponto de congelamento mais 3°C. No entanto à 3°C, as misturas B20, B40, B60, B80 e B100 não se mantiveram estáticas, por um período de 5 segundos, ao colocar o tubo de ensaio contendo a amostra na posição horizontal. Seguimos observando-se o comportamento das misturas, aumentando-se gradativamente a temperatura até 24°C, com uma variação de 3°C à cada nova temperatura. Neste ponto, foi possível perceber que todas as misturas estavam totalmente no seu estado líquido.

Estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais altos serão os valores destes parâmetros. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados. Essas propriedades desfavorecem o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões de clima temperado, pois os óleos vegetais normalmente apresentam ponto de fluidez superior ao do diesel mineral convencional. Alternativamente, podem ser utilizados inibidores de cristalização, de forma a permitir o uso e estocagem destes combustíveis em regiões mais frias e a utilização de aditivos apropriados no óleo vegetal pode conferir-lhe maior fluidez, diminuindo seu ponto de fluidez. Vale ressaltar que este problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

## 4 | CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, percebeu-se que o aumento do percentual do diesel na mistura diesel/biodiesel deve ser estudado detalhadamente, a fim de assegurar um funcionamento adequado do motor, pois a mistura biodiesel / diesel é uma mistura muito complexa. Neste trabalho, foi realizada uma investigação do efeito da temperatura nas análises de viscosidade, densidade, ponto de névoa e ponto de fluidez para as misturas B0, B20, B40, B60, B80 e B100.

Em geral, a viscosidade e a densidade de biodiesel são afetadas pelo aumento do percentual de biodiesel na mistura biodiesel/diesel e pelo aumento da temperatura, quanto maior a temperatura menor será a viscosidade e densidade. Para o biodiesel de ouricuri e suas misturas, a viscosidade está na faixa de 1,5295 a 5,5706 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> e a densidade de 826,9 a 880,7 Kg/m<sup>3</sup> e encontram-se dentro das normas estabelecidas.

A operacionalidade das misturas com biodieseis provenientes de palmáceas está diretamente relacionada a identificação do ponto de fluidez e do ponto de névoa das misturas, assim, este trabalho veio a contribuir para a identificação destes pontos para diferentes misturas com diesel de petróleo. O estudo avalia a aplicabilidade do biodiesel de ouricuri, assim como, de suas misturas em regiões de clima frio. Quanto maior a porcentagem de biodiesel na mistura, maior a influência nas propriedades de fluxo das misturas de biodiesel/diesel, fazendo-se necessária a adição de anti-congelantes e outros aditivos para sua utilização em climas frios. As misturas B20, B40, B60, B80 e B100 à temperatura igual ou inferior a 3°C, não irão fluir sem a adição de aditivos. As temperaturas mínimas para que não haja deposição no motor, provocando a queda das propriedades de fluxo são 6°C para a mistura B20; 12°C para B40; e, 21°C para B60, B80 e B100.

## REFERÊNCIAS

BENJUMEA, P.; AGUDELO, J. **Basic properties of palm oil biodiesel – diesel blends**. Fuel, v. 87, p. 2069–2075, 2008.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey**. Energy conversion and Management, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

HANIS, S. et al. **A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production**, 2016.

HOEKMAN, S.K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 143-169, 2012.

MENG, X.; JIA, M.; WANG, T. **Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K**. Fuel, v. 121, p. 133–140, 2014.

OLIVEIRA, F. J. S. et al. **Generation, characterization and reuse of solid wastes from a biodiesel production plant**. Waste Management, 2016.

TRAN, D.; CHANG, J.; LEE, D. **Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes**. Applied Energy, v. 185, p. 376–409, 2017.

VERMA, P.; DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. **Comprehensive analysis on potential factors of ethanol in Karanja biodiesel production and its kinetic studies**. Fuel, v. 188, p. 586–594, 2017.

ZARSKA, M.; BARTOSZEK, K.; DZIDA, M. **High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil**. Fuel, v. 125, p. 144–151, 2014.

## TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* MEDIADA POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE GLYCINE MAX E *Ricinus communis L.*

Data de aceite: 01/03/2022

Data de submissão: 27/01/2022

### Sávio Eduardo Oliveira Miranda

Instituto de Engenharia, Ciência e Tecnologia,  
Universidade Federal dos Vales do  
Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM  
Janaúba – MG  
<http://lattes.cnpq.br/6996665402513284>

### Sandro Luiz Barbosa dos Santos

Departamento de Farmácia - Bioquímica,  
Universidade Federal dos Vales do  
Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM Diamantina  
– MG  
<http://lattes.cnpq.br/1838900365016581>

### Stanlei Ivair Klein

Departamento de Química Geral e Inorgânica,  
Instituto de Química de Araraquara,  
Universidade do Estado de São Paulo - UNESP  
Araraquara - SP  
<http://lattes.cnpq.br/2545904877423127>

**RESUMO:** Neste trabalho, uma rota sintética para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAC) ou biodiesel é relatado. O biodiesel foi produzido a partir da transesterificação *in situ* de sementes de soja e mamona contendo óleo vegetal, com metanol e utilizando NaOH como catalisador em um processo acelerado por irradiação por micro-ondas. Tal método emprega diretamente as sementes das oleaginosas, eliminando a etapa de extração química ou física do óleo vegetal que normalmente é empregado.

A eficiência dos processos de adequação das matérias-primas e procedimentos reacionais foram confirmadas pela caracterização do biodiesel produzido por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sendo obtidos rendimentos de 93% para a soja e 96% para a mamona.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel; Transesterificação *in situ*; Micro-ondas; Soja; Mamona.

### MICROWAVE-MEDIATED *IN SITU* TRANSESTERIFICATION FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM SEEDS OF GLYCINE MAX AND *Ricinus communis L.*

**ABSTRACT:** In this work, a synthetic route for the production of fatty acid methyl esters (FAME) or biodiesel is reported. The biodiesel was produced from the *in situ* transesterification of soybean and castor beans containing vegetable oil, with methanol and using NaOH as a catalyst in a process accelerated by microwave irradiation. This method directly employs the seeds of the oilseeds, eliminating the step of chemical or physical extraction of the vegetable oil that is normally employed. The efficiency of the processes for adapting raw materials and reaction procedures were confirmed by the characterization of biodiesel produced by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, yielding 93% for soybean and 96% for castor bean.

**KEYWORDS:** Biodiesel; *In situ* transesterification; Microwave; Soy; Castor.

## 1 | INTRODUÇÃO

Lima e col. (2021), avaliaram o custo de implementação de uma planta de produção de biodiesel e concluíram que se utilizado óleo refinado como matéria-prima no processo, este equivale a 79% do custo total de toda matéria-prima. Na busca por alternativas que suplantasse essa vicissitude, surgiram alguns trabalhos com a produção *in situ* de biodiesel, onde elimina-se a etapa de extração e purificação do óleo vegetal, uma vez que o óleo vegetal é extraído diretamente pelo álcool, geralmente na presença de um co-solvente, irradiação de ultrassom ou micro-ondas, e na presença do catalisador que promoverá a transesterificação (ZENG *et al*, 2009; SHUIT *et al*, 2010; PASCOAL *et al*, 2020; QU *et al*, 2021).

Os primeiros trabalhos sobre produção de biodiesel a partir de fontes vegetais *in situ* datam de 1985 com o pesquisador australiano Kevin J. em um trabalho com sementes de girassol sob catálise homogênea ácida. Na justificativa de seus trabalhos ele citou um aumento de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos possibilitado pelo aproveitamento de toda semente inclusive a casca que era desprezada pelo método tradicional. Este trabalho apresenta ainda a vantagem de se trabalhar com solventes mais baratos e menos tóxicos que o hexano, frequentemente utilizado na extração de óleo vegetal (HARRINGTON & D'ARCY-EVANS, 1985a; HARRINGTON & D'ARCY-EVANS, 1985b).

Os jatos ultrassônicos são úteis, no sentido de que rompem os limites entre o óleo denso e o álcool menos denso com as fases catalisadoras dissolvidas, evitando a necessidade de agitação vigorosa e longos tempos de contato. Em particular, ultrassom e NaOH transformaram óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) em biodiesel com sucesso (HO *et al*, 2014). NaOH também é a escolha para a transesterificação de óleo de dendê com metanol. O tempo de reação de 2,5 min levou a um rendimento de 97,6% em ésteres metílicos de ácidos graxos. Além de encurtar o tempo de reação em relação ao método tradicional que comumente é de 30 minutos, a etapa de separação da glicerina também foi reduzida de 4 h para 4 min quando irradiado por micro-ondas (ALLAMI *et al*, 2019).

O presente estudo contribuiu com a investigação de uma técnica alternativa para a produção de biodiesel a partir de duas fontes de óleo. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a produção de ésteres metílicos de soja (*Glycine max*) e mamona (*Ricinus communis* L.) empregando transesterificação *in situ* assistida por irradiação de micro-ondas. O biodiesel formado foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C. Por fim, purificou-se a glicerina e obteve-se os sais provenientes do catalisador utilizado.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A eficiência da metodologia empregando irradiação de micro-ondas oriundas de um

forno doméstico demonstrada por este grupo de pesquisa levou ao estudo do seu uso em reações *in situ*. O que se descreverá, portanto, são adaptações de trabalhos previamente publicados (BARBOSA, KLEIN *et al*, 2013; BARBOSA, MIRANDA *et al*, 2013; BARBOSA *et al*, 2014; BARBOSA *et al*, 2015; BARBOSA *et al*, 2018; BARBOSA *et al*, 2019).

## 2.1 Preparação do metóxido

O metóxido de sódio, promovedores de reações de transesterificação, foi preparado a partir da adição de 0,50 g de NaOH (micropérolas da marca Vetec Química Fina com 99% de pureza) à um béquer contendo 400 mL de metanol (metanol 99,5% da Proquímios). A mistura foi agitada até completa dissolução do NaOH por um período de 30 minutos.

## 2.2 Síntese de biodiesel metílico a partir de sementes (*in natura*) de soja e mamona em um processo promovido por metóxido de sódio.

Sementes de soja (100,0 g) e mamona (100,0 g), previamente trituradas, foram secas em uma estufa a temperatura de 80 °C durante um período de 12 horas. Após esse período as biomassas foram transferidas a um dessecador e mantida nestas condições até atingir a temperatura ambiente. O metóxido de sódio obtido anteriormente foi adicionado ao béquer (1000 mL) contendo uma das biomassas desidratadas sob agitação mecânica a 730 RPM durante 10 minutos. Após esse período o béquer contendo a mistura reacional foi transferida a um forno de micro-ondas doméstico não modificado (marca Panasonic modelo NN-S46B na frequência de 2450 GHz) e irradiada a uma potência de 240 W durante um período de 10 minutos. O processo reacional foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD), tendo como eluente uma mistura contendo hexano, acetato de etila e ácido acético glacial na proporção de 9:1:0,5 e vapores de iodo como revelador. Amostras da mistura reacional foram coletadas com o auxílio de um capilar de vidro a cada intervalo de 1 minuto durante 10 minutos, ou seja o período necessário para que todo o material de partida (triglicerídeos) fosse consumido. Após esse período o forno de micro-ondas foi desligado e a mistura reacional mantida em repouso até atingir a temperatura ambiente e ser transferida a um funil de Buchner para retirar o material vegetal sólido. A solução filtrada foi transferida a um balão de fundo redondo e concentrado em evaporador rotativo a 90 rpm sob pressão reduzida. A solução concentrada foi transferida a um funil de separação (250 mL) onde ocorreu, após 10 minutos de repouso, a formação de duas fases, sendo a fase superior composta por biodiesel metílico e a fase inferior composta pela glicerina. Posteriormente as fases foram separadas, sendo que a fase contendo biodiesel foi transferida a um segundo funil de separação (250 mL) e lavada com água destilada até pH neutro, a fim de se retirar vestígios de bases alcalina e um pequeno excesso de metanol. A solução contendo biodiesel foi seca em  $K_2SO_4$  anidro, sendo obtido um rendimento de 93% para a soja e 96% para a mamona. A glicerina obtida no processo foi armazenada em um frasco para posterior purificação.

## 2.3 Purificação da glicerina obtida

A glicerina obtida na etapa de produção do biodiesel foi transferida a um béquer (1000 mL) e acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado até pH 1. Ao acidificar a solução contendo glicerina, ocorre formação de duas novas fases, uma superior contendo com biodiesel que estava solubilizado na glicerina e ácidos graxos livres (AGL) e, conseqüentemente a fase inferior contendo de glicerina bruta e sais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente as fases foram separadas e a glicerina juntamente com os sais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  formados foi transferida a um béquer (1000 mL) e neutralizados com uma solução concentrada de hidróxido de sódio. Este procedimento de neutralização leva a precipitação de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o qual é separado da glicerina por filtração em um funil de Buchner (250 mL). A glicerina obtida foi posteriormente purificada por destilação a pressão reduzida (0,0010 mmHg). O precipitado contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi purificado por recristalização, utilizando água destilada (100,0 mL) como solvente e carvão ativo para adsorção de pigmentos e substâncias orgânicas polares. O produto obtido foi seco em estufa a 100 °C durante 12 horas e ativado em mufla a 600 °C por 4 horas. Após este período os sais de sulfato de sódio foram mantidos na mufla desligada até atingirem a temperatura ambiente e armazenado em um frasco, sendo posteriormente utilizado como dessecante na secagem de biodiesel.

## 2.4 Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN $^{13}\text{C}$ )

Análises de RMN  $^1\text{H}$  foram realizadas utilizando um espectrômetro INOVA de 500 MHz equipado com sondas BBO de 5 mm e 7,05 T. Clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e TMS foram utilizados como solvente e padrão interno, respectivamente. Espectros  $^1\text{H}$  (500 MHz) foram registrados com duração de pulso de 45,0°, um atraso de reciclagem de 1,0 s e 8 varreduras. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz) foram registrados com uma duração de pulso de 45°, um atraso de reciclagem de 1,89 s e 200 varreduras.

# 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 3.1 Produção *in situ* de biodiesel metílico a partir de sementes de soja e mamona

A metodologia empregando irradiação de micro-ondas oriundas de um forno doméstico em reações *in situ*, ou seja, a transesterificação direta do óleo nas sementes das oleaginosas (soja e mamona) sem a necessidade de extração antecedente, mostrou-se muito eficiente. O processo consistiu inicialmente de uma desidratação prévia das sementes. Isso se fez necessário visto que a presença de água ou umidade interfere no processo de transesterificação dos triglicerídeos promovida por álcalis.

Um dos desafios deste trabalho foi o de aplicar as irradiações de micro-ondas oriundas de forno de micro-ondas doméstico (comum) que não são homogêneas em



reações químicas (transesterificação). A irradiação não homogênea produzida pelo forno de micro-ondas comum transforma o processo de aquecimento do meio reacional não uniforme, o que poderia afetar a conversão total do óleo vegetal em biodiesel. Trabalhos anteriores indicaram que 0,5 mol de metanol, uma molécula polar e fortemente absorvente de micro-ondas, chegaria a sua temperatura de ebulição com menos de 15 segundos, quando irradiado com uma potência de 560 W (BAGHURST & MINGOS, 1992). Desta forma pode-se supor que o metanol pode ferver e homogeneizar a mistura reacional, consequentemente contrabalanceando a irradiação não homogênea e evitando a necessidade de agitação externa. Além disso, o tempo de reação, aparentemente longo de 10 minutos aqui empregado, garante a eficiência do processo de transesterificação.

O rendimento aproximado do processo de transesterificação do óleo de soja e mamona em metanol e com emprego de NaOH como catalisador do processo reacional, pode ser estimada considerando que o óleo de soja e mamona são constituídos pelos triglicerídeos típicos, ácido oleico e ricinoleico, respectivamente e pelos teores de lipídios nas sementes de 20% e 37%, respectivamente. Desta forma, os rendimentos obtidos foram de 93% para a soja e 96% para a mamona.

### 3.2 Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN $^{13}\text{C}$ ) do biodiesel metílico produzido *in situ* a partir de sementes de soja

A Figura 1 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  500 MHz de uma amostra de biodiesel metílico, produzido a partir de sementes de soja (*Glycine max*) em um processo irradiado por micro-ondas oriundas de um forno doméstico.

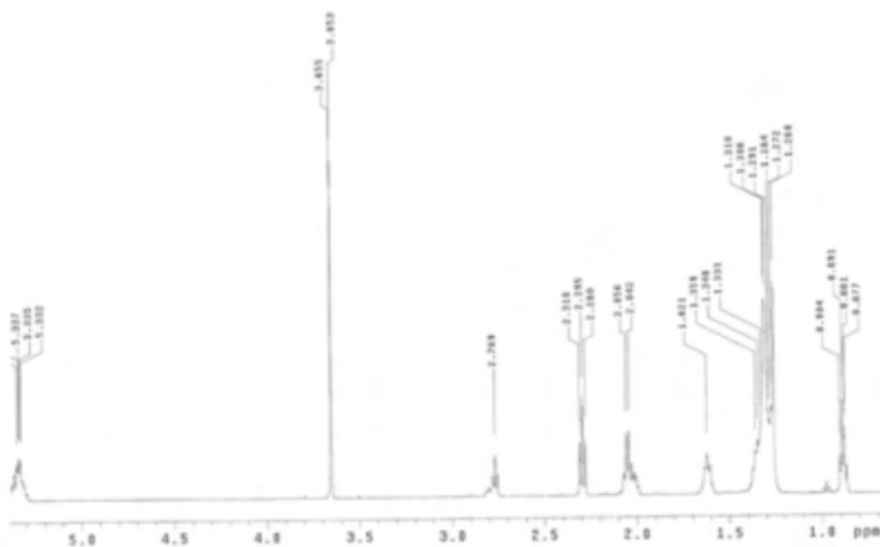


Figura 1: Região alquílica do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz) do biodiesel metílico produzido a partir de sementes de soja.



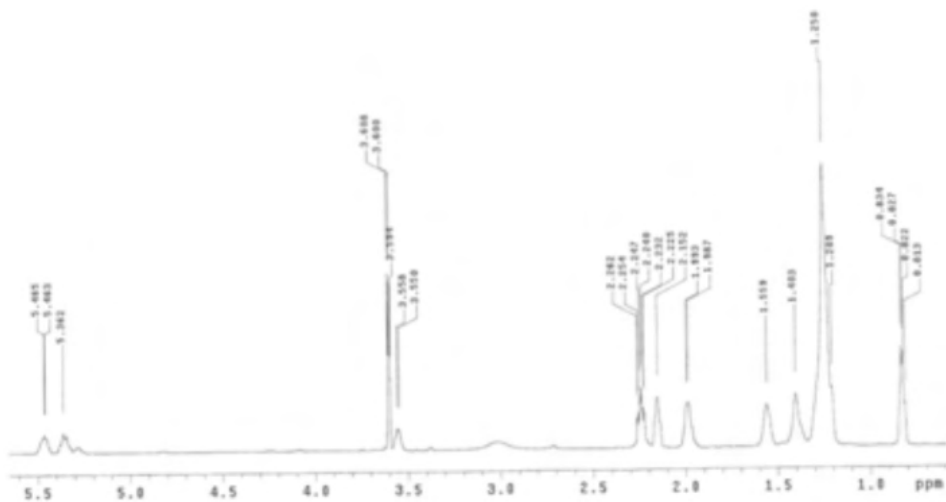


Figura 3: Região alquílica e vinílica do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz) do biodiesel metílico produzido a partir de sementes de mamona.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  mostra um sinal (singlete) em 3.48 ppm correspondente aos prótons metílicos do grupamento metoxila. Os prótons  $\alpha$ -metilênicos presentes nos ésteres derivados de triglicerídeos aparecem como um tripleto em 2.24 ppm, sendo que o pico referente à hidroxila presente no ácido graxo ricinoléico aparece em 3.00 ppm.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  125 MHz está representado na figura 4.

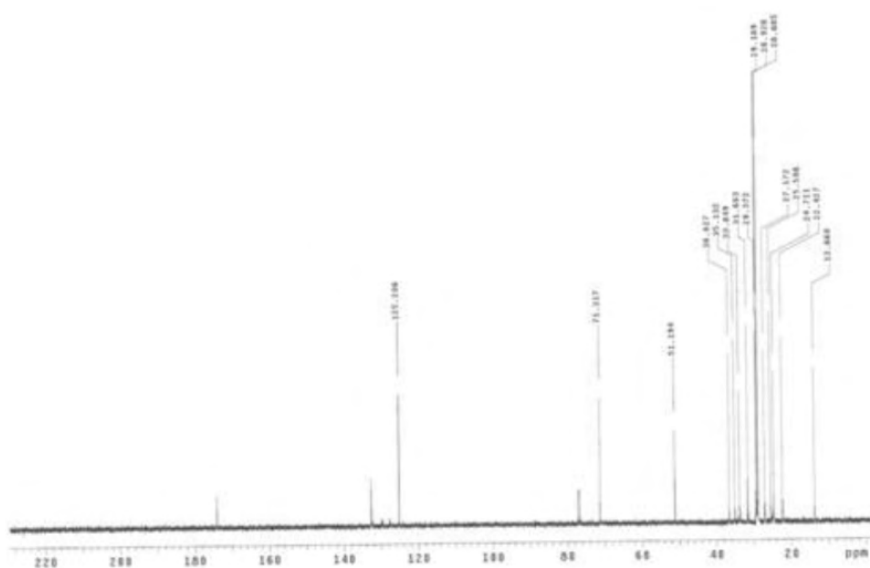


Figura 4: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz) do biodiesel metílico produzido a partir de sementes de mamona.

Neste espectro, a presença de pico em 71.31 ppm refere-se ao carbono carbinol do ácido graxo ricinoléico e o pico em 51.31 ppm referente ao carbono do grupamento metoxila, já os picos que aparecem na região de 36 ppm são referentes aos carbonos  $\alpha$ -metilênico. No espectro podemos perceber também a presença de um pico na região dos carbonos vinílicos (125.21 ppm) referentes às insaturações presentes nos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos presentes no óleo de mamona e que não são afetadas pelo processo reacional e nem pelas irradiações das micro-ondas. Os carbonos carbonílicos aparecem na região de 174.10 ppm no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

### 3.4 Purificação da glicerina e obtenção de sais provenientes do catalisador

A glicerina resultante do processo de transesterificação é uma substância escura, consequência de impurezas dissolvidas nela como, AGL, algum biodiesel que se solubilizou nesta fase e os íons provenientes do catalisador. A metodologia proposta para purificação da glicerina passa por uma acidificação até pH 1 utilizando o ácido mineral  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esse procedimento protona todos os compostos ácidos, que estão na sua forma de base conjugada, consequência da catálise básica utilizada. Essa protonação leva a separação de duas fases, uma superior contendo AGL e traços de biodiesel e uma inferior contendo glicerina e sais do catalisador utilizados (Figura 5).

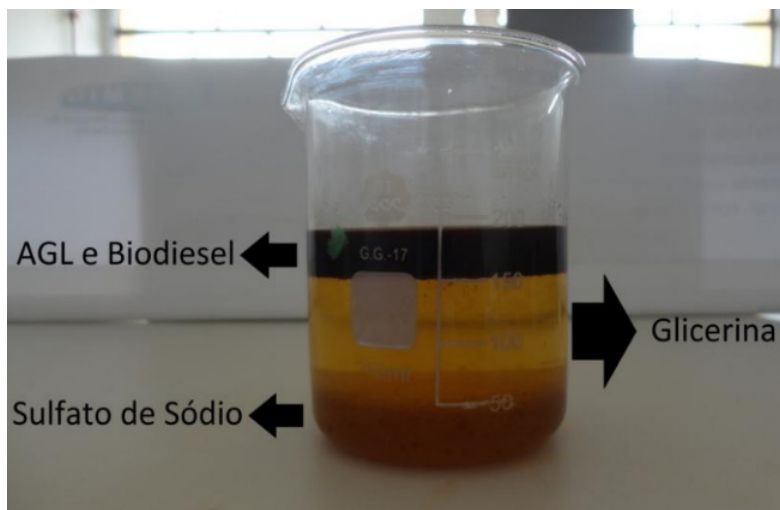


Figura 5: Separação das fases após acidificação da glicerina bruta.

A glicerina foi então separada, em um funil de separação, e neutralizada com o hidróxido utilizado para promover a transesterificação. Em uma filtração simples sob pressão reduzida, retiram-se os sais provenientes do catalisador. A glicerina é então destilada a pressão reduzida por duas vezes, adquirindo grau farmacêutico de pureza.

No processo de purificação da glicerina e recuperação do catalisador, o ácido

sulfúrico foi escolhido por fornecer produtos (sulfatos) que apresentam maior importância comercial. A purificação dos sulfatos mostrou-se muito simples, através de uma simples recristalização utilizando água como solvente, e eficiente (Figura 6), podendo ser reintegrado à cadeia produtiva de biodiesel como dessecante.



Figura 6: Sulfato de sódio obtido da purificação da glicerina antes (à esquerda) e depois (à direita) da recristalização.

## 4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho descrevemos a produção de biodiesel por rota metílica, a partir de sementes de soja e mamona em reações de transesterificação *in situ* catalisadas por base (NaOH) e irradiadas por micro-ondas oriundas de um forno doméstico. A eficiência dos processos de adequação das matérias-primas e procedimentos reacionais empregando irradiação de micro-ondas foram confirmadas pela caracterização do biodiesel produzido por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Uma das vantagens desta técnica é possibilitar a redução no preço do processo de produção do biodiesel, uma vez que a extração e refino do óleo vegetal não se torna necessária.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

ALLAMI, H.A.; *et al.* **Precise evaluation the effect of microwave irradiation on the properties of palm kernel oil biodiesel used in a diesel engine.** Journal of Cleaner Production, v. 241, p. 117777, 2019.

BAGHURST, D.R.; MINGOS, D.M.P. **Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating**. Journal of the Chemical Society, n. 9, p. 674-677, 1992.

BARBOSA, S.L.; KLEIN, S.I.; *et al.* **Methylic and ethylic biodiesel fuel: methanolysis and ethanolysis of pulp of pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb) fruit in natura catalysed by base in a process irradiated by microwave**. International Journal of Education and Research, v. 1, p. 49-60, 2013

BARBOSA, S.L.; MIRANDA, S.E.O.; *et al.* **Ethyl biodiesel: microwave irradiation aiding ethanolysis of waste cooking oil**. European International Journal of Science and Technology, v. 2, p. 211-222, 2013.

BARBOSA, S.L.; *et al.* **Biodiesel from waste cooking oil: sodium carbonate modified sand as filter, TLC and the unmodified domestic microwave oven approach**. Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso) , v. 39, p. 120, 2014.

BARBOSA, S.L.; *et al.* **Benzyl benzoate and dibenzyl ether from benzoic acid and benzyl alcohol under microwave irradiation using a SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H catalyst**. Catalysis Communications (Print), v. 68, p. 97-100, 2015.

BARBOSA, S.L.; *et al.* **Ketalization of ketones to 1,3-dioxolanes and concurring self-adolization catalyzed by an amorphous, hydrophilic SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H catalyst under microwave irradiation**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 00, p. 1-9, 2018.

