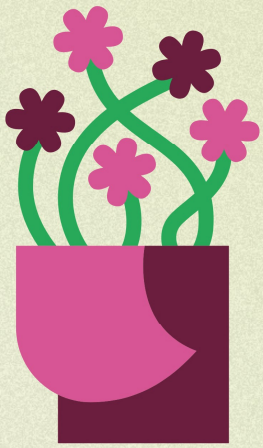
37º CICT
Ciência Delas

Anais

37º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN





37º CICT

Ciência Delas

UFRN PROPESQ CNPq

EXPEDIENTE

APRESENTAÇÃO

O Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica (CICT) é um evento aberto à comunidade no qual todos os aproximadamente 1.800 alunos de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN (bolsistas e voluntários) apresentam os resultados de suas pesquisas desenvolvidas ao longo de um ano, como cumprimento de um plano de trabalho elaborado e orientado por um professor/pesquisador do quadro permanente da Instituição.

O CICT está entre as ações inseridas no âmbito do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, que possui entre seus objetivos: a) Contribuir para a formação e engajamento de recursos humanos em atividades de pesquisa, desenvolvimento tecnológico e inovação; b) Contribuir para a formação científica de recursos humanos que se dedicarão a qualquer atividade profissional; e c) Contribuir para a formação de recursos humanos que se dedicarão ao fortalecimento da capacidade inovadora das empresas no País.

A 37ª edição do Congresso teve como tema “Ciência Delas", estando alinhada aos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 da ONU. Ao submeter os trabalhos ao Congresso, os alunos indicaram os objetivos da Agenda 2030 aos quais suas pesquisas estavam relacionadas. Essa iniciativa visa estimular a pesquisa científica e tecnológica voltada para a busca por soluções para os desafios sociais contemporâneos. Em uma etapa inicial do CICT, denominada Mostra de Trabalhos e Vídeos de Ciência, Tecnologia e Inovação, foram realizadas as apresentações dos trabalhos submetidos pelos participantes do evento. As apresentações ocorreram de forma assíncrona, por meio de arquivos digitais (trabalho completo e vídeo), sendo disponibilizadas não só aos avaliadores do congresso pelos Sistemas da UFRN, mas também ao público em geral por meio do site do evento (www.cic.propesq.ufrn.br). Após essa etapa inicial, que ocorreu sob o formato virtual, os 48 melhores trabalhos do evento foram selecionados para apresentação oral em uma etapa complementar do congresso que ocorreu de forma presencial.

Os alunos concorreram ao 10º Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, que foi instituído pela Pró-Reitoria de Pesquisa em 2017 para reforçar as ações dos programas institucionais de iniciação científica e tecnológica. O prêmio contemplou as categorias Trabalho Destaque de Iniciação Científica e Tecnológica e Vídeo Destaque de Iniciação Científica e Tecnológica e na subcategoria de Inovação. Os premiados foram agraciados com bolsas mensais de até R$ 1100,00 (mil e cem reais) durante o período de um ano. Os orientadores dos alunos premiados adquiriram precedência em relação aos demais para efeitos de concorrência no Edital de Bolsas de Pesquisa da UFRN em 2027.

Ainda em 2026, a Pró-Reitoria de Pesquisa realizou a 8ª Edição do Prêmio Pesquisador Destaque da UFRN, certame instituído em 2019 e que é concedido anualmente aos pesquisadores da instituição que tenham apresentado relevantes contribuições para o desenvolvimento da ciência em cada uma das três grandes áreas do conhecimento: Ciências da Vida; Ciências Exatas, da Terra e Engenharias; e Ciências Humanas e Sociais, Letras e Artes. Além de troféu e certificado, todos os premiados foram contemplados com auxílio no valor de R$ 10.000,00 (dez mil reais) para custear despesas específicas, discriminadas em edital, e tiveram a oportunidade de compartilhar suas experiências com os participantes do CICT 2026 em uma mesa redonda.

Além de valorizar a contribuição das mulheres para a produção do conhecimento científico, promovendo a visibilidade de suas trajetórias e reconhecendo seu papel no desenvolvimento da ciência, o congresso cumpriu três funções valiosas para a instituição: a inserção dos discentes em um ambiente acadêmico de publicação e apresentação dos resultados de pesquisa; a divulgação científica, por meio de vídeos que utilizam uma linguagem científica, porém acessível ao público em geral; e, por fim, a popularização da ciência.

PROGRAMAÇÃO

DATA	ATIVIDADE
09/10	Divulgação da lista dos pré-selecionados para concorrer ao 9º Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN
19/10	Abertura oficial do evento
19/10 a 23/10	CICT 2026 - Etapa presencial
20/10 a 22/10	Sessões de apresentações orais
23/10	Cerimônia de premiação e encerramento do evento

INSTITUTO DE QUÍMICA

CÓDIGO: ET0171

AUTOR: MARCELO LACERDA DE CASTRO RIBEIRO

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: Desenvolvimento de ferramenta computacional integrada para análise estatística e modelagem por machine learning de propriedades topológicas em zeólitas

Resumo

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos caracterizados por estruturas microporosas formadas por canais e cavidades interconectados, cujas características estão diretamente relacionadas às suas propriedades e aplicações. Nesse contexto, este trabalho apresenta o desenvolvimento do ZeoLytics, uma ferramenta computacional integrada para processamento, organização e análise de dados estruturais e topológicos de zeólitas, com ênfase em estruturas de sílica pura (SiO_2). Desenvolvido em Python, o software possui uma interface gráfica que integra diferentes etapas de análise, incluindo a interoperabilidade com o Zeo++, a extração de descritores a partir de arquivos CIF e a leitura e visualização tridimensional de arquivos CUBE por meio de isosuperfícies. Os descritores estruturais e locais foram obtidos com a biblioteca Pymatgen e organizados com Pandas, enquanto o processamento e a representação dos arquivos CUBE utilizaram NumPy, Plotly e Scikit-Image. Testes realizados com aproximadamente 200 estruturas da International Zeolite Association demonstraram a capacidade do software de processar arquivos individualmente ou em batelada, extrair e organizar descritores e representar o espaço poroso. Os resultados evidenciam o potencial do ZeoLytics para sistematizar a análise computacional de estruturas zeolíticas. Como perspectiva, pretende-se incorporar modelos de machine learning para a predição do band gap a partir dos descritores obtidos.

Palavras-chave: Zeólitas. Software. Descritores. Machine learning. Band gap. GUI.

TITLE: ZeoLytics v2: integrated computational tool for statistical analysis and machine learning modeling of topological properties in zeolites.

Abstract

Zeolites are crystalline aluminosilicates characterized by microporous structures composed of interconnected channels and cavities, whose structural features are directly related to their properties and applications. In this context, this work presents the

development of ZeoLytics, an integrated computational tool for processing, organizing, and analyzing structural and topological data of zeolites, with emphasis on pure silica (SiO_2) structures. Developed in Python, the software provides a graphical interface that integrates different analysis steps, including interoperability with Zeo++, extraction of structural descriptors from CIF files, and three-dimensional reading and visualization of CUBE files through isosurfaces. Structural and local descriptors were obtained using the Pymatgen library and organized with Pandas, while CUBE file processing and visualization employed NumPy, Plotly, and Scikit-Image. Tests performed with approximately 200 structures from the International Zeolite Association demonstrated the software's ability to process files individually or in batches, extract and organize descriptors, and represent the porous space. The results demonstrate the potential of ZeoLytics to systematize the computational analysis of zeolitic structures. As a future perspective, the incorporation of machine learning models for band gap prediction based on the obtained descriptors is proposed.

Keywords: Zeolites. Software. Descriptors. Machine learning. Band gap. GUI.

Introdução

As zeólitas são materiais inorgânicos classificados como aluminossilicatos cristalinos, caracterizados por estruturas microporosas constituídas por canais e cavidades interconectados (Parmar et al., 2025; Koohsaryan e Anbia, 2016). Atualmente, mais de 250 estruturas zeolíticas de diferentes topologias são reconhecidas, sendo suas redes formadas, em sua configuração mais simples, por unidades tetraédricas de [SiO_4]. Apesar dessa diversidade, apenas uma parcela das topologias conhecidas foi sintetizada na forma de zeólitas de sílica pura (SiO_2) (Evans e Coudert, 2017). A diversidade estrutural das zeólitas pode ser descrita por propriedades geométricas e topológicas relacionadas à organização de seus poros. Quando representadas de forma quantitativa e qualitativa, essas propriedades são denominadas descritores, obtidos por abordagens teóricas, experimentais ou computacionais, permitindo a caracterização dos materiais e a correlação entre características estruturais e propriedades (Göltl et al., 2017; Kim e Min, 2022). Entre os principais descritores estão o volume de poro, a área superficial específica e as dimensões e geometrias de canais e janelas, relevantes para a classificação das topologias e aplicações envolvendo adsorção, difusão molecular, separação de gases e propriedades mecânicas (Evans e Coudert, 2017). A determinação ab initio das propriedades de zeólitas pode apresentar elevado custo computacional, especialmente quando envolve a otimização da estrutura cristalina. Métodos fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são amplamente empregados no estudo de propriedades eletrônicas, mas sua aplicação a muitas estruturas pode demandar recursos consideráveis (Evans e Coudert, 2017). Nesse contexto, técnicas de machine learning podem reduzir esse custo, possibilitando previsões rápidas e em larga escala a partir de bancos de dados estruturados e da relação entre propriedades e descritores estruturais (Evans e Coudert, 2017). A determinação de características topológicas, como volume de poro e área superficial, é fundamental para compreender o comportamento e as aplicações dos materiais porosos. Ferramentas como o BIOVIA Materials Studio e o Zeo++ (Willems et al., 2021) permitem calcular essas propriedades a partir de informações cristalográficas. O Zeo++, em particular, possibilita analisar estruturas porosas e gerar arquivos para representar regiões acessíveis no interior dos poros. Entretanto, a ausência de uma interface gráfica

integrada e de recursos específicos para pós-processamento e organização dos dados pode dificultar a análise sistemática de grandes conjuntos de estruturas. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um software para automatizar a leitura e organização de descritores estruturais de sistemas cristalinos, com ênfase em zeólitas de sílica pura (SiO_2). A ferramenta utiliza estruturas da International Zeolite Association (IZA), possibilitando a obtenção e análise de descritores e sua utilização em modelos de previsão de propriedades. Também processa arquivos CUBE, permitindo representar os poros por isosuperfícies associadas às dimensões das moléculas de prova, e oferece uma interface de interoperabilidade com o Zeo++. Por fim, busca-se desenvolver um modelo preditivo para o band gap, utilizando descritores estruturais como variáveis de entrada e dados de cálculos DFT como referência para treinamento e avaliação.

Metodologia

2.1 Seleção das estruturas As estruturas cristalográficas das diferentes topologias de zeólitas, em formato CIF, foram obtidas a partir do banco de dados da International Zeolite Association (IZA). Inicialmente, os modelos foram analisados no software VESTA (Momma e Izumi, 2011), com o objetivo de avaliar a consistência dos parâmetros estruturais disponibilizados. 2.2 Cálculos de estrutura eletrônica ao nível DFT As geometrias das estruturas foram otimizadas por meio do programa CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2018), utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a representação dos orbitais atômicos, foram empregadas funções de base gaussianas do tipo TZVP (triple-zeta valence with polarization). A integração na Zona de Brillouin foi realizada por meio de uma malha de pontos k do tipo Monkhorst–Pack, definida individualmente para cada estrutura considerando seu grupo espacial e suas características de simetria. A adequação da malha foi avaliada por testes de convergência da energia total. O processo de relaxação estrutural foi conduzido até que a variação da energia total atingisse valores inferiores a 10^{-6} Hartree e as forças residuais sobre os átomos fossem menores que 0,0003 Hartree/Bohr. Após a otimização, foram gerados novos arquivos no formato CIF, correspondentes às geometrias relaxadas. Esses arquivos foram posteriormente empregados na determinação dos respectivos band gaps, uma vez que essa propriedade está diretamente relacionada à configuração geométrica da estrutura cristalina. 2.3 Descritores topológicos de poros A caracterização das propriedades relacionadas à porosidade foi realizada utilizando o software Zeo++, a partir dos arquivos cristalográficos em formato CIF. Os cálculos geraram arquivos CUBE contendo informações volumétricas e de acessibilidade referentes ao espaço poroso das estruturas. Para o tratamento e a análise desses arquivos, foi desenvolvido um módulo específico integrado ao software, possibilitando a leitura dos dados e a representação dos poros por meio de isosuperfícies. Para a construção das representações, adotou-se como referência o valor de 1,4 Å para a isosuperfície, correspondente ao raio de van der Waals do átomo de hélio. Esse parâmetro foi escolhido com base em sua utilização como referência em procedimentos experimentais de caracterização de porosidade, como a picnometria a hélio (Nguyen et al., 2019). 2.4 Descritores topológicos locais de estrutura A extração das informações estruturais a partir dos arquivos CIF foi realizada principalmente por meio da biblioteca Python Materials Genomics (Pymatgen) (Ong et al., 2013). Para isso, foram implementados submódulos específicos destinados ao cálculo de propriedades locais, utilizando funcionalidades previamente disponibilizadas pela biblioteca. Os descritores estruturais obtidos foram divididos em duas categorias. Os descritores locais

compreenderam os ângulos internos e externos dos poliedros, os ângulos das ligações Si-O-Si e as distâncias de ligação, para as quais foram determinadas as seguintes medidas estatísticas: valores máximo e mínimo, média aritmética, média geométrica, média harmônica, variância e desvio padrão. Os descritores estruturais, por sua vez, incluíram a massa, o volume e a densidade da célula unitária, além dos volumes dos poliedros. Para estes últimos, também foram calculados os valores máximo e mínimo, média aritmética, média geométrica, média harmônica, variância e desvio padrão. Por fim, foi desenvolvida uma interface gráfica de usuário (GUI) utilizando a biblioteca Tk/Tkinter, permitindo a seleção dos descritores que seriam empregados nos cálculos e facilitando a execução e o gerenciamento das análises realizadas. 2.5 Desenvolvimento do software ZeoLytics O software ZeoLytics foi desenvolvido com o objetivo de integrar, em uma única interface gráfica, diferentes etapas de processamento e análise de estruturas zeolíticas, facilitando a interação do usuário com os módulos implementados. A aplicação foi desenvolvida em Python e organizada inicialmente em três módulos principais: interoperabilidade com o Zeo++, leitura e interpretação de arquivos CIF e leitura e visualização de arquivos CUBE. (a) Interoperabilidade com o Zeo++: O módulo de interoperabilidade com o Zeo++ permite executar os cálculos diretamente pela interface do ZeoLytics, tanto para uma única estrutura quanto para múltiplos arquivos CIF em processamento em batelada. Os resultados gerados pelo Zeo++ são posteriormente tratados e organizados, podendo ser exportados em arquivos CSV para utilização nas etapas seguintes. (b) Leitura e interpretação de arquivos CIF: O módulo de leitura de arquivos CIF utiliza principalmente as bibliotecas Pymatgen e Pandas (McKinney, 2010). As informações cristalográficas são convertidas em estruturas de dados manipuláveis em Python, a partir das quais são calculados os descritores definidos. Os resultados são organizados em DataFrames e podem ser agrupados, manipulados e exportados em formato CSV. (c) Leitura e interpretação de arquivos CUBE: Por fim, o módulo de arquivos CUBE utiliza a biblioteca NumPy (Harris et al., 2020) para o processamento dos dados espaciais e Plotly, em conjunto com Scikit-Image (van der Walt et al., 2014), para a construção das representações tridimensionais. O usuário pode selecionar o valor de raio a ser visualizado no interior dos poros, utilizado para definir a isosuperfície. As representações podem ser exportadas como arquivos HTML interativos ou imagens PNG.

Resultados e Discussões

3.1 Interface do software A interface gráfica do ZeoLytics foi desenvolvida utilizando a biblioteca Tk/Tkinter, com o objetivo de centralizar as diferentes funcionalidades do software e facilitar a execução dos procedimentos de análise. A organização da interface permite ao usuário acessar os módulos de cálculo, processamento e visualização de dados a partir de diferentes telas, mantendo uma sequência de utilização compatível com o fluxo de processamento das estruturas zeolíticas. O anexo 1 apresenta a splash screen, utilizada como tela inicial de apresentação do software, enquanto o anexo 2 apresenta a tela principal (Home), a partir da qual são disponibilizadas as principais funcionalidades do programa. As demais interfaces apresentadas nos anexos 3 a 11 correspondem aos módulos destinados ao processamento dos arquivos cristalográficos, obtenção e organização dos descritores e visualização dos resultados. Os anexos 3 e 4 apresentam as interfaces destinadas à interoperabilidade com o software Zeo++. O anexo 3 corresponde ao módulo “Zeo++ Launcher”, utilizado para iniciar os cálculos a partir de um único arquivo de estrutura cristalográfica. O anexo 4 apresenta o módulo

"Zeo++ Batch", que permite a execução dos cálculos para múltiplos arquivos CIF de forma automatizada, possibilitando o processamento de um conjunto de estruturas sem a necessidade de executar individualmente cada arquivo. O anexo 5 apresenta a interface "Zeo++ Results", responsável pela organização e exportação dos resultados obtidos após a execução dos cálculos. Nessa etapa, os dados referentes às propriedades calculadas pelo Zeo++ (como volume e área superficial de canais, por exemplo) são reunidos e disponibilizados em arquivos no formato CSV, permitindo sua utilização nas etapas posteriores de análise. Os anexos 6 e 7 apresentam, respectivamente, as interfaces "CIF Descriptors" e "Batch Analysis". Esses módulos permitem o cálculo dos descritores estruturais e topológicos a partir dos arquivos CIF, tanto para uma estrutura individual quanto para um conjunto de arquivos. Os resultados podem ser organizados e exportados em formato CSV. Durante o cálculo dos descritores relacionados às ligações químicas, é necessário definir o raio de corte utilizado para determinar a distância de ligação entre os átomos de silício e oxigênio. Dessa forma, esse parâmetro deve ser definido pelo usuário de acordo com o procedimento de análise adotado. O anexo 8 apresenta o módulo "CUBE Viewer", desenvolvido para a leitura e interpretação dos arquivos CUBE. A interface permite a visualização tridimensional dos dados por meio de isosuperfícies, possibilitando representar as regiões acessíveis no interior dos poros das estruturas zeolíticas. O usuário pode definir o valor do raio a ser representado, permitindo avaliar visualmente as dimensões das moléculas ou espécies capazes de acessar as cavidades da estrutura, assim como pode salvar a visualização de forma estática (PNG) ou interativa (HTML). O anexo 9 apresenta o módulo "Combined Descriptors", desenvolvido para integrar os descritores calculados a partir dos arquivos CIF com os resultados obtidos pelo Zeo++. Essa integração permite reunir diferentes conjuntos de informações estruturais e topológicas em uma única base de dados, facilitando sua utilização nas etapas posteriores de análise. A partir dos dados combinados, o anexo 10 apresenta o módulo "Dashboard", desenvolvido para a representação gráfica dos resultados. Essa interface permite selecionar uma propriedade para análise e gerar uma representação visual dos dados, contribuindo para a identificação de possíveis relações entre os descritores estruturais e as propriedades analisadas. Por fim, o anexo 11 apresenta a interface "Settings", destinada à configuração de parâmetros do programa, como os diretórios utilizados para armazenamento e acesso aos arquivos de saída e o caminho de instalação do Zeo++. O anexo 12 apresenta informações gerais sobre o software e sua finalidade. De modo geral, a organização das interfaces desenvolvidas permite integrar diferentes etapas do processamento computacional em uma única aplicação, abrangendo desde a execução dos cálculos no Zeo++, passando pela extração e organização dos descritores estruturais, até a visualização e análise dos resultados. Essa integração reduz a necessidade de utilização independente de diferentes ferramentas e favorece a sistematização do processamento de conjuntos de estruturas zeolíticas. 3.2 Aplicações Para avaliar a aplicação das funcionalidades desenvolvidas, foram utilizadas estruturas zeolíticas provenientes do banco de dados da International Zeolite Association (IZA). Os arquivos CIF dessas estruturas foram inicialmente utilizados nas etapas de processamento e, posteriormente, submetidos aos cálculos realizados pelo Zeo++, cujos resultados foram empregados nas etapas de análise e visualização desenvolvidas no ZeoLytics. Uma das aplicações realizadas consistiu na leitura e interpretação de arquivos no formato CUBE, gerados a partir das análises de porosidade realizadas pelo Zeo++. Para isso, o ZeoLytics processa as informações contidas nesses arquivos, incluindo o ponto central da malha, o número de pontos e o passo em cada direção, além das informações referentes às coordenadas dos átomos. A partir desses dados, o

software realiza o processamento da região de espaço acessível e permite sua representação por meio de isosuperfícies. A definição da isosuperfície permite representar visualmente a região do espaço poroso acessível a uma determinada espécie de acordo com seu raio. Como exemplo, o anexo 13 apresenta a representação da isosuperfície correspondente a 1,4 Å para a zeólita de topologia LTA. Esse valor foi utilizado como referência para a representação das regiões acessíveis no interior da estrutura, permitindo visualizar tridimensionalmente a distribuição do espaço poroso. A representação obtida pelo ZeoLytics foi comparada visualmente com a estrutura correspondente apresentada no software VESTA, permitindo verificar a consistência da representação tridimensional desenvolvida. Além da visualização, os dados extraídos e calculados pelo software podem ser organizados e exportados em planilhas, conforme exemplificado no anexo 14, que apresenta uma versão reduzida do conjunto de dados obtido. Além da análise dos arquivos CUBE, o banco de dados da IZA foi utilizado para a obtenção de um conjunto de estruturas destinado à avaliação dos módulos de extração de descritores. Aproximadamente 200 estruturas zeolíticas foram utilizadas para testes e análises comparativas com os dados apresentados por Evans e Coudert (2017). Os arquivos CIF utilizados contêm informações referentes aos parâmetros da célula unitária, incluindo as dimensões de suas arestas, (a), (b) e (c), e os ângulos “alpha ()”, “beta ()” e “gamma ()”. A partir dessas informações, os descritores locais e estruturais foram extraídos utilizando a biblioteca Pymatgen. Inicialmente, são identificados os vizinhos dos átomos presentes na estrutura e suas respectivas posições. Essas informações são utilizadas para determinar as distâncias de ligação e obter os dados relacionados à formação dos poliedros. A partir desses dados, são aplicadas funções específicas para o cálculo dos diferentes descritores implementados no software. Os descritores obtidos pelo ZeoLytics foram então organizados e comparados com os valores apresentados na literatura por Evans e Coudert (2017). Essa etapa permitiu utilizar um conjunto de estruturas previamente caracterizadas como referência para avaliar a aplicação dos procedimentos implementados no software e a capacidade da ferramenta de reproduzir os descritores empregados na análise de estruturas zeolíticas. Dessa forma, as aplicações realizadas demonstram a utilização do ZeoLytics em diferentes etapas da análise computacional de materiais zeolíticos, abrangendo tanto a representação tridimensional do espaço poroso quanto a extração, organização e comparação de descritores estruturais e topológicos.