BARBOSA, S.L.; *et al.* **Synthesis of phenyl esters using SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H catalyst in conventional Heating and microwave-irradiated esterification processes**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 19, p. 3663-3668, 2019.

HARRINGTON, K. J.; D'ARCY-EVANS, C. **A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 62, n. 6, p. 1009-1013, 1985a.

HARRINGTON, K. J.; D'ARCY-EVANS, C. **Transesterification in situ of sunflower seed oil**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 24, n. 2, p. 314-318, 1985b.

LIMA, I.M.; *et al.* **Produção de biodiesel via transesterificação sob catálise heterogênea com matéria-prima de menor valor agregado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, p. 229. 2021.

PASCOAL, C.V.P.; *et al.* **Optimization and kinetic study of ultrasonic-mediated in situ transesterification for biodiesel production from the almonds of *Syagrus cearensis***. Renewable Energy, v. 147, n. 1, p. 1815-1824, 2020.

QU, S.; *et al.* **Microwave-assisted in-situ transesterification of *Spirulina platensis* to biodiesel using PEG/MgO/ZSM-5 magnetic catalyst**. Journal of Cleaner Production, v. 311, p. 127490, 2021.

SHUIT, S. H.; *et al.* **Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel**. Fuel, v. 89, n. 2, p. 527-530, 2010.

ZENG, J. L.; *et al.* **Rapid In Situ Transesterification of Sunflower Oil**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 2, p. 850-856, 2009.

## A THERMODYNAMIC APPROACH FOR MICROSTRUCTURES WITHIN CARBON FIBERS PRECURSORY MESOPHASE PITCH BASED ON THE MÜLLER-LIU PROCEDURE

Data de aceite: 01/03/2022

Data da submissão: 20/01/2022

**Caio Cesar Ferreira Florindo**

Professor Adjunto no departamento de Química, Centro de Estudos Superiores de Tefé, Universidade do Estado do Amazonas – UEA,  
Tefé - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/5188604740015151>

**ABSTRACT:** In the present work, a continuum thermodynamics approach based on the Müller-Liu mathematical procedure is employed to describe the thermodynamic behavior of microdomains. This investigation is primarily designed to analyze how the microdomains orientation affect the basic thermodynamic properties of the mesophase pitch mixture. The orientation of the microdomain is assumed to agree with its particle's average orientation. A director balance equation is included in the entropy inequality exploration and new generalized thermodynamic relations are deduced. The restrictions on constitutive functions imposed by the second law of thermodynamics are derived by the method of Liu. Possible extensions of this model can be used to describe the mechanical and rheological properties of the carbon fibers.

**KEYWORDS:** Mesoscopic theory, Thermodynamics, Microdomains, Mesophase pitch, Carbon fibers.

### DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA PARA

### MICROESTRUTURAS DENTRO DE FIBRAS DE CARBONO DE PICHE MESOFÁSICO POR MEIO DO PROCEDIMENTO DE MÜLLER-LIU

**RESUMO:** Neste trabalho, a termodinâmica mesoscópica do contínuo baseada no procedimento matemático de Müller-Liu é empregada para descrever o comportamento termodinâmico de microestruturas. Esta investigação é primeiramente designada para analisar como os a orientação das microestruturas, chamadas micro domínios, afetam as propriedades termodinâmicas básicas de uma mistura de piche mesofásico. A orientação do micro domínio é assumida concordar com a orientação média de partículas que o constitui. Uma equação de balanço do diretor é incluída na exploração da desigualdade de entropia de Müller e novas relações termodinâmicas são deduzidas. As restrições impostas pela segunda lei da termodinâmica são derivadas pelo método de Liu. Possíveis extensões deste modelo podem ser usadas para descrever as propriedades mecânicas e reológicas das fibras de carbono.

**PALAVRAS-CHAVE:** Teoria mesoscópica, Termodinâmica, Micro domínios, Piche mesofásico, Fibras de carbono.

### 1 | INTRODUÇÃO

Continuum thermodynamics is built on two main grounds: (1) basic fields, which obey balance laws valid for all bodies regardless of their constitution and (2) specific equations for each body named constitutive laws. Usually,

in thermodynamics one considers only the basic fields mass, linear momentum, angular momentum, energy and entropy, but in special situations, for example, when microscopic characteristics of the system particles are taken into account, other basic fields need to be added. In this case, for materials with a more complicated internal structure than simple materials, other variables need to be added for their unique description. Some examples of such complex materials are steel, shape memory alloys, micro-cracks, liquid crystals, polymer melts, solutions, and others (BLENK, 1991).

In principle, there are two possibilities to include additional quantities into the continuum thermodynamics description: the first one is to introduce additional fields and their balance equations defined on space-time  $(x, t)$ . This approach has a long history in continuum mechanics, starting with the cosserat brothers in the early twentieth century and extending to current days. A second possibility is to introduce the concept of mesoscopic space, which historically stems from the theory of liquid crystals by taking into account the orientation distribution function of the molecules. In this approach, the additional quantities (also called mesoscopic variables) extend space-time to the so-called mesoscopic space. As a result, all other fields along with their respective balance equations are redefined in this new space. Despite that, the balance equations can be easily written down on the mesoscopic space because only the number of dimensions change, in comparison with the usual balances on space-time  $(x, t)$ .

In the present work, a continuum thermodynamics approach based on the müller-liu procedure (liu, 1972; müller, 1985) is employed to describe the thermodynamic behavior of the microdomains (edie, 1989). Basically, this procedure involves incorporating lagrange multipliers to the entropy inequality, in order to take into account all balance equations in the inequality exploitation. That is, all thermodynamic processes for the microdomains obtained as solutions of the balance laws and constitutive model must be consistent with the second law of thermodynamics.

## 2 | THERMODYNAMICS FOUNDATIONS

### 2.1 Basic balance laws

In order to describe the balance laws, one introduce the following quantities:  $\rho$  is the density,  $\mathbf{v}$  the velocity vector,  $\mathbf{T}$  the stress tensor,  $\mathbf{m}$  the momentum supply density by external forces,  $\mathbf{D}$  the strain-rate tensor,  $\varepsilon$  the internal energy,  $\boldsymbol{\phi}$  the heat current,  $r$  the energy supply. The balance laws of mass, momentum and internal energy referred to an inertial frame, are



$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla_x \cdot (\mathbf{v}) = 0, \quad (1)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \nabla_x \cdot (\mathbf{T}) = \rho \mathbf{m} \quad (2)$$

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \nabla_x \cdot (\boldsymbol{\phi}) = \text{tr}[\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}] + \rho r \quad (3)$$

These equations are simple balance laws valid for simple systems. However, in the treatment of complex materials (materials that have a more complicated internal structure than simple ones) other variables need to be added for their unique description. For the mesophase pitch mixture, for example, it is necessary to consider internal variables as well as news balance equations. Some of these variables and their respective balance equations will be discussed in detail in the following sections.

## 2.2 Müller entropy principle

The material behavior of a system must obey the second law of thermodynamics. Thus, all thermodynamic processes obtained as solutions of the balance laws and constitutive model must be consistent with the entropy principle (TRUESDALL, 1984). In macroscopic continuum mechanics, the entropy balance equation for a mixture have the general form

$$\rho \frac{\partial \gamma}{\partial t} + \nabla_x \cdot (\rho \gamma \mathbf{v} + \boldsymbol{\mathfrak{E}}) = \rho \zeta + \rho \sigma \quad (4)$$

where  $\gamma$  is the specific entropy,  $\boldsymbol{\mathfrak{E}}$  the entropy flux,  $\zeta$  the specific entropy supply and  $\sigma$  the specific entropy production. As a consequence of the second law of thermodynamics the inequality

$$\sigma \geq 0 \quad (5)$$

must hold for all thermodynamic processes. The generality of Eq. (4) is quite remarkable because it encompasses many entropy inequalities found in the literature of non-relativistic continua mechanics, with few exceptions.

In the endeavor of softening these assumptions, Ingo Müller (1985) proposed a weaker formulation of the entropy inequality in which the entropy flux and supply are considered unspecified constitutive quantities, and the constitutive properties of the material do not depend on external supplies. In fact, Müller approach satisfies all necessary requirements of an irreversibility statement and reads as follows:

- In every material body there exists a quantity, the specific entropy  $\sigma$ , which obeys an Eq. (4) type balance equation.

- The entropy production for each constituent may take any value, but the entropy production of the whole mixture is a non-negative quantity, see Eq. (5).
- Entropy flux and supply are considered unspecified constitutive quantities.
- The nature of the restrictions imposed on the system behavior by the second law of thermodynamics is purely constitutive. Hence, by obtaining these restrictions, the (external) supply terms that appear in all balance equations cannot influence the material behavior, thus they must be omitted.
- There exist special material singular surfaces, the so-called ideal walls between two continua, across which both the normal heat flux and normal entropy flux are continuous.

Aiming to simplify the analytical operations performed with such a principle, Liu (1972) proposed to incorporate Lagrange multipliers to the entropy inequality, making the Müller proposal exploitation simpler than beforehand. In the present work, this method will be employed to impose thermodynamic restrictions on the constitutive responses of the microdomains.

### 2.3 Supplementary field equation

In this work, the microdomains orientation is assumed as an internal orientational degree of freedom defined by the director vector  $\mathbf{n}$ . In this case, the vector  $\mathbf{n}$  is considered an independent variable in the space state and  $\mathbf{w} = d\mathbf{n}/dt$  the change velocity of  $\mathbf{n}$ . By using standard arguments, it is straightforward to derive from the Euclidean transformation rules that  $\mathbf{n}$  is invariant with respect to non-inertial frame changes.

It is customary to work simply with unit vectors in physical space instead of the microscopic director  $\mathbf{n}$ . For example, in the Ericksen-Leslie theory of liquid crystals one employs a macroscopic director  $\mathbf{d}(\mathbf{x}, t)$  for describing the local alignment of a particular molecule or group of molecules in uniaxial nematic liquids. In the present investigation, it is assumed that  $\mathbf{d}(\mathbf{x}, t) \rightarrow \mathbf{n}$  to avoid complications that may arise from working on the real projective plane. Thus, the dynamics of the macroscopic director  $\mathbf{d}$  for incompressible isothermal conditions is governed by the Ericksen-Leslie equation (ERICKSEN, 1959; LESLIE, 1966).

$$\rho \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \rho \mathbf{j} + \mathbf{g} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \boldsymbol{\Omega}. \quad (6)$$

Here the symbol  $\mathbf{q} = d\mathbf{d}/dt$  represents the macroscopic director change velocity, the external director body force,  $\mathbf{g}$  the intrinsic director body force and  $\boldsymbol{\Omega}$  the director stress tensor. It should be noted that Eq. (6) is quite similar to the angular velocity balance equation from Florindo (2017).

The constitutive equations for  $\mathbf{g}$  and  $\boldsymbol{\Omega}$  are given in terms of linear functions of the angular velocity of the director relative to that of the fluid  $\mathbf{N}$  and the strain rate tensor

$\mathbf{D} = (\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{v}^T)/2$ . The Ericksen-Leslie constitutive equations for  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{\Omega}$  are as follows:

$$\begin{aligned}\mathbf{\Omega} &= \beta \mathbf{n} + \frac{\partial Fe}{\partial \nabla \mathbf{n}} \\ \mathbf{g} &= \tau \mathbf{n} - \beta \cdot \nabla \mathbf{n} - \frac{\partial Fe}{\partial \mathbf{n}} - \lambda_1 \mathbf{N} - \lambda_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{D} \\ \mathbf{N} &= \boldsymbol{\rho} - \mathbf{W} \cdot \mathbf{n} = \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n}, \\ \mathbf{W} &= \frac{1}{2} [\nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{v} - (\nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{v})^T], \\ \lambda_1 &= \alpha_3 - \alpha_2, \\ \lambda_2 &= \alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_3 + \alpha_2,\end{aligned}\tag{7}$$

where  $\mathbf{W}$  is the rate of vorticity tensor,  $\mathbf{N}$  the corotational (“Jaumann”) derivative of the director,  $\lambda_1$  is the rotational viscosity,  $\lambda_2$  the irrotational torque coefficient,  $\beta$  a Lagrange multiplier vector,  $\alpha_i = 1, \dots, 6$ , are Leslie viscosity coefficients,  $Fe$  the elastic free energy density and  $\tau$  a reactive scalar parameter.

## 3 I CONSTITUTIVE THERMODYNAMICS MODELLING

### 3.1 Thermodynamics state space

By considering the rule of equipresence and principle of frame indifference, one proposes the state space

$$\mathcal{Z} = (\mathbf{n}, \mathbf{N}, \rho, \mathbf{D}, \theta, \nabla \theta)\tag{9}$$

Due to the principles of objectivity and equipresence, the set of constitutive variables  $\mathcal{C}$

$$\mathcal{C} = (\gamma, \varepsilon, \phi, \mathbf{\Omega}, \mathbf{T}, \mathfrak{C}).\tag{10}$$

must be formulated as functions on the state space  $\mathcal{Z}$ . The tensor  $\mathbf{D}$  is introduced in the set of variables because constitutive functions must be independent on the observers, or in other words, must be objective quantities. Consequently, constitutive functions do not depend on the velocity  $\mathbf{v}$ , but they can depend on the velocity gradient through its symmetric part  $\mathbf{D}$ .

### 3.2 Exploitation of the entropy inequality

The macroscopic entropy inequality (5) must be satisfied subject to the simultaneous satisfaction of the balance laws and evolution equations for the microdomains. In order to create a link between the entropy balance and the remaining balances, and to exploit the restrictions imposed by this inequality, the method of Lagrange multipliers proposed by

Liu (1972) and proven by Muschik (1992) is employed. Thus, the entropy inequality (4), constrained by the balance equations (1), (2), (3) and (6) takes the form

$$\begin{aligned} & \rho \frac{dy}{dt} + \nabla_x \cdot (\mathbf{C}) - \rho \zeta - \Lambda^\rho \left[ \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla_x \cdot (\mathbf{v}) \right] \\ & - \Lambda^v \cdot \left[ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \nabla_x \cdot (\mathbf{T}) - \rho \mathbf{m} \right] - \Lambda^n \cdot \left[ \rho \frac{d\mathbf{g}}{dt} - \nabla_x \cdot (\mathbf{\Omega}) - \rho \mathbf{j} - \mathbf{g} \right] \\ & - \Lambda^\varepsilon \left[ \rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \nabla_x \cdot (\boldsymbol{\phi}) - \text{tr}[\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}] - \boldsymbol{\Omega} : \mathbf{J} - \mathbf{N} \cdot \mathbf{g} - \rho r \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (11)$$

In the inequality above,  $\Lambda^\rho$  and  $\Lambda^\varepsilon$  are scalar and  $\Lambda^v$  and  $\Lambda^n$  are vectorial Lagrange multipliers. The Lagrange multipliers are not necessarily objective quantities, but they may be functions of the independent variables from the space state [17]. These parameters are auxiliary constitutive quantities that must be determined along with the exploitation of the inequality. The dot placed after and must be understood as the scalar product.

It is important to note that from the energy balance equation arise additional terms, namely,  $\mathbf{J}$ ,  $\boldsymbol{\Omega}$ ,  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{N}$ . This is because the director's balance equation is taken into account in the mathematical derivation of the new energy balance. The angular velocity balance equation is not included in (11) because one assumes that (6) is sufficient to describe the rotational and orientational character of the microdomains in the pitch. In addition, it is also noted that the director's balance equation (6) is a specification of the angular velocity balance for nematic liquid crystals.

Thus, by substituting the constitutive relations that determine the variables in (10) from those in (9), into inequality (11), and by performing all differentiations with respect to time and space coordinates according to the chain rule, one obtains an inequality similar to

$$\mathbf{Y}(Z) \cdot \mathbf{P} + \mathfrak{F}(Z) \geq 0 \quad (12)$$

where  $\mathbf{Y}(Z)$  and  $\mathfrak{F}(Z)$  are functions of state variables, but not of  $\mathbf{P}$ , and

$$\mathbf{P} \in \left\{ \frac{d\mathbf{n}}{dt}, \frac{d\mathbf{N}}{dt}, \frac{d\rho}{dt}, \frac{d\mathbf{D}}{dt}, \frac{d\theta}{dt}, \frac{d\nabla\theta}{dt}, \nabla\mathbf{N}, \nabla\rho, \nabla(\nabla\theta), \nabla\mathbf{D} \right\}. \quad (13)$$

Note that the inequality (12) is linear in  $\mathbf{P}$ , and the values of  $\mathbf{P}$  can be given independently of the values of  $\mathbf{Y}$  and  $\mathfrak{F}$ . This implies that  $\mathbf{Y}$  must vanish, otherwise, it would be possible to choose some values of  $\mathbf{P}$  such that the inequality was violated. Hence, the inequality (12) must hold for arbitrary values of  $Z$  and  $\mathbf{P}$ . The necessary and sufficient conditions to satisfy this requirement are  $\mathbf{Y}(Z)$  and  $\mathfrak{F}(Z) \geq 0$ . By introducing the notations

$$\begin{aligned}
H_{\Xi} &= \frac{\partial \gamma}{\partial \Xi} - \Lambda^n \cdot \frac{\partial \boldsymbol{q}}{\partial \Xi} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Xi}, \\
L_{\Xi} &= \frac{\partial \boldsymbol{\mathcal{C}}}{\partial \Xi} - \Lambda^v \cdot \frac{\partial \boldsymbol{T}}{\partial \Xi} + \Lambda^n \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Omega}}{\partial \Xi} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Xi}.
\end{aligned} \tag{14}$$

one obtains the Liu equations

$$\begin{aligned}
H_n &= 0, \quad H_N = 0, \quad H_\rho - \Lambda^\rho = 0, \quad H_\theta = 0, \\
H_D &= 0, \quad H_{\nabla(\theta)} = 0, \quad -\rho \Lambda^v = 0,
\end{aligned} \tag{15}$$

Moreover, the entropy flux conditions are:

$$(\widehat{L_\rho})_{sim} = 0, \quad (\widehat{L_N})_{sim} = 0, \quad (\widehat{L_D})_{sim} = 0, \quad (\widehat{L_{\nabla\theta}})_{sim} = 0, \tag{16}$$

where  $(\ )_{sim}$  is the symmetric part of the expression resulting from the symmetry of the second gradient in  $\boldsymbol{P}$ . Note also that Eq. (11) is linear in  $d\boldsymbol{v}/dt$ , therefore  $\Lambda^v = 0$ , or in other words, the momentum equation does not modify the analysis of the entropy inequality. The residual  $\mathfrak{F}(\mathcal{Z}) \geq 0$  inequality takes the form

$$\widehat{L_\theta} \cdot \nabla \theta - \rho \Lambda^\rho \mathbf{1} \cdot \boldsymbol{D} - \Lambda^n \cdot \boldsymbol{g} + \Lambda^\varepsilon (\boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{J} + \boldsymbol{N} \cdot \boldsymbol{g}) + \Lambda^\varepsilon \text{tr}[\boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{D}] \geq 0, \tag{17}$$

## 4 | REMARKS AND CONCLUSION

In this work, a thermodynamic model based on the Müller-Liu procedure is proposed for microdomains in the mesophase pitch mixture. The model presented is quite simple, and it shows the thermodynamic implications of taking into account, as a constraint on the entropy inequality, the orientation balance equation. In order to emphasize the microscopic structure (microdomains) of the mesophase pitch, two internal variables,  $\boldsymbol{n}$  and  $\boldsymbol{N}$ , were introduced in the thermodynamic state space.

It could be showed that additional terms, related to these internal variables, arise in the thermodynamic definitions for the entropy and Helmholtz free energy. All these possible results have already been demonstrated by Florindo (2017). Therefore, for more detailed mathematical results and deductions, it is suggested to read that reference. Future experimental works in this direction are necessary to confirm this assumption.

## REFERENCES

BLENK, S. et al. Statistical foundation of macroscopic balances for liquid crystals in alignment tensor formulation. **Physica A**: Elsevier, v.174, n.1, p.119-138, 1991.

EDIE, D.; DUNHAM, M. Melt spinning pitch-based carbon fibers. **Carbon**: Elsevier, v.27, n.5, p. 647-655, 1989.

ERICKSEN, J.L. Anisotropic Fluids. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**: Springer Nature, Berlin, v.4, n.1, p.231, set. 1959. DOI 10.1007/BF00281389.

FLORINDO, C. C. F.; PAPENFUSS, C.; BASSI, A. B. M. S. Mesoscopic continuum thermodynamics for mixtures of particles with orientation. **Journal of Mathematical Chemistry**: Springer Nature, Berlin, v.55, n.10, p. 1985-2003, Nov. 2017.

LESLIE, F. M. Some constitutive equations for Anisotropic Fluids. **The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics**: Oxford, v.19, n.3, p.357-370, jan. 1966. DOI 10.1093/qjmam/19.3.357.

LIU, I-S. Method of lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**: Springer Nature, v. 46, n. 2, p.131-148, 1972.

MÜLLER, I. **Thermodynamics**. Boston: Pitman Publishing, 1985. 521 p.

MUSCHIK, W.; EHRENTAUT, C.; PAPENFUSS, C. Concepts of mesoscopic continuum physics with application to biaxial liquid crystals. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, v.25, n.2, p.179, jun. 2000. DOI 10.1515/JNETDY.2000.011.

REIS, M. C.; FLORINDO, C. F. F.; BASSI, A. B. M. S. Entropy and its mathematical properties: consequences for thermodynamics. **ChemTexts**: Springer Nature, Berlin, v.1, n.1, p. 1-9, fev. 2015.

TRUESDELL, C. **Rational Thermodynamics**. New York: Springer-Verlag, 1984. 578 p.

# CAPÍTULO 6

## RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS QUIRAIS COM CATALISADOR HETEROGÊNEO DE PALÁDIO SUPOSTADO EM DOLOMITA

*Data de aceite: 01/03/2022*

### **Fernanda Amaral de Siqueira**

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Química Diadema-São Paulo

### **Renata Costa Zimpeck**

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

### **José Carlos Queiroz Arêas**

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

### **Larissa Moisés da Silva**

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

### **Lívia Yuriiko Sawada**

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

**RESUMO:** Aminas enantiomericamente puras são importantes blocos de construção para a síntese de moléculas com potencial atividade biológica, sendo empregadas como intermediários essenciais para as indústrias química, farmacêutica e agroquímica. A Resolução Cinética Dinâmica (RCD) tem sido um método amplamente empregado para sintetizar compostos opticamente puros, na qual as etapas de resolução cinética enzimática e a racemização

devem demonstrar boa compatibilidade. Neste trabalho, o catalisador de paládio em dolomita (2,5% PdDOL) foi preparado pelo método de deposição-precipitação e caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), visando avaliar sua atividade/seletividade em reações de RCD de diferentes aminas benzílicas. Estudos sobre a regeneração do catalisador demonstraram a possibilidade de reuso em cinco reações sucessivas sem perda de atividade catalítica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Dolomita, resolução cinética dinâmica, aminas quirais.

### DYNAMIC KINETIC RESOLUTION OF CHIRAL AMINES WITH HETEROGENEOUS PALLADIUM CATALYST SUPPORTED ON DOLOMITE

**ABSTRACT:** Enantiomerically pure amines are important building blocks for the synthesis of molecules with potential biological activity being employed as essential intermediary to chemistry, pharmaceuticals and agrochemistry industries. Dynamic Kinetic Resolution has been a method largely employed to synthesize optically pure compounds, in which both the Kinect enzymatic resolution and racemization steps should demonstrate great compatibility. In this work, palladium catalyst on dolomite (2.5% PdDOL) was prepared through deposition-precipitation method and characterized by Transmission Electronic Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Spectroscopy (XPS) aiming to

evaluate its activity/selectivity in chemoenzymatic DKR reactions of different benzylic amines. Studies on catalyst regeneration demonstrated the possibility of reuse in five successive reactions without loss of activity.

**KEYWORDS:** Dolomite, dynamic kinetic resolution, chiral amines.

## 1 | INTRODUÇÃO

Aminas enantiomericamente puras exercem papel essencial na síntese de moléculas biologicamente ativas para as indústrias farmacêuticas, química e agroquímica [1-3]. A Resolução Cinética (RC) mediada por enzimas é uma estratégia para sintetizar aminas enantiopuras a partir de uma mistura racêmica e utiliza uma enzima enantiosseletiva que reage mais rapidamente com um dos enantiômeros do que com sua imagem especular (figura 1). No entanto, este método apresenta a limitação de fornecer no máximo 50% de conversão, após o consumo total da espécie mais reativa.

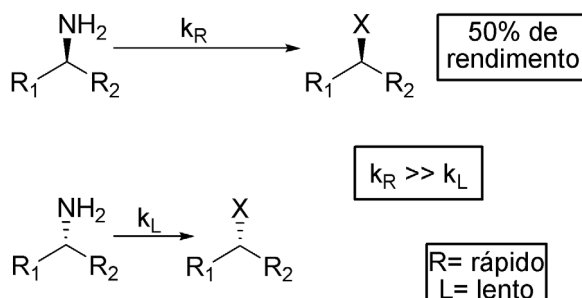


Figura 1: RCE de uma amina benzílica [20].

A Resolução Cinética Dinâmica (RCD) foi desenvolvida a fim de suprimir essa limitação, pois permite combinar a resolução cinética enzimática com a racemização *in situ* promovida por um catalisador metálico (figura 2), que continuamente converte o enantiômero remanescente no racemato, podendo levar a rendimentos de até 100% [4].

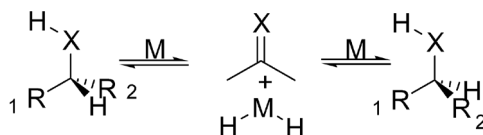


Figura 2: Racemização promovida por um metal [21].

Para ilustrar a racemização de aminas, utilizamos a reação da ( $\pm$ ) 1-feniletil amina como modelo, mostrado na figura 3. No início do processo, ocorre a formação da imina **3** pela desidrogenação da amina **1a**, seguido de uma etapa de hidrogenação. Em alguns casos podem ocorrer a formação de subprodutos, que pode ser explicada pela reação de **3**



com **1** (que pode ser **1a**, **1b** ou o racemato), levando à formação de uma outra imina (**4**), a qual, por sua vez, pode sofrer hidrogenação e fornecer o composto **5**. A hidrogenólise de **5** fornece o etilbenzeno (**6**). Todas essas etapas, tanto as que promovem a racemização ou as que levam aos produtos indesejados, ocorrem na superfície do catalisador metálico [5].