Conclusão

Neste trabalho foi desenvolvido o ZeoLytics, uma ferramenta computacional destinada à análise e organização de informações estruturais e topológicas de estruturas zeolíticas, com ênfase em materiais constituídos por sílica pura. O software integra diferentes etapas do processamento de dados em uma interface gráfica, permitindo a execução de cálculos por meio do Zeo++, a extração de descritores a partir de arquivos CIF, o processamento e a visualização de arquivos CUBE e a organização dos resultados para análises posteriores. As aplicações realizadas demonstraram a utilização do ZeoLytics no processamento de estruturas zeolíticas individuais e de conjuntos de estruturas. A leitura e representação de arquivos CUBE possibilitou a visualização tridimensional do espaço poroso por meio de isosuperfícies, enquanto os módulos de extração de descritores permitiram obter e organizar informações estruturais e topológicas a partir dos arquivos cristalográficos. A aplicação do software a aproximadamente 200 estruturas provenientes do banco de dados da International Zeolite Association também

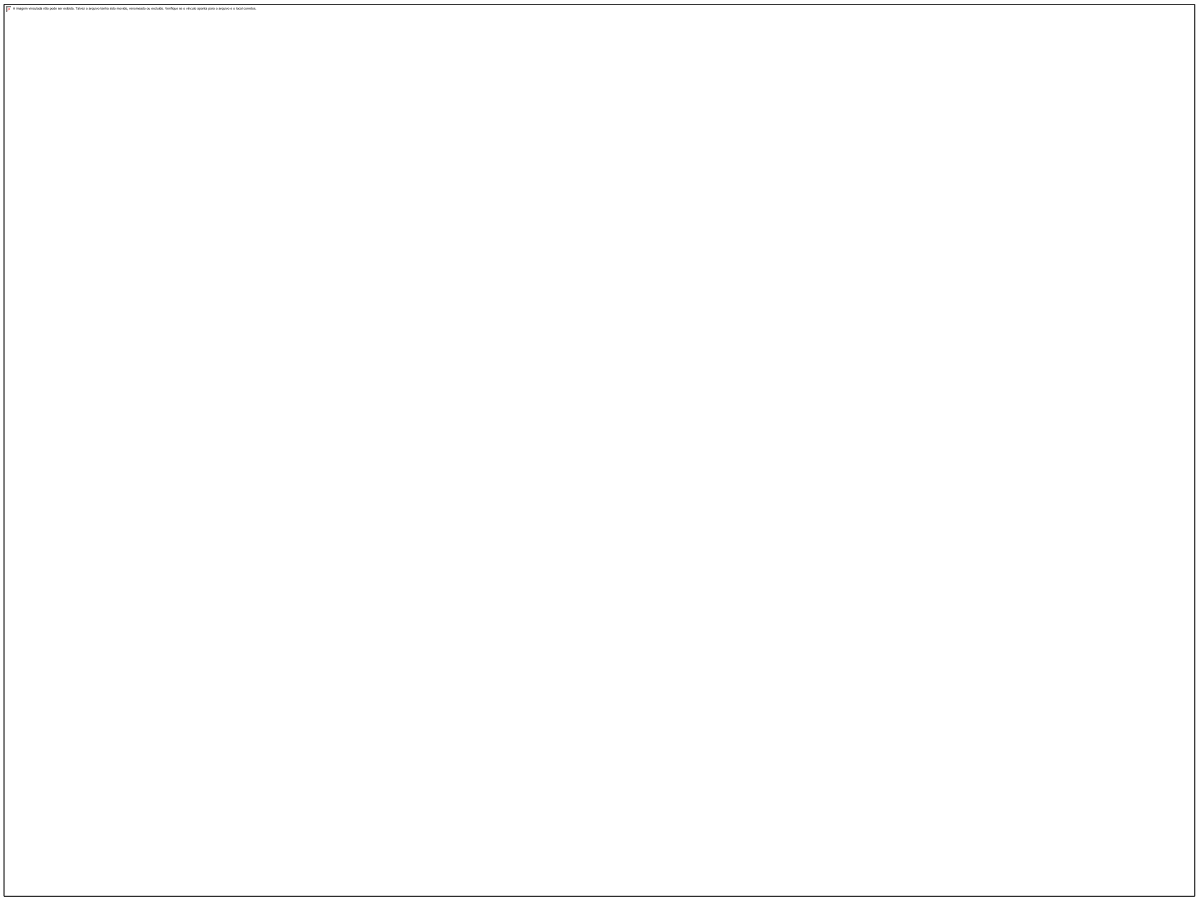
possibilitou a realização de análises comparativas com dados disponíveis na literatura. A integração das diferentes funcionalidades em uma única aplicação constitui uma das principais contribuições do trabalho, uma vez que permite centralizar etapas de processamento que, de outra forma, poderiam exigir a utilização independente de diferentes ferramentas. Além disso, a possibilidade de processar arquivos individualmente ou em batelada favorece a aplicação do software a conjuntos maiores de estruturas e a organização sistemática dos resultados. O ZeoLytics encontra-se em fase final de desenvolvimento e ainda requer testes sistemáticos adicionais para avaliar sua precisão e eficiência em diferentes condições de utilização. Como perspectiva de continuidade, pretende-se incorporar ao software modelos de machine learning para a predição do band gap de estruturas zeolíticas de sílica pura, utilizando os descritores estruturais obtidos como variáveis de entrada e dados provenientes de cálculos de DFT como referência. Os modelos preditivos já foram estudados, porém seus resultados ainda se encontram em processo de avaliação. Por fim, prevê-se a realização de novos testes e o desenvolvimento de um Manual do Usuário e de materiais de divulgação que auxiliem na utilização da ferramenta. Dessa forma, o ZeoLytics apresenta-se como uma plataforma em desenvolvimento com potencial para contribuir para a sistematização da análise computacional de estruturas zeolíticas e para a investigação de relações entre características estruturais e propriedades dos materiais.

Referências

Database of Zeolite Structures. www.iza-structure.org. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 19 ago.. 2026. DOVESI, Roberto et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 8, n. 4, 1 jul. 2018. EVANS, Jack D.; COUDERT, François-Xavier. Predicting the Mechanical Properties of Zeolite Frameworks by Machine Learning. Chemistry of Materials, v. 29, n. 18, p. 7833–7839, 25 ago. 2017. GÖLTL, Florian et al. Developing a Descriptor-Based Approach for CO and NO Adsorption Strength to Transition Metal Sites in Zeolites. Chemistry of Materials, v. 29, n. 15, p. 6434–6444, 21 jul. 2017. HAO, Jiangang. Machine Learning Made Easy: A Review of Scikit-learn Package in Python Programming Language. Journal of Educational and Behavioral Statistics, v. 44, n. 3, p. 107699861983224, 20 fev. 2019. HARRIS, Charles R. et al. Array Programming with NumPy. Nature, v. 585, n. 7825, p. 357–362, 16 set. 2020. KIM, Namjung; MIN, Kyoungmin. Optimal machine learning feature selection for assessing the mechanical properties of a zeolite framework. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 24, n. 44, p. 27031–27037, 2022. KOOHSARYAN, Esmat; ANBIA, Mansoor. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. Chinese Journal of Catalysis, v. 37, n. 4, p. 447–467, abr. 2016. Materials Studio. Dassault Systèmes. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio>. Acesso em: 19 ago.. 2026. MCKINNEY, Wes. Data Structures for Statistical Computing in Python. Proceedings of the 9th Python in Science Conference, v. 445, 2010. MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 29 out. 2011. NGUYEN, Huong Giang T. et al. Understanding Material Characteristics Through Signature Traits from Helium Pycnometry. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, v. 35, n. 6, p. 2115–2122, 12 fev. 2019. ONG, Shyue Ping et al. Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials

analysis. Computational Materials Science, v. 68, p. 314–319, fev. 2013. PARMAR, Megha et al. Zeolites in the age of advanced materials: from structural refinement to scalable green synthesis and emerging applications. Emergent Materials, v. 8, n. 6, p. 4063–4107, 23 maio 2025. Plotly: The front-end for ML and data science models. plotly.com. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://plot.ly>. Acesso em: 19 ago.. 2026. PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. tkinter — Python interface to Tcl/Tk — Python 3.7.2 documentationpython.org. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://docs.python.org/3/library/tkinter.html>. Acesso em: 20 ago.. 2026. VAN DER WALT, Stéfan et al. scikit-image: image processing in Python. PeerJ, v. 2, p. e453, 19 jun. 2014. WILLEMS, Thomas F. et al. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. Microporous and Mesoporous Materials, v. 149, n. 1, p. 134–141, fev. 2012.

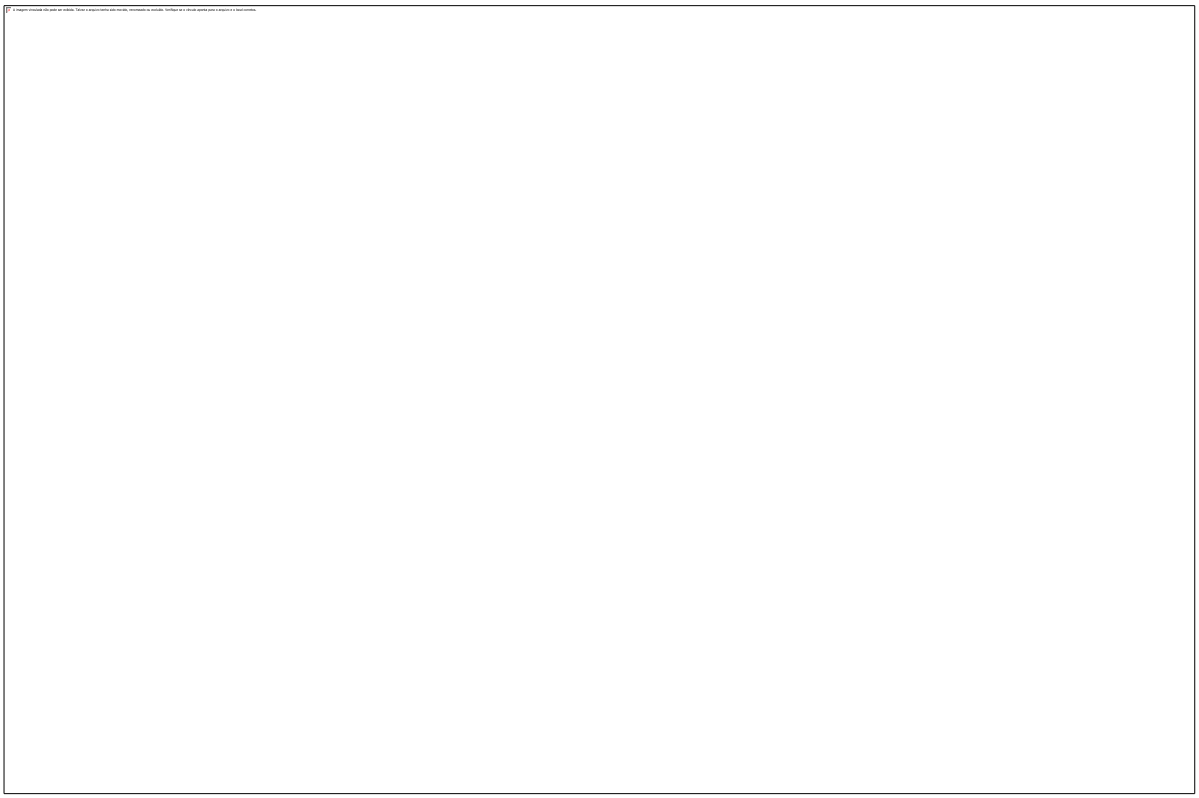
Anexos



Anexo 1 - Splash Screen



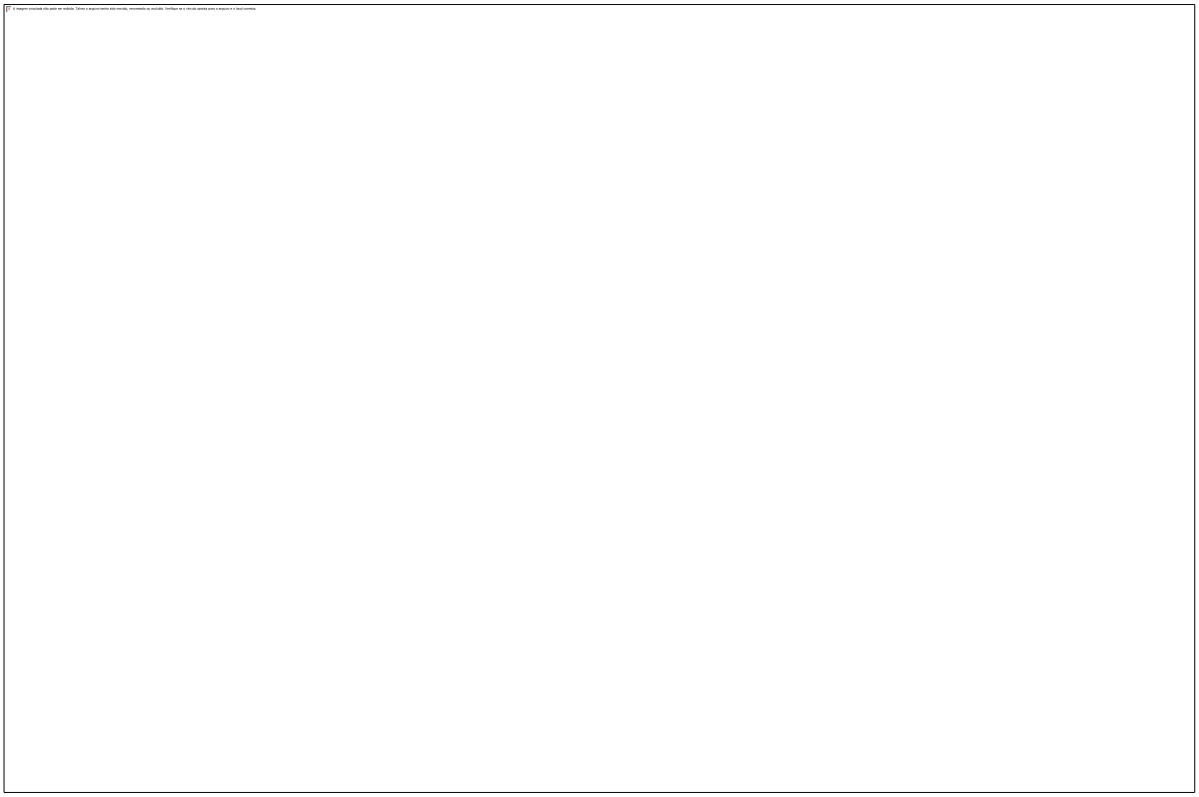
Anexo 2 - Tela “Home”



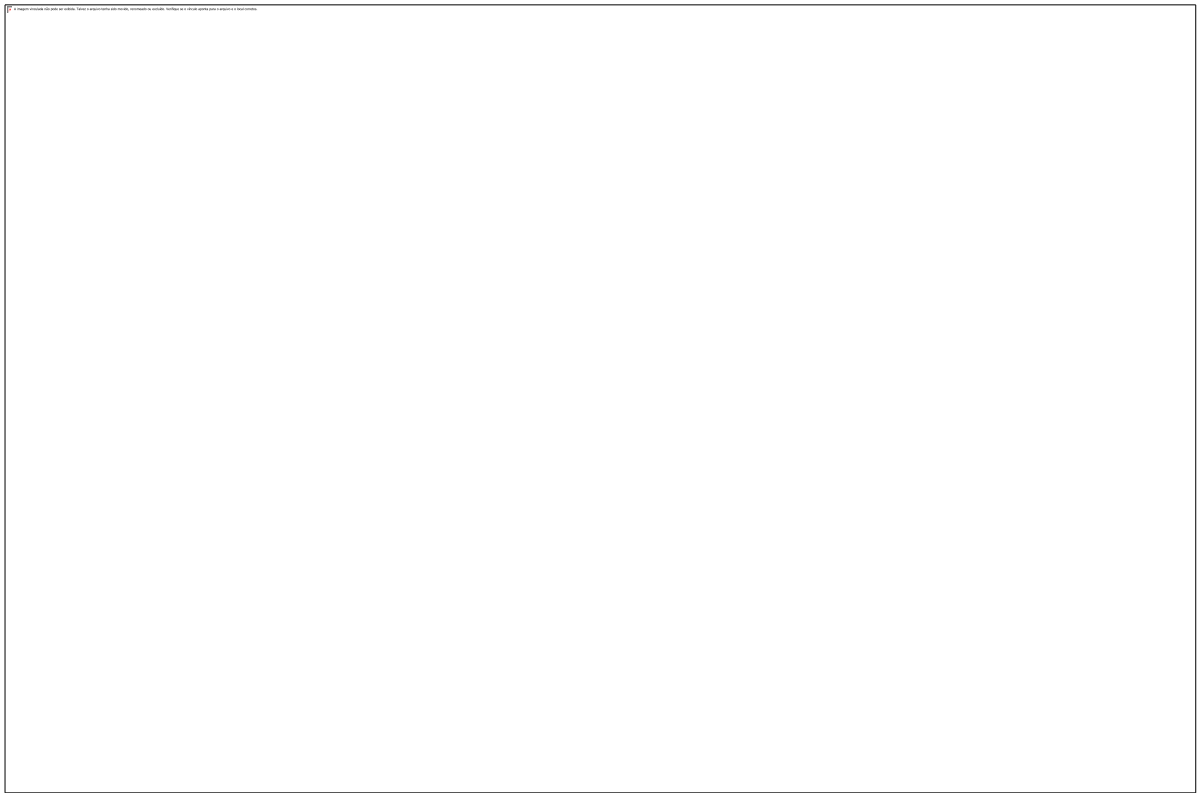
Anexo 3 - Tela “Zeo++ Launcher”



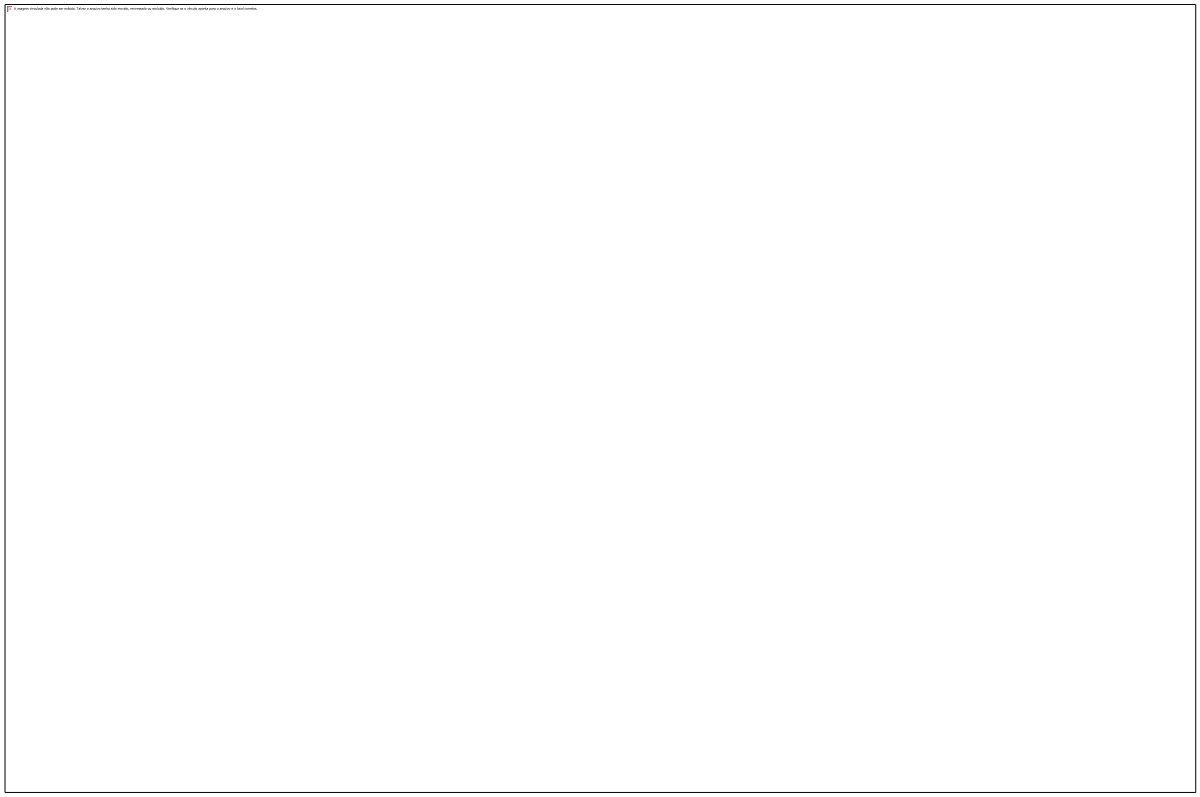
Anexo 4 - Tela “Zeo++ Batch”



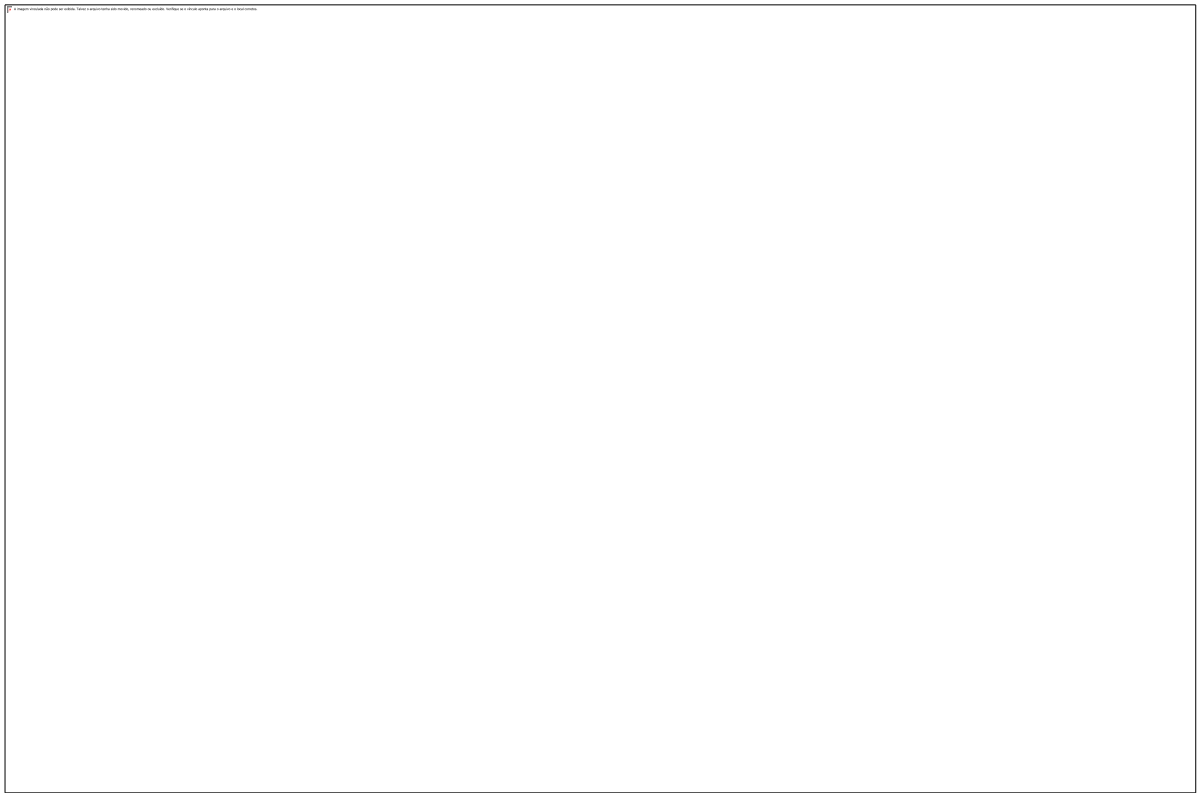
Anexo 5 - Tela “Zeo++ Results”



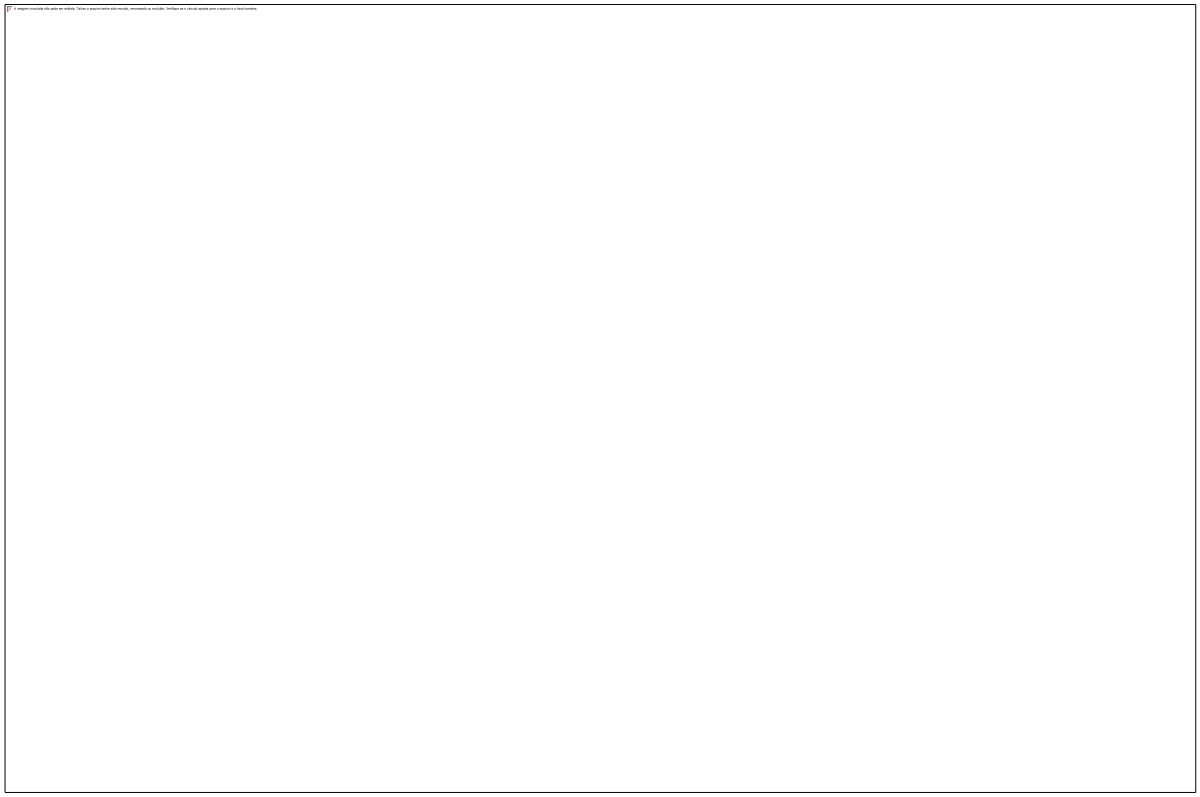
Anexo 6 - Tela “CIF Descriptors”



Anexo 7 - Tela “Batch Analysis”



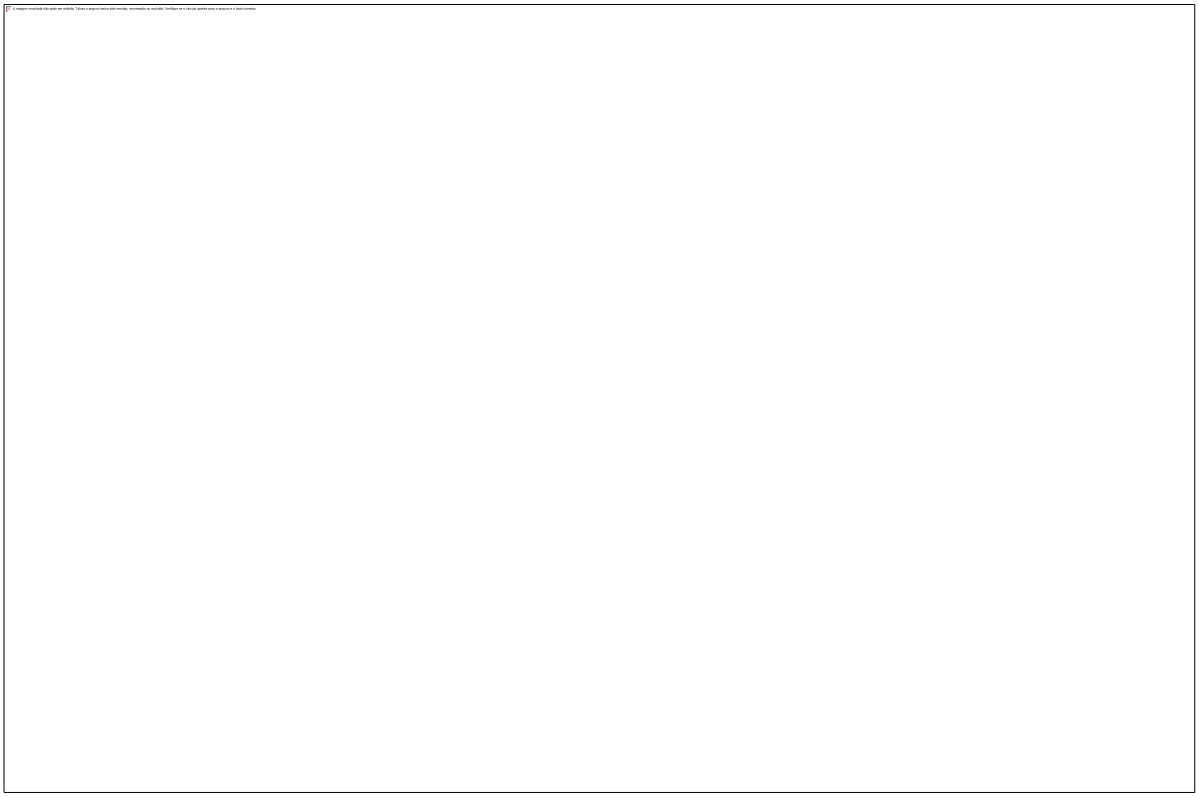
Anexo 8 - Tela “CUBE Viewer”



Anexo 9 - Tela “Combined Descriptors”



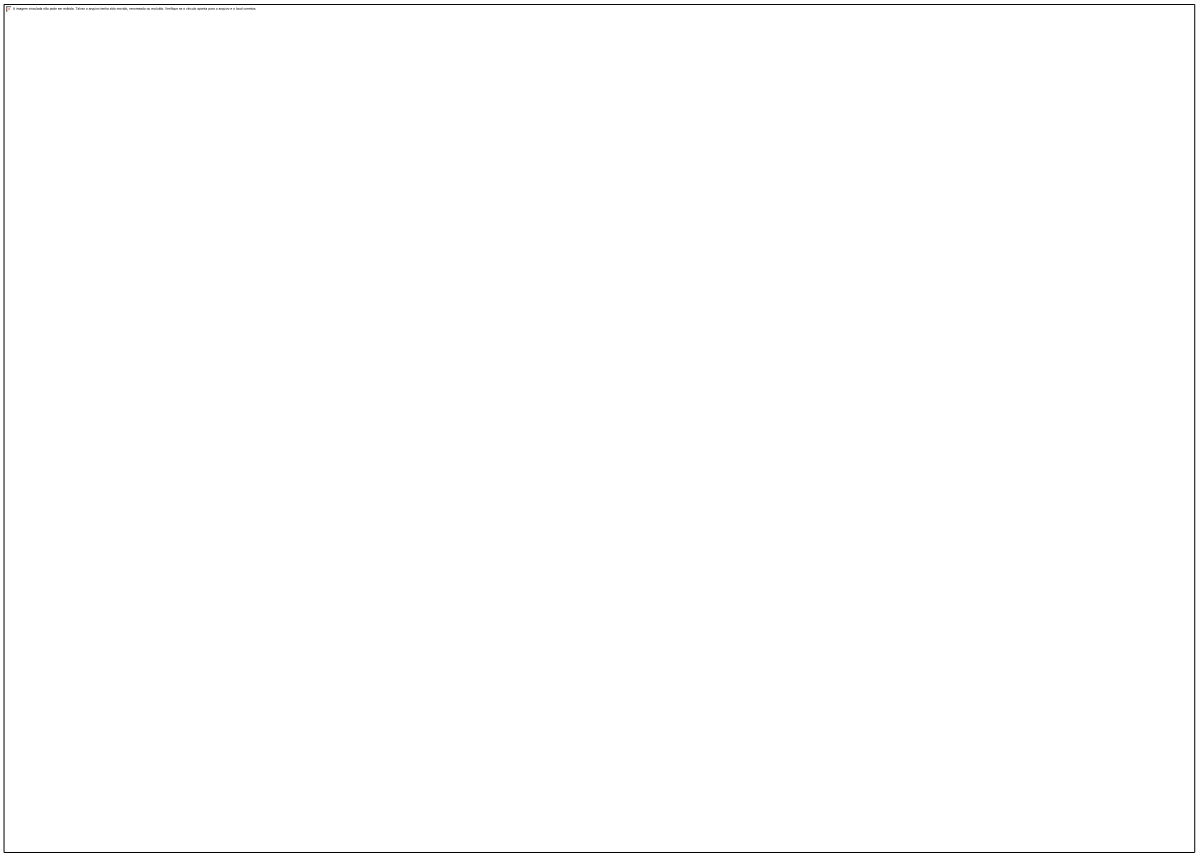
Anexo 10 - Tela “Dashboard”



Anexo 11 - Tela “Settings”



Anexo 12 - Tela “About”



Anexo 13 - Representação da isosuperfície de 1,4 angstrom da zeólita LTA gerada pelo ZeoLytics



Anexo 14 - Exemplo de planilha gerada com o ZeoLytics

CÓDIGO: ET0226

AUTOR: LUIZ HENRIQUE DE ANDRADE SANTANA

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Do Microscópio à Inteligência Artificial: Identificação Automatizada de Fungos em Amostras Clínicas

Resumo

A identificação de espécies de Candida por microscopia pode ser dificultada pela semelhança morfológica entre diferentes espécies e pela influência das condições de aquisição das imagens. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar o Mira, um sistema computacional para classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida auris, Candida haemulonii e Candida tropicalis, além de uma classe Background, destinada a imagens inadequadas para classificação. As imagens foram obtidas a partir de preparações microscópicas coradas pelo método de Gram e processadas por técnicas de visão computacional. Para cada imagem, foram extraídas 120 características relacionadas à intensidade, textura, morfologia e cor, utilizadas como entrada para uma máquina de vetores de suporte (SVM) com kernel RBF. O conjunto final foi composto por 840 imagens, avaliadas por validação cruzada estratificada e agrupada por imagem. O modelo apresentou balanced accuracy de 0,976, acurácia de 0,970 e AUC-ROC de 0,998. Das 840 imagens avaliadas, 819 foram classificadas corretamente e 21 incorretamente, sendo a principal fonte de confusão observada entre C. auris e C. haemulonii. A exportação do modelo para Open Neural Network Exchange (ONNX) e sua integração a um aplicativo Android demonstraram a viabilidade da execução local da classificação. Os resultados indicam potencial para o uso de características de imagem associadas à SVM na classificação automatizada de imagens microsc

Palavras-chave: Candida; Imagens Microscópicas; Aprendizado de Máquina; SVM.

TITLE: From the Microscope to Artificial Intelligence: Automated Identification of Fungi in Clinical Samples

Abstract

The identification of Candida species by microscopy can be challenging due to morphological similarities among closely related species. In this context, this study aimed

to develop and evaluate Mira, a computational system for the automated classification of microscopic images of Candida auris, Candida haemulonii, and Candida tropicalis, in addition to a Background class. A dataset of 840 images was processed using computer vision techniques, from which 120 features related to color, texture, and morphology were extracted. These features were used to train a Support Vector Machine (SVM) classifier with an RBF kernel. The model was evaluated using grouped cross-validation by image. The classifier achieved a balanced accuracy of 0.976, an accuracy of 0.970, and an AUC-ROC of 0.998. Among the 840 evaluated images, 21 were incorrectly classified, with the main source of confusion occurring between C. auris and C. haemulonii. The model was subsequently exported to Open Neural Network Exchange (ONNX) and integrated into an Android application, demonstrating the feasibility of local image classification. The results indicate the potential of combining image-based features and SVM for the automated classification of microscopic Candida images. However, the system should be considered an experimental support tool, and external validation with larger and more heterogeneous datasets is required before clinical application

Keywords: Candida; Microscopic Images; Machine Learning; SVM.

Introdução

As leveduras do gênero Candida podem causar infecções superficiais e invasivas, sobretudo em indivíduos hospitalizados, imunocomprometidos ou submetidos a procedimentos médicos. Neste grupo, as espécies não-albicans têm adquirido crescente relevância clínica, estando associadas a desafios relacionados à identificação laboratorial e ao perfil de suscetibilidade aos antifúngicos. A semelhança morfológica entre diferentes espécies de fungos pode dificultar sua diferenciação por métodos baseados em microscopia, o que, associado às diferenças na distribuição epidemiológica e na suscetibilidade aos antifúngicos entre as espécies, reforça a relevância da identificação em nível de espécie e a necessidade de abordagens complementares para a identificação precisa desses microrganismos (Rahman et al., 2023; Lockhart et al., 2017; da Matta et al., 2017).

A identificação convencional de leveduras pode envolver: características morfológicas, bioquímicas, espectrometria de massas e métodos moleculares. A observação microscópica de preparações coradas pelo método de Gram fornece informações sobre a morfologia, distribuição e agrupamento celular, porém isoladamente não permite a diferenciação inequívoca entre espécies morfologicamente semelhantes. Esta limitação é particularmente relevante para Candida Auris (C. Auris), que pode ser identificada incorretamente como Candida Haemulonii (C. Haemulonii) por sistemas cujas bases de dados não contenham referências adequadas.

Métodos como a espectrometria de massas por dessorção/ionização a laser assistida por matriz e analisador por tempo de vôo (MALDI-TOF MS), quando associados a bancos de espectros atualizados, ampliam a capacidade de identificação (Kathuria et al., 2015). Entretanto, a aplicação desses métodos depende de infraestrutura laboratorial específica, equipamentos de alto custo e pessoal capacitado, o que pode limitar sua disponibilidade em determinados contextos. Neste sentido, o desenvolvimento de métodos

complementares, de menor custo e com potencial para classificação inicial automatizada, pode contribuir para tornar a análise mais acessível.

Técnicas de visão computacional e aprendizado de máquina permitem extrair e analisar, de forma padronizada, características presentes em imagens biomédicas. Zieliński et al. (2020) demonstraram a classificação de fungos em imagens microscópicas por meio de representações extraídas por redes neurais profundas, associadas, em parte dos experimentos, a máquinas de vetores de suporte (SVM). Rahman et al. (2023) também avaliaram arquiteturas de redes neurais convolucionais na classificação de gêneros fúngicos em imagens microscópicas. Esses estudos evidenciam o potencial da análise computacional, mas também indicam que semelhanças morfológicas, artefatos e variações na aquisição das imagens podem interferir no desempenho dos modelos.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar um sistema computacional para a classificação de imagens microscópicas de Candida auris, Candida haemulonii e Candida tropicalis, além de uma classe denominada Background, destinada a imagens que não apresentam condições adequadas para a classificação entre as três espécies. O sistema empregou características quantitativas de cor, textura e morfologia, associadas à classificação por máquina de vetores de suporte (SVM). Posteriormente, o modelo foi exportado para o formato Open Neural Network Exchange (ONNX) e integrado a um aplicativo Android para execução local. A ferramenta foi concebida como um sistema experimental de apoio à classificação dos fungos, não constituindo método de diagnóstico clínico nem substituto dos procedimentos laboratoriais de identificação.

Metodologia

Material biológico e aquisição das imagens

Os isolados de Candida utilizados neste estudo foram disponibilizados pelo Departamento de Microbiologia e Parasitologia do Centro de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, Brasil. A identificação das espécies foi realizada previamente por espectrometria de massas MALDI-TOF MS, sendo os resultados utilizados como referência para a atribuição dos rótulos às imagens microscópicas.

Foram preparados esfregaços dos isolados em lâminas de vidro, submetidos à fixação térmica por passagem sobre a chama de um bico de Bunsen e posteriormente corados pelo método de Gram. As lâminas foram examinadas em microscópio óptico Olympus CX41RF, utilizando lente objetiva de 100× e óleo de imersão. As imagens foram adquiridas com um smartphone iPhone 16 Pro posicionado diretamente sobre a ocular do microscópio, com resolução original de 4000 × 4000 pixels.

Padronização e pré-processamento das imagens

Previamente ao processamento computacional, foi desenvolvido neste estudo um editor de imagens próprio, implementado em Python 3.14.3, para o tratamento em lote das

fotografias. A ferramenta permitiu padronizar o enquadramento das imagens por meio da definição de uma região de corte de tamanho uniforme e do ajuste de sua posição, possibilitando a aplicação das mesmas configurações a múltiplas imagens. Quando necessário, foram permitidos ajustes individuais para garantir a adequada correspondência da região analisada.

O conjunto utilizado no treinamento final foi constituído por 840 imagens originais, distribuídas em quatro classes: Candida auris (204), Candida haemulonii (206), Candida tropicalis (360) e Background (70). A classe Background compreendeu imagens consideradas inadequadas para classificação, devido a problemas como desfoque, enquadramento inadequado, regiões fora do campo óptico ou quantidade insuficiente de estruturas fúngicas visíveis. A composição do conjunto final está registrada no relatório mais recente do treinamento.

O processamento computacional das imagens foi realizado em Python 3.14.3, utilizando principalmente a biblioteca OpenCV. Inicialmente, foi realizado recorte quadrado central e identificação da região de interesse por conversão para escala de cinza, limiarização pelo método de Otsu e análise de contornos. A região selecionada foi redimensionada para 128 × 128 pixels e submetida a CLAHE, filtragem mediana com kernel 3 × 3 e normalização das intensidades. A partir das imagens processadas foram extraídas 120 características por amostra: oito estatísticas, 24 de textura por GLCM, 59 derivadas de LBP, sete morfológicas, 18 no espaço HSV e quatro razões entre canais RGB.

Classificação e validação

A classificação foi realizada por um pipeline composto pela padronização das características com StandardScaler e por máquina de vetores de suporte (SVM) (Cortes; Vapnik, 1995) com kernel RBF, C = 10 e gamma = scale. O treinamento final utilizou exclusivamente as imagens originais, sem aplicação de técnicas de aumento de dados (Sobel). A avaliação foi realizada por validação cruzada estratificada e agrupada por imagem, utilizando StratifiedGroupKFold com cinco partições. O desempenho foi avaliado por Balanced Accuracy, precisão, recall, F1-score, matriz de confusão e AUC-ROC multiclasse pelo método one-vs-rest. As imagens classificadas incorretamente foram registradas para análise posterior.

Implementação computacional

Após o treinamento, o modelo foi exportado para o formato ONNX e incorporado ao aplicativo Android para realização da inferência local, mantendo o mesmo fluxo de processamento e extração de características empregado no treinamento. A execução da inferência no dispositivo foi realizada com ONNX Runtime.

Resultados e Discussões

A avaliação inicial do classificador foi realizada para verificar o efeito da inclusão do filtro de Sobel na representação das imagens. Essa comparação foi conduzida utilizando

os mesmos cinco folds e avaliando, em ambos os casos, imagens originais não utilizadas no treinamento. O modelo sem Sobel apresentou balanced accuracy média de 0,9428, enquanto a configuração com Sobel alcançou 0,9355. Tendência semelhante foi observada para o macro-F1 (0,9366 versus 0,9293), acurácia (0,9368 versus 0,9295) e AUC-ROC macro one-vs-rest (0,9936 versus 0,9930). Assim, a inclusão do Sobel apresentou desempenho inferior, com diferença de 0,73 na balanced accuracy, levando à seleção da representação sem essa transformação para o treinamento subsequente.