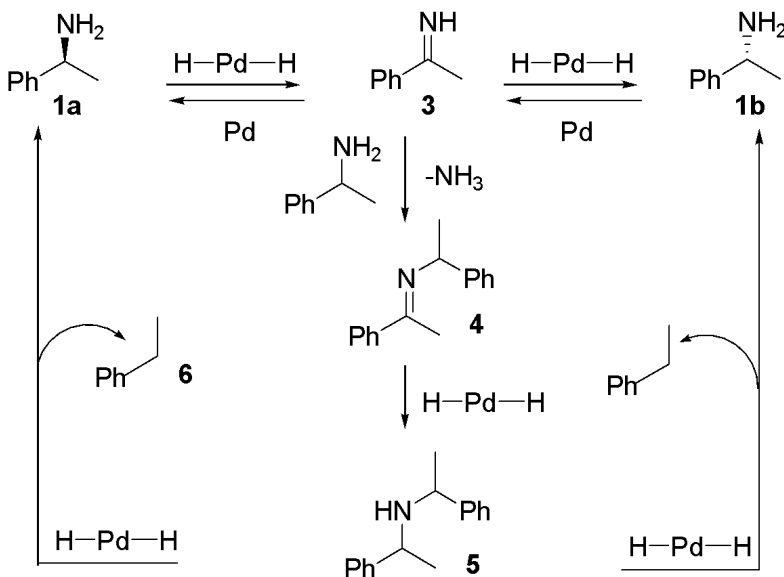


Figura 3: Mecanismo da etapa de racemização [5].

De Vos e *col*, em 2007, realizaram um estudo envolvendo RCD's de aminas benzílicas utilizando paládio suportado em  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , entre outros, para a etapa de racemização. Nas reações estudadas, esses catalisadores foram considerados eficazes e seletivos, sendo que a formação de subprodutos foi evitada. Os catalisadores heterogêneos produzidos tem como característica serem recicláveis. Os autores relataram que mesmo após a terceira reciclagem não foi observada uma grande diminuição na eficiência da racemização.

Posteriormente, em uma nova pesquisa, os mesmos autores observaram que as propriedades ácido-base dos suportes afetam substancialmente os resultados das catálises. Como conclusão do estudo, foi verificado que a seletividade dos diversos catalisadores de paládio utilizados é determinada pela velocidade da formação dos subprodutos. Foi observado que o uso de suporte com caráter básico é mais vantajoso que suportes com caráter ácido, pois podem suprimir a formação de subprodutos [19-22].

Em 2018, Ferreira e *col* publicaram um estudo em que utilizaram catalisadores com teores de 4,7 e 10% de  $\text{Pd}^0$  suportados em carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), que tem caráter básico, para promover RCD's de aminas benzílicas. Os resultados obtidos foram

satisfatórios e demonstraram a seletividade e eficácia do catalisador [12].

A dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) possui diversas aplicações industriais, sendo largamente utilizada como catalisador poroso com alta atividade, e que apresenta grande estabilidade após reuso, possui baixo custo e também tem característica básica [7-9]. É importante ressaltar que seu uso como suporte para catalisador de paládio é recente e foi iniciado por nosso grupo de pesquisa [24-25].

O objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica do catalisador de paládio suportado em dolomita (2,5% PdDOL), nas reações de RCD de diferentes aminas benzílicas. Diversas condições reacionais foram utilizadas no estudo sobre a atividade catalítica do catalisador metálico, o que incluiu o uso de diferentes temperaturas e tempos reacionais [10].

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação do catalisador 2,5% PdDOL

O catalisador foi preparado pelo método de deposição-precipitação [11-12], onde uma solução alcalina proporciona a precipitação das partículas metálicas formadas sobre a superfície do catalisador. Inicialmente, uma mistura de acetato de paládio (0,053 g; 0,23 mmol) e  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (0,100 g) em metanol (4 mL) foi aquecida a 80 °C por 1 h. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foi adicionada lentamente uma solução redutora de formaldeído 37% (1 mL) e NaOH 30% (1 mL), que proporciona a precipitação das partículas metálicas formadas sobre a superfície do suporte. Aqueceu-se novamente a 80 °C por 30 min. O sólido preto resultante foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco a 40 °C durante 8 h em forno mufla.

### 2.2 Reações de DKR com diferentes aminas benzílicas

A um tubo de ensaio foi adicionado a mistura racêmica dos substratos (0,5 mmol), Pd/  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (0,030 g), tolueno (3,6 mL),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,053 g), CaLB (0,060 g) e o agente acilante (0,2 mL). As reações foram aquecidas a temperaturas de 80 ou 95 °C, por tempos de 16, 20 ou 24 h. Ao término da reação, a mistura foi filtrada e a fase sólida, que contém o catalisador, lavada com acetato de etila (10 mL) e metanol (5 mL). O filtrado foi rotaevaporado e submetido à análise das conversões por GC-MS e dos excessos enantioméricos por GC-FID com fase estacionária quirál (beta-ciclodextrina).

Em seguida, as purificações foram realizadas por cromatografia em coluna empacotada com sílica flash 70-230 mesh, utilizando uma mistura 7:3 de acetato de etila: hexano como eluente.

### 2.3 Regeneração do catalisador 2,5% PdDOL

A um tubo de ensaio foi adicionado o catalisador 2,5% PdDOL (0,030 g) e uma solução

de (*S*)-feniletilamina (0,061g, 0,50 mmol, 99%) em tolueno (3,6 mL). O sistema reacional foi vedado com septo de borracha e parafilm, seguido pela introdução de hidrogênio a 1 atm. Em seguida, foi mantido em agitação a 80 °C por 24h, e por fim, tratado como descrito anteriormente. O resíduo da filtração, que corresponde ao catalisador metálico, foi recolhido e submetido ao tratamento com uma solução redutora de formaldeído (0,5 mL, 37%) e NaOH 30% (0,5mL), como descrito no item de preparação do catalisador.

## 2.4 Caracterização dos catalisadores

As imagens de TEM e diâmetro das partículas do catalisador foram obtidos por um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011 e pelo programa Image J, respectivamente. As análises de difração de Raios X (DRX) foram realizadas no equipamento Rigaku Miniflex II utilizando radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com  $2\theta$  variando entre 20° e 80° com tempo de contagem de 1 s por passo.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada em um equipamento ESCALAB 250Xi Thermo Scientific com radiação monocromática  $\text{AlK}\alpha$  sob a pressão de  $1 \times 10^{-9}$  mbar.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 4 encontram-se os difratogramas do catalisador 2,5% PdDOL e do suporte dolomita ( $\text{Ca}(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ ). Os picos referentes ao suporte dolomita e ao  $\text{Pd}^0$  foram identificados com base nas fichas padrão n° 36-0426 e n° 05-0681, fornecidas pelo banco de dados **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**.

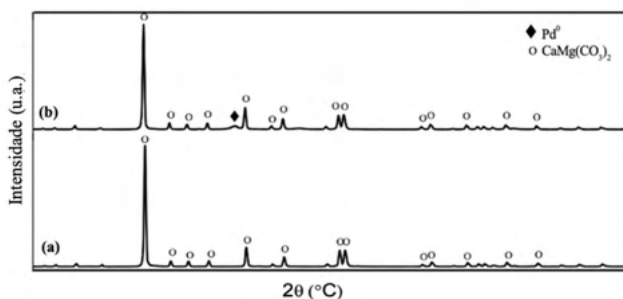


Figura 4. Difratogramas do suporte (a) dolomita ( $\text{Ca}(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ ) e do catalisador (b) 2,5% PdDOL

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) estão apresentadas na figura 5 e mostram partículas de  $\text{Pd}^0$  com maior frequência de diâmetros entre 0-4 nm abundantemente dispersas na superfície do suporte dolomítico (pontos escuros).

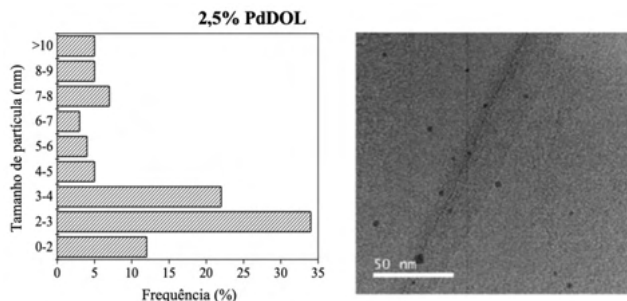


Figura 5. Histograma de distribuição do tamanho de partícula e Imagem MET do catalisador 2,5% PdDOL

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) do catalisador 2,5% PdDOL na região Pd 3d sugeriu que tanto Pd<sup>2+</sup> e Pd<sup>0</sup> coexistem na amostra analisada. Como visto na Figura 6, Pd 3d<sub>5/2</sub> and Pd<sub>3/2</sub> foram deconvoluídos em dois picos representando Pd<sup>2+</sup> e Pd<sup>0</sup> [13-14].

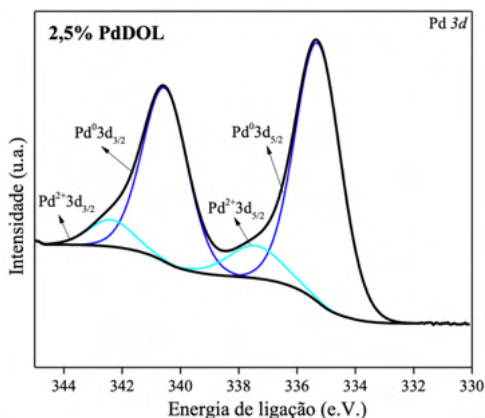


Figura 6. Espectro de XPS do catalisador 2,5% PdDOL

A tabela 1 apresenta os resultados das reações de RCD com diferentes substratos empregando o catalisador 2,5% PdDOL, que por apresentar boa dispersão de partículas nanométricas (visto resultados de MET), apresenta boa disponibilidade da fase ativa (Pd<sup>0</sup>) para a etapa de racemização da RCD.

Para avaliar as melhores condições reacionais utilizadas, diferentes temperaturas e tempos foram estudados. Pelos resultados da tabela 1 para a (*R, S*)-1-feniletilamina, temperaturas de 80 °C e 95 °C contribuem relativamente para a cinética reacional levando a conversões elevadas acima de 80% no produto desejado (entradas 3 e 4). O mesmo pode ser observado para os demais substratos 1,2,3,4-tetraidro-1-naftilamina (entrada 5) e (*R,S*)-1-(4-fluoro)feniletilamina (entrada 6).

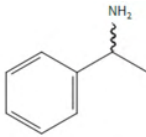
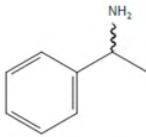
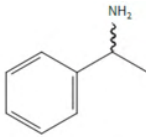
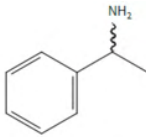
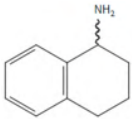
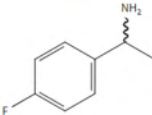
Entrada	Substrato	Agente Acilante	Temp. (°C)	T (h)	PC <sup>b</sup> (%)	ee <sup>c</sup> (%)
1		Acetato de etila	80	16	82	>99
2		Acetato de etila	80	20	87	99
3		Acetato de etila	80	24	89	97
4		Acetato de etila	95	24	100	>99
5		Acetato de etila	95	24	60	>99
6		Acetato de etila	95	24	67	>99

Tabela 1. Conversão e enantiosseletividade (ee) obtidos nas reações de RCD com diferentes substratos usando 2,5% PdDOL.a

<sup>a</sup>As reações foram realizadas em uma escala de 0,5 mmol com catalisador (0,030g), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 equiv.), tolueno como solvente (3,6 mL); <sup>b</sup>Conversões foram obtidas por GC/MS; <sup>c</sup>Enantiosseletividade foi calculada por GC quiral (coluna de β-ciclodextrina).

O uso de tempos reacionais mais prolongados de 20h e 24h resultou em melhorias nos valores das conversões do material de partida ao produto desejado (entradas 3 e 4). A total conversão da (*R,S*)-1-feniletilamina foi obtida após 24 horas reacionais, à temperatura de 95 °C e com o uso de acetato de etila como agente (entrada 4). Desta forma, não foi necessário utilizar tempos excessivamente prolongados, os quais podem desencadear reações colaterais e, conseqüentemente, levar à uma diminuição da seletividade [16].

Para se obter informações mais generalizadas sobre a reatividade das aminas benzílicas frente às condições estudadas, outros substratos foram utilizados. A (*R,S*)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilamina (entrada 5) com um sistema cíclico e doador de elétrons associado ao anel, foi convertida ao produto desejado em 60% de conversão, em condições reacionais idênticas às da entrada 4. Este resultado nos mostrou a que a presença do sistema cíclico na naftilamina levou a uma diminuição da reatividade, quando comparado ao primeiro substrato estudado. Já a (*R,S*)-1-(4-fluorofenil)etilamina (entrada 6), que contém um átomo de flúor na posição 4 do anel aromático, foi convertida à correspondente acetamida em 67% de conversão, mantendo as condições reacionais. Novamente foi observado um decréscimo no valor da conversão. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura,[17] os quais sugerem que aminas benzílicas com grupamentos substituintes no anel aromático, de uma maneira geral, são menos propensas à racemização. Em todos os exemplos estudados foram obtidos excelentes excessos enantioméricos, os quais dependem, essencialmente, da etapa enzimática, cujo mecanismo está ilustrado na

figura 7.

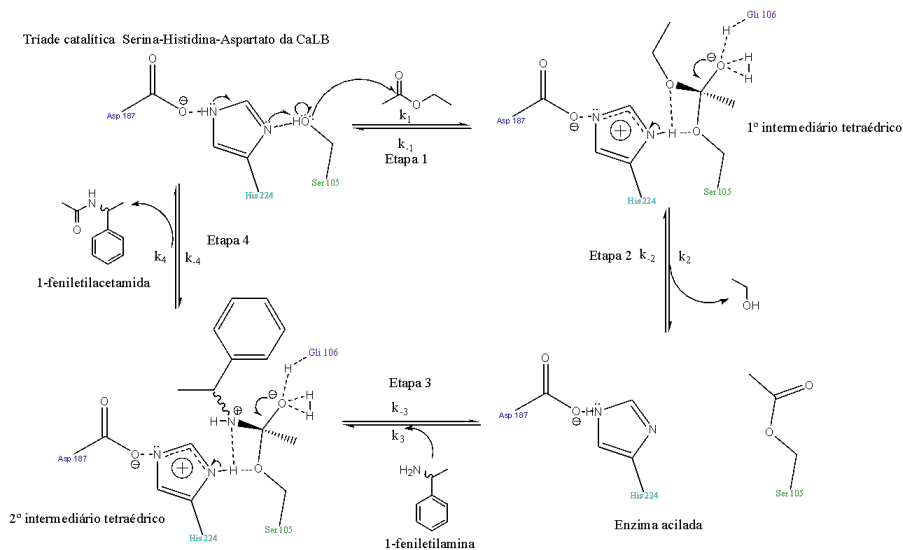


Figura 7. Esquema de intermediários para a catálise enzimática da lipase [23]

No sítio ativo da Lipase de *Candida Antarctica B* são encontrados resíduos conservados de Serina, Histidina e Aspartato, unidos por ligações de hidrogênio, denominados tríades catalíticas, as quais também são encontradas em enzimas, tais como a Quimotripsina e Subtilisina, ambas proteases [26-27].

Durante a primeira etapa do mecanismo da tríade catalítica, a serina faz um ataque nucleofílico ao grupo carbonila do agente acilante, levando à formação do 1º intermediário tetraédrico. Esta etapa ocorre facilmente, uma vez que serina é capaz de atuar como nucleófilo graças à hiperpolarização de seu grupo OH. Estudos propõem um sistema de distribuição de cargas do sítio ativo, e o aspartato é fundamental, pois sua carga negativa, pelo sistema de distribuição de cargas, tornaria o oxigênio da serina ainda mais nucleofílico [27]. Na segunda etapa a ligação da carbonila é reconstruída por meio da decomposição do 1º intermediário tetraédrico, via catálise ácida pela histidina. Ocorre a formação do intermediário acil-enzima, que sofre um ataque nucleofílico pela 1-feniletilamina racêmica e leva ao 2º intermediário tetraédrico. A decomposição deste reconstitui a ligação da carbonila, com a consequente liberação da 1-feniletilacetamida e regeneração da enzima ativa.

Como última etapa, foi avaliada a possibilidade de reuso do catalisador 2,5% PdDOL após regeneração. Constatou-se que esta etapa é crucial e permite que o catalisador seja usado em até 5 ciclos, proporcionando a completa racemização do substrato (*S*)-1-feniletilamina como mostra a figura 8. Devido à baixa quantidade inicial de catalisador

utilizada (0,030 g), a fase metálica ativa disponível para próximas reações diminui conforme novos ciclos são realizados, o que pode ser considerada uma limitação deste método. Porém, a possibilidade de reuso por 5 ciclos já é uma vantagem deste método, já que dados da literatura indicam que geralmente, o catalisador é reutilizado em até 3 ciclos como reportado por Parvulescu e *col.* [20].

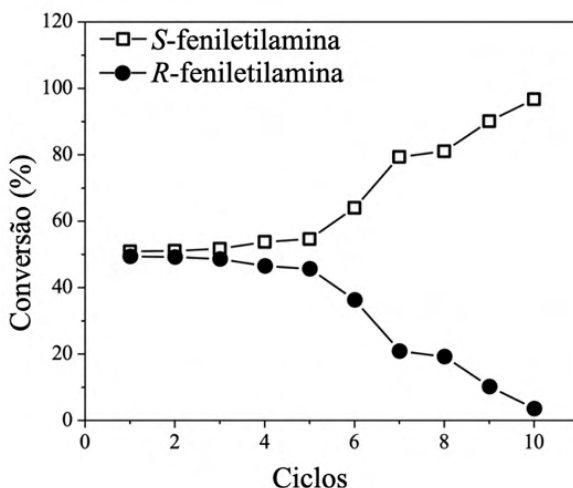


Figura 8. Racemização da (S)-1-feniletilamina usando 2,5%PdDOL regenerado.

## 4 | CONCLUSÕES

Pela primeira vez na literatura um catalisador de paládio suportado em dolomita foi utilizado para reações de RCD. O catalisador 2,5% PdDOL proporcionou boa atividade e seletividade para a etapa de racemização, sendo viável converter em até 100% ao produto desejado. Adicionalmente, o catalisador 2,5% PdDOL, quando submetido a um tratamento de regeneração, mostrou ser reutilizável em até 5 ciclos sem perda de atividade catalítica, o que demonstrou mais uma vantagem do seu uso.

## AGRADECIMENTOS

FAPESP 2019/00641-2, CAPES, RECAT-UFF, UNIFESP- Diadema

## REFERÊNCIAS

[1] BREUER, M.; DITRICH, K.; HABICHER, T.; HAUER, B.; KEßELER, M.; STRUMER, R.; ZELINSKI, T. Industrial Methods for the Production of Optically Active Intermediates. **Angewandte Chemie**, v. 43, n.7, p. 788-824. 2004

- [2] THALÉN, L.; ZHAO, D.; SORTAIS, J.-B.; PAETZOLD, J.; HOBEN, C.; BACKVALL, J.-E. A chemoenzymatic approach to enantiomerically pure amines using Dynamic Kinetic Resolution: application to the synthesis of nersertraline. **Chemical European Journal**, v. 15, p. 3403-3410. 2009
- [3] FUCHS, M.; KOSZELEWSKY, D.; TAUBER, K.; SATTLER, J.; BANKO, W.; HOLZER, A.K.; PICKL, M.; KROUTIL, W.; FABER, K. Improved chemoenzymatic asymmetric synthesis of (S)-Rivastigmine. **Tetrahedron**, v. 68, n. 37, p. 7691-7694. 2012.
- [4] PÀMIES, O.; ÉLL, A.H.; SAMEC, J.S.M.; HERMANN, N.; BACKVALL, J.-E. An Efficient and mild ruthenium-catalyzed racemization of amines: application to the synthesis of enantiomerically pure amines. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 26, p. 4699-4702. 2002.
- [5] PAETZOLD, J.; BÄCKVALL, J.E. Chemoenzymatic Dynamic Kinetic Resolution of Primary Amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 17620-17621. 2005.
- [6] BLACKER, A.J.; STIRLING, M.J. PAGE. Catalytic Racemisation of Chiral Amines and Application in Dynamic Kinetic Resolution. **Organic Process Research & Development**, v. 11, n. 3, p. 642-648. 2007.
- [7] NIU, S.L.; HUO, M.J.; LU, C.M.; LIU, M.Q.; LI, H. An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters. **Bioresour Technol**, v. 158, p. 74-80. 2014.
- [8] WILSON, K.; HARDACRE, C.; LEE, A.F.; MONTEIRO, J.M.; SHELLARD, L. The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. **Journal Green Chem**, v.10, n. 6, p. 654-659. 2008.
- [9] ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n.3, p. 452-455. 2011.
- [10] MUKHERJEE, D. J. Potential application of palladium nanoparticles as selective recyclable hydrogenation catalysts. **Journal of nanoparticle research**, v.10, p.429-436.2008.
- [11] PARVULESCU, A. N.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E. Heterogeneous Raney nickel and cobalt catalysts for racemization and Dynamic Kinetic Resolution of amines. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v.350, n. 1, p.113-121, 2008.
- [12] FERREIRA, M. M. M.; CABREIRA, C. R.; CHAVES, O. H. K.; LABUSSIÈRE, G. M.; ZIMPECK, R. C.; DE LIMA, S.; SIQUEIRA, F. A. Preparation, characterization and catalytic activity of palladium catalyst supported on MgCO<sub>3</sub> for Dynamic Kinetic Resolution of amines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2144-2149. 2018.
- [13] ESTEVES, L.M.; BRIJALDO, M.H.; PASSOS, F.B. Decomposition of acetic acid for hydrogen production over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub>: Influence of metal precursor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**, v. 422, p. 275-288. 2016
- [14] DATYE, A.K.; BRAVO, J.; NELSON, T.R.; ATANASOVA, P.; LYUBOVSKY; PFEFFERLE, L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$ PdO transformation on alumina supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 198, n. 1-2, p. 179-196. 2000.
- [15] GUSTAFSON, K.P.J.; LIHAMMAR, R.; VERHO, O.; ENGSTROM, K.; BÄCKVALL, J.E. Chemoenzymatic Dynamic Kinetic Resolution of Primary Amines Using a Recyclable Palladium Nanoparticle Catalyst Together with Lipases. **American chemical society. Journal Organic chemistry**, v. 79, n. 9, p. 3747-3751.
- [16] XU, S.; WANG, M.; FENG, B.; HAN, X.; LAN, Z.; GU, H.; LI, H. Dynamic kinetic resolution of amines by using palladium nanoparticles confined inside the cages of amine-modified MIL-101 and lipase. **Journal of Catalysis**, v. 363, p. 9-17. 2018.



- [17] KIM, Y.; PARK, J.; KIM, M.J. Fast racemization and dynamic kinetic resolution of primary benzylic amines. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 42, p. 5581-5584. 2010.
- [18] SILVA, T.B. **Resolução cinética enzimática de álcoois e amins quirais contendo boro e biorredução de cetonas contendo boro**. 2011. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [19] PARVULESCU, A.N.; JACOBS P.A.; DE VOS, D.E. Palladium Catalysts on Alkaline-Earth Supports for Racemization and Dynamic Kinetic Resolution of Benzylic Amines. **Chemistry Europe Journal**, v.13, n.7, p. 2034-2043. 2007.
- [20] HUERTA, F, F.; MINIDIS, A, B, E.; BACKVALL, J.E. Racemisation in asymmetric synthesis. Dynamic kinetic resolution and related processes in enzyme and metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 30, n. 6, p. 321-331, 2001.
- [21] GEUKENS, I.; PLESSERS, P.; SEO, J.W.; DE VOS, D.E. Nickel Nanoparticles as Racemization Catalysts for Primary Amines. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 14, p. 2623-2628. 2013.
- [22] PARVULESCU, A.N.; JACOBS P.A.; DE VOS, D.E. Support influences in the Pd-catalyzed racemization and dynamic kinetic resolution of chiral benzylic amines. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, n. 1-2, p. 9-16. 2009.
- [23] RAZAK, N, N, A; ANNUAR, M, S, M. Enzymatic Synthesis of Flavonoid Ester: Elucidation of Its Kinetic Mechanism and Equilibrium Thermodynamic Behavior. **American Chemical Society. Industrial & engineering chemistry research**, v. 54, n. 21, p. 5604-5612. 2015.
- [24] MENDONÇA, RENATA C. Z.; ESTEVES, LAURA M.; OLIVEIRA, HUGO A.; DE LIMA, SONIA M. ; DE SIQUEIRA, FERNANDA A. **Recyclable Palladium Catalyst Supported on Dolomite for Dynamic Kinetic Resolution of (-±)-1-Phenylethylamine**. CATALYSIS LETTERS, v. 1, p. 1-10, 2021.
- [25] ARÊAS, J.C.Q.; ZIMPECK, C.R.; BOARETTO, M.; ESTEVES, M.M.M.L.; OLIVEIRA, H.A.; JR, L.S.L.; SIQUEIRA, F. A. **Resolução Cinética dinâmica de diferentes amins benzílicas com catalisador de paládio reciclável suportado em dolomita**. Sociedade Brasileira de Catálise. In: 23º Congresso Brasileiro de Catálise, 2021.
- [26] VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C.W. **Fundamentos de Bioquímica**. ISBN: 978-85-8271-065-4. 4ª edição. Porto Alegre - RS. Editora Artmed. 2014.
- [27] LIMA, P.C.M. **Mecanismo de Ação da Enzima Protease de Serina NS2B-NS3 do Vírus da Dengue**. 2016. Tese (Doutorado em química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

## OBSERVAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TUNGSTÊNIO PRESENTE EM FIBRAS DE $\text{TiO}_2$ UTILIZADAS COMO SEMICONDUTORES EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Data de aceite: 01/03/2022

Data de submissão: 07/02/2022

### Luana Góes Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Porto Alegre – RS  
<http://lattes.cnpq.br/8474215025680480>

### Annelise Kopp Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Porto Alegre – RS  
<http://lattes.cnpq.br/0064626732086273>

**RESUMO:** A aplicabilidade de nanomateriais em catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que requerem elevada resistência mecânica, nanoeletrônicos, sensores, em dispositivos ópticos, magnetos eletrônicos, engenharia de tecidos e biossensores, estão cada vez mais frequentes, em virtude de propiciarem produtos finais mais eficazes, leves e de baixo custo. A preferência em se utilizar as fibras, ao invés de compostos cerâmicos com dimensões tradicionais, nas mais diversas aplicações, se deve ao fato de entre os nanomateriais, as fibras serem uma das nanoestruturas unidimensionais que mais têm chamado atenção, em razão de sua: flexibilidade, propriedades ópticas e capacidade de interação com outras áreas da ciência. Esta relação multidisciplinar promove o desenvolvimento de novas técnicas de produção,

associando o entendimento de suas propriedades ao emprego destes novos materiais. Neste trabalho fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram obtidas por *electrospinning* e tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C em um forno tipo mufla. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina e tamanho de cristalito. A morfologia das fibras nanoestruturadas  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, a atividade fotocatalítica foi analisada através de ensaios de fotodegradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. Os resultados apontam que as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  misturadas ao tungstênio ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) apresentaram-se mais eficientes na descoloração do corante alaranjado de metila, indicando uma maior atividade catalítica destas amostras em comparação com um catalisador padrão P25 e as amostras de  $\text{TiO}_2$ . A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu a recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h<sup>+</sup>)], permitindo a transferência de cargas entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{WO}_3$ . A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de  $\text{O}_2$  adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação das amostras.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fibras, Nanoestruturadas, Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), Trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), *Electrospinning* e Vacâncias de  $\text{O}_2$ .