A utilização do Sobel foi considerada por fornecer uma representação baseada em gradiente de intensidade, capaz de realçar bordas e limites estruturais das imagens. Essa estratégia também foi empregada por Mansourvar et al. (2025) como forma de aumento de dados em um estudo de classificação de fungos, no qual as imagens processadas pelo operador de Sobel foram utilizadas juntamente às imagens originais para ampliar a diversidade do conjunto de treinamento. Entretanto, o comportamento observado no presente estudo indica que o ganho esperado com essa representação adicional não se confirmou para as imagens microscópicas de Candida analisadas.

A ausência de melhoria sugere que as características já extraídas das imagens originais foram suficientes para representar as informações relevantes à discriminação das classes, enquanto a transformação por Sobel não acrescentou informação discriminante suficiente para compensar sua inclusão. Essa interpretação, contudo, deve ser restrita ao conjunto de dados e ao pipeline avaliados, não permitindo concluir que o uso de Sobel seja inadequado para outros conjuntos de imagens fúngicas.

Após essa etapa, o modelo final foi constituído por quatro classes: Candida auris, Candida haemulonii, Candida tropicalis e Background. O conjunto utilizado nessa etapa apresentou 840 imagens originais, com 204 imagens de C. auris, 206 de C. haemulonii, 360 de C. tropicalis e 70 de Background. Cada imagem foi representada por 120 características, e a classificação foi realizada por SVM com kernel RBF, utilizando C=10 e γ=scale, sem aplicação de aumento de dados.

O desempenho do modelo final na classificação das quatro classes é apresentado na **Tabela 1**. De modo geral, os resultados demonstram desempenho elevado e consistente entre as classes, com C. Tropicalis e Background apresentando os melhores resultados. Embora C. Auris tenha apresentado os menores valores entre as classes, seu desempenho permaneceu elevado, indicando boa capacidade de discriminação. As métricas globais também evidenciam a capacidade do modelo em distinguir as classes avaliadas, com balanced accuracy de 0,976, AUC-ROC de 0,998 e acurácia de 0,970, respectivamente.

A matriz de confusão do modelo final (**Figura 1**) evidenciou elevada capacidade de discriminação entre as quatro classes avaliadas. Das 840 imagens analisadas na validação cruzada, 819 foram classificadas corretamente, com apenas 21 classificações incorretas. Candida tropicalis apresentou 357 acertos entre 360 imagens, enquanto todas as 70 imagens da classe Background foram corretamente classificadas. Para C. haemulonii, foram observados 201 acertos entre 206 imagens, ao passo que C. auris apresentou 191 acertos entre 204 imagens.

Os erros, entretanto, não apresentaram distribuição uniforme entre as classes. A principal fonte de confusão ocorreu entre C. auris e C. haemulonii: dez imagens de C. auris foram classificadas como C. haemulonii e cinco imagens de C. haemulonii foram classificadas

como C. auris, correspondendo a 15 das 21 classificações incorretas (71,4%). A elevada ocorrência dessa confusão pode estar relacionada à similaridade das características observadas nas imagens microscópicas dessas espécies, uma vez que a discriminação de fungos visualmente semelhantes constitui uma dificuldade já descrita na literatura de classificação automatizada de imagens microscópicas.

Zieliński et al. (2020), ao avaliar a classificação computacional de imagens microscópicas de fungos, também destacaram a dificuldade de discriminar espécies com características morfológicas semelhantes. Essa hipótese é consistente com a comparação visual realizada neste estudo, na qual as imagens de C. auris e C. haemulonii apresentam características microscópicas mais próximas entre si (**Figura 2**) quando comparadas aos pares C. auris × C. tropicalis (**Figura 3**) e C. tropicalis × C. haemulonii (**Figura 4**). As demais classificações incorretas corresponderam a duas imagens de C. auris classificadas como C. tropicalis, duas de C. tropicalis classificadas como C. auris e uma imagem de cada uma dessas espécies classificada como Background.

A concentração dos erros entre C. auris e C. haemulonii indica que, embora o modelo apresente elevada separabilidade global, essa distinção constitui o principal desafio dentro do conjunto avaliado. A taxa de confusão registrada para esse par foi de 3,7%, considerada adequada no relatório experimental. Esse comportamento também demonstra a importância de analisar a matriz de confusão em conjunto com métricas agregadas, uma vez que uma balanced accuracy elevada, isoladamente, não evidencia quais classes contribuem para as limitações do classificador.

A análise individual das amostras confundidas reforça esse padrão. Algumas imagens de C. haemulonii foram atribuídas a C. auris com probabilidades preditas superiores a 70%, incluindo um caso em que a confiança na classe predita alcançou 97,03%. Da mesma forma, diversas imagens de C. auris foram classificadas como C. haemulonii, embora a intensidade dessa confiança variasse entre as amostras. Esses resultados sugerem que os casos de confusão não correspondem apenas às classificações próximas ao limite de decisão, mas incluem imagens nas quais a representação utilizada pelo modelo favoreceu de maneira consistente à classe incorreta.

Por outro lado, a ausência de erros na classe Background e o elevado desempenho de C. tropicalis indicam uma separação mais consistente dessas classes no espaço das características empregado pelo SVM. Esse resultado deve, contudo, ser interpretado considerando a composição da classe Background, formada por imagens inadequadas ou de baixa qualidade derivadas do conjunto original. Essa característica pode introduzir diferenças associadas a foco, iluminação ou qualidade da imagem, fazendo com que parte da separação observada esteja relacionada às condições de aquisição e não exclusivamente à ausência de estruturas fúngicas.

Os resultados obtidos são consistentes com a viabilidade do uso de métodos computacionais para a classificação automatizada de imagens fúngicas. Zieliński et al. (2020) demonstraram que imagens microscópicas de fungos podem ser utilizadas para classificação por aprendizado de máquina, empregando diferentes representações das imagens e classificadores, incluindo SVM. Os autores também destacaram a dificuldade de discriminar espécies visualmente semelhantes, aspecto particularmente relevante diante da concentração dos erros observada entre C. auris e C. haemulonii no presente estudo.

Estudos mais recentes têm explorado principalmente arquiteturas de aprendizado profundo. Rahman et al. (2023), ao classificarem 89 gêneros de fungos filamentosos, obtiveram acurácia global de 65,35% com DenseNet, observando ainda que o desempenho foi influenciado pela quantidade de imagens disponíveis para cada gênero. Mansourvar et al. (2025), por sua vez, utilizaram ResNet50, DenseNet-121 e Vision Transformer para classificação de fungos em imagens de séries temporais, empregando o operador de Sobel como estratégia de aumento de dados. Essas abordagens diferem do presente estudo quanto ao material biológico, tipo de imagem, número de classes e estratégia de classificação, de modo que seus valores de desempenho não devem ser tratados como comparação direta. Ainda assim, os trabalhos reforçam a aplicabilidade da análise automatizada de imagens fúngicas e mostram que diferentes estratégias de representação e classificação podem ser adequadas conforme a natureza dos dados.

Nesse contexto, o Mira apresenta como diferencial a utilização de características de imagem previamente definidas associadas a um classificador SVM, em vez de uma arquitetura de aprendizado profundo treinada diretamente sobre os pixels. Essa estratégia permitiu obter balanced accuracy de 0,976 e AUC-ROC de 0,998 no conjunto avaliado, mantendo uma representação compacta de 120 características. Assim, os resultados indicam que a classificação baseada em características pode constituir uma alternativa viável para conjuntos específicos de imagens microscópicas de Candida, sobretudo quando associada a uma implementação voltada à execução local.

Além do desempenho obtido na classificação, o desenvolvimento do Mira buscou viabilizar a utilização do modelo em ambiente móvel. Para isso, o classificador treinado foi exportado para o formato ONNX, permitindo sua integração ao aplicativo Android desenvolvido no projeto. Essa etapa estabelece uma conexão entre o processamento das imagens microscópicas e uma aplicação capaz de executar localmente o modelo, sem depender da reconstrução do treinamento ou da disponibilidade do ambiente de desenvolvimento utilizado durante sua construção.

A utilização de um modelo baseado em 120 características e SVM também favorece uma implementação mais compacta em relação a abordagens que dependem diretamente de redes neurais profundas para a análise das imagens. Entretanto, os resultados obtidos devem ser interpretados como uma avaliação experimental do classificador, não constituindo validação para uso diagnóstico.

Como perspectivas futuras, pretende-se ampliar e diversificar o conjunto de imagens, especialmente para C. auris e C. haemulonii, que concentram a maior parte das classificações incorretas, além de avaliar amostras provenientes de diferentes preparações e condições de aquisição. Também será investigada a incorporação de novas características e estratégias de processamento que contribuam para aumentar a separabilidade entre as espécies. A realização de validação externa com imagens independentes e provenientes de diferentes laboratórios será fundamental para avaliar a capacidade de generalização do modelo. Dessa forma, o Mira apresenta potencial como ferramenta experimental de apoio à classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida, estabelecendo uma base para seu aprimoramento e futura avaliação em condições mais próximas da aplicação prática.

Conclusão

O Mira demonstrou potencial para a classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida auris, Candida haemulonii, Candida tropicalis e Background, utilizando 120 características de cor, textura e morfologia associadas a um classificador SVM com kernel RBF. O modelo apresentou balanced accuracy de 0,976, acurácia de 0,970 e AUC-ROC de 0,998. A inclusão do filtro de Sobel não proporcionou melhoria no desempenho, sendo mantida a representação sem essa transformação. A maior fonte de confusão ocorreu entre C. auris e C. haemulonii, evidenciando a dificuldade de discriminar essas espécies por suas características microscópicas. A exportação para ONNX e integração ao aplicativo Android demonstraram a viabilidade da execução local do modelo. Apesar dos resultados promissores, são necessários conjuntos de dados mais amplos e heterogêneos, além de validação externa, para avaliar sua capacidade de generalização.

Assim, o Mira demonstra potencial como ferramenta auxiliar de apoio à classificação automatizada de imagens microscópicas de Candida, combinando desempenho elevado, representação compacta e execução local em dispositivo móvel. Embora não substitua os métodos laboratoriais de identificação, a abordagem desenvolvida estabelece uma base promissora para aplicações computacionais de apoio à identificação de espécies fúngicas, cuja capacidade de generalização poderá ser investigada em estudos futuros.

Referências

[1] RAHMAN, Md Arafatur; CLINCH, Madelyn; REYNOLDS, Jordan; DANGOTT, Bryan; MEZA VILLEGAS, Diana M.; NASSAR, Aziza; HATA, D. Jane; AKKUS, Zeynettin. Classification of fungal genera from microscopic images using artificial intelligence. Journal of Pathology Informatics, v. 14, art. 100314, 2023. DOI: 10.1016/j.jpi.2023.100314.

[2] LOCKHART, Shawn R.; JACKSON, Brendan R.; VALLABHANENI, Snigdha; OSTROSKY-ZEICHNER, Luis; PAPPAS, Peter G.; CHILLER, Tom. Thinking beyond the common Candida species: need for species-level identification of Candida due to the emergence of multidrug-resistant Candida auris. Journal of Clinical Microbiology, v. 55, n. 12, p. 3324–3327, 2017. DOI: 10.1128/JCM.01355-17.

[3] DA MATTA, Daniel Archimedes; SOUZA, Ana Carolina Remondi; COLOMBO, Arnaldo Lopes. Revisiting species distribution and antifungal susceptibility of Candida bloodstream isolates from Latin American medical centers. Journal of Fungi, v. 3, n. 2, art. 24, 2017. DOI: 10.3390/jof3020024.

[4] KATHURIA, Shallu; SINGH, Pradeep K.; SHARMA, Cheshta; PRAKASH, Anupam; MASIH, Aradhana; KUMAR, Anil; MEIS, Jacques F.; CHOWDHARY, Anuradha. Multidrug-resistant Candida auris misidentified as Candida haemulonii: characterization by matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry and DNA sequencing and its antifungal susceptibility profile variability by

Vitek 2, CLSI broth microdilution, and Etest method. Journal of Clinical Microbiology, v. 53, n. 6, p. 1823–1830, 2015. DOI: 10.1128/JCM.00367-15.

[5] ZIELIŃSKI, Bartosz; SROKA-OLEKSIAK, Agnieszka; RYmarczyk, Dawid; PIEKARCZYK, Adam; BRZYCHCZY-WŁOCH, Monika. Deep learning approach to describe and classify fungi microscopic images. PLOS ONE, v. 15, n. 6, e0234806, 2020. DOI: 10.1371/journal.pone.0234806.

[6] CORTES, Corinna; VAPNIK, Vladimir. Support-vector networks. Machine Learning, v. 20, p. 273–297, 1995. DOI: 10.1007/BF00994018.

[7] MANSOURVAR, Marjan; CHARYLO, Karol Rafal; FRANDSEN, Rasmus John Normand; BREWER, Steen Smidth; HOOF, Jakob Blæsbjerg. Automated fungal identification with deep learning on time-lapse images. Information, v. 16, art. 109, 2025. DOI: 10.3390/info16020109.

[8] RAMOS, Lívia S.; FIGUEIREDO-CARVALHO, Maria Helena G.; BARBEDO, Leonardo S.; ZICCARDI, Mariangela; CHAVES, Alessandra L. S.; ZANCOPÉ-OLIVEIRA, Rosely M.; PINTO, Marcia R.; SGARBI, Diana B. G.; DORNELAS-RIBEIRO, Marcos; BRANQUINHA, Marta H.; SANTOS, André L. S. Candida haemulonii complex: species identification and antifungal susceptibility profiles of clinical isolates from Brazil. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, v. 70, n. 1, p. 111–115, 2015. DOI: 10.1093/jac/dku321.

[9] LITJENS, Geert; KOOI, Thijs; BEJNORDI, Babak Ehteshami; SETIO, Arnaud Arindra Adiyoso; CIMPOI, Francesco; GHAFOORIAN, Mohsen; VAN DER LAAK, Jeroen A. W. M.; VAN GINNEKEN, Bram; SÁNCHEZ, Clara I. A survey on deep learning in medical image analysis. Medical Image Analysis, v. 42, p. 60–88, 2017. DOI: 10.1016/j.media.2017.07.005.

[10] LIMA, Kássio Michell Gomes de; MORAIS, Camilo de Lelis Medeiros de; NEVES, Ana Carolina de Oliveira. Chemometrics: a university course using the R language. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2024. DOI: 10.22533/at.ed.001241508.

[11] RODIONOVA, Oxana Ye.; OLIVERI, Paolo; POMERANTSEV, Alexey L. Rigorous and compliant approaches to one-class classification. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 159, p. 89–96, 2016. DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.10.002.

[12] ZONTOV, Y. V.; RODIONOVA, O. Ye.; KUCHERYAVSKIY, S. V.; POMERANTSEV, A. L. DD-SIMCA — A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2017. DOI: 10.1016/j.chemolab.2017.05.010.

[13] LOCKHART, Shawn R.; ETIENNE, Kizee A.; VALLABHANENI, Snigdha; FAROOQI, Joveria; CHOWDHARY, Anuradha; GOVENDER, Nelesh P.; COLOMBO, Arnaldo Lopes; CALVO, Belinda; CUOMO, Christina A.; DESJARDINS, Christopher A.; BERKOW, Elizabeth L.; CASTANHEIRA, Mariana; MAGOBO, Rindidzani E.; JABEEN, Kauser; ASGHAR, Rana J.; MEIS, Jacques F.; JACKSON, Brendan; CHILLER, Tom; LITVINTSEVA, Anastasia P. Simultaneous emergence of multidrug-

resistant Candida auris on 3 continents confirmed by whole-genome sequencing and epidemiological analyses. Clinical Infectious Diseases, v. 64, n. 2, p. 134–140, 2017. DOI: 10.1093/cid/ciw691.

Anexos

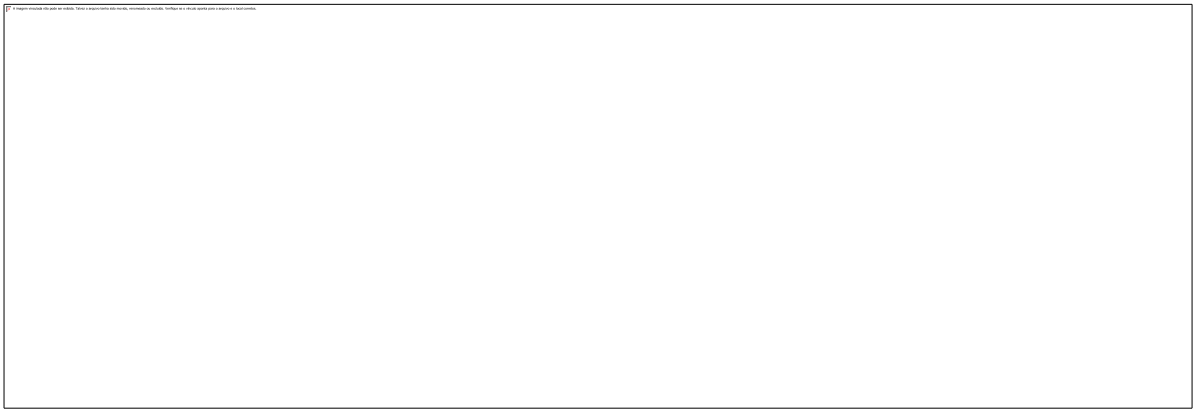


Tabela 1. Desempenho do Mira na classificação das quatro classes, considerando precisão, recall e F1-score por classe e suas respectivas médias macro.



Figura 1. Matriz de confusão do Mira para as quatro classes avaliadas, apresentando as classificações corretas e incorretas em valores absolutos e em proporções por classe.

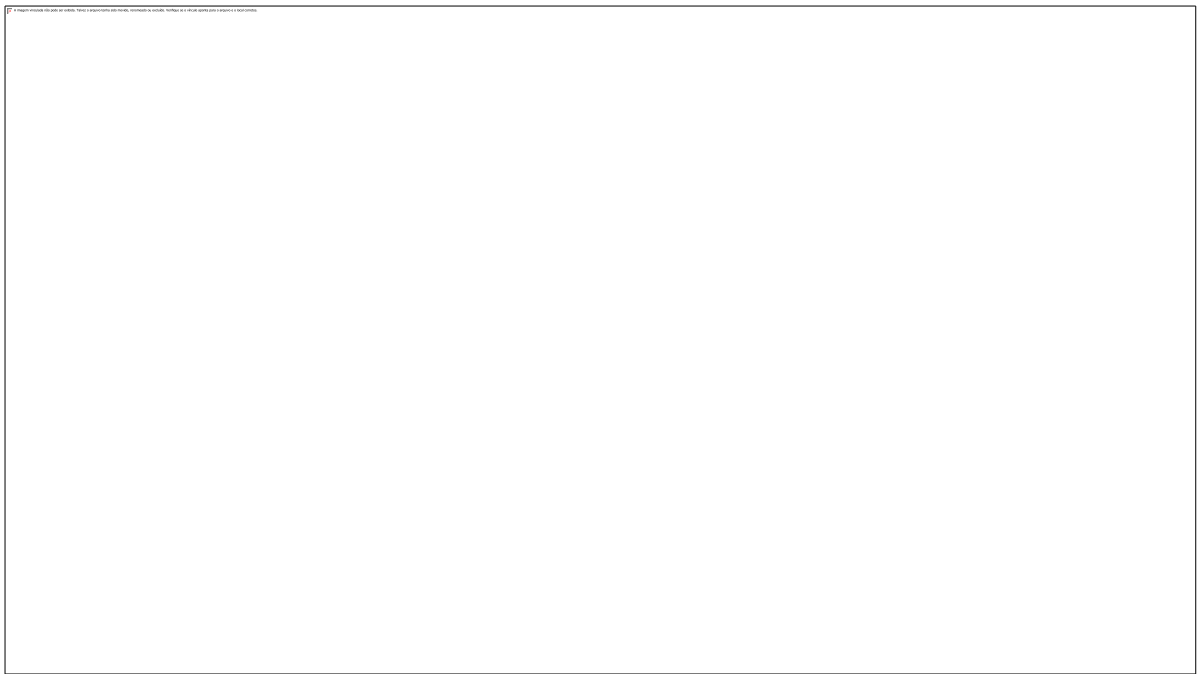


Figura 2. Comparação entre as imagens da Candida Auris e Candida Haemulonii respectivamente.



Figura 3: Comparativo entre as imagens da Candida Auris e Candida Tropicalis respectivamente

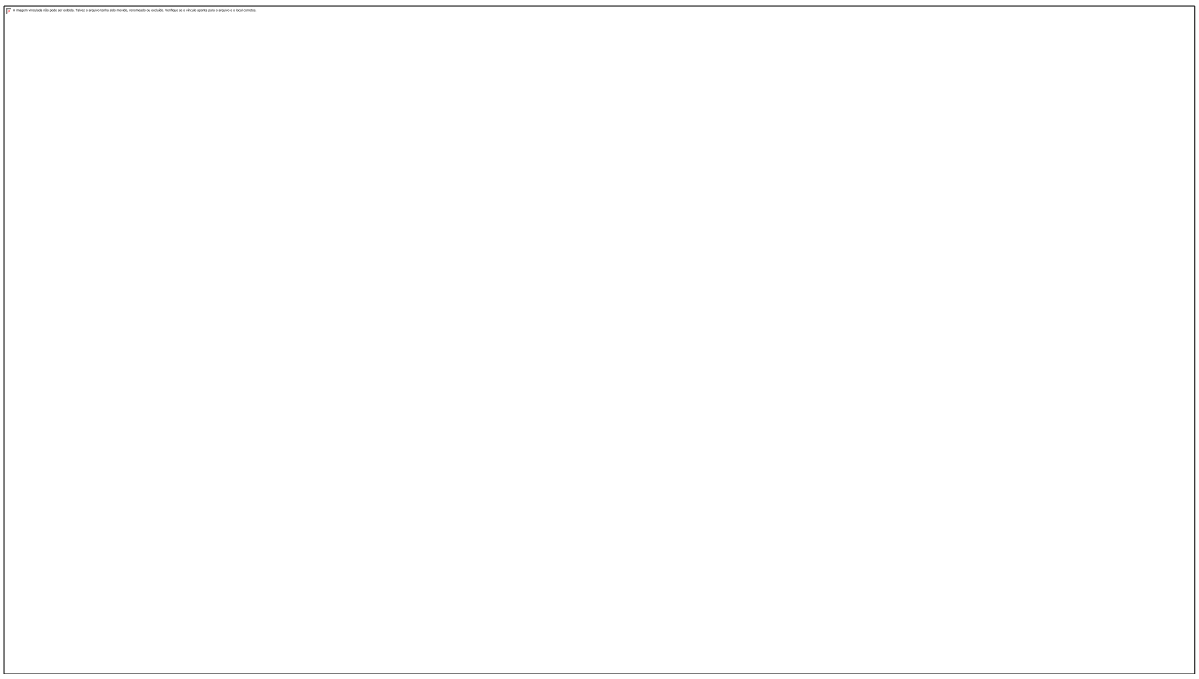


Figura 4: Comparação entre as imagens da Candida Tropicalis e Candida Haemulonii respectivamente.



Figura 5: Interface do aplicativo Mira.

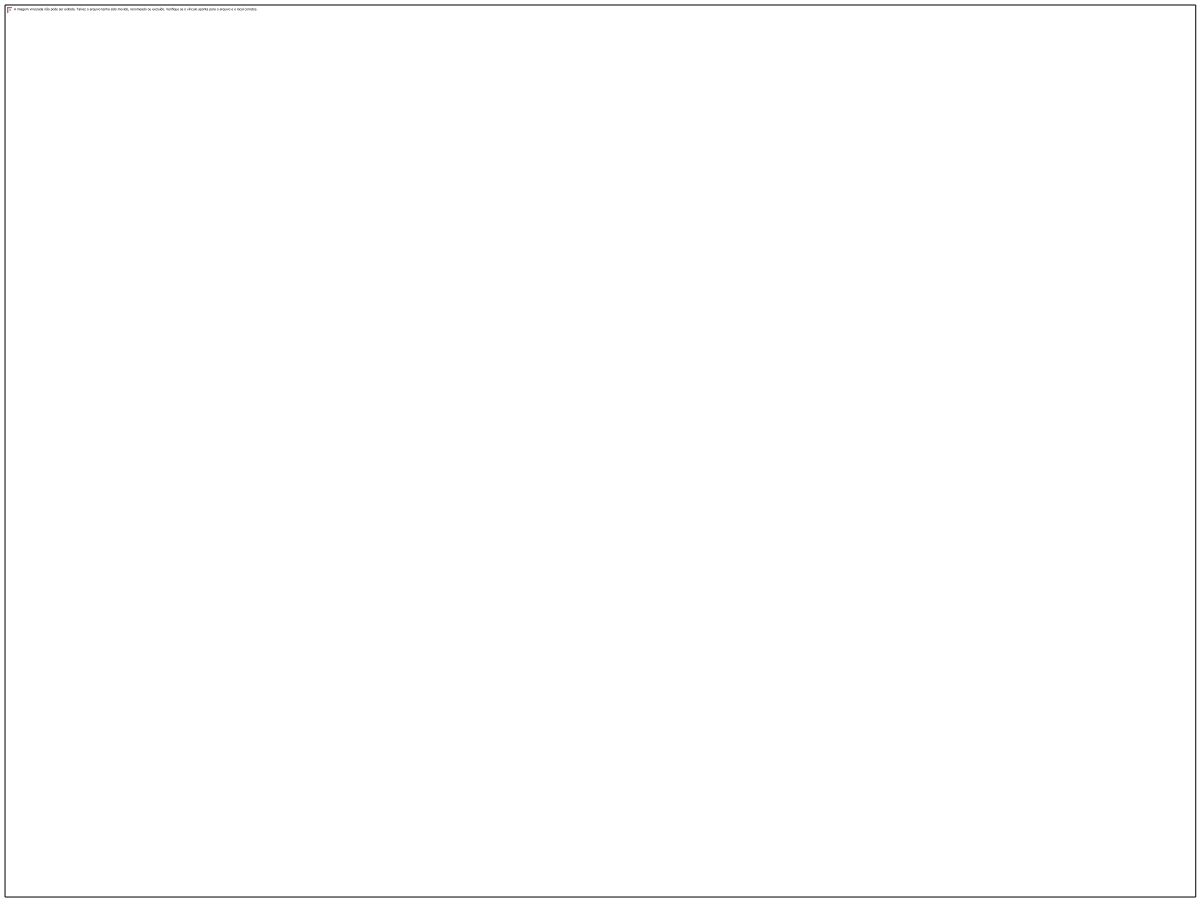


Figura 6: Gráfico de treinamento do modelo DD-SIMCA para amostras de Candida haemulonii. As amostras foram selecionadas pelo algoritmo de Kennard–Stone, correspondendo a 70% do conjunto de dados utilizado na etapa de calibração.

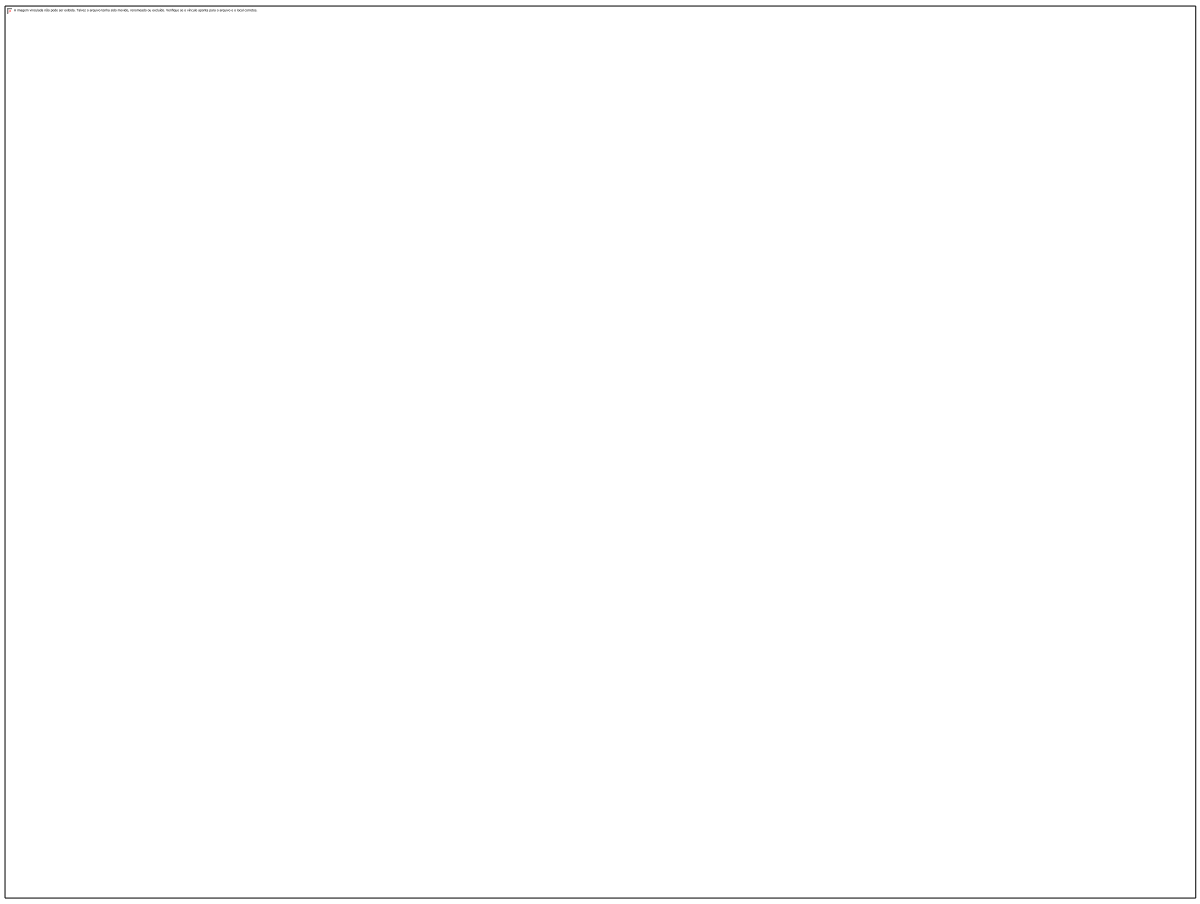


Figura 7: Gráfico de validação do modelo DD-SIMCA para amostras de Candida haemulonii. As amostras correspondem aos 30% restantes do conjunto de dados, utilizados na etapa de validação após a seleção de 70% das amostras pelo algoritmo de Kennard–Stone par

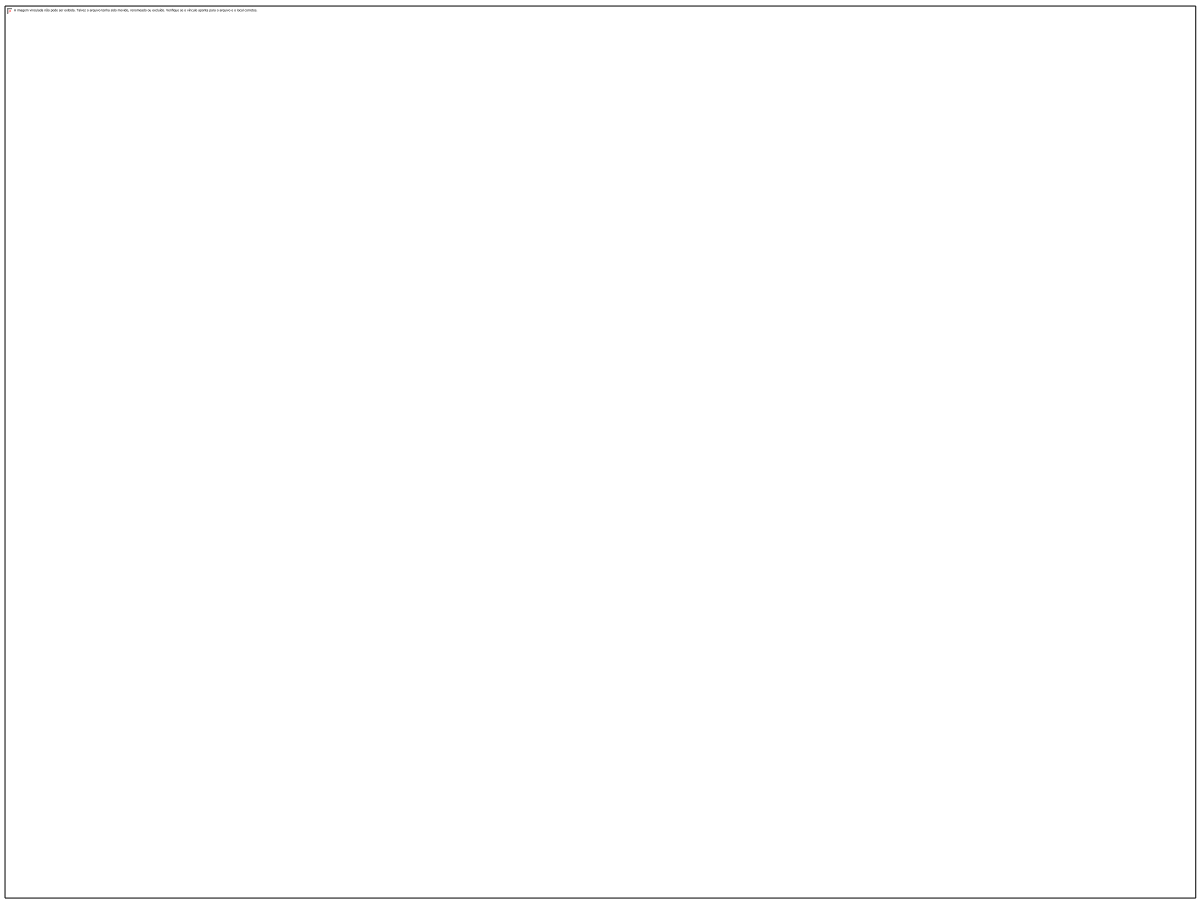


Figura 8: Gráfico de predição do modelo DD-SIMCA para 50 amostras de Candida auris, utilizadas para avaliar o desempenho do classificador diante de amostras não empregadas nas etapas de calibração e validação interna.

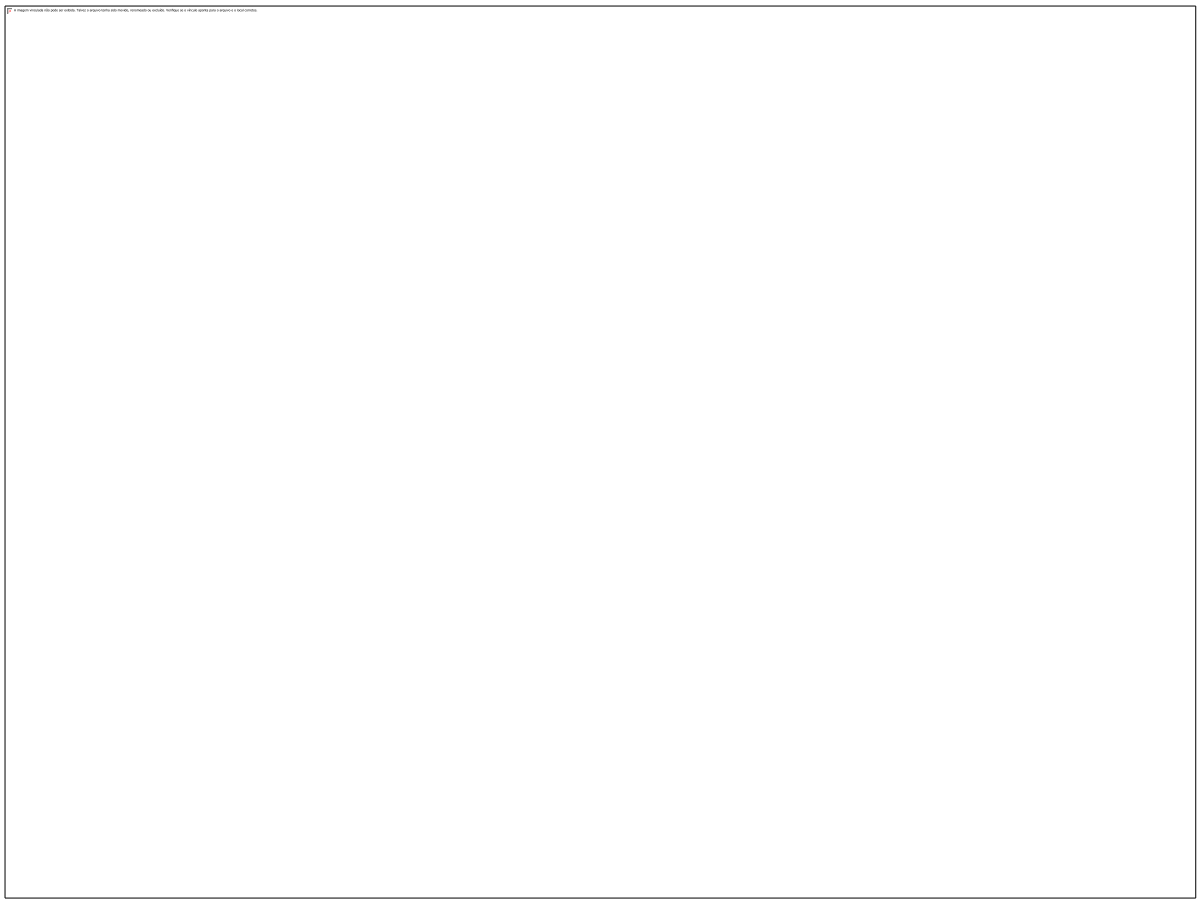


Figura 9: Plot dos extremos de treinamento com amostras de com Candida Haemulonii

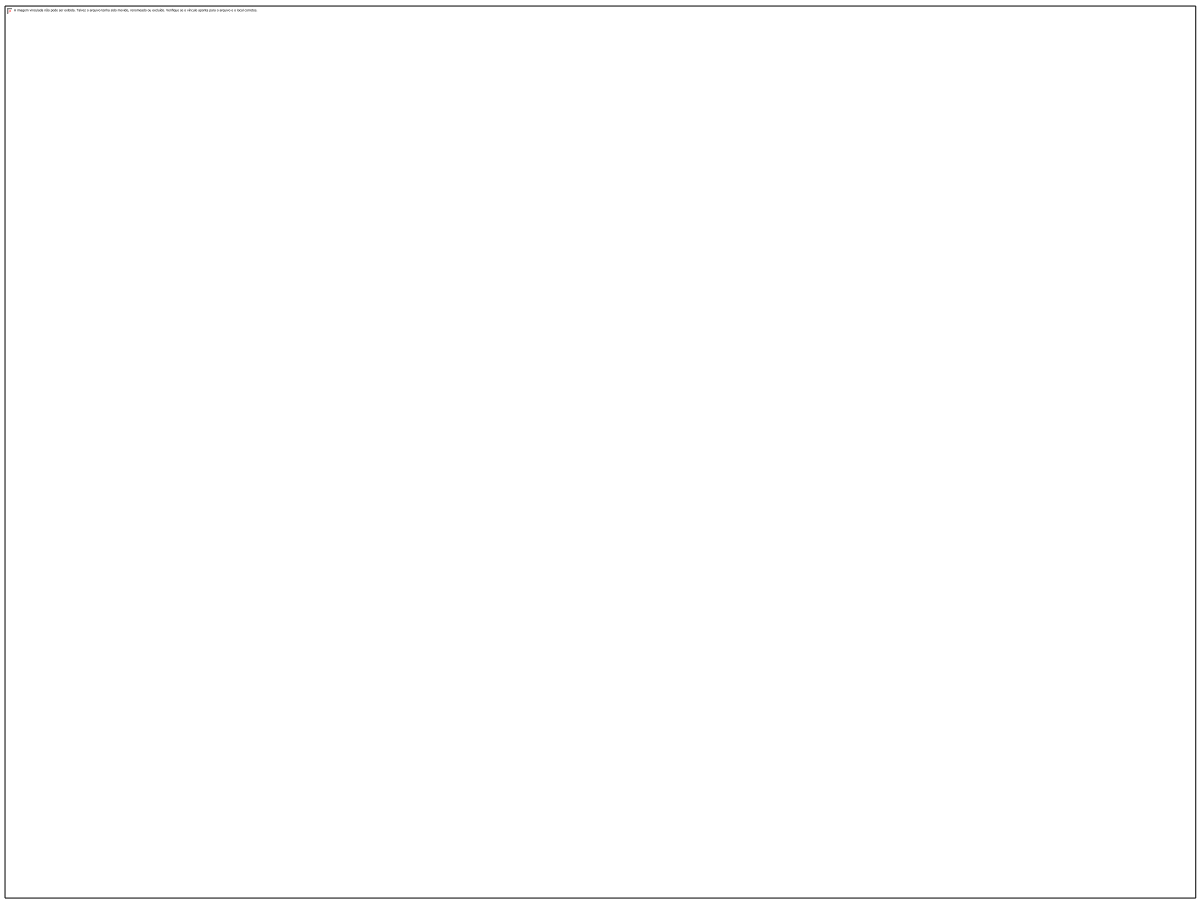


Figura 10: Plot dos extremos de treinamento com amostras de com Candida Auris

CÓDIGO: ET0227

AUTOR: MARIA IZABEL ALVES MARTINS VARELA

ORIENTADOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

TÍTULO: Emprego de imagens digitais e algoritmos de autenticidade para a análise de determinação de TOG em água produzida

Resumo

A água produzida apresenta composição complexa e elevado potencial de impacto ambiental, tornando o monitoramento do teor de óleos e graxas (TOG) fundamental para o controle de sua qualidade. Neste contexto, este trabalho propôs o uso de processamento digital de imagens obtidas por smartphone, associado às técnicas quimiométricas PLS e DD-SIMCA, como alternativa simples e de baixo custo para quantificação e classificação de amostras de água contendo diferentes concentrações de óleo. Nesse intuito, foram preparadas amostras com concentrações entre 0 e 100 ppm, cujas imagens foram adquiridas sob condições controladas. A partir de uma região de interesse (ROI), foram extraídos histogramas dos espaços de cor RGB e HSV, utilizados como variáveis de entrada para os modelos quimiométricos. O modelo PLS apresentou quatro variáveis latentes e desempenho satisfatório, com R^2 = 0,946, RMSE = 6,39 ppm, RMSECV = 23,37 ppm e RMSEP = 12,49 ppm. Já o modelo DD-SIMCA, desenvolvido com duas variáveis latentes, apresentou 100% de sensibilidade e especificidade na classificação das amostras. Os resultados demonstram que imagens obtidas por um smartphone podem fornecer informações suficientes para a construção de modelos de quantificação e classificação de TOG. A abordagem proposta apresenta potencial como uma alternativa acessível, rápida e de fácil implementação para a triagem de água produzida.

Palavras-chave: água produzida, TOG, machine learning, quimiometria.

TITLE: Use of Digital Images and Authenticity Algorithms for Analyzing TOG in Produced Water

Abstract

Produced water has a complex composition and a high potential for environmental impact, making the monitoring of total oil and grease (TOG) content essential for controlling its quality. In this context, this study proposed the use of digital processing of images captured by a smartphone, combined with the chemometric techniques PLS and DD-SIMCA, as a simple, low-cost alternative for quantifying and classifying water samples containing different concentrations of oil. For that purpose, samples with

concentrations ranging from 0 to 100 ppm were prepared, and images of these samples were acquired under controlled conditions. From a region of interest (ROI), histograms were extracted from the RGB and HSV color spaces and used as input variables for the chemometric models. The PLS model included four latent variables and performed satisfactorily, with $R^2 = 0.946$, RMSE = 6.39 ppm, RMSECV = 23.37 ppm, and RMSEP = 12.49 ppm. The DD-SIMCA model, developed with two latent variables, showed 100% sensitivity and specificity in classifying the samples. The results show that images captured by a smartphone can provide sufficient information for building models to quantify and classify TOG. The proposed approach shows potential as an affordable, fast, and easy-to-implement alternative for screening produced water.

Keywords: Produced Water, TOG, machine learning, chemometrics.

Introdução

A água produzida é o principal efluente gerado durante as atividades de exploração e produção de petróleo, sendo constituída por uma mistura complexa de água de formação, água de injeção e compostos provenientes do reservatório, incluindo óleos e graxas, sólidos suspensos, sais dissolvidos e matéria orgânica. Devido ao elevado volume produzido e ao seu potencial impacto ambiental, o monitoramento de sua qualidade é essencial para garantir o atendimento às normas ambientais e a mitigação de impactos decorrentes do descarte ou do reúso desse efluente (Carvalho, 2011; Amakiri et al., 2022).