## 1 | INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem como princípio elementar o manejo da matéria em escala atômica, para a geração de estruturas com diferentes arranjos moleculares, incorporando inúmeras propriedades ao material já existente. Os materiais e compostos nanoestruturados possuem propriedades químicas intensificadas ou até mesmo modificadas em consequência da redução de tamanho [1].

Materiais nanoestruturados são assim chamados, quando ao menos, uma de suas dimensões se apresenta com valores menores ou igual a 100 nm. Os resultados mais importantes relacionados a estes materiais relatam à possibilidade de regular e manipular a sua morfologia, área superficial, volume, que podem melhorar e/ou criar novas propriedades [2,3].

Nanomateriais podem ser classificados em: zero dimensional, quando se apresentam na forma de partículas; unidimensionais, quando se apresentam na forma de tubos, fitas e fibras; e bidimensionais, quando se apresentam na forma de filmes [2,3].

Materiais cerâmicos com dimensões nanométricas podem substituir compostos cerâmicos com dimensões tradicionais em várias aplicações como catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que requerem elevada resistência mecânica, nanoeletrônicos, sensores, em dispositivos ópticos, magnetos eletrônicos, engenharia de tecidos e biossensores [2,3].

Dentro deste contexto, o presente trabalho relata a obtenção por *electrospinning* de fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , para serem utilizadas como semicondutores em fotocatalise heterogênea e, terem a sua atividade fotocatalítica na degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila analisada.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 ilustra como as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram obtidas por *electrospinning*, dos métodos empregados para a sua caracterização quanto: as fases cristalinas, morfologia, energia de *band gap*, fotoatividade, e, dos principais resultados obtidos.

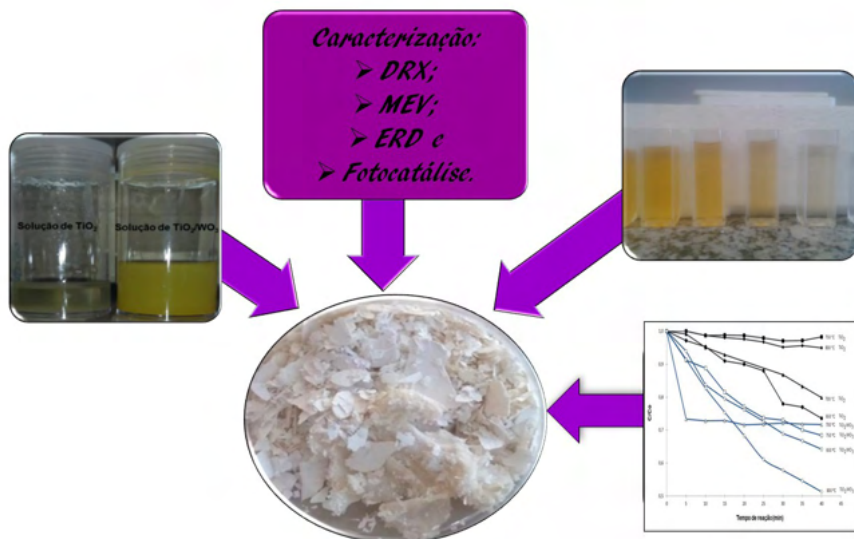


Figura 1. Ilustração esquemática da metodologia empregada e dos resultados obtidos.

## 2.1 Electrospinning

As fibras nanoestruturadas foram obtidas através do preparo de 2 soluções precursoras. A solução de  $\text{TiO}_2$  foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescida de 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  que foi conectada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL/h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as fibras nanoestruturadas produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram tratadas termicamente em um forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

A Figura 2 são fotografias do aspecto visual, da aparência das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  obtidas por *electrospinning*, após o tratamento térmico.

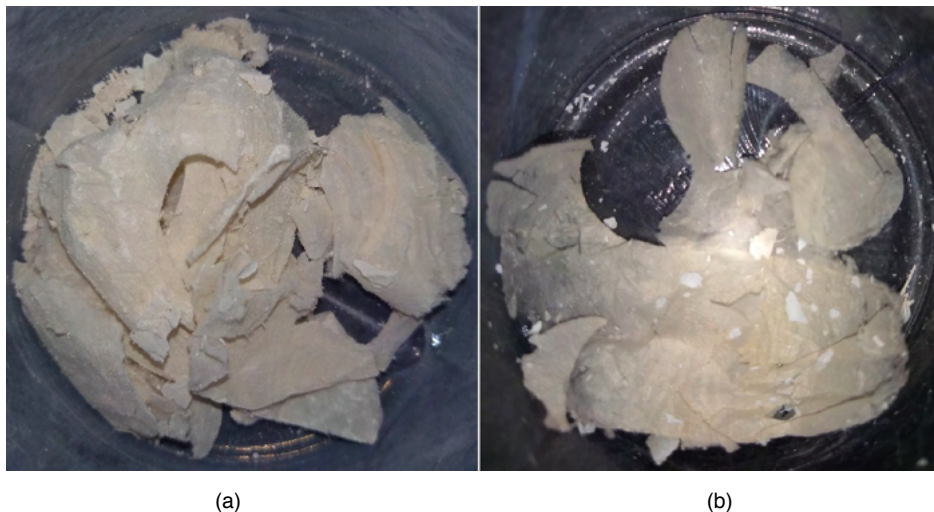


Figura 2. Fotografias da aparência das fibras nanoestruturadas de (a)  $\text{TiO}_2$  e (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  após o tratamento térmico.

## 2.2 Caracterização

Utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore, para identificar as fases presentes em todas as fibras nanoestruturadas. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das amostras e identificar a presença de átomos de W, Ti e O, dependendo da composição das fibras nanoestruturadas. O diâmetro médio das fibras foi estimado com o auxílio do programa *UTHSCSA ImageTool*. O equipamento utilizado para medir a energia de *band gap* foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. Os valores da energia de *band gap* foram obtidos através da correlação de Kubelka e Munk.

O desempenho fotocatalítico das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA. O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico, de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UVA, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os outros componentes do reator fotocatalítico incluem; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram misturadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob

constante agitação, e a temperatura de 30 °C. Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UVA. Antes do início de cada ensaio, uma amostra de 4 mL desta solução foi coletada e definida como amostra inicial. Durante o ensaio, com sistema de luz UVA ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2 µm e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria.

A determinação da atividade fotocatalítica foi realizada com base na relação C/Co, onde C é a concentração molar da solução aquosa de corante em presença do catalisador no tempo da análise e Co é a concentração molar inicial da solução aquosa de corante sem a presença do catalisador.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de difração de raios X (DRX) das fibras nanoestruturadas sem tratamento térmico (STT), de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> sintetizadas por *electrospinning* e tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. As amostras sem tratamento térmico (STT) apresentaram-se amorfas para todas as formulações. As fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> (Figura 3a) tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$ . As fibras nanoestruturadas tratadas a partir de 750 °C apresentaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ , resultado da ocorrência de uma transição de fases do TiO<sub>2</sub>, previsto após o aumento da temperatura de tratamento térmico [4,5]. As fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (Figura 3b) tratadas até 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para TiO<sub>2</sub> com picos característicos em aproximadamente  $2\theta = 25,271^\circ$  e  $25,425^\circ$ , respectivamente. As fibras nanoestruturadas tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o TiO<sub>2</sub> as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ . Para WO<sub>3</sub> a fase monoclínica (JCPDS 00-032-1393) apareceu em todas as temperaturas de tratamento térmico, com o primeiro pico característico a aproximadamente  $2\Theta = 23^\circ$ .

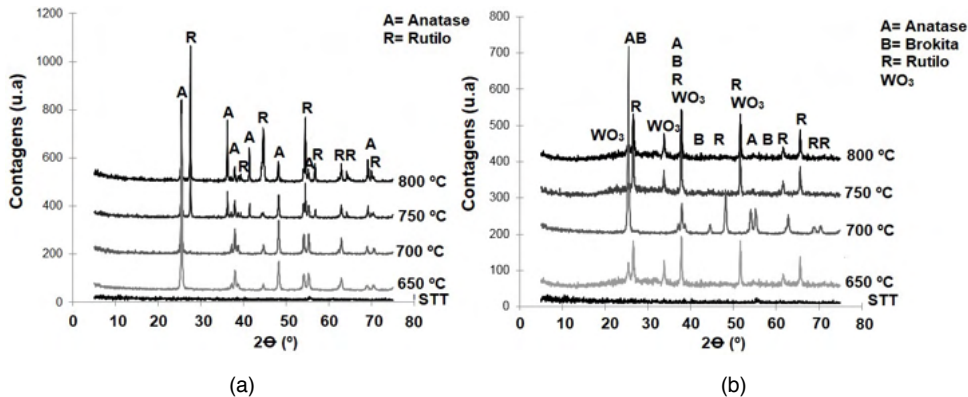


Figura 3. Difratoograma das fibras nanoestruturadas sem tratamento térmico (STT) e as tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C: (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

As Figuras 4 e 5 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratadas termicamente entre 650 °C até 800 °C. Pelas imagens é possível observar que ambas fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  aparentam morfologia similar, parecem ser constituídas de um aglomerado de partículas primárias, com forma alongada, contínua e sem uma orientação preferencial. As fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  apresentam diâmetro médio de (0,24  $\mu\text{m}$ ), menor do que as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  que exibiram diâmetro médio de (0,40  $\mu\text{m}$ ). O aumento do diâmetro médio das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  em relação as amostras de  $\text{TiO}_2$  ocorre possivelmente em função da presença do aglomerado de  $\text{WO}_3$  nas fibras nanoestruturadas provenientes desta formulação [6,7,8].

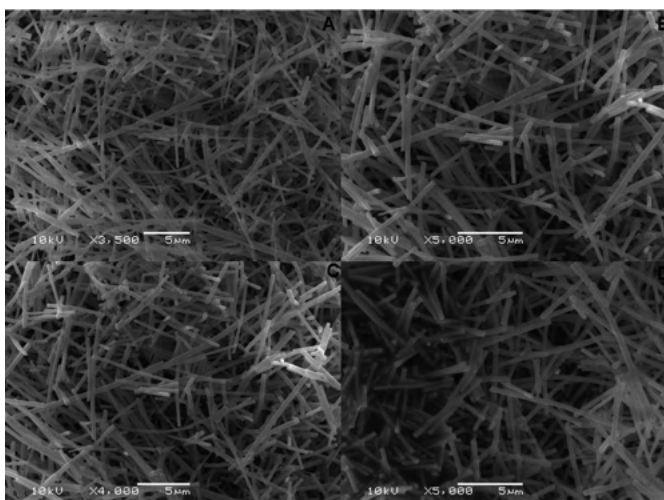


Figura 4: Imagens obtidas por MEV das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.



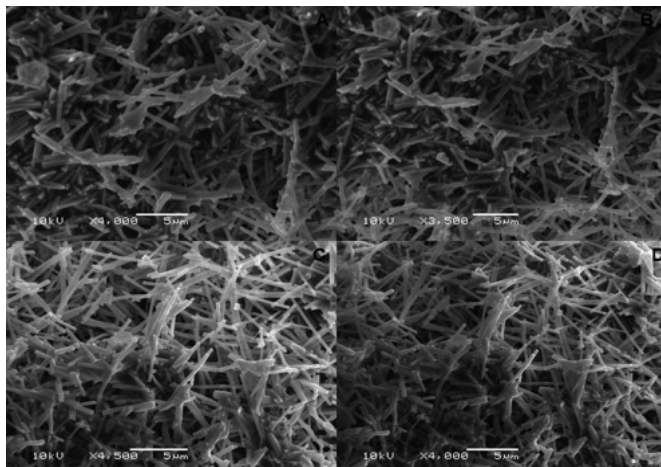


Figura 5: Imagens obtidas por MEV das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

As imagens abaixo foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que além de corroborar a morfologia das fibras nanoestruturadas das Figuras 4 e 5 também identificou por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a presença de átomos de W, Ti e O nas amostras, dependendo da composição das fibras nanoestruturadas [9].

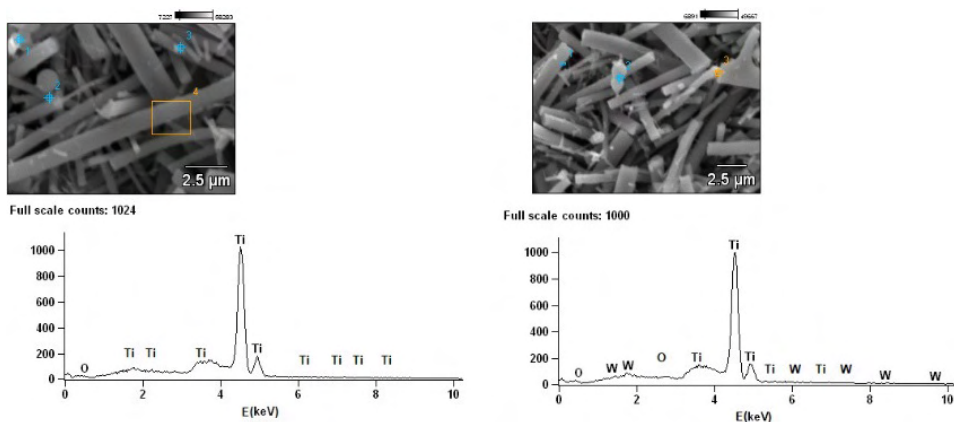


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de (a)  $\text{TiO}_2$  e de (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas a 800 °C.

A Figura 7 são cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo a resposta fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente a 800 °C, na degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, durante 135 minutos de irradiação UVA. É uma imagem antes das fibras nanoestruturadas serem analisadas por espectrofotometria, mas que já demonstra a efetividade destas amostras



na degradação do corante, visto que em 135 minutos de irradiação de luz, estas amostras conseguiram degradar aproximadamente 100% da coloração alaranjada, deixando-a bem parecida com a água.

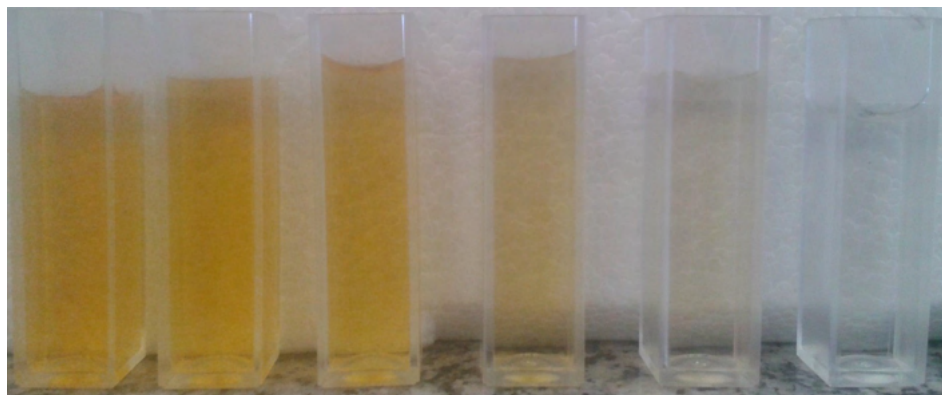


Figura 7. Resultado do ensaio fotocatalítico utilizando fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 8 apresenta a atividade fotocatalítica do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 minutos de exposição à luz UVA ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ).

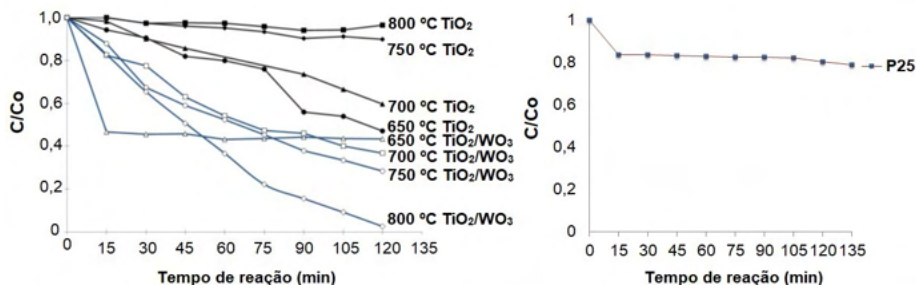


Figura 8. Concentração relativa do corante alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico.

Observando a Figura 8 percebe-se que ocorre a degradação do corante alaranjado de metila sob a ação do padrão P25 e das fibras de nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  sintetizadas por *electrospinning*, ou seja, todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica.

A amostra contendo apenas  $\text{TiO}_2$  que mostrou maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila foram aquelas tratadas à temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta amostra degradou aproximadamente 50% do corante em 120 min de irradiação UV.

As fibras nanoestruturadas tratadas a 750 °C e o padrão P25 tiveram um comportamento similar, degradaram aproximadamente 20% do corante em 135 minutos de irradiação UVA. E as fibras nanoestruturadas tratadas a 700 °C e 800 °C, degradaram aproximadamente 30% e 10%, respectivamente, do corante em 135 minutos de irradiação UVA.

Este decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das fibras nanoestruturadas surge a partir de tratamentos acima de 700 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas sintetizadas [4].

A presença de tungstênio nas amostras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  aumentou a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas tratadas a temperatura de 700 °C, 750 °C e 800 °C, para aproximadamente 60%, 70% e 100% de degradação, respectivamente. Tal efetividade se deve; a redução do *band gap* de 3,05 eV até 2,89 eV (Tabela 1), inibição da recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h<sup>+</sup>)], que permitiu a transferência de cargas entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{WO}_3$ , e ao aumento na formação de defeitos pontuais (vacâncias de  $\text{O}_2$ ). A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de  $\text{O}_2$  adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e a eficiência do processo [10,11,12].

Na Tabela 1 são apresentados os valores de *band gap* do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  obtidas por *electrospinning*, tratadas termicamente à 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C.

Pela Tabela 1 nota-se que em relação ao padrão P25, os valores de *band gap* obtidos para as fibras nanoestruturadas foram menores, o que é um indicativo de que estas amostras possuem potencialidade para atuar como semicondutores nanoestruturados em fotocatalise heterogênea. Pois, a medida que aumentou a temperatura de tratamento aos quais as fibras nanoestruturadas foram submetidas, esta influenciou na redução do valor de *band gap*. Resultado das diferenças existentes entre as estruturas das fases presentes nas fibras nanoestruturadas, da presença de ligações incompletas na superfície destes materiais, que influenciam na redução do *band gap* e favorecem as propriedades ópticas do material e, também dos efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos [13,14].

A Tabela 1 também nos mostra que a presença de tungstênio nas fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  contribuiu para a redução do *band gap* das amostras, pois a sincronidade existentes na posição da banda de condução destes dois tipos de semicondutores, inibiu a recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h<sup>+</sup>)], permitindo a transferência de cargas entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{WO}_3$  [10,11,12].

Amostras	Energia (eV)
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 650 °C	3,58
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 700 °C	3,52
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 750 °C	3,46
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 800 °C	3,27
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 650 °C	3,05
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 700 °C	2,95
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 750 °C	2,91
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 800 °C	2,89
Padrão P25	3,2

Tabela 1. Valores de *band gap* do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C.

## 4 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as fibras nanoestruturadas sintetizadas quando da sua utilização em fotocatalise, é devido a sincronicidade existente entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio, pela ocorrência da redução na energia de *band gap*, e pelo aumento na formação de defeitos pontuais (Vacâncias de O<sub>2</sub>) que foram essenciais na fotoatividade de degradação do corante alaranjado de metila. Todas as fibras nanoestruturadas puderam ser utilizadas como fotocatalisadores. Mesmo as fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> tratadas em temperaturas mais elevadas (750 °C e 800 °C) que tiveram baixa fotoatividade, também apresentaram capacidade de degradar o corante alaranjado de metila. A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu da recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h<sup>+</sup>)], permitindo a transferência de cargas entre o TiO<sub>2</sub> e o WO<sub>3</sub>. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O<sub>2</sub> adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e absorção de luz.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

## REFERÊNCIAS

[1] Quintanilha, R. C.; Rocha, I.; Vichessi, R. B.; Lucht, E.; Naidek, K.; Winnischofer H.; Vidotti, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. Quim. No., v.37, n.4, p.677-688, 2014.

- [2] Yang, H. *Electrospinning of polymeric and ceramic fibers: understanding of the morphological control and its application*. 2013, 136p. University of Rochester, New York.
- [3] Jian, X. H., Zhou, Y. M., Wu, Y. C., Rang, T. L., He, J. X., Zhou, Y. M., Wu, Y. C., Liu, R. T., Nanofiber coated hybrid yarn fabricated by novel electrospinning-airflow twisting method. *Surface & Coatings Technology*, 2014, v.258, pp.398–404.
- [4] Feltrin, J. Jr., Sartor, De Noni, M. N. A., Bernardin, A. M., Hotza, D., Labrincha, J. A., Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, *Cerâmica*, 2013, v.59, pp.620-632.
- [5] Rahimi, N., Pax, R. A., Mac, E. G., Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications, *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, v.44, pp. 86-105.
- [6] Nguyen, T., Jun, T., Rashid, M., Kim, Y. S. Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the *electrospinning* method. *Materials Letters*, 2011, v.65, pp.2823–2825.
- [7] Shim, H. K., Jeong W., Sung, Y., Kim, W. B., Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by *electrospinning* method. *Solar Energy Mat. & Sol. Cel.*, 2009, v.93, pp.2062–2068.
- [8] Cai, G.F. D., Zhou, Q.Q., Xiong, Zhang, J.H., Wang, X. L., Gu, C. D., GU, J. P. T., Efficient electrochromic materials based onTiO<sub>2</sub>@WO<sub>3</sub> core/shell nanorod arrays, *Solar Energy Mat. & Sol. Cel.*, 2013, v.117, pp.231–238.
- [9] Soares, L., Alves A., Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis, *Materials Letters*, 2018, v.211, pp.339–342.
- [10] Muccillo, E. N. S., Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão, *Cerâmica*, 2008, v.54, pp.129-144.
- [11] Bharti, B., Kumar, S., Lee, H. N., Rajesh, K., Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Scientific Reports*, 2016, pp.1-12.
- [12] Oliveira, H. G., Eletrodos porosos contendo TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>: propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do hormônio 17 α-etinilestradiol em solução aquosa. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- [13] Almeida, W. M., Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> na degradação de corante. 2012. 78p. Dissertação (Mestrado – Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB/Paraíba.
- [14] Tian, J., Chen, L., Yin, Y., Wang, X., Dai, J., Zhu, Z., Liu, X., Wu, P., Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange, *Surface & Coatings Technology*, 2009, v.204, pp.205–214.

## SÍNTESE DE SEMICONDUTORES DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES E SUA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UVA

Data de aceite: 01/03/2022

Data de submissão: 07/02/2022

**Luana Góes Soares da Silva**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Porto Alegre – RS  
<http://lattes.cnpq.br/8474215025680480>

**Annelise Kopp Alves**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Porto Alegre – RS  
<http://lattes.cnpq.br/0064626732086273>

**RESUMO:** A síntese de fibras por electrospinning nos proporciona a obtenção de nanoestruturas unidimensionais com boa flexibilidade, propriedades ópticas, catalíticas, elevada área superficial e porosidade. Podem ser utilizadas em aplicações como: catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, entre outras. Sendo assim, neste trabalho sintetizamos nanofibras de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> por electrospinning. Estas nanofibras foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C, e caracterizadas quanto: a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fases cristalinas por difração de raios X (DRX), fotoatividade mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila e por colorimetria. Os resultados parciais, apontam a amostra de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> tratada termicamente à 800 °C mais

efetiva na degradação do corante e na reflexão das diferentes cores, possivelmente devido a existência de uma sincronicidade entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Electrospinning, Nanofibras, Titânio, Tungstênio

**ABSTRACT:** The synthesis of fibers by electrospinning allows us to obtain one-dimensional nanostructures with good flexibility, optical, catalytic properties, high surface area and porosity. They can be used in applications such as: catalysis, solar cells, fuel cells, membranes, hydrogen batteries, among others. Therefore, in this work we synthesized TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanofibers by electrospinning. These nanofibers were heat treated between 650 °C and 800 °C, and characterized as: the morphology by scanning electron microscopy (SEM), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), photoactivity through tests of degradation of 125 mL of a solution 20 ppm of orange methyl dye and by colorimetry. The partial results indicate the TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> sample heat treated at 800 °C more effective in the degradation of the dye and in the reflection of the different colors, possibly due to the existence of a synchronicity between the chemical and physical properties of the titanium and tungsten oxides.

**KEYWORDS:** Electrospinning, Nanofibers, Titanium, Tungsten.

### 1 | INTRODUÇÃO

Propriedades ópticas compreendem a resposta de um material quando submetido à

radiação eletromagnética e, em particular a luz visível [1]. O comportamento óptico de um material sólido é o resultado de suas interações, com a radiação eletromagnética e comprimentos de onda dentro da região visível do espectro [1]. A capacidade de percepção das ondas eletromagnéticas pelos olhos humanos é compreendida em comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre 380 e 780 nm. A rigor, o olho humano capta três diferentes estímulos de cor: azul, verde e vermelho. A união destes três estímulos define as reproduções coloridas no cérebro, dessa maneira qualquer cor pode ser constituída pela adição de vermelho, verde e azul [2,3,4].

Quando a luz incide sobre a superfície de um objeto, podem ocorrer um ou mais fenômenos correspondentes à cor: transmissão, absorção ou reflexão [5]. A luminescência em materiais sólidos diz respeito ao processo de emissão de luz. Pode ocorrer através da fotoluminescência e a eletroluminescência. Determina a quantidade de luz que é percebida em determinada cor, ou seja, a capacidade de ser clara ou escura [6].

A cor é determinada pela disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. A composição da luz é observada através do efeito da cor no objeto, por comprimentos de onda e pela maneira que o objeto altera a luz que irradia sobre ele. Essas alterações podem ser demonstradas por curvas de absorbância, transmitância ou de reflectância espectral [1]. É uma informação visual, gerada por um estímulo que é percebido pelo nosso olho e interpretado pelo nosso cérebro. Para que os olhos sejam capazes de perceber uma cor é fundamental presença de raios de luz. Os raios de luz refletidos nos olhos percorrem um longo trajeto até chegar na retina. Lá se localizam numa região central da retina chamada fóvea. O olho humano possui dois tipos de células que são responsáveis por nos fazer enxergar: os cones e os bastonetes. Os bastonetes são células que necessitam de pouca luz para serem sensibilizadas. Entretanto não conseguem formar imagens coloridas ou nítidas. Já os cones são sensibilizados com uma grande quantidade de luz e geram imagens nítidas e coloridas [7].

Existem 3 tipos de cones: os azuis, os vermelhos, e os verdes. O cone azul é ativado em comprimentos de onda curtos, o cone verde é ativado em comprimentos de onda médio e o cone vermelho é ativado em comprimentos de onda longos. Assim, as cores supracitadas são os três tipos de coloração que os nossos olhos captam. Todas as outras cores que vemos são formadas a partir destas 3 cores [7].

A percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação. Sendo assim, neste trabalho avaliamos a luminescência e como os olhos percebem a região de absorbância de cores por nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  quando irradiadas com luz visível.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### Electrospinning

As nanofibras foram obtidas através do preparo de 2 soluções precursoras. A solução de  $\text{TiO}_2$  foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescida de 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  que foi conectada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL/h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as nanofibras produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As nanofibras foram tratadas termicamente em um forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

### Caracterização

Utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore, para identificar as fases presentes nas fibras. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das nanofibras e identificar a presença de átomos de W, Ti e O nas amostras, dependendo da composição das nanofibras. O equipamento utilizado para medir a energia de *band gap* foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. Os valores da energia de *band gap* foram obtidos através da correlação de Kubelka e Munk. A colorimetria foi determinada por um espectrofotômetro (Konica-Minolta, CM 2600 d) equipado com um *software*. O equipamento possui uma esfera integrada a um filtro ultra-violeta. O iluminante utilizado foi D65, que corresponde a faixa espectral da luz do dia, e o observador utilizado foi o que corresponde a um campo de visão de 10°. O equipamento registra as informações para definir o índice de cor com base no sistema Cie-La\*b\*. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a\* (vermelho e verde) e b\* (amarelo e azul). O L\* define a luminescência variando entre 0 a 100%.

O desempenho fotocatalítico das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA. O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico, de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UVA, de 8 W cada, modelo Flúor BLB

T5 e da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os outros componentes do reator fotocatalítico incluem; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram misturadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura de 30 °C. Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UVA. Antes do início de cada ensaio, uma amostra de 4 mL desta solução foi coletada e definida como amostra inicial. Durante o ensaio, com sistema de luz UVA ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2  $\mu\text{m}$  e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma das nanofibras sintetizadas por *electrospinning*. As amostras antes do tratamento térmico apresentaram-se amorfas para todas as formulações. As nanofibras de  $\text{TiO}_2$  (Figura 1a) tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$ . As nanofibras tratadas a partir de 750 °C apresentaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ , resultado da ocorrência de uma transição de fases do  $\text{TiO}_2$ , previsto após o aumento da temperatura de tratamento térmico [8,9]. Nas nanofibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (Figura 1b) tratadas até 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para  $\text{TiO}_2$  com picos característicos em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$  e  $25,425^\circ$ , respectivamente. As nanofibras tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o  $\text{TiO}_2$  as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ . Para  $\text{WO}_3$  a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393) apareceu em todas as temperaturas de tratamento térmico, com o primeiro pico característico a aproximadamente  $2\Theta = 23^\circ$ .



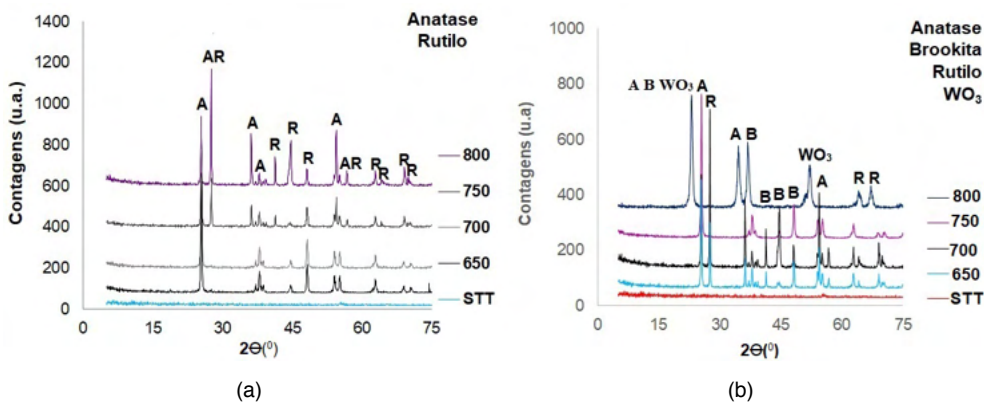


Figura 1. Difratoograma das nanofibras de (a)  $\text{TiO}_2$  e de (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

A Figura 2 (a-b) apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratadas termicamente a 800 °C, respectivamente. Pelas imagens, nota-se que as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  aparentam morfologia similar, parecem ser constituídas de um aglomerado de partículas primárias, com forma alongada, contínua e sem uma orientação preferencial.

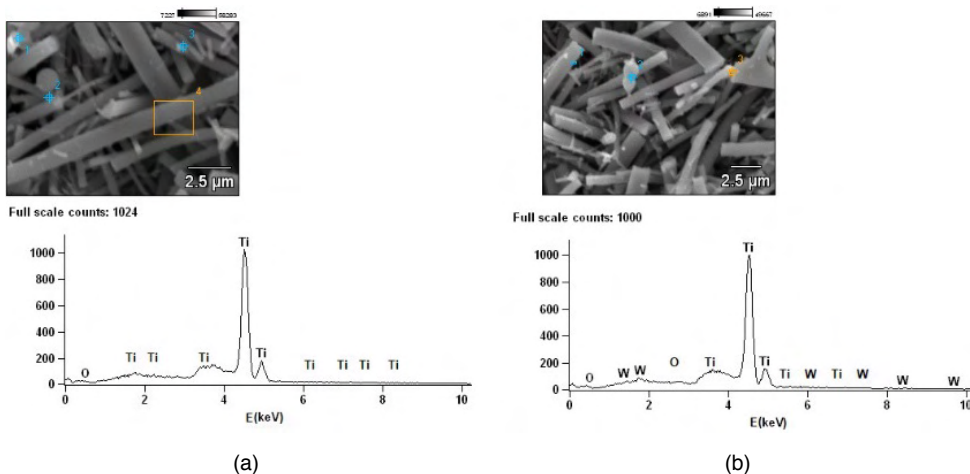


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras de (a)  $\text{TiO}_2$  e de (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas a 800 °C.

A Figura 3 (a-b) apresenta a atividade fotocatalítica das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 minutos de exposição à luz UVA ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Todas as nanofibras apresentaram atividade fotocatalítica. Para as

nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , as mais fotoativas foram as que receberam tratamento térmico a 650 °C, conseguiram degradar aproximadamente 40% do corante alaranjado de metila em 135 minutos de irradiação UVA. As nanofibras tratadas a 700 °C e o padrão P25 tiveram um comportamento similar, degradaram aproximadamente 30% do corante em 135 minutos de irradiação UVA. E as nanofibras tratadas a 750 °C e 800 °C, degradaram aproximadamente 20% e 10%, respectivamente, do corante em 135 minutos de irradiação UVA.

Este decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das nanofibras surge a partir de tratamentos acima de 700 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das nanofibras sintetizadas [8,9].

A presença de tungstênio nas amostras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  aumentou a atividade fotocatalítica das nanofibras tratadas a temperatura de 700 °C, 750 °C e 800 °C, para aproximadamente 36%, 50% e 90% de degradação, respectivamente. Tal efetividade se deve; a redução do *band gap* de 3,05 eV até 2,89 eV, inibição da recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h<sup>+</sup>)], que permitiu a transferência de cargas entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{WO}_3$ , e ao aumento na formação de defeitos pontuais (vacâncias de  $\text{O}_2$ ). A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de  $\text{O}_2$  adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e a eficiência do processo [10,11,12].

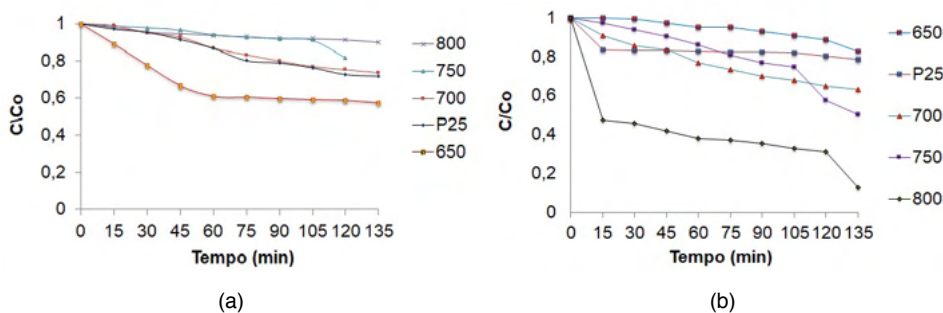


Figura 3. Atividade fotocatalítica das nanofibras na degradação da concentração relativa do corante alaranjado de metila: (a)  $\text{TiO}_2$  e (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

Os resultados dos testes colorimétricos realizado no padrão P25 e nas nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  são apresentados na Tabela I. Os registros para cada amostra foram obtidos com base no sistema CIE-L\*a\*b\* e, a faixa de medição abrangeu todo o espectro visível (400 a 700 nm). A Tabela I também apresenta os valores de luminescência (%L), ou seja, a quantidade de luz que é percebida em determinada cor. Se a luminescência (%L) for próxima de 0% representa a ausência total de luz refletida (preto) e se for próxima de 100% representa a reflexão total da luz (branco) [6]. E os valores de  $\Delta L^*$ , que informam a respeito

das diferenças entre as tonalidades em mais claro ou escuro. Os valores positivos (+) de  $\Delta L^*$  indicam a cor mais clara e os valores negativos (-) de  $\Delta L^*$  indicam a cor mais escura.

Assim, durante os testes colorimétricos o padrão P25 e as nanofibras de  $TiO_2$  tiveram máxima absorvância na região da cor azul-escuro, influência dos valores positivos de  $a^*$  (cor vermelho) e negativos de  $b^*$  (cor azul). A tonalidade escura das amostras foi determinada com base nos valores negativos de  $\Delta L^*$ . As nanofibras de  $TiO_2/WO_3$  tiveram máxima absorvância na região da cor azul-claro, influência dos valores negativos de  $a^*$  (cor verde) e negativos de  $b^*$  (cor azul). A tonalidade clara das amostras foi determinada com base nos valores positivos de  $\Delta L^*$ . A máxima absorvância na região da cor azul alcançada pelas nanofibras de  $TiO_2$  e de  $TiO_2/WO_3$  já era esperada, visto que ambas soluções precursoras (Figura 4) possuem coloração amarela, diferindo apenas na tonalidade. E, em análises colorimétricas o máximo de absorvância ocorre na região da coloração complementar e, neste caso a cor complementar ao amarelo é o azul.

Tanto o padrão P25 como as nanofibras de  $TiO_2$  e de  $TiO_2/WO_3$  tiveram uma boa quantidade de luz percebida, conforme os valores de luminescência (%L) demonstrados na Tabela I.

Amostras	$a^*$	$b^*$	Diferença de tonalidade (claro/escuro) $\Delta L^*$	Cor absorvida	%L
Nanofibras $TiO_2$ 650 °C	+ 1,47	- 12,51	- 35,99	Azul-escuro	83,33
Nanofibras $TiO_2$ 700 °C	+ 3,29	- 2,68	- 57,43	Azul-escuro	61,42
Nanofibras $TiO_2$ 750 °C	+ 7,16	- 10,44	- 24,32	Azul-escuro	92,14
Nanofibras $TiO_2$ 800 °C	+ 4,14	- 8,21	- 42,86	Azul-escuro	86,76
Nanofibras $TiO_2/WO_3$ 650 °C	- 3,13	- 1,45	+ 66,91	Azul-claro	59,73
Nanofibras $TiO_2/WO_3$ 700 °C	- 4,42	- 10,37	+ 58,91	Azul-claro	96,26
Nanofibras $TiO_2/WO_3$ 750 °C	- 3,48	- 11,46	+ 75,41	Azul-claro	84,69
Nanofibras $TiO_2/WO_3$ 800 °C	- 5,18	- 5,99	+ 56,68	Azul-claro	85,47
Padrão $TiO_2$ -P25	+ 6,45	- 2,23	- 32,21	Azul-escuro	83,13

Tabela I. Resultados colorimétricos das amostras.

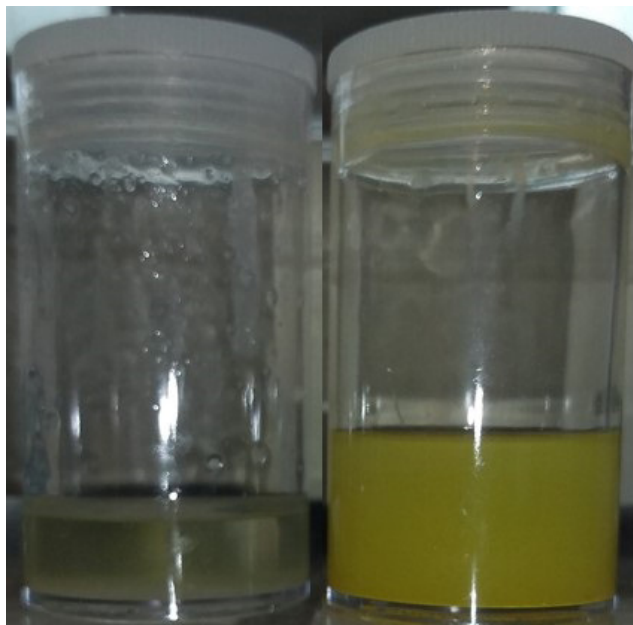


Figura 4. Fotografia da coloração das soluções precursoras antes da *síntese das nanofibras por electrospinning*.

A capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor nas nanofibras foi determinada através dos valores obtidos pela associação da diferença de cor ( $\Delta E$ ) e a Norma DIN 6174, Tabela II [13].

Diferenças ( $\Delta E^*ab$ )	Classificação
0,0 – 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6,0	Muito grande

Tabela II. Norma DIN 6174.

A diferença de cor ( $\Delta E$ ) mede a capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor entre os materiais. Esta informação visual apresentou-se distinguível para as nanofibras de  $TiO_2$  e facilmente distinguível para as nanofibras de  $TiO_2/WO_3$ . Estes resultados se basearam nos valores da diferença de cor ( $\Delta E$ ) apresentados na Tabela III.

Amostras	Percepção visual da cor	
	Diferença de cor $\Delta E^*ab$	Classificação
Nanofibras TiO <sub>2</sub> 650 °C	2,32	Distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> 700 °C	2,43	Distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> 750 °C	2,89	Distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> 800 °C	2,66	Distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 650 °C	3,79	Facilmente distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 700 °C	3,22	Facilmente distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 750 °C	3,51	Facilmente distinguível
Nanofibras TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 800 °C	3,59	Facilmente distinguível
Padrão P25	1,98	Distinguível
Os olhos humanos não conseguem distinguir diferenças de cor ( $\Delta E$ ) menores que 1.		

Tabela III. Capacidade de percepção visual da cor pelos olhos humanos nas nanofibras sintetizadas.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as nanofibras sintetizadas quando da sua utilização em colorimetria e fotocatalise, é devido a sincronicidade existente entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio, e pela ocorrência de fenômenos semelhantes. Em ambos os eventos a luz irradiada, a energia de *band gap*, o comprimento de onda, e a formação de defeitos (Vacâncias de O<sub>2</sub>) foram essenciais tanto para a percepção visual das diferentes cores quanto para a fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila. Todas as nanofibras puderam ser utilizadas como fotocatalisadores e nos testes colorimétricos. Mesmo as nanofibras de TiO<sub>2</sub> tratadas em temperaturas mais elevadas (750 °C e 800 °C) que tiveram baixa fotoatividade, apresentaram capacidade de degradar o corante alaranjado de metila e absorver cor. A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu da recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h<sup>+</sup>)], permitindo a transferência de cargas entre o TiO<sub>2</sub> e o WO<sub>3</sub>. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O<sub>2</sub> adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e absorção de luz.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. D. Jr. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro (2002) p.589.
- [2] L. C. Lopes, *Controle metrológico da cor aplicado à estampa digital de materiais têxteis*. 2009. 102p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação)–Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [3] C. G. O. Griebeler, *Colorimetria da madeira de eucalyptus grandis w.hill ex maiden modificada termicamente*, 2013, 69p. Dissertação de Mestrado (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [4] Y. M. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery, *Physical Ceramics Principles for Ceramics Science and Engineering*, 1ª edição, Wiley, New York (1997) p.544.
- [5] H. Zollinger, *Color Chemistry Synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 2ª edition, Wiley, Universidade de Michigan (1991) p.496.
- [6] K. Minolta, *Precise color communication: color control from feeling to instrumentation*, Osaka, Japan (2007) p.62.
- [7] P. C. M. Tiano, *Cor e colorimetria: minicursos CRQ-IV, estado de São Paulo*, (2009).
- [8] J. FELTRIN, Jr. SARTOR, M. N. A. DE NONI; A. M. BERNARDIN, D. HOTZA, J. A. LABRINCHA, *Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade*, *Cerâmica*, 2013, v.59, pp.620-632.
- [9] N. Rahimi, R. A. Pax, E. G. Mac, *Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications*, *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, v.44, pp. 86-105.
- [10] E. N. S. Muccillo, *Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão*, *Cerâmica*, 2008, v.54, pp.129-144.
- [11] B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, K. Rajesh, *Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment*, *Scientific Reports*, 2016, pp.1-12.
- [12] H. G. OLIVEIRA, *Eletrodos porosos contendo TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>: propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do hormônio 17  $\alpha$ -etinilestradiol em solução aquosa*. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- [13] R. A. Silva, C. O. Petter, I. A. H. Schneider, *Color loss evaluation of artificially stained agates*. REM: *Revista Escola de Minas*, 2007, v.60, pp.477-482.

# CAPÍTULO 9

## PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE BAMBU FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE FERRO

*Data de aceite: 01/03/2022*

*Data de submissão: 07/02/2022*

### **Viviane Alencar Marques Araújo do Nascimento**

Universidade Federal do Acre - UFAC  
Rio Branco – Acre  
<http://lattes.cnpq.br/1206822539769154>

### **Marcelo Ramon da Silva Nunes**

Universidade Federal do Acre - UFAC  
Rio Branco – Acre  
<http://lattes.cnpq.br/8424807035559631>

### **William Ferreira Alves**

Universidade Federal do Acre - UFAC  
Rio Branco – Acre  
<http://lattes.cnpq.br/1312419546878025>

### **Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez**

Universidade Federal do Acre - UFAC  
Rio Branco – Acre  
<http://lattes.cnpq.br/1747170505344631>

**RESUMO:** O objetivo do presente trabalho foi de preparar filmes finos com base de bambu funcionalizado com nanopartículas magnéticas. Foram selecionado o colmo do bambu e aquecido com água por agitação mecânica, lavado e seco em estufa, a solução resultante foi adicionada com etanol/água e licor-fibra, aquecido em um reator e após, sob agitação, em seguida a mistura foi separado por filtração e a polpa lavada com etanol técnico e submetida a uma agitação mecânica, filtrada e lavada com

etanol, a polpa resultado dessa operação é o Carboximetilcelulose (CMC) secado na estufa e branqueado com solução de hipoclorito de sódio. Posteriormente foi realizada a preparação dos filmes finos base de bambu dispersando o CMC em água destilada mais concentrações diferentes de Polietilenoglicol (PEG) 2,5%, 5% e 7,5%, as misturas ficaram em agitação magnética e adicionados nos nanocompósitos o óxido de ferro com 1% e 5%, através de um banho ultrassom as soluções foram misturadas e adicionadas a placa petri para uma secagem completa na estufa incubadora, resultando nos filmes finos funcionalizados com óxido de ferro. Com base nos resultados obtidos foram possíveis obter um fino filme biodegradável a base de matéria-prima (bambu) abundante na região amazônica funcionalizado com nanopartículas magnéticas e o novo material nanoestruturado possui aplicações tecnológicas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanomateriais magnéticos. Polímeros. Nanopartículas. Nanocompósitos. Nanobiotecnologia.

### PREPARATION OF BIODEGRADABLE THIN FILMS BASED ON BAMBOO FUNCTIONALIZED WITH IRON OXIDE

**ABSTRACT** The objective of the present work was to prepare bamboo-based fines functionalized with magnetic nanoparticles. They were added in an oven, selected or fermented and blended from bamboo and prepared by ethanol, prepared by aqueous solution, brewed and added with ethanol, mixed with water, blended and blended. by filtration and pulping with ethanol and ethanol manipulation and ethanol

manufacture, washed and washed with ethanol solution and pulp with operating result is made with Carboxymethylcellulose (MC) dried from cellulose hypochlorite (C). Subsequently, the preparation of bamboo fines was carried out by dispersing in distilled water plus PE other than Polyglycol, 5%, 5%, 7.5% of polyethylene with magnetic base and added to the magnetic and added nanocomposites. 1% and 5% iron, through a bath as mixed solutions and used as complete drying solutions for complete drying in the incubator oven, resulting in the fine iron oxide petroxy films. Based on the results obtained, it was possible to obtain a biodegradable thin film based on raw material (bamboo) abundant in the Amazon region functionalized with magnetic nanoparticles and the new nanostructured material has technological applications.

**KEYWORDS:** Magnetic nanomaterials. Polymers. nanoparticles. Nanocomposites. Nanobiotechnology.

## 1 | INTRODUÇÃO

Um produto ambientalmente funcional com propriedades tecnológicas é o carvão vegetal do bambu, produzido através de colmos de bambu, sendo feito pelo método de ativação química ou física (NISHIOKA; SEN, 2019), e sendo utilizado em purificação de água (KROLOW et al., 2012), ar, aplicações médicas, desodorização, melhoria do solo e em até roupas e toalhas por conta da sua grande área de superfície (NISHIOKA; SEN, 2019).

O carvão vegetal do bambu utiliza-se também no desenvolvimento da sua alta porosidade, na superfície química variável e reatividade (NISHIOKA; SEN, 2019), por isso o carvão vegetal do bambu é usado em muitos setores industriais (KROLOW et al., 2012) como alimentos, farmacêuticos, químico, petróleo e nuclear (NISHIOKA; SEN, 2019).

O bambu é considerado biomassa sustentável por este possuir uma rápida renovação, trazendo vários benefícios e características como a alta condutividade elétrica e também autolubrificante, podendo ser usado para um material de proteção eletromagnética (NISHIOKA; SEN, 2019). Além disso, tem autolubricidade, usado também como material de fricção, assim, trazendo uma série de características benéficas, pois atua em vários campos devido seu curto período de crescimento em comparação com a maioria das espécies de madeira (BARDHAN et al., 2014).

Os compósitos magnéticos oferecem vantagens importantes no desenvolvimento de materiais inovadores em razão das suas excelentes propriedades (XU et al., 2020). Em partículas magnéticas os nanocompósitos magnéticos são obtidos usando fontes biorrenováveis que possuem vantagens significativas comparados aos compósitos convencionais (ATES et al., 2020).

Nanomateriais magnéticos de óxido de ferro nas últimas décadas vem atraindo muitas pesquisas pelo interesse nas suas aplicações com grande potencial magnético, armazenamento, catálise, eletroquímica, diagnósticos médicos e terapêuticos, por conta de suas propriedades magnéticas, físico-químicas e ópticas (SHEN et al., 2014). Por várias rotas sintéticas, a decomposição térmica, hidrotérmica ou solvotérmica fornece melhores



resultados relacionado ao tamanho e morfologia de nanopartículas (ZANCHETTIN, 2020).

Nesse sentido, o objetivo do artigo é a preparação de filmes finos biodegradáveis a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro.

## 2 | METODOLOGIA

A metodologia empregada é constituída pela aplicação experimental gerando conhecimentos para aplicações práticas a fim de solucionar o objetivo do artigo.

### 2.1 Procedimentos

A pesquisa se desenvolveu em três etapas, sendo: a primeira, sintetizar o filme fino a base do bambu, na segunda a preparação do filme fino, e a terceira funcionalizar o nanocompósito magnético.

A figura 1 apresenta o fluxograma básico da pesquisa. No qual o objetivo geral é a preparação de filmes finos biodegradáveis a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro.

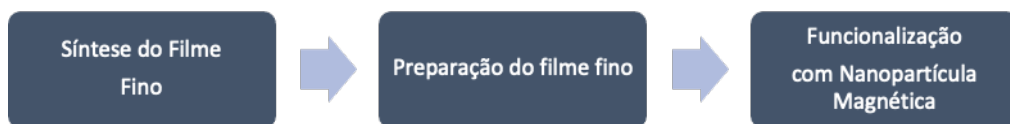


Figura 1. Fluxograma do estudo.

A síntese dos nanocompósitos magnéticos a partir do carvão de bambu tipo Guadua Weber-Baueri Pilger foram realizados por processo solvotérmico. Assim estudou-se os nanocompósitos magnéticos de óxido de ferro a base de bambu para um filme fino biodegradável através da síntese e funcionalização da nanopartícula de óxido de ferro tendo como base os estudos na área.

#### 2.1.1 Preparação do Carboximetilcelulose - CMC

Para obtenção do Carboximetilcelulose (pó do bambu produzido) denominado CMC a partir do bambu foi seguido o método de Machado (2000) com adaptações. Para iniciar, 200 g de colmo do bambu foi colocado em um recipiente com 4 litros de água aquecida a 70°C por uma hora em agitação mecânica para remoção dos compostos inorgânicos e, em seguida, lavado com água fria e secos em estufa a 80°C. Em um reator de aço inoxidável foram adicionados 25 gramas de bambu com uma solução de etanol/água na proporção de 1:1 (v/v) com licor-fibra de 11:1 (v/m).

Primeiramente, o reator foi aquecido a temperatura de 190°C e posteriormente

deixou-se reagir por uma hora sob agitação constante. Em seguida o reator foi resfriado e a mistura foi separada por filtração em funil e a polpa lavada com etanol técnico. Em seguida a polpa foram colocadas em um béquer de 500mL de capacidade juntamente com 200 ml de etanol e mantida sob agitação mecânica moderada durante 30 minutos, em seguida filtrada e lavada com etanol. A polpa seca em estufa com circulação de ar a 50°C. Por fim, o CMC foi branqueado com solução de hipoclorito de sódio.

A figura 2 apresenta o esquema da preparação do CMC conforme mencionado.

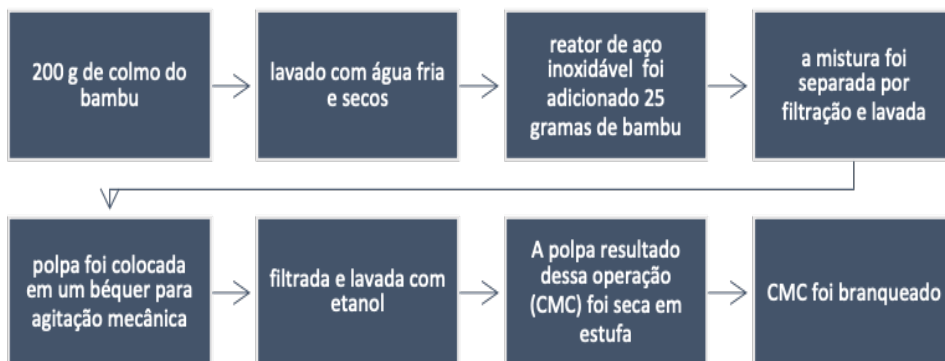


Figura 2. Esquema da preparação do CMC.