Entre os parâmetros utilizados para avaliação da qualidade deste efluente, o teor de óleos e graxas (TOG), amplamente empregado como indicador da eficiência dos processos de separação óleo-água e do atendimento aos limites estabelecidos para descarte (Abdelhamid et al., 2025). Dessa forma, a água produzida somente pode ser lançada no mar desde que obedeça às condições estabelecidas pela Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 393/2007.

A determinação desse parâmetro é tradicionalmente realizada por técnicas instrumentais, como a espectroscopia no infravermelho, que apresentam boa sensibilidade, porém demandam equipamentos específicos, custos elevados de aquisição e manutenção, além da utilização de solventes e procedimentos laboratoriais especializados. Essas limitações incentivam o desenvolvimento de metodologias alternativas que sejam mais rápidas, acessíveis e de menor custo operacional (Agiomavriti et al., 2025)

Nesse contexto, o processamento digital de imagens (PDI) tem se destacado como uma ferramenta promissora para aplicações analíticas. A técnica possibilita converter informações visuais presentes em imagens digitais em descritores numéricos capazes de representar alterações físicas ou químicas das amostras. Associado a métodos quimiométricos, o PDI permite explorar simultaneamente um grande número de variáveis extraídas das imagens, favorecendo o desenvolvimento de modelos para quantificação e classificação de diferentes analitos. Estudos recentes demonstram a aplicação bem-sucedida dessa estratégia em diferentes matrizes, evidenciando sua viabilidade como alternativa às técnicas analíticas convencionais. (Fan et al., 2021; Soares et al., 2023; Tiuftiakov et al., 2021)

Entre as ferramentas quimiométricas empregadas nesse tipo de aplicação, a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) destaca-se pelo desempenho de estabelecer relações entre variáveis de elevada dimensionalidade e a propriedade de interesse,

enquanto o Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA) permite o reconhecimento e a classificação de amostras pertencentes a uma determinada classe. A utilização combinada dessas metodologias possibilita não apenas estimar quantitativamente a concentração do analito, mas também avaliar a conformidade das amostras analisadas, aumentando a confiabilidade da técnica (Ballabio, 2015; Geladi e Kowalski, 1986; Wold et al., 2001; Pomerantsev e Rodionova, 2013; Kucheryavskiy et al., 2024).

Diante desse cenário, este trabalho propõe a utilização do processamento digital de imagens obtidas por um smartphone, associado às técnicas quimiométricas PLS e DD-SIMCA, como alternativa para a quantificação do teor de óleos e graxas em água produzida. A estratégia busca desenvolver um procedimento simples, de baixo custo e rápida execução, capaz de fornecer informações quantitativas e qualitativas a partir da análise das características cromáticas das imagens.

Metodologia

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste estudo foram preparadas a partir de uma solução estoque contendo 1000 ppm de óleo diluído em ciclohexano. As diferentes concentrações empregadas na construção dos modelos foram obtidas por meio de diluições sucessivas, utilizando a relação descrita pela Equação (1). $C_1V_1 = C_2V_2$ (1) Foram preparadas soluções com concentrações entre 0 e 100 ppm, utilizando volume final de 50 mL para cada amostra. Ao todo, foram produzidas 30 amostras, sendo excluídas da etapa de modelagem aquelas identificadas como outliers durante o processamento dos dados.

OBTENÇÃO DAS IMAGENS DIGITAIS

As imagens foram obtidas utilizando a câmera traseira de um smartphone, equipado com sensor de 12 MP e abertura f/1.6. As fotografias foram realizadas com distância fixa de 12 cm entre a câmera e a amostra, empregando uma iluminação de lâmpada de fluorescência, de forma a manter condições constantes durante toda a aquisição. A figura 1 apresenta exemplos das imagens obtidas para amostras contendo diferentes concentrações de óleo. Visualmente, observa-se a existência de diferenças graduais na intensidade e distribuição das características cromáticas das amostras em função da concentração, indicando a presença de informações passíveis de serem exploradas por técnicas de processamento digital de imagens.

PROCESSAMENTO DIGITAL DAS IMAGENS

As imagens foram processadas para obtenção dos histogramas dos espaços de cor RGB (Red, Green e Blue) e HSV (Hue, Saturation e Value), a região de corte foi selecionada na faixa de 257 até 1025 bins por frequência. Os descritores extraídos foram organizados em uma matriz de dados multivariada, utilizada posteriormente na construção dos modelos quimiométricos.

A utilização de uma região padronizada para aquisição dos dados é uma etapa importante em técnicas baseadas em processamento digital de imagens, uma vez que pequenas variações na seleção dos pixels podem influenciar diretamente os parâmetros extraídos e, consequentemente, o desempenho das técnicas quimiométricas. Estudos envolvendo colorimetria digital e análise de imagens destacam a necessidade de condições controladas de aquisição e da utilização de regiões de interesse representativas para aumentar a robustez dos modelos analíticos desenvolvidos, como podem ser vistos em Fan et al., 2021; Soares et al., 2023.

Em seguida, as imagens foram processadas utilizando o software MATLAB, por meio da interface gráfica imagem.gui (GOMES, 2017), do idealizador Adriano Seleções, sendo extraídas as variáveis associadas aos canais de cor RGB (Red, Green e Blue) e HSV (Hue, Saturation e Value). As variáveis obtidas foram organizadas em uma matriz de dados para futura utilização na construção das técnicas quimiométricas.

Para garantir a confiabilidade do conjunto de dados, as amostras foram distribuídas entre os conjuntos de calibração (70% das amostras) e predição (30% das amostras) por meio do algoritmo Kennard-Stone, amplamente empregado em estudos quimiométricos para seleção uniforme de amostras no espaço multivariado. Essa abordagem garante que as diferentes regiões do conjunto de dados sejam contempladas durante a modelagem. (Candeias et al., 2025)

CONSTRUÇÃO DO MODELO PLS

A quantificação do teor de óleos e graxas foi realizada utilizando a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares - PLS). De acordo com Geladi e Kowalski (1986), o método PLS estabelece uma relação multivariada entre uma matriz de variáveis independentes (X) e uma matriz de respostas (Y), sendo particularmente adequado para conjuntos de dados com elevado número de variáveis, presença de correlação entre elas e ruído experimental.

Neste estudo, a matriz X foi constituída pelas variáveis extraídas das imagens digitais, enquanto a matriz Y foi formada pelos valores de concentração das amostras preparados experimentalmente. O modelo foi construído a partir da extração de variáveis latentes capazes de maximizar simultaneamente a variância dos dados de entrada e sua correlação com a variável resposta.

O desempenho dos modelos foi avaliado por meio do coeficiente de determinação (R^2), do erro quadrático médio da calibração (RMSEC), do erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV) e do erro quadrático médio de predição (RMSEP). Esses parâmetros permitem avaliar a capacidade de ajuste, robustez e predição dos modelos desenvolvidos. (Wold et al., 2001)

CONSTRUÇÃO DO MODELO DD-SIMCA

A capacidade de classificação das amostras foi avaliada utilizando o método Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA). Esse é um método de modelagem de classe baseado em PCA que utiliza as distâncias ortogonais e de score para estabelecer limites estatísticos de aceitação e rejeição de amostras.

Esse método permite verificar se uma amostra pertence ou não à faixa estabelecida, sendo amplamente empregado em problemas de autenticação e classificação em química analítica. Segundo Kucheryavskiy et al. (2024), a abordagem DD-SIMCA apresenta a vantagem de possibilitar a estimativa teórica dos erros de classificação e a construção de regiões de aceitação estatisticamente fundamentadas.

Para este trabalho, o modelo foi construído utilizando as variáveis extraídas das imagens digitais, sendo avaliados os parâmetros de sensibilidade e especificidade. O algoritmo DD-SIMCA foi desenvolvido empregando duas variáveis latentes (LV = 2), nível de significância $\alpha = 0,05$ e $\gamma = 0,01$, sendo utilizado para avaliação da conformidade das amostras pertencentes à classe de interesse.

Resultados e Discussões

CARACTERIZAÇÃO DAS IMAGENS E DEFINIÇÃO DA REGIÃO DE INTERESSE

As imagens obtidas apresentaram diferenças visuais de coloração em função da concentração de óleo nas amostras, evidenciando que o aumento do teor de TOG altera a resposta cromática registrada pela câmera do smartphone. Embora algumas dessas diferenças sejam discretas à inspeção visual, elas tornam-se mais evidentes quando as imagens são processadas e convertidas em informações numéricas por meio da extração dos histogramas dos espaços de cor RGB e HSV.

Visualmente, observa-se uma diferença gradual entre as amostras de baixa e alta concentração, mas embora essas diferenças possam ser percebidas visualmente apenas em concentrações mais elevadas, o processamento digital de imagens permite quantificar pequenas variações de intensidade e distribuição dos pixels que dificilmente seriam distinguidas apenas pela observação humana. Dessa forma, informações aparentemente discretas passam a ser representadas numericamente, possibilitando sua utilização em sistemas quimiométricos para quantificação e classificação das amostras. Esse procedimento está de acordo com os estudos de Fan et al. (2021) e Soares et al. (2023), que demonstram que alterações na resposta cromática das imagens podem ser utilizadas como variáveis analíticas para determinação de compostos em diferentes matrizes.

Após a aquisição das imagens, foi selecionada uma região de interesse elíptica localizada na porção central da amostra (Figura 3). A utilização de uma ROI padronizada permitiu que todas as imagens fossem processadas sob as mesmas condições, reduzindo possíveis interferências provenientes das bordas do recipiente e garantindo que a extração das variáveis fosse realizada sobre uma região visualmente homogênea. Consequentemente, as informações empregadas na construção dos modelos quimiométricos passaram a refletir predominantemente as características ópticas da amostra, minimizando a influência de fatores externos.

A padronização da aquisição das imagens e da seleção da ROI constitui uma etapa importante para aumentar a reprodutibilidade do modelo experimental, uma vez que pequenas variações na área analisada podem modificar significativamente os valores dos descritores extraídos. Trabalhos que utilizam processamento digital de imagens associado à quimiometria destacam que a utilização de regiões de interesse consistentes contribui para reduzir a variabilidade experimental e aumentar a robustez dos modelos de calibração e classificação.

Após a definição da região de interesse, as informações contidas nas imagens foram convertidas em variáveis numéricas por meio da extração dos histogramas dos espaços de cor RGB e HSV, utilizados como entrada para o modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). A Figura 4 apresenta um exemplo do histograma obtido para uma das amostras, evidenciando a distribuição da frequência dos pixels em função dos diferentes níveis de intensidade de cada canal de cor.

Os histogramas constituem uma representação quantitativa da distribuição dos pixels presentes na imagem, permitindo transformar informações essencialmente visuais em um conjunto de variáveis passíveis de tratamento estatístico e quimiométrico. Dessa forma, pequenas alterações na coloração das amostras, muitas vezes imperceptíveis à observação direta, passam a ser descritas numericamente por meio da frequência de ocorrência dos diferentes níveis de intensidade em cada canal de cor.

Os resultados demonstram que o processamento digital de imagens foi capaz de transformar informações visuais em descritores quantitativos, fornecendo uma base adequada para aplicação das técnicas quimiométricas. Esse comportamento é consistente com trabalhos que empregam colorimetria digital associada à quimiometria para desenvolvimento de ferramentas analíticas.

DESEMPENHO DO MODELO PLS

Para o desenvolvimento do modelo PLS, as amostras foram divididas em conjuntos de calibração (70% das amostras) e predição (30% das amostras) pelo sistema Kennard–Stone, garantindo distribuição homogênea das amostras ao longo da faixa de concentração. A qualidade do modelo foi avaliada pelos parâmetros R^2, RMSE, RMSECV e RMSEP.

O modelo final foi construído utilizando quatro variáveis latentes (LVs), número considerado suficiente para representar a maior parte da informação relevante contida nos dados sem introduzir complexidade desnecessária ao modelo. A Figura 5 apresenta a correlação entre as concentrações experimentais e os valores estimados pelo PLS para os conjuntos de calibração e predição. Observa-se que os pontos encontram-se distribuídos próximos à linha de identidade, indicando elevada concordância entre os valores medidos e aqueles previstos pelo modelo.

Observa-se elevada concordância entre os valores experimentais e os valores estimados, com distribuição dos pontos próxima à linha de identidade, indicando boa precisão de ajuste do modelo.

Os parâmetros estatísticos obtidos reforçam esse desempenho. O modelo apresentou R^2 igual a 0,946, indicando que aproximadamente 94,6% da variação da concentração de óleo foi explicada pelas variáveis extraídas das imagens. Além disso, foram obtidos RMSE de 6,39 ppm, RMSECV de 23,37 ppm, RMSEP de 12,49 ppm, demonstrando bom poder preditivo para amostras não utilizadas durante a calibração.

Esses resultados indicam que os descritores cromáticos obtidos por processamento digital de imagens são capazes de representar adequadamente a variação da concentração de óleo nas amostras analisadas, corroborando estudos que demonstram a eficiência da associação entre imagens digitais e modelos quimiométricos para aplicações analíticas. (Fan et al., 2021; Soares et al., 2023)

DESEMPENHO DO MODELO DD-SIMCA

Além da quantificação das concentrações de óleo por meio da regressão PLS, a proposta foi avaliada quanto à sua eficácia de autenticação e classificação de amostras utilizando o algoritmo (DD-SIMCA). Esse classificador foi desenvolvido utilizando duas variáveis latentes (2 LVs), nível de significância de $\alpha = 0,05$ e $\beta = 0,01$, sendo os dados previamente centralizados na média e processados pelo método estimado clássico.

O gráfico de aceitação obtido para esse conjunto (Figura 6) demonstra que as amostras utilizadas na calibração permaneceram predominantemente dentro da região de aceitação estabelecida pelo modelo, indicando que o DD-SIMCA foi capaz de representar adequadamente a variabilidade existente na classe modelada.

Em comparação com métodos instrumentais empregados na determinação de TOG em água produzida, a metodologia proposta apresenta como diferencial a simplicidade da aquisição dos dados. O analisador Infracal HATR-T2, por exemplo, determina TOG por espectrometria de absorção no infravermelho, envolvendo uma etapa de extração dos compostos orgânicos antes da análise, que pode ser visto em Carvalho, 2011.

Já a abordagem desenvolvida neste trabalho utiliza apenas imagens digitais obtidas por um smartphone, associadas ao processamento de imagens e à quimiometria, reduzindo a dependência de instrumentação analítica específica. Dessa forma, a proposta apresenta-se como uma alternativa de baixo custo e fácil implementação para triagem de TOG, especialmente em situações nas quais o acesso a equipamentos instrumentais é limitado.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que a combinação entre processamento digital de imagens e técnicas quimiométricas permitiu o desenvolvimento de uma estratégia eficiente para a quantificação do teor de óleos e graxas (TOG) em água produzida. O modelo PLS apresentou elevado desempenho preditivo, enquanto o DD-SIMCA mostrou-se eficiente na classificação das amostras, evidenciando que os descritores extraídos das imagens foram capazes de representar adequadamente as variações de concentração de óleo.

Sendo assim, o modelo desenvolvido apresentou um ótimo desempenho na etapa de calibração, com o valor de R^2 igual a 0,946, indicando forte ajuste entre os valores preditos e experimentais. Na etapa de validação preditiva, observou-se um R^2 de 0,96, demonstrando elevada capacidade de generalização do modelo. O erro quadrático médio de predição (RMSEP) foi de 12,49, o que indica boa precisão na estimativa da variável resposta. Para o DD-SIMCA, os valores de especificidade e sensibilidade foram de 100%, confirmando a viabilidade do modelo experimental proposto como alternativa para análises de TOG.

Além do desempenho obtido, o principal diferencial deste trabalho está na utilização de um smartphone como ferramenta de aquisição das imagens, demonstrando que dispositivos amplamente disponíveis podem ser empregados na construção de modelos analíticos confiáveis quando associados ao processamento digital de imagens e à quimiometria. Essa característica confere à metodologia simplicidade operacional, rapidez e baixo custo de implementação, tornando-a uma alternativa inovadora em relação às técnicas convencionais de determinação de TOG. Dessa forma, o estudo contribui para o desenvolvimento de soluções analíticas mais acessíveis e reforça o potencial do processamento digital de imagens como ferramenta para o monitoramento da qualidade da água produzida.

Referências

ABDELHAMID, Cilia et al. **Produced Water Treatment Technologies: A Review**. Energies, v. 18, n. 1, 63, 2025.

AGIOMAVRITI, Aikaterini-Artemis et al. **Spectroscopy-Based Methods for Water Quality Assessment: A Comprehensive Review and Potential Applications in Livestock Farming.** Water, v. 17, n. 16, 2488, 2025.

AMAKIRI, Kingsley Tamunokuro et al. **Review of oilfield produced water treatment technologies.** Chemosphere, v. 298, 134064, 2022.

BALLABIO, Davide. **A MATLAB toolbox for Principal Component Analysis and unsupervised exploration of data structure.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 149, p. 1-9, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 ago. 2007.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água.** 2011.

CANDEIAS, Dâmaris Naara Chaves et al. **Hierarchical authentication of the geographical origin of instant coffee using digital image-based fingerprints and chemometrics.** Food Chemistry, v. 483, 144278, 2025.

FAN, Yajun et al. **Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review**. Measurement, v. 171, 108829, 2021.

GELADI, Paul; KOWALSKI, Bruce R. **Partial least-squares regression: a tutorial.** Analytica Chimica Acta, v. 185, p. 1-17, 1986.

GOMES, Adriano de Araújo. **Graphical interface for capturing histograms of color levels in digital images (versão modificada)**. Modificado a partir do código original de SOARES, Sófacles Figueredo Carreiro. 2017. 1 software.

KUCHERYAVSKIY, Sergey; RODIONOVA, Oxana; POMERANTSEV, Alexey. **A comprehensive tutorial on Data-Driven SIMCA: Theory and implementation in web**. Journal of Chemometrics, v. 38, n. 7, e3556, 2024.

POMERANTSEV, A. L.; RODIONOVA, O. Y. **Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA.** Journal of Chemometrics, v. 28, n. 5, p. 429-438, 2014. DOI: 10.1002/cem.2506.

SOARES, Samara; FERNANDES, Gabriel M.; ROCHA, Fábio R. P. **Smartphone-based digital images in analytical chemistry: Why, when, and how to use**. Trends in Analytical Chemistry, v. 168, 117284, 2023.

TIUFTIAKOV, Nikolai Yu. et al. **Digital color analysis for colorimetric signal processing: Towards an analytically justified choice of acquisition technique and color space.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 344, 130274, 2021.

WOLD, Svante; SJOSTROM, Michael; ERIKSSON, Lennart. **PLS-regression: a basic tool of chemometrics.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.

Anexos



Figura 1. Gradiente de concentração das amostras.

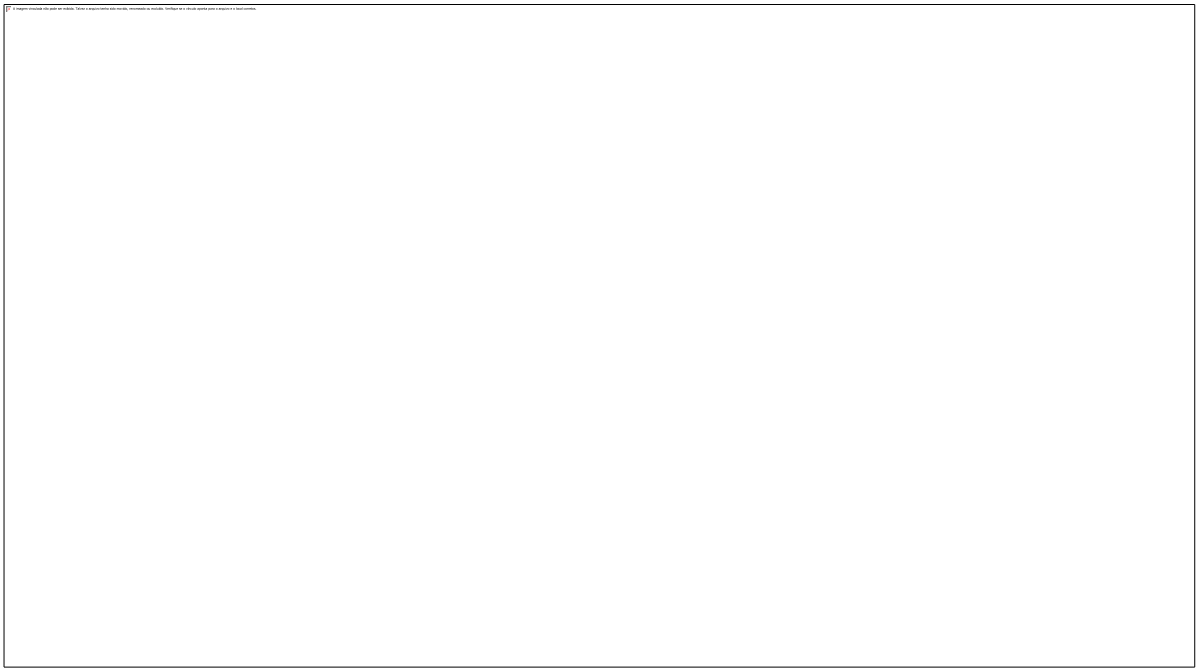


Figura 2. Amostra de 10 ppm e 100 ppm de óleo em ciclohexano.

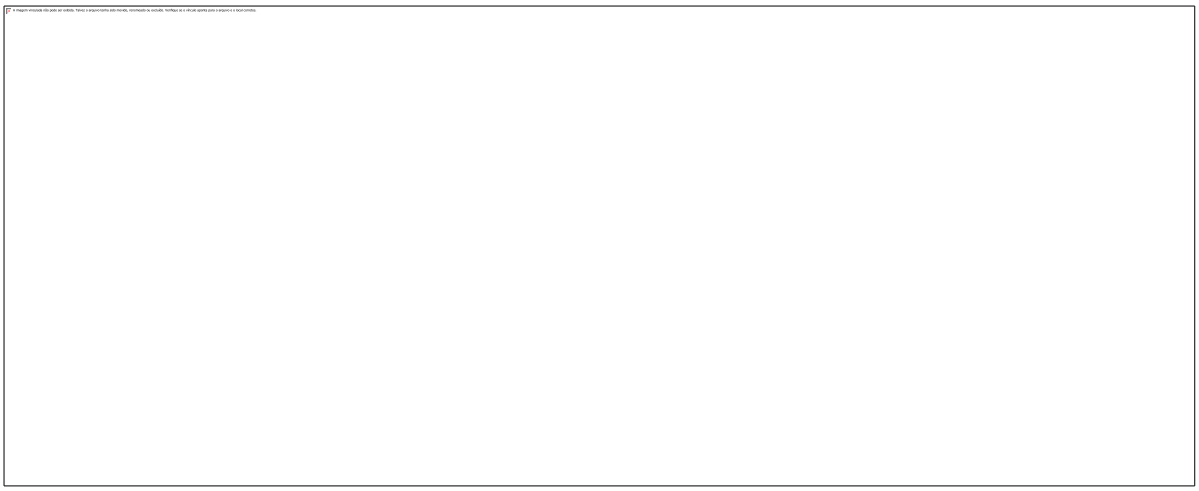


Figura 3. Seleção do ROI.