### 2.1.2 Síntese da Nanopartícula de Ferro

As Np-Fe foram sintetizadas utilizando um método adaptado de coprecipitação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em meio básico (KAUR et al., 2014). Foram preparadas previamente soluções de sulfato de ferro II ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (0,02 M) e Cloreto de Ferro III ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (0,04 M) com água destilada, na proporção de 1:2 ( $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ ) e misturadas com agitador mecânico a 500 rpm, IKA RW 20, por 5 minutos, até que se observou a completa solubilização.

Transcorridos esse tempo, uma solução de hidróxido de sódio 0,16 M foi adicionada instantaneamente ao sistema, no qual foram possíveis observar a mudança de coloração de laranja para preto, imediatamente. O sistema foi agitado por mais 15 minutos e logo em seguida a suspensão foi sonicada por 3 minutos, com 30% de amplitude e um pulso a cada segundo.

A figura 3 apresenta o esquema da síntese da nanopartícula de ferro realizada.

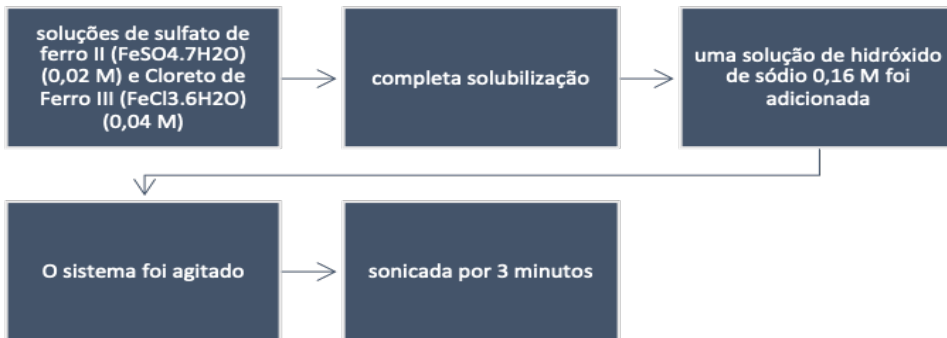


Figura 3. Esquema da síntese da nanopartícula de ferro.

## 2.2 Material e métodos

Os materiais utilizados estão descritos conforme tabela 1.

MATERIAIS	DESCRIÇÃO
Carboximetilcelulose	CMC produzido do bambu
Polietilenoglicol 6000 P.A.	PEG, MM = 600 g mol <sup>-1</sup>
Água destilada (H <sub>2</sub> O)	Utilizado para a preparação
Óxido de ferro	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - nanopartícula magnética (NPM)
Agitador magnético	Para homogeneizar as soluções
Estufa incubadora (Quimis)	Para secagem
Banho ultrassom (Quimis).	Para dissolução do óxido de ferro nas soluções

**Tabela 1.** Materiais e descrição.

Os Métodos utilizados foram para preparar os seis nanocompósitos para funcionalizar com óxido de ferro (NPM) 1% (a) e 5% (b): a solução com 0,5 g de CMC, 2,5 % m/m de PEG com dispersão de 25ml de H<sub>2</sub>O para os filmes 1 e 2, a solução com 0,5 g de CMC, 5 % m/m de PEG com dispersão de 25ml de H<sub>2</sub>O para os filmes 3 e 4; e a solução com 0,5 g de CMC, 7,5 % m/m de PEG com dispersão de 25ml de H<sub>2</sub>O para os filmes 5 e 6.

As misturas ficaram em agitação magnética por 24h, após a agitação os nanocompósitos foram preparados com a adição do óxido de ferro (NPM) depositando 1% para os filmes assim designados, 1,3 e 5 e 5% para os filmes 2,4 e 6 no banho ultrassom por 1h, as soluções foram adicionadas sobre as placas de petri (dimensão 90x15 mm vidro neutro com tampa de fundo plano), os seis filmes ficaram 72h na estufa incubadora a 45° C até a completa secagem com espessuras de 5x10<sup>5</sup>nm.

A figura 4 apresenta o fluxograma da preparação dos filmes finos com a adição de NPM.

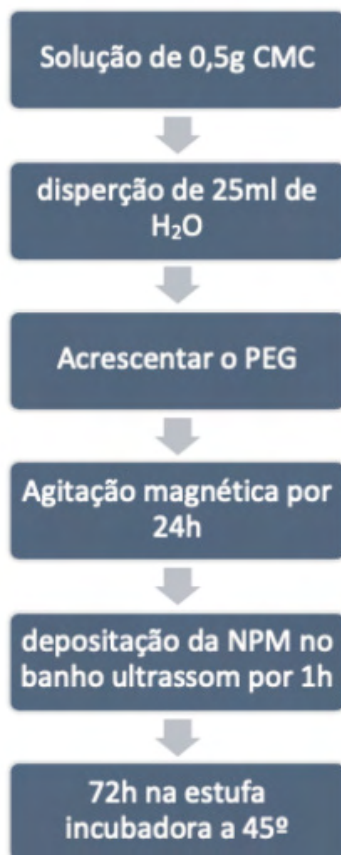


Figura 4. Fluxograma da preparação dos filmes fino com a NPM.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Filmes a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro

Os resultados obtidos da preparação dos filmes finos biodegradáveis a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro está presente na figura 5. Foi preparado os filmes com CMC e as concentrações do polímero PEG (derivado do petróleo) e funcionalizando com as nanopartículas magnéticas (óxido de ferro).

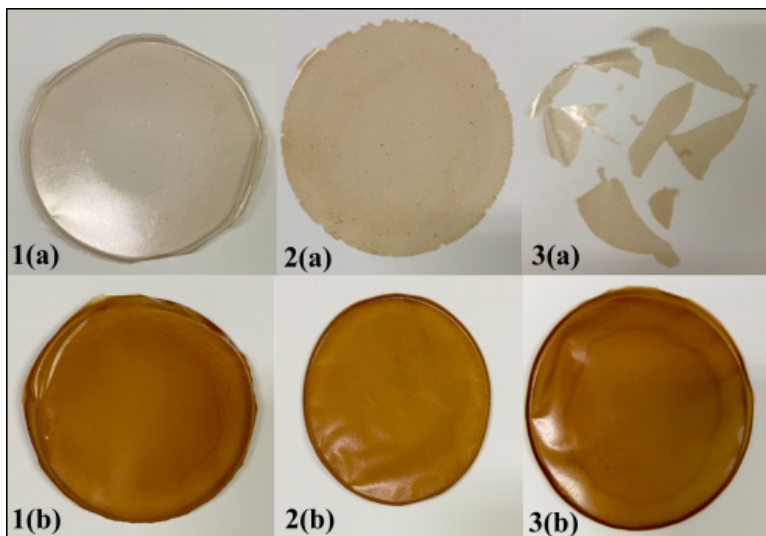


Figura 5. Filmes finos biodegradáveis a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro. **1(a)** 0,5g CMC, 2,5% PEG e 1% de NPM; **2(a)** 0,5g CMC, 5% PEG e 1% de NPM; **3(a)** 0,5g CMC, 7,5% PEG e 1% de NPM; **1(b)** 0,5g CMC, 2,5% PEG e 5% de NPM; **2(b)** 0,5g CMC, 5% PEG e 5% de NPM; e **3(b)** 0,5g CMC, 7,5% PEG e 5% de NPM.

Na preparação as soluções dos nanocompósitos foram adicionadas sobre as placas de petri com dimensão 90x15 mm vidro neutro com tampa de fundo plano e após a completa secagem obteve-se a espessura de 5x105nm.

Observa-se na figura 5 que os filmes 1(a), 2(a) e 3(a) utilizando as NPM de 1% apresentaram dispersão mais homogênea das NPM sobre a matriz polimérica. A adição do PEG 2,5%, 5% tornou o filme mais resistente e maleável, porém a adição de 7,5% de PEG o tornou bem quebradiço. Para os filmes 1(b), 2(b) e 3(b) utilizando as NPM de 5% constata-se que o nanocompósito magnéticos está pouco homogêneo com a mistura do óxido de ferro. Entretanto na presença do PEG 2,5%, 5% e 7,5%, este apresentou maior resistência.

Preparou-se o CMC com o polímero derivado do petróleo o PEG em três concentrações 2,5% 5% e 7,5% e observou-se que o PEG os tornou filmes mais resistentes e maleáveis e não quebradiços. Assim os filmes finos biodegradáveis a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro preparados com o CMC, PEG (2,5%, 5% e 7,5%) e óxido de ferro (5%) foi o que apresentou as melhores características na sua síntese observando os resultados obtidos (ver figura 5 1(b), 2(b) e 3(b)).

Wu, He e Jiang (2008) afirma que a síntese de nanopartículas de oxido de ferro apresenta sínteses eficientes com produções estáveis, biocompatíveis, monodispersos com forma controlada e alta qualidade. Assim a síntese envolverá oxidação controlada de Fe3O4 (óxido de ferro) e no processo solvotérmico íons serão adicionados a uma solução contendo uréia, acetato ou citrato de sódio conforme orientado por Giese (2018).

## 4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que a preparação do filme fino a base do bambu funcionalizado com Nanopartículas Magnéticas é uma linha de pesquisa que procura experimentar um acentuado desenvolvimento, tanto na pesquisa tecnológica como no desenvolvimento de nanomateriais cada vez mais eficazes e seletivos, essenciais para o crescimento da nanobiotecnologia e energia.

Foi possível obter um fino filme biodegradável a base de matéria-prima abundante na região amazônica (bambu) funcionalizado com nanopartículas magnéticas. O fino filme biodegradável a base de matéria-prima abundante na região amazônica (bambu), observou-se que a utilização do PEG tornou o filme mais resistente e maleável para acrescentar o óxido de ferro e realizar análises com as nanopartículas magnéticas.

Os filmes finos biodegradáveis a base de bambu funcionalizados com óxido de ferro preparados nesta pesquisa passou por caracterizações sendo elas: os padrões de difração de raios-X (DRX) que possibilitou ver a cristalinidade do material, verificar a fase magnética e calcular o diâmetro da nanopartícula, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que permitiu obter informações das superfícies de várias amostras, Potencial Zeta onde foi determinado a carga elétrica na interface ou superfície da partícula assim como do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas, a Termogravimetria (TGA) onde, realizou-se os ensaios térmicos para o material, a Citotoxicidade verificando as alterações celulares, a tração para verificação da resistência, índice de refração e Energia Dispersiva (EDS) que forneceu uma análise de assinatura de absorção.

Assim, o material é um grande potencial para aplicações tecnológicas nas diversas áreas como, energia com aplicações em células solares e na saúde em aplicação como a citotoxicidade colocando o material direto e indiretamente em contato com uma cultura de células.

## 5 | REFERÊNCIAS

ATES, B. et al. **Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources**. Chemical Reviews, 2020. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00553.

BARDHAN, S. K., FATHIMA, B. S., MOHAN, B. R., & PANT, K. K. (2014). **Synthesis and Characterization of Bamboo Charcoal-silver Composites with High Antibacterial Efficacy**. Procedia Materials Science, 5, 558–566. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.300.

GIESE, Ellen Cristine. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro**. Série Tecnológica Ambiental, 103, p. 33. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. ISBN 978-85-8261-089-3.

KAUR, R. et al. **Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review**. Journal of Separation Science, vol. 37, p. 1805 – 1825, 2014.

KROLOW, M. Z., HARTWIG, C. A., LINK, G. C., RAUBACH, C. W., PEREIRA, J. S. F., PICOLOTO, R. S., ... MESKO, M. F. (2012). **Synthesis and Characterisation of Carbon Nanocomposites**. NanoCarbon 2011, 33–47. doi:10.1007/978-3-642-31960-0\_2

MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101 p. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos-SP, 2000.

NISHIOKA, H., & SEN, T. K. **Solvothermal Synthesis and Characterization of Magnetic Bamboo Charcoal (BC) Nanocomposites**. Journal of The Institution of Engineers (India): Series E, 2019. Doi: 10.1007/s40034-019-00142-4.

SHEN, M., YU, Y., FAN, G. et al. **The synthesis and characterization of monodispersed chitosan coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via a facile one-step solvothermal process for adsorption of bovine serum albumin**. Nanoscale Res Lett 9, 296 (2014). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-296>

WU, W., HE, Q., & JIANG, C. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies**. Nanoscale Research Letters, 3(11), 397–415, 2008. Doi: 10.1007/s11671-008-9174-9.

XU, W., et al. **Preparation, characterization, and application of levan/montmorillonite biocomposite and levan/BSA nanoparticle**. Carbohydrate Polymers, 234, 115921, 2020. Doi: 10.1016/j.carbpol.2020.115921.

ZANCHETTIN, Gabriela. **Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e avaliação do potencial catalítico**. 2020. 78 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2020.

# CAPÍTULO 10

## UMA BREVE REVISÃO DO DESEMPENHO DO $Ag_2WO_4$ NA REMOÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA POR FOTOCATÁLISE

Data de aceite: 01/03/2022

Data da submissão: 01/02/2022

### Francisco das Chagas Marques da Silva

GERATEC, Centro de Ciências da Natureza,  
Universidade Estadual do Piauí  
Teresina-PI, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/1711864209556135>

### Germano Pereira dos Santos

Instituto Federal do Piauí  
Corrente - PI, Brasil  
Departamento de Química, Universidade  
Federal do Piauí  
Teresina – PI, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/4900640894192147>

### Francisco de Assis Araújo Barros

Instituto Federal do Piauí  
Picos -PI, Brasil  
Departamento de Química, Universidade  
Federal do Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/4849571228185835>

### Geraldo Eduardo da Luz Júnior

GERATEC, Centro de Ciências da Natureza,  
Universidade Estadual do Piauí  
Teresina-PI, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/6484967625971729>

**RESUMO:** Este trabalho apresenta uma breve revisão de artigos sobre tungstato de prata ( $Ag_2WO_4$ ) com aplicação em fotocatalise, visando verificar o potencial desse material na degradação de corantes, bem como os desafios e estratégias para maximizar a mencionada aplicação. As

buscas foram realizadas na base *ScienceDirect*, delimitando o período de 2013-2021 e incluindo os termos:  $Ag_2WO_4$  *photocatalytic*;  $Ag_2WO_4$  *degradation* e  $Ag_2WO_4$  *photocatalyst*. O número de trabalhos encontrados foram aumentando cada ano, o que indica o interesse da comunidade científica no material ( $Ag_2WO_4$ ). O número de publicações localizadas na revisão foi similar com os três termos pesquisados. O  $Ag_2WO_4$  tem potencial com fotocalisador, mas não é fotoestável. A revisão mostrou que as estratégias para contornar a dificuldade da fotoestabilidade e maximizar a atividade do tungstato de prata como fotocatalisador envolvem a formação de compósito e uso de suporte. Essas estratégias melhoraram o desempenho do  $Ag_2WO_4$  e a fotoestabilidade. A maioria dos artigos analisados trata da fotodegradação de corantes, especialmente rodamina B, alaranjado de metila e azul de metileno. Os artigos apresentaram a degradação de até 100% dos corantes e possibilidade de executar até seis ciclos de reuso. Os compósitos são bem diversificados, mas o estudo com suporte ainda está muito focado apenas no  $g-C_3N_4$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** remoção, degradação, corantes.

### A BRIEF REVIEW OF THE PERFORMANCE OF $Ag_2WO_4$ IN THE REMOVAL OF DYE IN AQUEOUS SOLUTION BY PHOTOCATALYSIS

**ABSTRACT:** This work presents a brief review of articles on silver tungstate ( $Ag_2WO_4$ ) with application in photocatalysis, aiming to verify the potential of this material in the degradation of dyes,



as well as the challenges and strategies to maximize the mentioned application. Searches were performed on the ScienceDirect database, delimiting the period from 2013-2021 and including the terms:  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  photocatalytic;  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  degradation and  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  photocatalyst. The number of publications found increased each year, which indicates the interest of the scientific community in the material ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ). The number of publications found was similar with the three search terms.  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  has potential as a photolyser, but it is not photostable. The review showed that the strategies to overcome the difficulties of photostability and maximize the activity of silver tungstate as a photocatalyst involve composite formation and use of support. These strategies improved  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  performance and photostability. Most of the articles analyzed deal with the photodegradation of dyes, especially rhodamine B, methyl orange and methylene blue. The articles presented the degradation of up to 100% of the dyes and the possibility of executing up to six reuse cycles. Composites are well diversified, but the supported study is still very focused on  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  alone.

**KEYWORDS:** removal, degradation, dyes.

## 1 | INTRODUÇÃO

Um dos processos promissores na remediação da poluição ambiental é a fotocatalise, a qual consiste em um processo físico-químico baseado na fotorreação de um semicondutor (ROCA *et al.*, 2015). O fundamento básico da fotocatalise heterogênea consiste na ativação do fotocatalisador ao absorver energia de radiação visível ou ultravioleta que deve ser igual ou superior a energia do band gap do fotocatalisador (LI; YU; JARONIEC, 2016). Isso promove a formação do par elétron ( $e^-$ )/lacuna ( $h^+$ ), essas espécies podem migrar para superfície e iniciar uma série de reações (oxidação e redução) com espécies adsorvidas na catalisador (ROCA *et al.*, 2015; LI; YU; JARONIEC, 2016). A fotocatalise vem atraindo a atenção da comunidade científica pela boa eficiência na remediação de poluentes ambientais (JING; KANG, 2020).

Um aspecto importante para a fotocatalise é o fotocatalisador, um tradicional é o  $\text{TiO}_2$  conhecido desde 1972, uma vez que tem bom desempenho e boa disponibilidade (XU *et al.*, 2018; JING; KANG, 2020). Entretanto,  $\text{TiO}_2$  tem energia de band gap em torno de 3,2 eV e, portanto, absorve pouco da luz visível (CHEN; XU, 2014). Isso levou a busca por outros óxidos metálicos e semicondutores que tivessem potencial para a fotocatalise. Assim vários óxidos vêm sendo investigados, tais como:  $\text{ZnO}$  (ORTEGA *et al.*, 2021),  $\text{CuO}$  (NAYAK *et al.*, 2020),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{WO}_3$  (LIMA *et al.*, 2020),  $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$  (CRUZ-FILHO *et al.*, 2019) e  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (XU *et al.*, 2015; ZHU, ZHOU, ZHAN, 2020).

Nos últimos 5 anos, fotocatalisador à base de prata tem despertado o interesse da comunidade científica (LI *et al.*, 2015). Entre esses compostos, o tungstato de prata ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) tem se destacado por apresentar boa atividade fotocatalítica (SAN-MIGUEL *et al.*, 2016; ZHU; ZHOU; ZHAN, 2020). Esse óxido apresenta poliformismo com três formas cristalográficas:  $\alpha$ - (alfa),  $\beta$ - (beta) e  $\gamma$ - (gamma) (FOGGI *et al.*, 2017; ZHOU; ZHAN, 2020). A fase  $\alpha$ - (alfa) é a mais estável e apresenta uma estrutura complexa formada por clusters

octaédricos ( $\text{AgO}_6$  e  $\text{WO}_6$ ), bipirâmide pentagonal ( $\text{AgO}_7$ ), tetraédricos ( $\text{AgO}_4$ ) e angulares ( $\text{AgO}_2$ ) (FOGGI *et al.*, 2017; ZHU; ZHOU; ZHAN, 2020).

Os métodos de síntese para a obtenção do  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  são variados, mas recentemente os métodos de precipitação ou co-precipitação (ANDRADE NETO *et al.*, 2019; SILVA F *et al.*, 2020), hidrotermal convencional (AYAPPAN *et al.*, 2019), hidrotermal assistido com micro-ondas (DA SILVA *et al.*, 2016) e sonoquímico (SILVA F *et al.*, 2020) têm sido frequentemente utilizados. A aplicação do tungstato de prata é ampla: bactericida (FOGGI *et al.*, 2017), adsorvente (DUTTA *et al.*, 2014; SILVA F *et al.*, 2020), sensor (DA SILVA *et al.*, 2016) e fotocatalisador (ANDRADE NETO *et al.*, 2019; ZHU; ZHOU; ZHAN, 2020).

Diante do exposto, essa revisão analisa o potencial do tungstato de prata ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) como fotocatalisador para verificar o potencial e/ou limitação para aplicação em fotocatalise, bem como meios ou estratégias para contornar limitação na referida aplicação. O foco principal da revisão foram as atividades fotocatalíticas para os corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila, pois estão entre os corantes mais utilizados na indústrias e os mais danosos para o meio ambiente (SILVA M *et al.*, 2020; KOKILAVANI *et al.*, 2021).

## 2 | APLICAÇÃO DE $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ COMO FOTOCATALISADOR

O interesse da comunidade científica na atividade fotocatalítica do  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  pode ser verificado através da busca por artigos publicados com este enfoque em diferentes bases de dados de pesquisa. A Figura 1 apresenta o quantitativo de publicações sobre  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , como fotocatalisador, na base *ScienceDirect*.

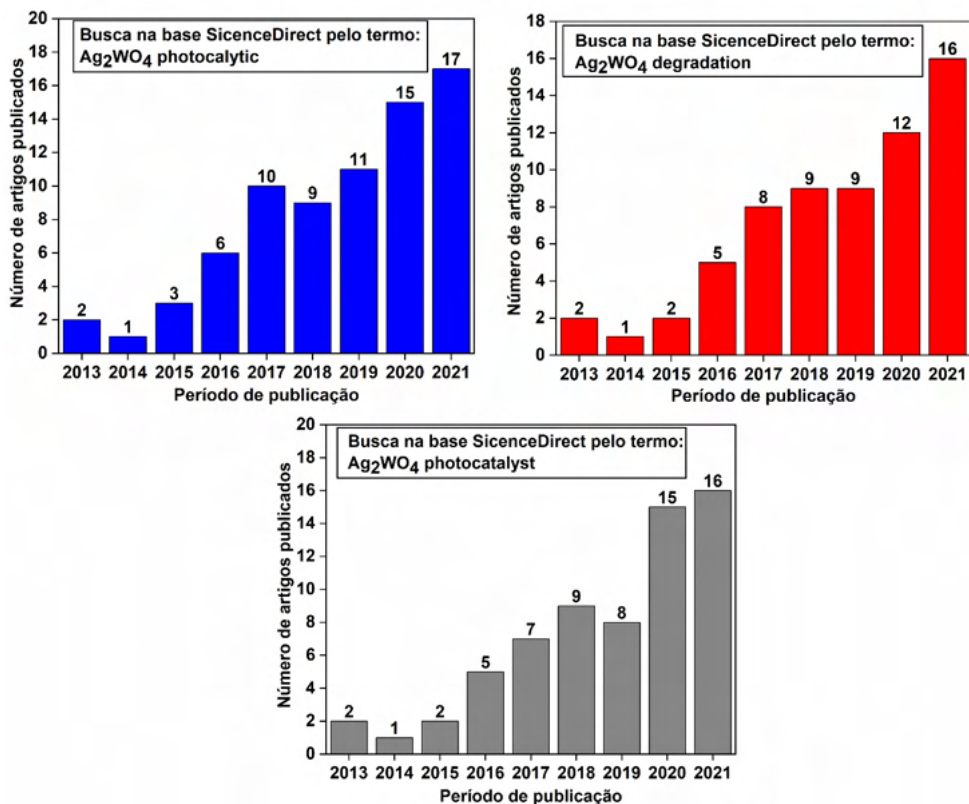


Figura 1. Evolução de publicações sobre Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> como fotocatalisador no período de 2013-2021 na base *ScienceDirect*.

A busca foi realizada na base *ScienceDirect* usando os termos: Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *photocatalytic*, Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *degradation* e Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *photocatalyst*. A busca utilizando esses termos mostrou um crescimento do número de artigos publicados ao longo dos anos. Os termos Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *photocatalytic*, Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *degradation* e Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *photocatalyst* exibiram respectivamente 74, 64 e 65 artigos publicados nos últimos 9 anos (2013-2021). A busca por Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *photocatalytic* exibiu o maior número de artigo publicado, o ano de 2021 apresenta um aumento de 8,5 vezes em relação às publicações de 2013, conforme mostrado na Figura 1. Dessa forma é inegável a importância desse material (Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) para remediação ambiental, mas é pertinente analisarmos qual o enfoque e estágio dessas pesquisas. Nesse sentido, os próximos tópicos estão relacionados à análise do desempenho em fotocatalise e estratégias para contornar a fotoestabilidade de Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

## 2.1 Análise do desempenho de ag<sub>2</sub>wo<sub>4</sub> em fotocatalise

Após a busca dos artigos na base *ScienceDirect*, uma triagem foi realizada para identificar os trabalhos com Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> com aplicação voltada para degradação de corante. A triagem identificou apenas um trabalho com Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> puro aplicado na degradação de

corante. Esse trabalho é do ano de 2014, no qual os autores sintetizaram o tungstato de prata na fase  $\alpha$  e  $\beta$  e usaram na degradação do corante X3B (Vermelho reativo brilhante). Esse estudo usou a concentração de 1g/L de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  e 0,066 mM do corante sob radiação ultravioleta (CHEN e Xu, 2014). O estudo de Chen e Xu (2014) conclui que  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , é fotoativo na degradação do corante, mas não é fotoestável porque se decompõe em prata metálica quando exposto a radiação.

O  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  se mostrou promissor como fotocatalisador para remediação ambiental, mas apresentava o desafio da fotoestabilidade. A princípio pode parecer contraditório afirmar que  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  é promissor como fotocatalisador, uma vez que de todos os artigos analisados apenas um, usa o  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  puro. Entretanto não há contradição pois os outros artigos tratam de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  combinados com outros compostos ou elementos para contornar o problema da fotoestabilidade, corroborando o potencial de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  como fotocatalisador para remediação ambiental.

### 3 I ESTRATÉGIAS PARA CONTORNAR A FOTOESTABILIDADE DE $\text{Ag}_2\text{WO}_4$

As pesquisas com foco na problemática da fotoestabilidade e na melhora do desempenho de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  como fotocatalisador envolveram algumas estratégias, tais como: formação de fotocatalisador plasmônico (LIU *et al.*, 2013; DAI *et al.*, 2016), uso de suporte (VIGNESH e KANG, 2015; ZHU *et al.*, 2017; ZHU, ZHOU E ZHAN, 2020) formação de compósito, tais como  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (HE *et al.*, 2016),  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgBr}$  (MOUSAVI e HABIBI-YANGJEH, 2018),  $\text{CaWO}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (AYAPPAN *et al.*, 2019) e  $\text{ZnS}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (KOKILAVANI *et al.*, 2021).

Os dados foram organizados em tabelas para facilitar o entendimento e visualização do desempenho dos melhores fotocatalisadores, à base de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , para degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila. Estes resultados foram obtidos a partir da busca na base *Science Direct* no período de 2013-2021. A tabela 1 apresenta o resumo do desempenho dos fotocatalisadores, à base de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , na degradação do corante Rodamina B, pesquisados na base *ScienceDirect* no período de 2013-2021.