Figura 4. Histograma dos espaços de cor RGB/HSV.



Figura 5. Correlação entre resposta experimental e calculada.



Tabela 1. Resultados quantitativos do algoritmo PLS.



Figura 6. Gráfico de aceitação do modelo DD-SIMCA para as etapas de (a) treinamento, (b) validação e (c) previsão.

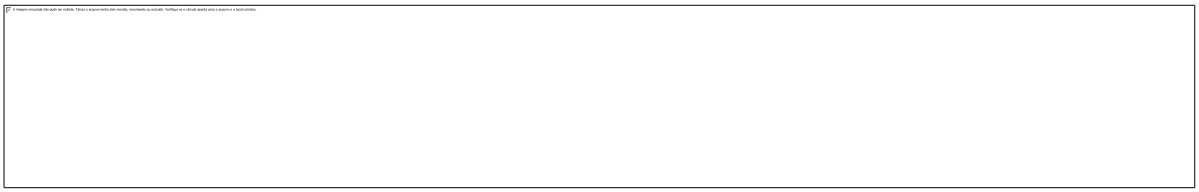


Tabela 2. Desempenho do modelo DD-SIMCA para avaliação da conformidade com o Conama.

CÓDIGO: ET0275

AUTOR: GUSTAVO SOUZA DIAS

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Aplicação de Pirólise Analítica na Investigação do Potencial Energético de Resíduos de Aerogeradores

Resumo

O avanço da energia eólica tem intensificado a geração de resíduos decorrentes do descomissionamento de pás de aerogeradores, cuja composição em compósitos de resinas termofixas apresenta baixa reciclabilidade. Visando à valorização desse passivo ambiental, este trabalho avaliou o potencial químico e energético do resíduo de pás por meio de caracterização físico-química e pirólise analítica acoplada (TG-GC/MS). A caracterização do material indicou baixos teores de umidade (3,36%) e de enxofre (0,05%), teor de carbono de 33,58% e poder calorífico superior de 14,64 MJ/kg. O perfil térmico em atmosfera inerte delimitou a principal etapa de decomposição no intervalo de 300 a 500 °C, com perda de massa de aproximadamente 14%. A pirólise analítica resultou na formação predominantemente de compostos fenólicos (96,2%) — destacando-se fenol, m-cresol, p-cumenol e p-isopropilfenol —, oriundos do craqueamento da resina epóxi à base de bisfenol A. Essa composição evidencia um elevado potencial para a recuperação de insumos químicos de alto valor agregado, configurando uma rota mais vantajosa mercadologicamente do que a conversão em hidrocarbonetos aromáticos ou a reciclagem estritamente energética. Os achados fundamentam o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para o tratamento de resíduos do setor eólico, alinhando a cadeia produtiva aos princípios da economia circular.

Palavras-chave: Pás de aerogeradores; pirólise analítica; TG-GC/MS; resíduo compósito.

TITLE: Application of Analytical Pyrolysis in Investigating the Energy Potential of Wind Turbine Waste

Abstract

The expansion of wind energy has intensified the generation of waste resulting from the decommissioning of wind turbine blades, whose thermoset resin composite composition exhibits low recyclability. Aiming at the recovery of this environmental liability, this work evaluated the chemical and energy potential of wind turbine blade waste through physicochemical characterization and coupled analytical pyrolysis (TG-GC/MS).

Material characterization indicated low moisture (3.36%) and sulfur (0.05%) contents, a carbon content of 33.58%, and a higher heating value of 14.64 MJ/kg. The thermal profile in an inert atmosphere established the main decomposition step in the range of 300 to 500 °C, with a mass loss of approximately 14%. Analytical pyrolysis resulted predominantly in the formation of phenolic compounds (96.2%)—notably phenol, m-cresol, p-cumenol, and p-isopropylphenol—derived from the cracking of bisphenol A-based epoxy resin. This composition highlights a high potential for the recovery of high-value-added chemical feedstocks, presenting a market-wise more advantageous route than conversion into aromatic hydrocarbons or strictly energy recycling. The findings support the development of sustainable waste management strategies for the wind power sector, aligning the supply chain with circular economy principles.

Keywords: Wind turbine blades; analytical pyrolysis; TG-GC/MS; composite waste.

Introdução

A transição para uma matriz energética de baixo carbono é um dos principais desafios do século XXI, impulsionada pela necessidade de mitigar as mudanças climáticas e alcançar a neutralidade de carbono [1]. O aumento da demanda energética global e os impactos dos combustíveis fósseis têm acelerado a expansão das fontes renováveis [2]. Com isso, a energia eólica destaca-se como uma tecnologia consolidada para a geração de eletricidade limpa, em contínuo crescimento [3]. Ao final de 2024, a capacidade eólica global ultrapassou 1.173 GW, com adição de cerca de 121 GW naquele ano, liderada pela China (72% das novas instalações) e com o Brasil consolidado entre as cinco maiores nações do setor [4]. A fonte eólica supre atualmente mais de 10% da demanda mundial de eletricidade, superando a contribuição nuclear [5]. Entretanto, a expansão dessa tecnologia gera um volume crescente de resíduos no descomissionamento das turbinas. Embora de 85% a 90% da massa total das turbinas (aço e concreto) seja facilmente reciclável, as pás eólicas (WTB, do inglês wind turbine blade) representam o maior gargalo técnico e logístico para a sustentabilidade do setor [5,6]. Com vida útil estimada entre 20 e 25 anos, as primeiras gerações de parques eólicos atingem agora a fase de descomissionamento [7]. Projeções indicam que, até 2050, cerca de 43 milhões de toneladas de resíduos de pás acumular-se-ão globalmente, concentradas sobretudo na China e na Europa [8]. Estima-se ainda que cada megawatt de capacidade descomissionada gere mais de 10 toneladas de resíduos de pás [5]. As pás de aerogeradores (PAG) são constituídas por polímeros reforçados com fibras (FRP), com 60–75% de fibras de vidro (GFRP) ou carbono (CFRP) integradas a matrizes de resinas termofixas, como epóxi ou poliéster insaturado [9,10]. O processo de cura irreversível forma uma rede molecular tridimensional reticulada, impedindo a fusão ou remodelação do material [10,11]. Aterramento e incineração, práticas historicamente comuns, enfrentam severas restrições ambientais e regulatórias. O aterramento desperdiça recursos valiosos, ocupa vastas áreas e apresenta risco de contaminação do solo por lixiviação; a incineração, embora recupere energia térmica, resulta na perda total das fibras de reforço, emissão de poluentes e geração de cinzas perigosas [12]. Nesse contexto, a pirólise destaca-se como rota termoquímica promissora para a valorização desses compósitos. O processo promove a decomposição térmica da matriz orgânica em atmosfera inerte (450–700 °C), convertendo o resíduo em fibras recuperadas, óleo, carvão e gás [5]. A técnica viabiliza a recuperação de fibras com

integridade mecânica para novos compósitos, construção civil ou setor automotivo [7]. O óleo de pirólise é rico em compostos aromáticos e fenólicos (como o bisfenol A), podendo substituir precursores de petróleo na síntese de resinas [13]. O gás gerado, rico em hidrocarbonetos leves, H_2 e CO, possui alto poder calorífico e pode suprir a demanda térmica do próprio reator, tornando o sistema autossustentável [14]. A pirólise analítica acoplada (TG-GC/MS) permite correlacionar os eventos de degradação térmica à composição dos voláteis, constituindo uma ferramenta prévia eficiente para a avaliação do potencial de valorização. Diante desse cenário, este trabalho objetiva avaliar o potencial energético e químico de resíduos de PAGs via caracterização físico-química e pirólise analítica acoplada (TG-GC/MS). Serão determinadas a análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), composição elementar, composição das cinzas e os poderes caloríficos superior e inferior (PCS e PCI). A técnica TG-GC/MS identificará qualitativamente os compostos voláteis gerados, fornecendo subsídios para a valorização energética e reaproveitamento do material na perspectiva da economia circular, alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7, 12 e 13).

Metodologia

A investigação envolveu, de forma sequencial, a amostragem, o processamento mecânico, as caracterizações físico-químicas e térmicas, bem como os ensaios de pirólise analítica do resíduo de pá de aerogerador (PAG) Figura 1. 2.1. Obtenção e processamento da Amostra O material original, proveniente do descomissionamento de parques eólicos situados na região do Alto Oeste potiguar, foi cedido pela empresa Cril Soluções Ambientais. Para garantir a representatividade da amostra e a uniformidade de todas as camadas do compósito polimérico, a estrutura da pá foi seccionada transversalmente com o auxílio de uma serra circular. Em seguida, os fragmentos obtidos foram submetidos a processos de moagem e peneiramento mecânico, resultando em um material particulado homogêneo com granulometria padronizada inferior a 74 µm. Esse pó foi empregado em todas as etapas subsequentes de determinação de propriedades físico-químicas, análises térmicas e ensaios de pirólise em sistema acoplado. (Figura 2). 2.2. Caracterizações físico-químicas e térmicas 2.2.1 Análise imediata A caracterização físico-química e térmica do resíduo iniciou-se pela análise imediata, compreendendo a quantificação dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. A determinação do teor de umidade foi realizada termogravimetricamente em uma balança de umidade Shimadzu, modelo MO63u, sob temperatura constante de 105 °C. O teor de cinzas foi determinado por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento NETZSCH STA 449 F5, fundamentando-se na norma ASTM E1131; para isso, uma massa de aproximadamente 17,5 mg foi aquecida em atmosfera oxidante de ar sintético (80% N2 e 20% O2) com vazão de 50 mL/min até a temperatura de 575 °C, promovendo a completa oxidação da matéria orgânica e permitindo o registro direto do percentual de resíduo inorgânico remanescente. A determinação do teor de materiais voláteis também foi efetuada via TGA, em conformidade com a norma ASTM E3111, utilizando cerca de 16,1 mg de amostra sob atmosfera inerte de nitrogênio (N2) com aquecimento programado até 950 °C, sendo o teor calculado pela razão entre a perda de massa e a massa seca inicial. O conteúdo de carbono fixo foi obtido por diferença de massa, subtraindo-se as frações de umidade, cinzas e materiais voláteis da massa total da amostra. 2.2.2. Fluorescência de raios X (FRX) O equipamento utilizado para determinar a composição química das

cinzas das amostras foi um espectrômetro de fluorescência de Raios-X com dispersão de energia da marca Shimadzu, modelo EDX-700. O equipamento opera com nitrogênio líquido e utiliza um tubo de raios-X com alvo de Ródio, e um detector de deriva de silício (SDD). 2.2.3. CHNS-O A composição elementar (CHNS) dos componentes do compósito da pá do aerogerador foi determinada utilizando um analisador elementar modelo vario MACRO cube (Elementar, Langenselbold, Alemanha). Para a análise, foram introduzidos no equipamento aproximadamente 35 mg da amostra. Posteriormente, o teor de oxigênio foi calculado por diferença de massa dos percentuais de cinzas, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. 2.2.4. Pirólise analítica em sistema hifenado (TG-GC/MS) O sistema hifenado TG-GC/MS empregado para a análise da decomposição térmica do resíduo das pás do aerogerador descomissionado é o acoplamento de um analisador termogravimétrico TGA 8000 (PerkinElmer) a um sistema de linhas de transferência aquecidas e controladas pelo módulo TL 8500e (PerkinElmer). Para os experimentos, foram utilizadas amostras com massa aproximada de 10 mg e tamanho médio de partícula inferior a 74 µm. Inicialmente, os experimentos foram conduzidos apenas com o resíduo, visando estabelecer o perfil de decomposição térmica e a composição dos produtos voláteis evoluídos. A amostra foi submetida a um intervalo de temperatura de 30 a 700 °C, sob razão de aquecimento de 20 °C/min e atmosfera inerte de nitrogênio. O tratamento dos dados e a obtenção das curvas de perda de massa e termogravimetria derivada (DTG) foram realizados com o auxílio do software específico do equipamento. Os perfis de perda de massa foram obtidos sob atmosfera inerte de N_2, com vazão de 100 mL/min no forno e de 90 mL/min nas linhas de transferência aquecidas. As amostras foram submetidas ao aquecimento de 50 a 700 °C, a uma taxa de 20 °C/min, com monitoramento contínuo da perda de massa em função da temperatura e do tempo para avaliar o comportamento térmico, as etapas de desvolatilização e a formação de resíduo carbonáceo. A análise dos voláteis evoluídos na decomposição térmica da PAG foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) em um sistema PerkinElmer GC 2400/MS 2400SQ T. Os produtos gasosos foram transportados por linhas de transferência mantidas a 280 °C até um reator tubular a 300 °C, que atuou como zona aquecida complementar para evitar a condensação prematura e assegurar o transporte eficiente dos vapores até a separação cromatográfica. A separação dos compostos utilizou coluna capilar Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e hélio como gás de arraste a 4,7 mL/min. O forno do cromatógrafo operou a 50 °C por 5 min, seguido por aquecimento a 10 °C/min até 280 °C, mantidos por 10 min. O sistema operou por ionização por impacto eletrônico (EI), com temperaturas de 300 °C no injetor, 250 °C na interface e 250 °C na fonte de íons. A caracterização qualitativa dos voláteis formados na pirólise não catalítica deu-se por comparação espectral com a biblioteca NIST23 v. 3.0, permitindo correlacionar os eventos das curvas TG à composição química dos compostos liberados.

Resultados e Discussões

Os resultados das análises imediatas e das demais caracterizações são apresentados na Tabela 1. O percentual de oxigênio se explica pela natureza do material (Polímero Reforçado com Fibra de Vidro (GFRP)), composto por espumas poliméricas PET e resinas epoxi. A presença de nitrogênio também pode ser atribuída ao processo de formação da pá, no qual se utilizam agentes de cura amínicos para a reticulação da resina epóxi [15]. O valor de cinzas registrado corresponde à fração inorgânica do material, composta por fibras de vidro e aditivos minerais. Embora existam amostras na

literatura com teores de cinzas superiores a 70% [6], o seu valor de ~45% sugere uma proporção maior de matriz polimérica (resina) em relação ao reforço, ou a presença de componentes menos densos na estrutura da pá. Com relação ao material volátil (40,97%), trata-se da fração que será convertida em óleo e gás de pirólise durante a decomposição térmica, sendo beneficiada pela fração de resina. A análise elementar apresentou alto teor de carbono (33,58%), seguido de oxigênio (15,77%), hidrogênio (3,23%), nitrogênio (1,87%) e um teor quase inexpressivo de enxofre (0,05%). Para a composição química das cinzas, foram apresentados resultados coerentes com a literatura e com a natureza do material, com altos valores de CaO (44,446%) e SiO2 (43,231%), em consonância com a parte inorgânica (majoritariamente composta por fibra de vidro). Os demais compostos identificados pela análise de fluorescência de raios X foram o TiO2, Fe2O3 e K2O, seguidos de pequenas concentrações de V2O5, SrO, ZrO2 e SO3 . A análise de poder calorífico revelou dados importantes sobre o potencial energético do material analisado, com valores de poder calorífico superior de 14,642 e inferior de 13,852 MJ/kg. Em termos de potencial de recuperação energética, o compósito avaliado demonstrou resultados similares aos de combustíveis fósseis amplamente estudados para geração de energia no cenário nacional. O poder calorífico superior do material aproxima-se significativamente dos 15,22 MJ/kg, reportados na literatura para o carvão sub-betuminoso bruto RS2 da camada CI da jazida de Leão-Butiá (RS) [16]. Embora compósitos de alto desempenho, como os resíduos de CFRP (30–32 MJ/kg), apresentem valores superiores devido à densidade de sua matriz polimérica, a equivalência do material estudado com um carvão mineral bruto viabiliza tecnicamente o seu direcionamento para rotas térmicas e coprocessamento industrial. [17,18]. O poder energético também se justifica pela elevada fração de fibra de vidro presente nas PAGs, que reduz a quantidade de material orgânico disponível para combustão e, consequentemente, o potencial energético do resíduo. Em contrapartida, o percentual elevado de minerais como Ca, Si, Ti e Fe, sugere que o material possa atuar também como catalisador na forma in situ, algo interessante e que pode ser explorado em trabalhos futuros, principalmente com a possibilidade de associação com outros materiais como biomassas e resíduos plásticos. A densidade aparente elevada (387 kg m^{-3}) justifica-se pela composição da PAG, que, como visto, apresenta uma fração inorgânica naturalmente densa. Além disso, o corte transversal realizado para uniformizar a amostra garantiu a coleta representativa de todas as camadas da pá, incluindo as regiões de maior e menor densidade. Dessa forma, a densidade determinada reflete a contribuição conjunta desses constituintes, resultando em um valor intermediário entre os materiais mais leves e os mais densos. Para fins energéticos, essa característica é altamente favorável, pois eleva a densidade energética espacial do resíduo, otimizando as etapas de transporte e armazenamento. Adicionalmente, a maior densidade aparente beneficia a dinâmica de escoamento e alimentação do sólido no reator, reduzindo problemas de arraste pneumático prematuro das partículas durante a pirólise. A Figura 4 apresenta o comportamento térmico do material por meio da curva de análise termogravimétrica, na qual se observa que o principal evento de perda de massa se inicia em aproximadamente 250∘C e se estende até 400∘C. Essa faixa de temperatura está associada à degradação térmica da matriz polimérica do material compósito e à subsequente liberação dos compostos voláteis gerados durante a pirólise. Ao expandir a análise até 500∘C, a perda de massa acumulada nesse intervalo estendido atinge 13,82% da massa inicial da amostra. Após esse período, verifica-se uma redução significativa na taxa de perda de massa, indicando que a maior parte da fração orgânica já foi decomposta, permanecendo predominantemente os constituintes inorgânicos estáveis nessa faixa de temperatura, como as fibras de vidro e os demais materiais

minerais presentes no compósito. O intervalo de degradação observado e o perfil da curva estão em concordância com os resultados reportados na literatura para materiais semelhantes. De modo geral, o evento principal de decomposição exibe a máxima taxa de perda de massa registrada na temperatura de aproximadamente 350∘C, conforme evidenciado pelo pico da curva DTG, correspondendo aos valores descritos em estudos correlatos para essa classe de materiais [5]. Com base nesse comportamento térmico, a temperatura empregada nos experimentos de pirólise analítica foi selecionada de forma a maximizar a decomposição da matriz orgânica e a geração de produtos voláteis, possibilitando uma investigação mais representativa do potencial energético da amostra. Os compostos formados nessas condições foram posteriormente identificados por meio do sistema acoplado TG-GC/MS, cujos resultados são apresentados e discutidos na Figura 5. Figura 4. Análise Termogravimétrica (TGA) do resíduo de PAG. Figura 5. Cromatograma e identificação de compostos da pirólise analítica de PAG em sistema hifenado (TG-Reator-GC/MS). Os compostos identificados neste estudo apresentaram boa concordância com os reportados na literatura para a pirólise dos materiais constituintes dos PAGs. Diversos estudos investigam separadamente os componentes da estrutura das pás, como resinas, fibras e materiais de núcleo, o que permite estabelecer correlações diretas entre os produtos de pirólise e cada material de origem. No presente trabalho, entretanto, optou-se por analisar o compósito em sua forma integral, uma vez que o objetivo foi avaliar o potencial energético do resíduo tal como é gerado no processo de descomissionamento, sem a necessidade de etapas prévias de separação. Apesar dessa abordagem, observou-se que os principais compostos identificados na pirólise de PAG (Figura 5) são característicos da degradação térmica de resinas epóxi à base de bisfenol A (Diglycidyl Ether of Bisphenol A - DGEBA) [5]. Entre os produtos de maior intensidade destacam-se 46,48% de fenol (1), 13,24% de m-cresol (2), 17,67% de p-cumenol (3), 17,09% de p-isopropilfenol (5) e 1,29% 1,4-difenil-2-buteno (6), compostos frequentemente relatados como produtos da decomposição desse tipo de matriz polimérica além de outros (2,52%). Algumas divergências em relação aos compostos reportados por outros autores também foram observadas. No entanto, essas diferenças são esperadas, uma vez que a maior parte dos estudos disponíveis realiza as análises em amostras previamente separadas de acordo com sua natureza química. Como exemplo, a composição elementar das cinzas obtida por fluorescência de raios X (FRX) indica características mais próximas às amostras de uma resina poliéster insaturada (Unsaturated Polyester Resin - UPR) [5], evidenciando que a amostra analisada apresenta uma composição heterogênea, resultante da combinação de diferentes materiais empregados na fabricação das PAGs. Esse comportamento reforça a complexidade estrutural desses compósitos e justifica a presença simultânea de produtos de degradação provenientes de diferentes constituintes. Sob a perspectiva da valorização energética, os compostos identificados apresentam predominância de estruturas fenólicas, evidenciada pela elevada presença de grupos hidroxila. Assim, para PAGs com fibra de vidro e resinas, as vantagens principais associadas às estruturas fenólicas se dividem na valorização química, controle de processo e seletividade, e integração com a recuperação das fibras. Em geral, um óleo mais rico em fenólicos é mais interessante quando o objetivo é recuperar matérias-primas químicas (podendo ser reutilizados como matéria prima industrial), e não necessariamente em queimar o óleo como combustível [19,20].