Fotocatalisador	Dose	Tempo <sup>a</sup>	Taxa <sup>b</sup>	Reuso	Referências
$\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgCl}$	4,8 mg L <sup>-1</sup>	60	100%	-	Liu <i>et al.</i> , 2013
$\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$	10 mg L <sup>-1</sup>	20	~100%	4	LI <i>et al.</i> , 2016
$\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgI}$	4,8 mg L <sup>-1</sup>	60	~100%	4	Pirhashemi e Habibi-Yangjeh, 2017

Ag/AgBr/Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10 mg L <sup>-1</sup>	50	~100%	6	Li <i>et al.</i> , 2018
Ag/Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /UiO-66	48 mg L <sup>-1</sup>	60	90%	5	Sofi e Majid, 2019
Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Sb <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	40 mg L <sup>-1</sup>	70	86%	4	Rafiq <i>et al.</i> , 2020
Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /BiOCl	5 mg L <sup>-1</sup>	25	~81%	4	Cen <i>et al.</i> , 2021

a = tempo em minutos; b = taxa de degradação em porcentagem

Tabela 1. Desempenho fotocatalítico de fotocatalisador, à base de Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, na degradação do corante Rodamina B

De acordo com a Tabela 1, as estratégias de formar compósito por heterojunção com o tungstato de prata e o uso de suporte são eficientes para fotodegradação. As vantagens podem ser avaliadas em relação ao tempo, taxa de degradação e ciclo de reuso. Em relação ao tempo, a variação foi de 25 a 70 minutos, a taxa de degradação está entre 81 e 100%, e reuso com 4 a 6 ciclos.

Esses trabalhos mostrados na tabela e outros, tais como: (QIU *et al.*, 2017; FEIZPOOR e HABIBI-YANGJEH, 2018; LIU *et al.*, 2019; RAFIQ *et al.*, 2020) corroboram que a formação de compósitos e o uso de suporte para obter fotocatalisador, à base de Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, para degradação de corantes são estratégias promissoras para remediação ambiental.

A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros de desempenho dos fotocatalisadores, à base de Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, na degradação do corante alaranjado de metila, pesquisados na base *ScienceDirect* no período de 2013-2021.

Fotocatalisador	Dose	Tempo <sup>a</sup>	Taxa <sup>b</sup>	Reuso	Referências
α-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /AgBr	-	30	60%	3	Li <i>et al.</i> , 2015
Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /AgX X = Cl, I, Br	10 mg L <sup>-1</sup>	30	60%	3	Liu <i>et al.</i> , 2015
Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 mg L <sup>-1</sup>	50	~85%	4	LI <i>et al.</i> , 2016
Ag <sub>2</sub> S/Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	20 mg L <sup>-1</sup>	60	70%	3	He <i>et al.</i> , 2016
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10 mg L <sup>-1</sup>	150	95%	-	Zhu <i>et al.</i> , 2017
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10 mg L <sup>-1</sup>	180	74%	5	Ayappan <i>et al.</i> , 2020

a = tempo em minutos; b = taxa de degradação em porcentagem

Tabela 2. Desempenho fotocatalítico de fotocatalisador, à base de Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, na degradação do corante Alaranjado de metila

Segundo os dados apresentados na Tabela 2 é evidente que a estratégia de

formar compósito por heterojunção com tungstato de prata e uso de suporte melhora o desempenho para fotodegradação do corante alaranjado de metila. Ao comparar a Tabela 1 com a Tabela 2, percebe-se que para o corante alaranjado de metila: a taxa e o tempo de degradação são, respectivamente, menores e maiores. Isso deve estar relacionado com a diferença de estrutura do corante rodamina B e o corante alaranjado de metila.

A Tabela 3 apresenta o resumo do desempenho dos fotocatalisadores, à base de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , na degradação do corante azul de metileno, pesquisados na base *ScienceDirect* no período de 2013-2021.

Fotocatalisador	Dose	Tempo <sup>a</sup>	Taxa <sup>b</sup>	Reuso	Referências
$\text{Ag}_2\text{WO}_4 @ \text{g-C}_3\text{N}_4$	10 mg L <sup>-1</sup>	180	100%	4	Vignesh, Kang, 2015
$\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{Ag}_2\text{WO}_4 / \text{Ag}$	10 mg L <sup>-1</sup>	60	91%	5	Dai <i>et al.</i> , 2016
$\text{Ag}_2\text{WO}_4 / \text{Ag} / \text{Bi}_2\text{MoO}_6$	8 mg L <sup>-1</sup>	100	90%	5	Lv <i>et al.</i> , 2017
$\text{AgCl} / \text{Ag}_2\text{WO}_4$	10 mg L <sup>-1</sup>	120	~96%	5	Xu <i>et al.</i> , 2018
$\text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{Ag}_2\text{WO}_4$	20 mg L <sup>-1</sup>	60	~91%	5	Ayappan <i>et al.</i> , 2020
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Ag}_2\text{WO}_4 @ \text{Ag}_2\text{S}$	30 mg L <sup>-1</sup>	60	100%	5	Jabbar e Ebrahim, 2021
$\text{MnS} / \text{Ag}_2\text{WO}_4$	10 mg L <sup>-1</sup>	200	~92%	5	Kokilavani <i>et al.</i> , 2021

a = tempo em minutos; b = taxa de degradação em porcentagem

Tabela 3. Desempenho fotocatalítico de fotocatalisador, à base de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , na degradação do corante azul de metileno

As informações da Tabela 3 evidenciam o melhoramento da fotoatividade e da fotoestabilidade dos catalisadores, à base de tungstato de prata ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ), testados para a degradação do corante azul de metileno. O melhoramento da atividade é percebido pela taxa de degradação próxima de 100%, e a fotoestabilidade permitiu até 6 ciclos de reuso mantendo bom desempenho fotocatalítico.

Os resumos dos artigos, apresentados nas Tabelas (1, 2 e 3), bem como a análise global da revisão mostraram que os compósitos são diversificados, incluindo:  $\text{AgX}$  (X = Cl, Br, I),  $\text{AgS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiOCl}$ . Quanto ao uso do suporte, o mais frequente é o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , pois ele absorve na região do visível.

## 4 | CONCLUSÕES

A revisão verificou o interesse da comunidade científica no tungstato de prata como fotocatalisador para degradação de corantes. Isso foi corroborado pelo crescente número de publicações ao longo dos anos. Os trabalhos têm focado em formar compósito com  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  e no uso de suporte para melhorar a fotoestabilidade e o desempenho dos fotocatalisadores, à base de tungstato de prata ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ). Essas estratégias têm se mostrado eficientes, sendo possível a realização de até 6 ciclos, mantendo boa taxa de degradação. Os compostos com melhores fotoestabilidade são complexos, alguns formados por mais de três materiais ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Ag}_2\text{WO}_4@ \text{Ag}_2\text{S}$ ). O uso de suporte também foi eficiente para melhorar o desempenho e fotoestabilidade, porém os trabalhos vêm explorando especialmente o suporte  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Dessa forma ainda há a lacuna de explorar outros suportes, tipo SBA-15, MCM-41, HDL (hidróxido duplo lamelar), e focar também em novos compostos.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE NETO, N. F.; OLIVEIRA, P. M.; BOMIO, M. R. D.; MOTTA, F. V. **Effect of temperature on the morphology and optical properties of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  obtained by the co-precipitation method: Photocatalytic activity**. *Ceramics International*, v. 45, p. 15205-15212, 2019.
- AYAPPAN, C.; PALANIVEL, B.; JAYARAMAN, V.; MAIYALAGAN, T.; MANI, A. **One-step hydrothermal synthesis of  $\text{CaWO}_4/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  heterojunction: An efficient photocatalyst for removal of organic contaminants**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 104, p. 104693, 2019.
- AYAPPAN, C.; JAYARAMAN, V.; PALANIVEL, B.; PANDIKUMAR, A.; MANI, A. **Facile preparation of novel  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanoparticles/rod-like  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  heterojunction photocatalysts: Continuous modulation of band structure towards the efficient removal of organic contaminants**. *Separation and Purification Technology*, v. 236, p. 16302, 2020.
- CEN, S.; LV, X.; LIU, Q.; LI, D.; JIANG, Y.; HOU, C.; ZHANG, P.; XU, Y. **Direct Z-scheme  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{BiOCl}$  composite photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of dissolved organic impurities**. *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*, v. 243, p. 166847, 2021.
- CHEN, H.; XU, Y. **Photoactivity and stability of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  for organic degradation in aqueous suspensions**. *Applied Surface Science*, v. 319, p. 319-323, 2014.
- CRUZ-FILHO, J. F.; COSTA, T. M. S.; LIMA, M. S.; SILVA, L. J.; SANTOS, R. S.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E. **Effect of different synthesis methods on the morphology, optical behavior, and superior photocatalytic performances of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sub-microcrystals using white-light-emitting diodes**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 377, p. 14-25, 2019.
- DAI, K.; LV, J.; LU, L.; LIANG, C.; GENG, L.; ZHU, G. **A facile fabrication of plasmonic  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}$  ternary heterojunction visible-light photocatalyst**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 177, p. 529-537, 2016.
- FEIZPOOR, S.; HABIBI-YANGJEH, A. **Integration of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  and  $\text{AgBr}$  with  $\text{TiO}_2$  to fabricate ternary nanocomposites: Novel plasmonic photocatalysts with remarkable activity under visible light**. *Materials Research Bulletin*, v. 99, p. 93-102, 2018.

- FOGGI, C. C.; FABBRO, M. T.; SANTOS, L. P. S.; DE SANTANA, Y. V. B.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. **Synthesis and evaluation of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  as novel antifungal agent**. *Chemical Physics Letters*, v. 674, p. 125-129, 2017.
- HE, H.; XUE, S.; WU, Z.; YU, C.; YANG, K.; PENG, G.; ZHOU, W.; LI, D. **Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  composite microrods**. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, p. 1841-1850, 2016.
- JABBAR, Z. H.; EBRAHIM, S. E. **Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation activity of core/shell magnetic nanocomposites ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Ag}_2\text{WO}_4@ \text{Ag}_2\text{S}$ ) under visible light irradiation**. *Optical Material*, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.11.1818>.
- JIN, Y.-J.; KANG, L. **CdS nanoparticles decorated  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  nanorods for increased photocatalytic performance and stability under visible light irradiation**. *Ceramics International*, v. 46, p. 18826-18831, 2020.
- KOKILAVANI, S.; SYED, A.; RAJESHWARI, M. R.; SUBHIKSHA, V.; ELGORBAN, A. M.; BAHKALI, A. H.; ZAGHLOUL, N. S. S.; DAS, A.; KHAN S. S. **Decoration of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  on plate-like MnS for mitigating the charge recombination and tuned bandgap for enhanced white light photocatalysis and antibacterial applications**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 889, p. 161662, 2021.
- LI, J.; YU, C.; ZENG, C.; ETOGO, A.; XIE, Y.; ZHONY, Y.; HU, Y. **Facile formation of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgX}$  (X= Cl, Br, I) hybrid nanorods with enhanced visible-light-driven photoelectrochemical properties**. *Materials Research Bulletin*, v. 61, p. 315-320, 2015.
- LIMA, M. S.; CRUZ-FILHO, J. F.; NOLETO, L. F. G.; SILVA, L. J.; COSTA, T. M. S.; LUZ JR., G. E. **Synthesis, characterization, and catalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$  on photodegradation of the acid dichlorophenoxyacetic (2,4-D) under UV irradiation**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, p. 104145, 2020.
- LI, S.; JIANG, W.; HU, S.; LIU, Y.; LIU, J. **Construction of a novel ternary  $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  composite for efficient photocatalytic removal of rhodamine B dye and tetracycline hydrochloride antibiotic**. *Materials Letters*, v. 224, p. 29-32, 2018.
- LIU, H.; HUANG, J.; CHEN, J.; ZHONG, J.; LI, J.; DUAN, R. **Preparation and characterization of novel  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{ZnWO}_4$  heterojunction with significantly enhanced sunlight-driven photocatalytic performance**. *Solid State Sciences*, v. 95, p. 105923, 2019.
- LIU, X.; HU, J.; LI, J.; HU, Y.; SHAO, Y.; YANG, H.; TONG, G.; QIAN, H. **Facile synthesis of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgCl}$  nanorods for excellent photocatalytic properties**. *Materials letters*, v. 91, p. 129-132, 2013.
- LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. **Hierarchical photocatalysts**. *Chemical Society Reviews*, v. 45, p. 2603-2636, 2016.
- LI, Y.; JIN, R.; FANG, X.; YANG, Y.; YANG, M.; LIU, X.; XING, Y. SONG, S. **In situ loading of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  on ultrathin  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance**. *Journal of Hazardous materials*, v. 313, p. 219-228, 2016.
- LV, J.; DAI, K.; ZHANG, J.; LU, L.; LIANG, C.; GENG, L.; WANG, Z.; YUAN, G.; ZHU, G. **In situ controllable synthesis of novel surface plasmon resonance-enhanced  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  composite for enhanced and stable visible light photocatalyst**. *Applied Surface Science*, v. 391, p. 507-515, 2017.
- MOUSAVI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. **Magnetically recoverable highly efficient visible-light-active  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{AgBr}$  nanocomposites for photocatalytic degradations of environmental pollutants**. *Advanced Powder Technology*, v. 29, p. 94-105, 2018.



- ORTEGA, P. P.; SILVA, C. C.; RAMIREZ, M. A.; BIASOTTO, G.; FOSCHINI, C. R.; SIMÕES, A. **Z. Multifunctional environmental applications of ZnO nanostructures synthesized by the microwave-assisted hydrothermal technique.** Applied Surface Science, v. 542, p. 148723, 2021
- NAYAK, R.; ALI, F. A.; MISHRA, D. K.; RAY, D.; ASWAL V. K.; SAHOO, S. K.; NANDA, B. **Fabrication of CuO nanoparticle: An efficient catalyst utilized for sensing and degradation of phenol.** Journal of Materials Research and Technology, v. 9 (5), p. 11045-11059, 2020.
- PIRHASHEMI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. **Preparation of novel nanocomposites by deposition of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  and AgI over ZnO particles: Efficient plasmonic visible-light-driven photocatalysts through a cascade mechanism.** Ceramics International, v. 43, p. 13447-13460, 2017.
- QIU, F.; ZHU, X.; GUO, Q.; DAI, Y.; XU, J.; ZHANG, T. **Fabrication of a novel hierarchical flower-like hollow structure  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{WO}_3$  photocatalyst and its enhanced visible-light photocatalytic activity.** Powder Technology, v. 317, p. 287-292, 2017.
- RAFIQ, U.; MEHRAJ, O.; LONE, S.; WAHID, M.; MAJID, K. **Solvothermal synthesis of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Sb}_2\text{WO}_6$  heterostructures for enhanced charge transfer properties and efficient visible-light-driven photocatalytic activity and stability.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, p. 104301, 2020.
- ROCA, R. A.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, J. C.; FABBRO, M. T. ALVES, H. C.; GRACIA, L.; SANTOS, L. P. S.; DE SOUSA, C. P. ANDRÉS, J.; LUZ JR., G. E.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. **Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  crystals: combining experimental data and theoretical insights.** Catalysis Science & Technology, v.5, p. 4091-4107, 2015.
- SAN-MIGUEL, M. A.; DA SILVA, E. Z.; ZANETTI, S. M.; CILENSE, M.; FABBRO, M. T.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. **In situ growth of Ag nanoparticles on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  under electron irradiation: probing the physical principles.** Nanotechnology, v. 27, p. 225703, 2016.
- SILVA, F. C. M.; SILVA, L. K. R.; SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; CRUZ-FILHO, J. F.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; LUZ JR., G. E. **Structural refinement, morphological features, optical properties, and adsorption capacity of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  nanocrystals/SBA-15 mesoporous on rhodamine B dye.** Journal Inorganic Organometallic Polymers, v. 30(9), p. 3626-3645, 2020.
- SILVA, M. S.; SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J. L.; BEZERRA, R. D. S.; MARQUES, T. M. F.; MENEGUIN, A. B.; BARUD, H. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. **Study of interactions between organic contaminants and a new phosphated biopolymer derived from cellulose.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 146, p. 668-677, 2020.
- VIGNESH, K.; KANG, M. **Facile synthesis, characterization, and recyclable photocatalytic activity of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ .** Materials Science and Engineering B, v. 199, p. 30-36, 2015.
- XU, D.; CHENG, B.; ZHANG, J.; WANG, W.; YU, J.; HO, W. **Photocatalytic activity of  $\text{Ag}_2\text{MO}_4$  (M = Cr, Mo, W) photocatalysts.** Journal of Materials Chemistry A, v. 3, p. 20153-20166, 2015.
- XU, H.; CAO, Y.; XIE, J.; HU, J.; LI, Y.; JIA, D. **A construction of Ag-modified raspberry-like  $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  with excellent visible-light photocatalytic property and stability.** Materials Research Bulletin, v. 102, p. 342-352, 2018.
- ZHU, B.; XIA, P.; LI, Y.; HO, W.; YU, J. **Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  photocatalyst.** Applied Surface Science, v.391, p. 175-183, 2017.
- ZHU, Z.; ZHOU, F.; ZHAN, S. **Enhanced antiouling property of fluorocarbon resin coating (PEVE) by the modification of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  composite step-scheme photocatalyst.** Applied Surface Science, v. 506, p. 144934, 2020.

## UTILIZAÇÃO DA BACTÉRIA *Vibrio fischeri* NA INDICAÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA PROVENIENTES DE CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE E SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO AVALIADOS EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS

Data de aceite: 01/03/2022

### Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia  
Pós-doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia  
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>  
<https://orcid.org/0000-0003-3587-486X>

### Valdinei de Oliveira Santos

Especialista em Educação Ambiental, pelo Instituto de Educação e Ensino Superior de Samambaia  
Professor da Escola Estadual Dom Eliseu – Unaí/MG  
<http://lattes.cnpq.br/5877647086852971>  
<http://orcid.org/0000-0002-3400-0143>

**RESUMO:** Os Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) são substâncias pertencentes a inúmeras classes (pesticidas, fármacos, corantes, hormônios, microplásticos dentre outros) e que estão sendo detectados e quantificados com maior frequência e concentração em diferentes ecossistemas aquáticos. Inúmeras pesquisas vêm correlacionando a repetida e prolongada exposição de CIEs a inúmeros efeitos deletérios a organismos de diferentes ecossistemas e níveis tróficos da cadeia alimentar, inclusive a espécie humana. Diante disso, inúmeros micro-organismos vêm sendo empregados a fim de se investigar a toxicidade aguda, entre os quais a bactéria *Vibrio fischeri* que apresenta elevada sensibili-

dade a toxicidade expressa por substâncias em concentrações a níveis de traços  $\mu\text{g/L}$  e ultra-traços ( $\text{ng/L}$ ) que se expressa pela redução/inibição da bioluminescência desta bactéria. Outra vantagem deste organismo se refere à ausência de toxicidade e que não necessita de aprovação por comitês de ética em pesquisa. Os trabalhos apresentados e discutidos indicam que o uso da *Vibrio fischeri* é satisfatório tanto para a toxicidade de CIEs, quanto para seus produtos de transformação (TPs) que podem ser mais ou menos tóxicos em relação ao composto de origem. Diante disso, pode-se concluir que a bactéria é um excelente indicador de toxicidade de substâncias em concentrações muito baixas. No entanto, se faz necessário tanto a realização de ensaios ecotoxicológicos com organismos de diferentes níveis tróficos, quanto ensaios a médio e longo prazo a fim de se obter resultados mais concisos que possam culminar na integração dos CIEs em legislações ambientais em todo o mundo.

**PALAVRAS-CHAVE:** bactéria, bioluminescência, ecossistemas aquáticos, toxicidade, *Vibrio fischeri*.

### USE OF *Vibrio fischeri* BACTERIUM IN THE INDICATION OF ACUTE TOXICITY FROM CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN AND THEIR DEGRADATION PRODUCTS EVALUATED IN DIFFERENT AQUEOUS MATRICES

**ABSTRACT:** Contaminants of Emerging Concern (CEC) are substances belonging to numerous classes (pesticides, pharmaceuticals, dyes, hormones, microplastics, among others) that are being detected and quantified with greater fre-

quency and concentration in different aquatic ecosystems. Numerous studies have correlated the repeated and prolonged exposure of CIEs to numerous deleterious effects on organisms from different ecosystems and trophic levels of the food chain, including the human species. Therefore, numerous microorganisms have been used to investigate acute toxicity, including the bacterium *Vibrio fischeri*, which is highly sensitive to toxicity expressed by substances in concentrations at trace levels  $\mu\text{g/L}$  and ultra-trace levels (ng/L) which is expressed by the reduction/inhibition of the bioluminescence of this bacterium. Another advantage of this organism refers to the absence of toxicity and that it does not need approval by research ethics committees. The works presented and discussed indicate that the use of *Vibrio fischeri* is satisfactory both for the toxicity of CIEs and for their transformation products (TPs) that can be more or less toxic in relation to the parent compound. Therefore, it can be concluded that the bacterium is an excellent indicator of toxicity of substances in very low concentrations. However, it is necessary to carry out ecotoxicological tests with organisms of different trophic levels, as well as medium and long-term tests in order to obtain more concise results that can culminate in the integration of CIEs in environmental legislation around the world.

**KEYWORDS:** bacterium, bioluminescence, aquatic ecosystems, toxicity, *Vibrio fischeri*.

## 1 | INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os Contaminantes de Interesse Emergente (CIEs) são substâncias químicas de origem antrópica, cuja ocorrência ou relevância no ambiente foi constatada a partir do início da década de 1990, com potencial ou real ameaça a saúde humana e/ou ambiente e que não possuem legislação que estabeleça tanto os padrões de potabilidade ou níveis de toxicidade seguro (GONÇALVES et al., 2020; MARSON et al., 2021; PANIAGUA et al., 2020; RICARDO et al., 2018). Entre os CIEs se encontram substâncias provenientes de inúmeras classes, entre as quais: *i)* fármacos; *ii)* pesticidas; *iii)* drogas ilícitas; *iv)* hormônios; *v)* corantes; *vi)* aromatizantes; *vii)* retardantes de chama; *viii)* microplásticos dentre outros (MAGINA et al., 2021; MULKIEWICZ et al., 2021; OLIVER et al., 2020). Entre as principais vias de acesso dos CIE's no ambiente, se encontram as matrizes aquosas, conforme mapa conceitual apresentado na Figura 1.

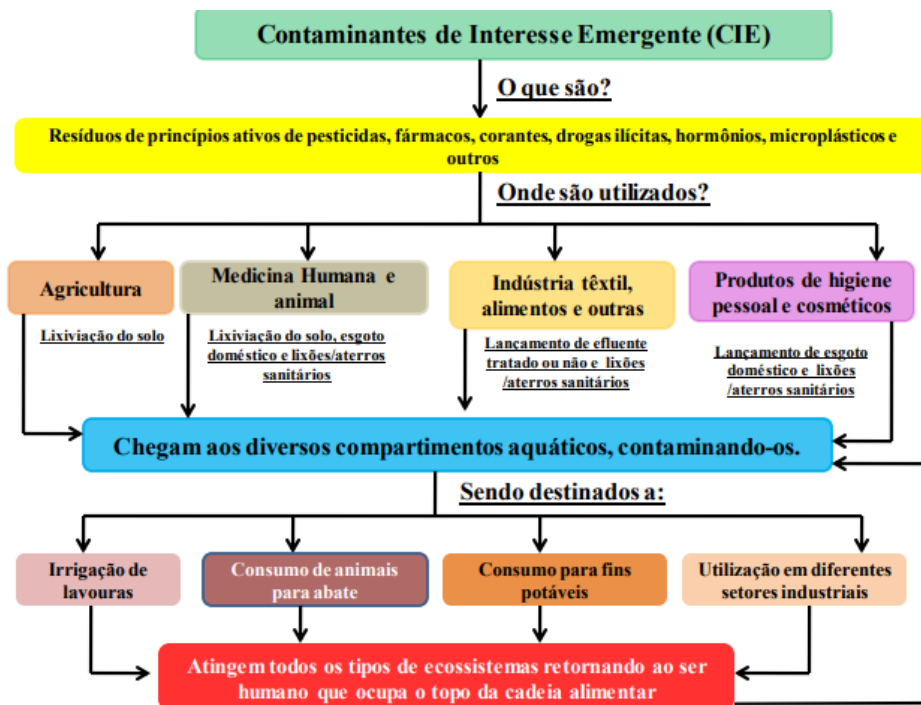


Figura 1: Mapa conceitual da entrada dos CIE's em diferentes ambientes aquáticos

Fonte: O autor (2022).

Presente nas diferentes matrizes aquosas e não sendo removidos pelos métodos tradicionais de tratamento de água e esgoto, os CIEs entram nos diferentes ecossistemas e contaminam os organismos de todos os níveis tróficos, desencadeando inúmeros efeitos deletérios a curto, médio e longo prazo aos diferentes ecossistemas e organismos vivos. Inúmeros trabalhos já foram realizados e apontaram diferentes correlações de efeitos deletérios a exposição contínua aos CIEs (LASHUK; YARGEAU, 2021; RUEDA-MARQUEZ et al., 2020). Entretanto, os estudos são constituídos, majoritariamente, por ensaios de toxicidade aguda no qual se utiliza inúmeros organismos que não necessitam de apreciação e parecer favorável estabelecidos pelos Comitês de Ética em Pesquisa (CEP) presentes em instituições de ensino e pesquisa. Entre os micro-organismos que são utilizados se encontram os mais simples como as bactérias que pertencem ao reino monera, em especial a espécie *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*) que possui a propriedade de reduzir sua bioluminescência na presença de substâncias tóxicas a níveis traço e ultra-traço (FANG et al., 2019; RUEDA-MARQUEZ et al., 2020).

O atual estado da arte apresenta escassez de trabalhos referente ao entendimento do uso da bactéria em ensaios toxicológicos como indicador de poluição proveniente de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes tanto em matrizes aquosas *in natura*, quan-

to àquelas que recebem constantemente aporte de substâncias provenientes de atividades antrópicas. Além disso, não foi encontrado nenhum trabalho publicado por pesquisadores brasileiros tanto em periódicos nacionais, quanto em internacionais que apresentam um estudo revisional com ênfase na utilização da *V. fischeri* em ensaios ecotoxicológicos. Neste sentido, pretende-se preencher uma lacuna em relação a apresentação de um trabalho que possa ser consultado como material de referência para pesquisadores que utilizam este micro-organismo como indicador de poluição de CIEs e seus TPs presentes em matrizes aquosas de diferentes ecossistemas e biotas aquáticas.

Neste sentido, este trabalho tem por objetivo apresentar um estudo resultante de trabalhos que utilizaram a bactéria *V. fischeri* em ensaios ecotoxicológicos de natureza aguda, compreendidos entre os anos de 2015 a 2021 que avaliaram a toxicidade proveniente de CIEs presentes na composição da matriz ou adicionados a matrizes aquosas a fim de se investigar a toxicidade aguda em diferentes organismos, entre os quais a bactéria *V. fischeri*.

## 2 | ENSAIOS DE TOXICIDADE COM DIFERENTES ORGANISMOS

Os testes de toxicidade, também conhecidos como bioensaios ou ensaios ecotoxicológicos, consistem em detectar e avaliar a capacidade de um efluente em produzir efeitos danosos em organismos testes, previamente padronizados e selecionados por normas nacionais e internacionais. Estes organismos, sejam eles no todo ou em parte, respondem de forma integral com reações específicas a todas as perturbações diretas ou indiretas causadas por substâncias nocivas. Em geral, essas reações são facilmente mensuráveis, de forma a habilitá-los como sensores biológicos ou bioindicadores (HWANG et al., 2021; TÓTH et al., 2019).

Existem vários efeitos adversos que podem ser quantificados devido à exposição aos poluentes: (i) número de organismos vivos ou mortos; (ii) taxas de reprodução; (iii) comprimento e massa corpórea; (iv) número de anomalias ou incidência de tumores; (v) alterações fisiológicas e (vi) diversidade de espécies numa determinada comunidade biológica, podendo ser classificados em efeitos agudos ou crônicos (CHAVES et al., 2021; TANG et al., 2019). Entre os organismos vivos mais empregados nos bioensaios, podemos citar: algas, microcrustáceos, peixes, bactérias entre outros, conforme a Figura 2.

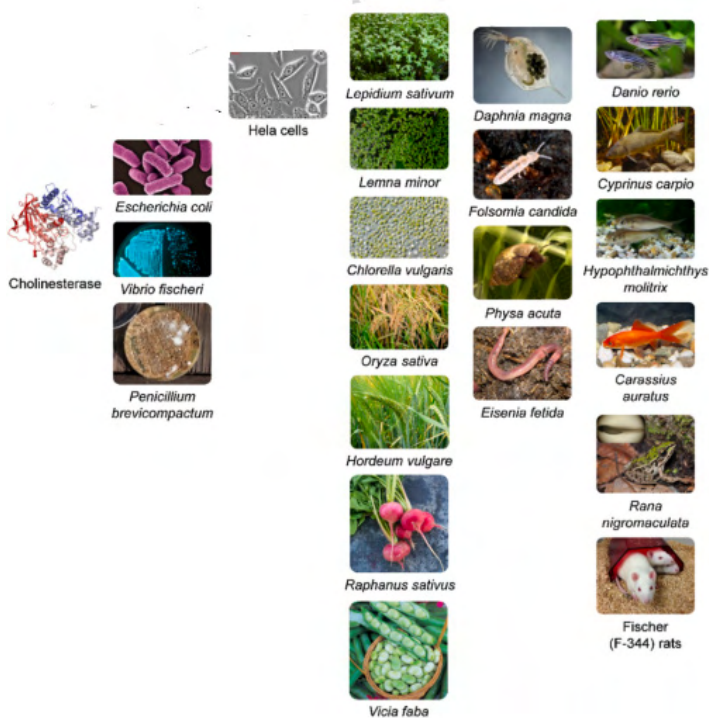


Figura 2: Esquema de uma série de organismos vivos utilizados em testes de toxicidade.

Fonte: Adaptado de Magina e colaboradores (2021).

Entretanto, o presente trabalho se limitará a apresentar e discutir ensaios de toxicidade com a bactéria *V. fischeri*.

## 2.1 *V. fischeri*

A *V. fischeri* é uma bactéria gram-negativa (oxidase-positiva) e heterotrófica encontrada em águas temperadas subtropicais com propriedades luminescentes. Este organismo vem sendo utilizado em testes de toxicidade desde 1979, sendo considerado um organismo que não apresenta patogenicidade (ABBAS et al., 2018; MIYASHIRO; RUBY, 2012;). Os testes com *V. fischeri* contam com uma cepa padronizada de bactérias liofilizada que compõe kits comerciais como o Microtox (ABBAS et al., 2018; GATIDOU; STASINAKIS, LATROU, 2015; GMUREK; HORN; MAJEWSKY, 2015).

A luminescência da bactéria ocorre a partir da reação química de oxidação da luciferina, que se constitui no [ácido (4S)-2-(6-hidroxi-1,3-benzotiazol-2-il)-4,5-di-hidro-1,3-tiazol-4-carboxílico, fórmula  $C_{11}H_8N_2O_3S_2$ - 280,3 g/mol], pertencente a uma classe de pigmentos capazes de provocar o fenômeno da bioluminescência por ação da enzima luciferase, gerando uma luz azul-esverdeado (Figura 3A) que é emitida sob condições ambientais



favoráveis e concentrações de oxigênio superiores a 0,5 mg/L. A estrutura celular da bactérias (Figura 3B), considerado o ser vivo mais simples e pertencente ao reino monera (ABBAS et al., 2018; GORENOGLU et al., 2018; PANIAGUA et al., 2020).

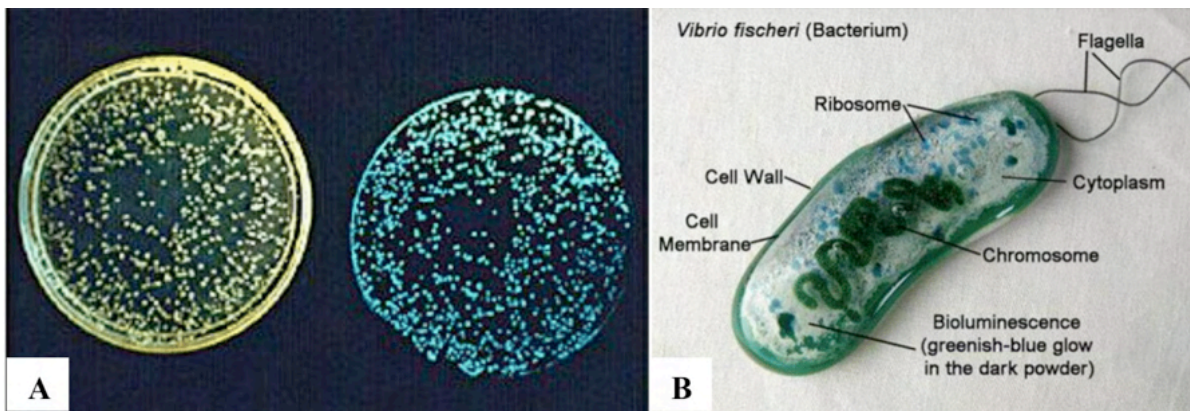


Figura 3- (A) Luminescência emitida e (B) estrutura celular da pela bactéria *V. fischeri*;

Fonte: Paniagua (2018).

A bactéria *V. fischeri* também é responsável pela luminosidade de águas de superfície (Figura 4A) e estabelece relações simbióticas com diferentes organismos que vivem em ambientes aquáticos mais profundo sem ou pouca penetração de luz, como no caso da Lula Bobtail havaiana (Figura 4B).

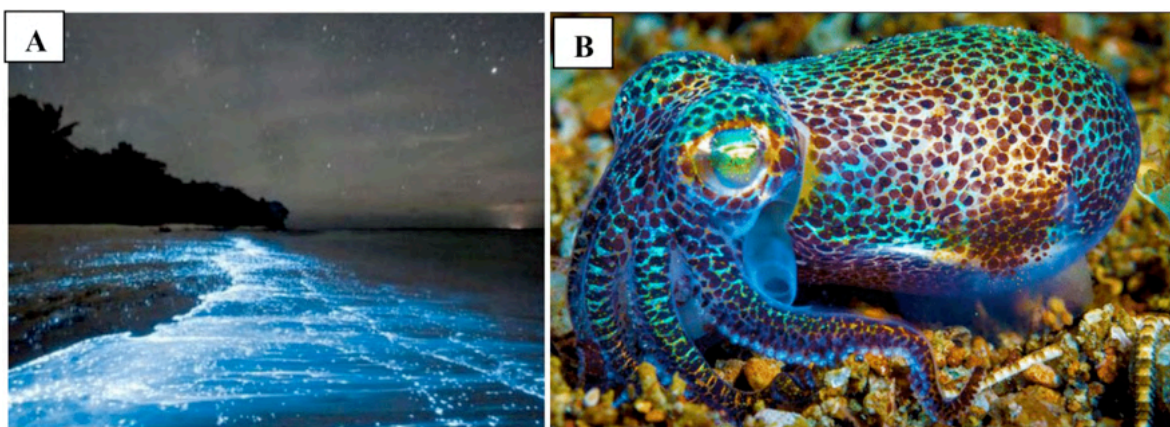


Figura 4: (A) *V. fischeri* presente em águas superficiais e (B) relação simbiótica com a Lula Bobtail.

Fonte: Acervo do autor (2022).

Dentre as vantagens do teste de ecotoxicidade com *V. fischeri* estão: a sensibilidade, simplicidade, rapidez, facilidade de estocagem, a utilização de pequenas quantidades de amostra, a utilização em água doce ou salina e a ausência de problemas éticos (PANIAGUA, 2018). Por outro lado, apresenta como desvantagem a necessidade de ajustar a salinidade por adição de cloreto de sódio ou sacarose (ABBAS et al., 2018; PANIAGUA et al., 2020).

O teste de toxicidade aguda com *V. fischeri*, constitui-se em comparar a luminescência natural da bactéria, antes e após um intervalo de exposição (de 15 a 30 min) a uma amostra-alvo. Este teste é possível em função do metabolismo da bactéria ser sensível a baixas concentrações de compostos tóxicos, afetando a intensidade de luz emitida (ABBAS et al., 2018; PANIAGUA et al., 2019; PANIAGUA et al., 2020). Logo, a diferença obtida na emissão de luz indicará a toxicidade da amostra e o resultado será expresso como porcentagem de inibição de luminescência (BARISÇI et al., 2018; ZADOROZHNYAYA et al., 2015).

O sistema EasyTox ET-400 (Figura 5), utilizado para determinação da toxicidade aguda, consistiu em um luminômetro (BioFix®Lumi-10) que permitiu medir a luminescência emitida pela bactéria na presença e na ausência da substância tóxica, uma incubadora EasyCool que permitiu a incubação de cubetas a temperatura controlada de 15 °C, um kit BIOLUX® Lyo-5 de culturas liofilizadas da fotobactéria, cubetas especiais para a leitura, e reagentes necessários (tampão de reativação, solução de diluição).



Figura 5-Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade.

Fonte: Paniagua (2018).

Os frascos contendo a biomassa liofilizada são armazenados sob congelamento a cerca de -20 °C, sendo previamente ativada pelo tampão de reativação antes de sua utilização. Para realização dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix®Lumi-10 e a in-



cubadora foram ligados, visando estabilizar a temperatura da incubadora em 15 °C. O ensaio é fundamentado na redução da luminescência emitida naturalmente pelas suspensões bacterianas antes e após o contato com a amostra, calculado pela diferença da leitura inicial (antes da adição da amostra) e leitura após a exposição da bactéria com a amostra em períodos de 15 e 30 min (leitura final). O resultado considera um fator de correção, que é a medida das alterações da luminescência do controle atóxico (solução salina) durante o mesmo período de exposição. O efeito inibitório de uma amostra pode ser determinado como fator de toxicidade ou como valores de  $CE_{20}$  e/ou  $CE_{50}$  (HWANG et al., 2021; METHNENI et al., 2021).

### 3 I APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE VÁRIOS TRABALHOS DA LITERATURA

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos que utilizaram a bactéria *V. fischeri* como organismo em testes ecotoxicológicos em matrizes aquosas contendo diferentes classes de compostos (PANIAGUA et al., 2020; RICARDO et al., 2018; WANG et al., 2017).

Gmurek, Horn e Majewsky (2015) avaliaram a toxicidade do fármaco sulfametoxazol bem como dos seus produtos de degradação, observando-se uma redução na luminescência da bactéria quando exposta às amostras obtidas durante o processo de degradação, o que evidência a formação de produtos de degradação mais tóxicos quando comparado ao GEM inicialmente.

Ma e colaboradores (2016) avaliaram a toxicidade do fármaco gemfibrozil e seus produtos de degradação, obtendo-se uma luminescência 50% maior no produto de degradação em relação ao GEM, evidenciando-se que o fármaco possui maior toxicidade do que os seus intermediários gerados.

Júnior e colaboradores (2017) avaliaram a toxicidade do pesticida fipronil antes e após a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$  associada a  $H_2O_2$ . Nas melhores condições otimizadas em água desionizada, obteve-se a inibição total da luminescência do micro-organismo.

Koltisakidou e colaboradores (2017) estudaram a toxicidade do fármaco citarabina após aplicação do processo de fotocatalise heterogênea em água desionizada. Os resultados apontaram uma toxicidade de 16% em relação ao fármaco e de 45% para os produtos de degradação, nas melhores condições otimizadas. Logo, os produtos de transformação são mais tóxicos do que o composto-alvo de origem.

Zhao e colaboradores (2017) avaliaram a toxicidade dos fármacos fluoxetina e norfluoxetina e de seus produtos de degradação, sendo obtida uma diminuição da luminescência, em pH 8, de 20 e 32% respectivamente. Em pH 3,0 a inibição da luminescência caiu para 14 e 22% respectivamente.

Kong e colaboradores (2018) avaliaram a toxicidade dos reguladores lipídicos: ácido clofibrato, benzafibrato e gemfibrozil, sendo obtida uma toxicidade de 80% em pH 8,4 após

13 min de radiação UV isolada.

Ricardo e colaboradores (2018) investigaram a degradação do fármaco cloranfenicol (CAP) pelo processo foto-Fenton em água de rio (AR) e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE). Nas melhores condições otimizadas a toxicidade inicial do composto-alvo foi de 62% (AR) e de 91% (ETE), após a aplicação do processo foto-Fenton a luminescência apresentou 27% (AR) e 34% (ETE) indicando que os produtos de degradação são menos tóxicos em relação ao composto inicial.

Sági e colaboradores (2018) estudaram a degradação do sulfametoxazol em efluente de ETE pelo processo de fotólise UV-C, obtendo-se 97% de inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* nas melhores condições otimizadas demonstrando que os produtos de degradação são mais tóxicos em relação ao composto-alvo.

Paniagua e colaboradores (2019) investigaram a toxicidade da mistura dos fármacos Gemfibrozil (GEM), Hidroclorotiazida (HCTZ) e Naproxeno (NAP) em água desionizada (AD), água de rio (AR) e efluente proveniente de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando a bactéria *V. fischeri* para ensaios ecotoxicológicos. Nas melhores condições otimizadas para o processo de peroxidação fotoassistida, obteve-se 77% (AD), 62% (AR) e 65% (ETE) após 120 min de tratamento.

Chaves e colaboradores (2020) estudaram a degradação de uma mistura constituído de bisfenol A (BPA), 17 $\beta$ -estradiol (E2) e 17 $\alpha$ -etenilestradiol (EE2) a uma concentração inicial de 100  $\mu$ g/L nas matrizes de água desionizada e provenientes de estação de tratamento de águas residuárias (ETAR)

Gonçalves e colaboradores (2020) investigaram a influência do ligante EDDS no processo foto-fenton aplicado em uma mistura de pesticidas nas matrizes de água desionizada (AD) e efluente proveniente de estação de tratamento de esgoto (ETE). Nas melhores condições otimizadas, a inibição da luminescência da bactéria atingiu 50% em relação aos compostos-alvos avaliados.

Michael e colaboradores (2020) avaliaram a remoção dos antibióticos Ciprofloxacina e Sulfametoxazol nas matrizes de águas residuárias (AR) e efluente proveniente de estação de tratamento de águas de residuárias (ETAR) na cidade de Almería na Espanha. A uma concentração inicial de 100  $\mu$ g/L, a redução da luminescência foi de 45% (AR) e 35% (ETAR), respectivamente.

Paniagua e colaboradores (2020) investigaram a toxicidade dos fármacos Gemfibrozil (GEM), Hidroclorotiazida (HCTZ) e Naproxeno (NAP) e seus diferentes produtos de degradação nas matrizes de água desionizada (AD), água de rio (AR) e efluente de ETE aplicando-se o processo de fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV-A). Os resultados apresentaram 70% (AD) e 66% (AR) após 240 min de tratamento sob as melhores condições otimizadas. Já a matriz de ETE apresentou 85% de inibição da bioluminescência após 360 min de tratamento sob as melhores condições. O aumento da complexidade da matriz eleva a inibição da bactéria, visto que a matéria orgânica e constituinte inorgânicos

são responsáveis pela toxicidade majoritária apresentada.

Zhu e colaboradores (2021) investigaram a toxicidade dos fármacos Sulfamerazina (SMR), sulfadiazina (SDZ) e sulfapiridina (SPD) nas melhores condições otimizadas em amostras provenientes de águas de rio e de efluentes de estação de tratamento de esgoto. Os resultados apontaram que a redução da bioluminescência de *V. fischeri* foi superior a 80% em águas de rio e nas amostras de efluente de estação de tratamento (ETE), sendo que a toxicidade proveniente da composição das matrizes foi superior a da mistura de fármacos.

## 4 | CONCLUSÕES

Os estudos apresentados evidenciaram a importância da utilização da bactéria *V. fischeri* como bioensaio de toxicidade aguda para diferentes classes de compostos, em diferentes matrizes aquáticas e em maiores concentrações do que as encontradas nos ecossistemas aquáticos. O estudo com este micro-organismo é capaz de apontar a toxicidade dos produtos de transformação em relação aos compostos iniciais, visto que podem apresentar maior toxicidade em relação ao composto-alvo inicial. O uso da *V. fischeri* não deve ser utilizado como único teste de toxicidade em função de ser um dos organismos mais simples (procarióticos), sendo necessário utilizar outros organismos de diferentes níveis tróficos e com ensaios toxicológicos que se expressam de diferentes formas. Logo, a bactéria se constitui em um organismo bioindicador de poluição em concentrações traços e ultra-traços.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, M. et al. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. **Science of the Total Environment**, v.626, p. 1295-1309, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>

BARISÇI, S. et al. Eletro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects. **Chemical Engineering Journal**, v.224, p. 1820-1827, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.105>

CHAVES, F. P. et al. Comparative endocrine disrupting compound removal from real wastewater by UV/Cl and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effect of pH, estrogenic activity, transformation products and toxicity. **Science of the Total Environment**, v.746, p. 141041, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141041>

FANG, Z. et al. Comparison of UV/Persulfate and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the removal of naphthenic acids and acute toxicity towards *Vibrio fischeri* from petroleum production process water. **Science of the Total Environment**, v. 694, p. 133686, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133686>

GATIDOU, G.; STASINAKIS, A. S.; LATROU, E. I. Assessing single and joint toxicity of three phenylurea herbicides using *Lemna minor* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Chemosphere**, v. 119, p. 569-574, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.030>

- GMUREK, M.; HORN, H.; MAJEWSKY, M. Phototransformation of sulfamethoxazole under simulated sunlight: Transformation products and their antibacterial activity toward *Vibrio fischeri*. **Science of the Total Environment**, v.538, p. 58-63, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.014>
- GONÇALVES, B. R. et al. Reducing toxicity and antimicrobial activity of a pesticide mixture via photo-Fenton in different aqueous matrices using iron complexes. **Science of the Total Environment**, v.740, p.140152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140152>
- GORENOGLU, E. et al. Effect of triclosan and its photolysis products on marine bacterium *V. fischeri* and freshwater alga *R. subcapitata*. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 218-224, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.056>
- HWANG, K. et al. Large-scale sediment toxicity assessment over the 15,000 km of coastline in the Yellow and Bohai seas, East Asia. **Science of the Total Environment**, v. 782, 148371, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148371>
- JÚNIOR, O. G. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133-140, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.017>
- KASONGA, T. K. et al. Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 277, p. 11485, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111485>
- KOLTISAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p.823-831, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.132>
- KONG, X. et al. Degradation of lipid regulators by the UV/Chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO<sup>•</sup>) – mediated transformation pathways and toxicity changes. **Water Research**, v. 137, p. 242- 250, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>
- LASHUK, B.; YARGEAU, V. A review of ecotoxicity reduction in contaminated waters by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Science of the Total Environment**, v.787, p. 147645, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147645>
- MA, J. et al. Photodegradation of gemfibrozil in aqueous solution under UV irradiation: kinetics, mechanism, toxicity and. Degradation pathways. **Environmental Science Pollution Research**, v.23, p. 14294-14306, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6451-5>
- MAGINA, S. et al. Evaluating the hazardous impact of ionic liquids – Challenges and opportunities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, p.125215, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125215>.
- MARSON, E. O. et al. Chemical and toxicological evaluation along with unprecedented transformation products during photolysis and heterogeneous photocatalysis of chloramphenicol in different aqueous matrices. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 23582-23594, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09756-3>.

METHNENI, N. et al. Ecotoxicity profile of heavily contaminated surface water of two rivers in Tunisia. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.82, p.103550, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103550>.

MICHAEL, S. G. et al. Investigating the impact of UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and sunlight/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the removal of antibiotics, antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.388, p. 124383, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124383>

MIYASHIRO, T.; RUBY, E. G. Shedding light on bioluminescence regulation in *Vibrio fischeri*. **Molecular Microbiology**, v. 84, n. 5, p. 795-806, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2012.08065.x>

MULKIEWICZ, E. et al. Metabolism of non-steroidal anti-inflammatory drugs by non-target wild-living organisms. **Science of the Total Environment**, v.791, p. 148251, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148251>

OLIVER, M. et al. Ecotoxicological equilibria of triclosan in Microtox, XenoScreen YES/YAS, Caco2, HEPG2 and liposomal systems are affected by the occurrence of other pharmaceutical and personal care emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v.719, p. 137358, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137358>

PAIVA, V. A. B. et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1086-1092, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.013>

PANIAGUA, C. E. S. et al. Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen and toxicity changes during UV-C and UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes in different aqueous matrixes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p. 103164, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103164>.

PANIAGUA, C. E. S. et al. Matrix Effects on the Degradation of Gemfibrozil, Hydrochlorothiazide, and Naproxen by Heterogeneous Photocatalysis. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 31, n.6, p. 1161-1169, 2020. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200002>.

RICARDO, I. A. et al. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. **Chemical Engineering Journal**, v.347, p. 763-770, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.169>.

RICARDO, I. A. et al. Degradation and initial mechanism pathway of chloramphenicol by photo-Fenton process at circumneutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, n.1, p. 531-538, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.144>

RUEDA-MARQUEZ, J. J. et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>

SÁGI, G. et al. The impact of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the role of mineralization in biodegradation or ecotoxicity assessment of advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 144, p.361-366, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.023>

TANG, K. et al. Removal of pharmaceuticals, toxicity and natural fluorescence through the ozonation of biologically-treated hospital wastewater, with further polishing via a suspended biofilm. **Chemical Engineering Journal**, v.359, p. 321-330, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.112>

TÓTH, G. et al. Acute and chronic toxicity of herbicides and their mixtures measured by *Aliivibrio fischeri* ecotoxicological assay. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 185, p. 109702, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109702>

WANG, X. H. et al. Relationship between acute and chronic toxicity for prevalent organic pollutants in *Vibrio fischeri* based upon chemical mode of action. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 458-465, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.058>

ZADOROZHNYAYA, O. et al. Water pollution monitoring by an artificial sensory system performing in terms of *Vibrio fischeri* bacteria. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 1069 -1075, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.056>

ZHAO, Y. et al. Ozonation of antidepressant and its metabolite product norfluoxetine: kinetics, intermediates and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 951-963, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.032>

ZHU, F. et al. Electron beam irradiation of typical sulfonamide antibiotics in the aquatic environment: Kinetics, removal mechanisms, degradation products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v.274, p.129713, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129713>

## **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), Licenciado em Ciências Biológicas pela Faculdade Única (2021). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), Especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021). Mestre em Química (2015), Doutor em Química (2018) e estágio pós-doutoral (2020-2022) pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Atuou onze anos como técnico em laboratório/química do Instituto Federal de Goiás (2010 a 2022), sendo responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de água e esgoto e na preparação de laboratórios para os cursos de licenciatura e técnico em Química. 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 ( $H_2O_2/UV-C$ ,  $TiO_2/UV-A$  e foto-Fenton entre 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; (vi) educação ambiental e (vii) processos de alfabetização e letramento científico no ensino de ciências, química e biologia.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Absorção 73, 75, 76, 83, 92

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) 23

Alaranjado de metila 64, 65, 67, 70, 71, 73, 75, 77, 78, 79, 80, 83, 94, 96, 98, 99, 100

Aminas quirais 53, 63

Antioxidantes 12, 14, 15, 20, 25

Atividade fitoquímica 13

Azul de metileno 94, 96, 98, 100

### B

Bambu 85, 86, 87, 89, 90, 91, 92

Band gap 65, 67, 72, 73, 77, 80, 83, 95

Bioativos 12, 14, 15, 20

Biodegradável 85, 87, 92

Biodiesel 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 62

### C

Carboximetilcelulose (CMC) 85

Catalisador 24, 27, 35, 36, 39, 42, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 68, 95

Catálise homogênea 36

Combustível 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33

Conhecimento químico 1, 10

Corante 64, 65, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 83, 84, 97, 98, 99, 100

### D

Densidade 14, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 33

Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) 64

Dolomita 53, 56, 57, 61, 63

### E

Electrospinning 64, 65, 66, 68, 71, 72, 74, 75, 77, 78, 82

Ensino aprendizagem 1

Ensino de química 1

Entropia 45

Estágio supervisionado 1, 2, 6, 11



## F

Fenólicos 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20  
Fibras de carbono 45  
Filmes finos 85, 87, 89, 90, 91, 92  
Formação de professores 1, 4  
Fotoatividade 65, 72, 73, 74, 75, 80, 83, 84, 100  
Fotocatálise heterogênea 64, 65, 72, 95  
Fotodegradação 64, 94, 99, 100  
Fotoestável 94, 98  
Fotorreação 95

## L

Luminescência 76, 77, 80, 81  
Luz 15, 18, 67, 68, 71, 73, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 83, 94, 95, 102, 103

## M

Microestruturas 45  
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 53, 57  
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 64, 69, 70, 75, 79, 92

## N

Nanocompósitos 85, 86, 87, 89, 91  
Nanomateriais 64, 65, 73, 85, 86, 92  
Nanotecnologia 65

## O

Óleo diesel 23, 24, 25  
Óleo vegetal 33, 35, 36, 39, 43  
Ouricuri 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34  
Óxido de ferro 85, 86, 87, 89, 90, 91, 92

## P

Paládio 53, 55, 56, 61, 63  
Piche mesofásico 45  
Polietilenoglicol (PEG) 85  
Polímeros 85  
Poluição ambiental 95

Propriedades ópticas 64, 72, 75

Propriedades terapêuticas 12, 20

## **R**

Radiação eletromagnética 76

Reflectância 76

Remediação 95, 97, 98, 99, 117

Resolução cinética dinâmica (RCD) 53, 54

Rodamina B 98, 99

## **S**

Semicondutor 95

## **T**

Teoria mesoscópica 45

Termodinâmica 45

Transesterificação 24, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 42, 43, 44

Transmissão 53, 57, 76

Tungstênio 64, 72, 73, 75, 80, 83


## **V**


Viscosidade 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33


O papel fundamental da

# QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

 [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)



  
Ano 2022

O papel fundamental da

# QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

🌐 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

✉ [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

📷 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

📘 [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