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a pirólise analítica constitui uma ferramenta eficiente para investigar o comportamento térmico e o potencial de valorização energética de resíduos provenientes de pás de aerogeradores. A caracterização físico-química evidenciou que o material apresenta propriedades compatíveis com processos termoquímicos de conversão energética, sendo que a análise integrada por meio do sistema acoplado TG-GC/MS permitiu monitorar simultaneamente o perfil de degradação térmica da matriz orgânica e a identidade de seus produtos voláteis. Esse mapeamento conjunto não apenas subsidiou a definição das condições experimentais da pirólise analítica ao identificar as faixas críticas de decomposição, mas também revelou a predominância de derivados fenólicos compatíveis com a degradação de resinas epóxi à base de bisfenol A, em concordância com resultados descritos na literatura. As diferenças observadas em relação a alguns estudos podem ser atribuídas ao fato de a amostra analisada representar o compósito completo da pá, preservando sua heterogeneidade estrutural, ao contrário de trabalhos que investigam isoladamente seus constituintes. Sob a perspectiva da valorização energética, os resultados indicam que o resíduo apresenta potencial para aplicação em processos de pirólise, embora a elevada concentração de compostos oxigenados sugira que etapas complementares de upgrading catalítico sejam desejáveis para aumentar a produção de hidrocarbonetos e melhorar a qualidade do óleo de pirólise. Por fim, o trabalho contribui para ampliar o conhecimento sobre o aproveitamento termoquímico de resíduos de pás de aerogeradores, fornecendo informações relevantes para futuras pesquisas envolvendo pirólise catalítica, otimização das condições operacionais e escalonamento do processo. Além disso, a proposta está alinhada aos princípios da economia circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, especialmente aqueles relacionados à energia limpa, ao consumo e à produção responsáveis e à mitigação dos impactos ambientais associados ao descarte desses compósitos.

Referências

[1] ROYUELA, David; MARTÍNEZ, Juan Daniel; LÓPEZ, José Manuel; CALLÉN, María Soledad; GARCÍA, Tomás; VERDEJO, Raquel; MURILLO, Ramón; VESES, Alberto. Pursuing the circularity of wind turbine blades: thermochemical recycling by pyrolysis and recovery of valuable resources. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 181, p. 106657, ago. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106657. [2] LI, Zhehan; WANG, Xiaolu; LEI, Fan; HAO, Jianxiu; ZHOU, Huacong; BAN, Yanpeng; LI, Na; ZHI, Keduan; LIU, Quansheng. Research advances in the pyrolysis recycling of waste wind turbine blades. Journal Of Fuel Chemistry And Technology, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 20250251, mar. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5813(25)60617-7. [3] LIU, Haoyun; LI, Pei; ZHOU, Yonggang; ZHOU, Jinsong; SHI, Jianzhong; HONG, Bing. Evolution of characteristic components from retired wind turbine blades in multiple thermal atmospheres: thermal decomposition characterization and kinetic behavior. Journal Of Environmental Management, [S.L.], v. 391, p. 126341, set. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.126341. [4] WORLD WIND ENERGY ASSOCIATION. WWEA Annual Report 2024: A Challenging Year for Windpower. Bonn: WWEA, 2024. [5] SRINIVAAS, M.s. Giridara; VINU, R.. Characterization, pyrolysis kinetics and resource recovery potential of different wind turbine blade composites. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 193, p. 107413, jan. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107413. [6] ZHANG,

Weixuan; GE, Lichao; FENG, Hongcui; XU, Chunyao; PENG, Chengxing; FENG, Chen; LIU, Yanquan; LIU, Huiwen; WANG, Yang; XU, Chang. Characteristics of pyrolysis products and recycled fiber properties of typical end-of-life wind turbine blades. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 194, p. 107588, mar. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107588.107736, jun. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107736. [7] XU, Ming-Xin; JI, Hai-Wen; WU, Ya-Chang; MENG, Xiang-Xi; DI, Jin-Yi; YANG, Jie; LU, Qiang. Recovering glass fibers from waste wind turbine blades: recycling methods, fiber properties, and potential utilization. Renewable And Sustainable Energy Reviews, [S.L.], v. 202, p. 114690, set. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2024.114690. [8] ZHANG, Dongwang; HUANG, Zhong; SHI, Xiaobei; SUN, Xiaofei; ZHOU, Tuo; YANG, Hairui; BIE, Rushan; ZHANG, Man. Experimental Study and Process Simulation on Pyrolysis Characteristics of Decommissioned Wind Turbine Blades. Energies, [S.L.], v. 17, n. 13, p. 3229, 1 jul. 2024. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/en17133229. [9] MISHNAEVSKY, Leon; BRANNER, Kim; PETERSEN, Helga; BEAUSON, Justine; MCGUGAN, Malcolm; SØRENSEN, Bent. Materials for Wind Turbine Blades: an overview. Materials, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 1285, 9 nov. 2017. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/ma10111285. [10] TAYEBI, Sara Taherinezhad; SAMBUCCI, Matteo; VALENTE, Marco. Waste Management of Wind Turbine Blades: a comprehensive review on available recycling technologies with a focus on overcoming potential environmental hazards caused by microplastic production. Sustainability, [S.L.], v. 16, n. 11, p. 4517, 26 maio 2024. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/su16114517. [11] SERRAS-MALILLOS, Adriana; PEREZ-MARTINEZ, Borja B.; LOPEZ-URIONABARRENECHEA, Alexander; ACHA, Esther; CABALLERO, Blanca M.. Integral recycling of epoxy based end-of-life fibre reinforced waste towards H2 rich gas generation. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, [S.L.], v. 129, p. 665-681, jan. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2023.09.020. [12] ZHOU, Ao; ZHANG, Qiansheng; CHEN, Pei; WANG, Xinmin; ZHANG, Yutong; XU, Kuan; DENG, Shuanghui; SUN, Songtao; HU, Zhongfa; WANG, Xuebin. Experimental study on the effects of cutting size and reaction temperature on the pyrolysis process and product characteristics of decommissioned wind turbine blades. Sustainable Energy Technologies And Assessments, [S.L.], v. 76, p. 104293, abr. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2025.104293. [13] XU, Yang; WANG, Fei; LIANG, Dehua; LV, Guojun; HE, Fengyu; XUE, Shengrong. A comparative pyrolysis study of different waste wind turbine blade parts: kinetics, product distribution and evolution, and economics. Waste Management, [S.L.], v. 200, p. 114782, jun. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2025.114782. [14] YOU, Ran; ZHAO, Ruoxi; ZHANG, Fengbin; HAO, Juan; GE, Zhuyan; NAZARI, Sabereh; WANG, Haifeng; WANG, Shuai; HE, Yaqun. Research progress on pyrolysis in the recycling of waste wind turbine blades. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [S.L.], v. 196, p. 107747, jun. 2026. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107747. [15] M.S. Wu, B.C. Jin, X. Li, S. Nutt, A recyclable epoxy for composite wind turbine blades, Adv. Manuf. Polym. Compos 5 (2019) 114–127, https://doi.org/10.1080/20550340.2019.1639967. [16] DOMENICO, Michele D.; COLLAZZO, Gabriela C.; PACIONI, Tatiana R.; JOSÉ, Humberto J.; MOREIRA, Regina F. P. M.. Gasification of Brazilian coal-chars with CO2: effect of samples properties on reactivity and kinetic modeling. Chemical Engineering Communications, [S.L.], v. 206, n. 2, p. 158-168, 18 jun. 2018. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2018.1477763. [17] Gopalraj, S. K., Deviatkin, I.,

Horttanainen, M., & Kärki, T. (2021). Life Cycle Assessment of a Thermal Recycling Process as an Alternative to Existing CFRP and GFRP Composite Wastes Management Options. Polymers, 13. https://doi.org/10.3390/polym13244430 [18] Stockschläder, J., Quicker, P., Baumann, W., Wexler, M., Stapf, D., Beckmann, M., Thiel, C., & Hoppe, H. (2021). Thermal treatment of carbon-fibre-reinforced polymers (Part 2: Energy recovery and feedstock recycling). Waste Management & Research, 40, 685 - 697. https://doi.org/10.1177/0734242x211038192 [19] Wu, Y., Ge, Z., Huang, C., Zha, Z.-T., Zeng, M., Y., Sun, L., Hou, Z., Chu, S., & Zhang, H. (2023). In-situ pyrolysis kinetic analysis and fixed-bed pyrolysis behavior of ex-service wind turbine blades.. Waste management, 168, 54-62 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.049 [20] Han, M., Bai, Y., Y., Lv, P., Song, X., Wang, J., Su, W., Yu, G., & Wang, X. (2025). Thermal decomposition behavior of retired wind turbine blades: kinetics, pyrolysis product distribution and characterization.. Journal of environmental management, 383, 125515 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125515

Anexos

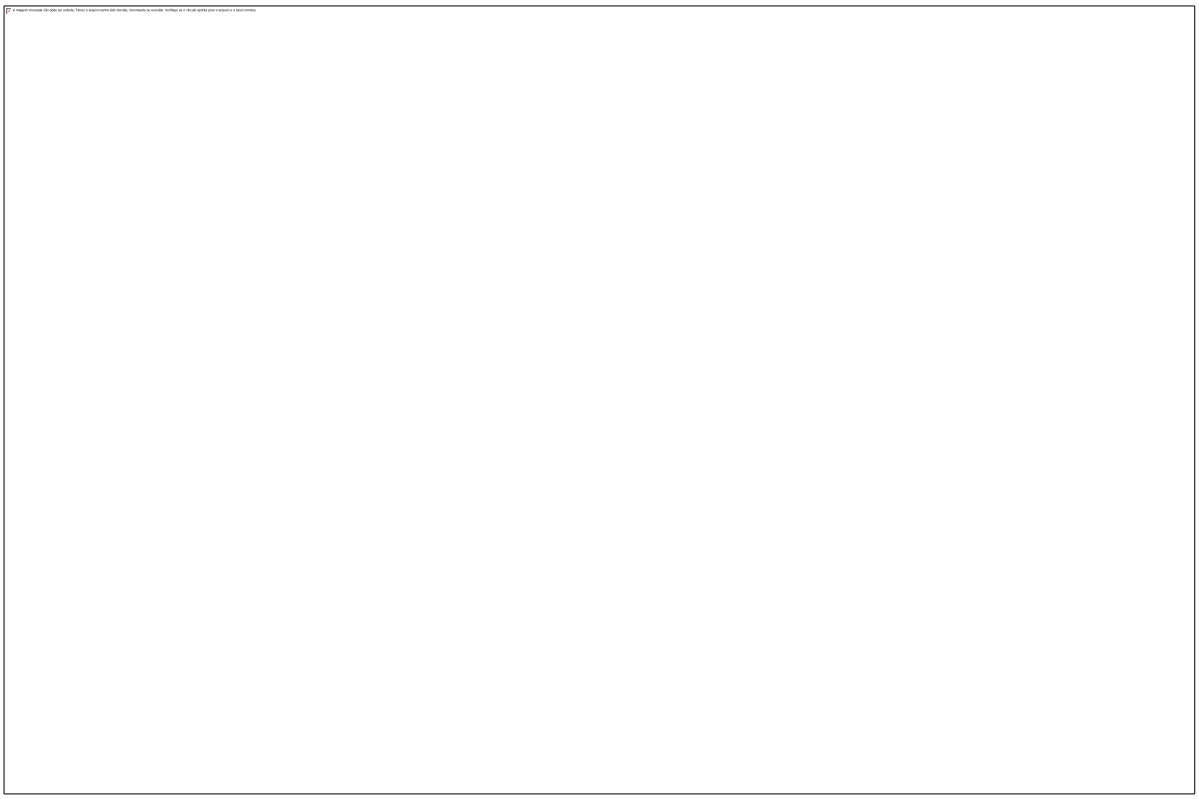


Figura 1. Fluxograma das etapas experimentais empregadas na caracterização e avaliação do potencial energético de resíduos de PAGs.

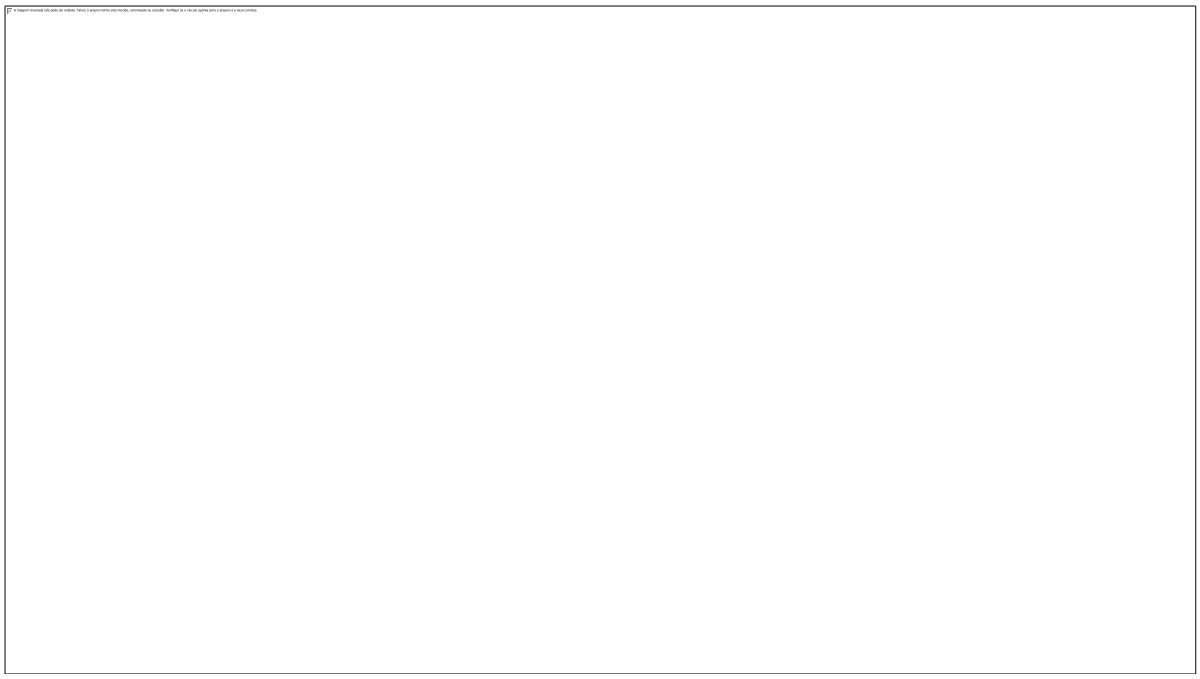


Figura 2. Processamento mecânico da pá de um aerogerador descomissionado para obtenção da amostra particulada.



Figura 3. Representação esquemática do sistema hifenado TG-Reator-GC/MS empregado nos ensaios de pirólise analítica.



Tabela 1. Caracterização físico-química e energética do resíduo de PAG



Figura 4. Análise Termogravimétrica (TGA) do resíduo de PAG.



Figura 5. Cromatograma e identificação de compostos da pirólise analítica de PAG em sistema hifenado (TG-Reator-GC/MS).

CÓDIGO: ET0422

AUTOR: KAUET ADRIEL DE LIMA SILVA

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Aplicação de algoritmos baseados em DD-SIMCA em imagens digitais para amostras de cervejas contaminadas com metanol.

Resumo

Este relatório apresenta os resultados do projeto de Iniciação Científica desenvolvido no âmbito do programa PIBIC/CNPq durante o período de 2025-2026. O objetivo principal do estudo consistiu em investigar e aplicar técnicas para analisar e identificar a presença de metanol em cervejas comerciais e possíveis contaminações por variações na produção ou adulterações. Foi utilizada a ferramenta DD-SIMCA para diferenciar as amostras contaminadas, o que demonstrou resultados promissores para contaminações entre 0,1% até 1% em uma proporção de volume de metanol diluído em amostras de cervejas comerciais.

Palavras-chave: DD-SIMCA; Cerveja; Metanol; padrão comercial; PIBIC.

TITLE: Application of DD-SIMCA-Based Algorithms to Digital Images of Beer Samples Contaminated with Methanol

Abstract

This report presents the results of the Scientific Initiation project developed within the PIBIC/CNPq program during the 2025–2026 period. The main objective of the study was to investigate and apply techniques to analyze and identify the presence of methanol in commercial beers and possible contamination due to variations in production or adulteration. The DD-SIMCA tool was used to differentiate the contaminated samples, which demonstrated promising results for contamination levels ranging from 0.1% to 1% in a volume proportion of methanol diluted in commercial beer samples.

Keywords: DD-SIMCA; Beer; Methanol; Commercial Standard; PIBIC.

Introdução

O controle da qualidade de bebidas alcoólicas representa um desafio crescente, especialmente diante dos riscos associados à adulteração e à contaminação desses produtos. No segundo semestre de 2025, casos envolvendo bebidas destiladas adulteradas evidenciaram a importância do desenvolvimento e da aplicação de métodos analíticos capazes de identificar possíveis contaminantes. Embora os casos de adulteração por metanol tenham recebido maior atenção em bebidas destiladas, a avaliação da qualidade de bebidas fermentadas, como a cerveja, também é relevante, considerando as diferentes etapas envolvidas em sua produção, armazenamento e consumo.

A presença de metanol em bebidas alcoólicas pode representar um risco à saúde humana, uma vez que sua ingestão pode provocar efeitos tóxicos. Dessa forma, torna-se importante o desenvolvimento de métodos que possibilitem a identificação de possíveis contaminações e contribuam para o controle da qualidade desses produtos. Nesse contexto, métodos analíticos de menor custo e que possam ser associados a ferramentas quimiométricas apresentam potencial para auxiliar na avaliação de amostras comerciais.

Neste trabalho, foi utilizado um procedimento baseado em reações químicas destinadas à transformação e à identificação indireta dos compostos de interesse. O procedimento envolve etapas de reação química que promovem a formação de produtos capazes de alterar as características ópticas da amostra. A resposta obtida foi avaliada por meio da turbidez, permitindo relacionar as alterações observadas nas amostras com diferentes níveis de contaminação por metanol.

A turbidez corresponde à alteração da transparência de um líquido provocada pela presença de partículas ou materiais que promovem o espalhamento da luz. Assim, quanto maior a quantidade de material capaz de dispersar a radiação luminosa, maior será a turbidez observada na amostra. Neste estudo, essa propriedade foi utilizada como uma resposta analítica para auxiliar na diferenciação entre amostras de cerveja comerciais e amostras submetidas à contaminação controlada.

Para a interpretação dos dados obtidos, foram empregadas ferramentas quimiométricas, com destaque para a Análise de Componentes Principais (PCA) e o método Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA). A PCA é uma técnica de análise multivariada utilizada para redução de dimensionalidade e exploração da estrutura dos dados, permitindo representar um conjunto de variáveis por meio de um número reduzido de componentes principais (PCs). Dessa forma, a técnica possibilita observar padrões de variabilidade e diferenças entre as amostras.

Além da PCA clássica, foi considerada a utilização da PCA robusta, uma abordagem destinada a reduzir a influência de valores discrepantes (outliers) na construção do modelo. Essa característica é particularmente relevante em conjuntos de dados experimentais nos quais podem ocorrer variações inesperadas entre as amostras ou erros durante a aquisição dos dados.

O DD-SIMCA é um método de classificação de uma única classe (One-Class Classifier, OCC) baseado na modelagem da classe-alvo. Diferentemente de métodos de classificação que necessitam do conhecimento prévio de todas as classes para estabelecer uma fronteira de decisão, o DD-SIMCA constrói um modelo a partir de amostras consideradas representativas da classe de interesse e estabelece limites para determinar se novas amostras apresentam características compatíveis com essa classe.

Nesse contexto, a aplicação conjunta do procedimento químico, da avaliação da turbidez e das ferramentas quimiométricas possibilita investigar a diferenciação entre amostras comerciais de cerveja e amostras submetidas a diferentes níveis de contaminação por metanol. Assim, o estudo busca contribuir para o desenvolvimento e avaliação de uma abordagem analítica de menor custo, utilizando a quimiometria como ferramenta para auxiliar na identificação e classificação de amostras contaminadas.

Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas complementares:

Coleta e Tratamento de Dados: Foi realizada a aquisição de 26 amostras comerciais de uma mesma marca de cerveja, provenientes de lotes distintos, adquiridas em 8 estabelecimentos diferentes e em datas variadas. Alíquotas de 100 mL de cada cerveja passaram por remoção do gás carbônico utilizando um ultrassom de bancada.

Contaminação controlada: Foram retirados 5 mL da amostra comercial sem contaminação, alíquotas para o grupo de calibração de cerveja pura, e em seguida foram preparadas as soluções contaminadas com volumes de metanol, sendo as contaminações em 0,1%,0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9% e 1,0% de metanal (v/v).

Promoção das reações: As amostras foram isoladas em tubos de ensaio com 5mL de cada concentração e rotulados para saber qual amostras, contaminação presente e lotes, para rastrear a qual lote cada amostra pertence. Em seguida foi promovida a reação de oxidação do metanol e do etanol para formaldeído e acetaldeído respectivamente, ao adicionar 2,5 mL de permanganato de potássio (KMnO4 - 0,1 M) em cada tubo:

1º) metanol : $5\ H3COH + 4\ KMnO4 + 12\ H+ \rightarrow 5\ H2CO + 4\ Mn2+ + 4\ K+ + 11\ H2O + 5/2\ O2$

2º) etanol : $5\ H3CCH2OH + 4\ KMnO4 + 12\ H+ \rightarrow 5\ H3CCHO + 4\ Mn2+ + 4\ K+ + 11\ H2O + 5/2\ O2$

após 5 minutos foi adicionado 2,5 mL de ácido cloridrico (HCl - 1,0 M), este promove a reação de condensação nucleofílica com as proteínas presentes na cerveja e transformando o acetaldeído novamente para etanol em meio ácido, ao mesmo tempo será formado um coágulo proveniente da reação condensação fenol-formaldeído com os polifenois, por fim são colocadas 5 gotas de bissulfato de sodio (NaHSO3 - 10% (m/V), este que gera o processo de clarificação possibilitando extrair a solução sem o coágulo.

3º) $R1\text{-}NH_2 + H_2CO + H_2N\text{-}R2 \rightarrow R1\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}HN\text{-}R2 + H_2O$

4º) $R1\text{-}C_6H_4OH + H_2CO + HOC_6H_4\text{-}R2 \rightarrow R1\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}CH_2\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}R2 + H_2O$

5º) $2\ KMnO_4 + 5\ NaHSO_3 + HCl \rightarrow 2\ MnCl_2 + 4\ KCl + 3\ NaHSO_4 + 3H_2O$

Relacionando com a turbidez: utilizando um equipamento Turbifluorímetro – AFTM, desenvolvido pelo Prof. Dr. Carlos, da UFRN – Polo Mossoró, foi realizada a aquisição das imagens das amostras, sendo obtidas 9 réplicas de imagem para cada amostra, totalizando 2574 imagens. As amostras comerciais sem contaminação foram destinadas ao grupo de calibração, enquanto as amostras submetidas às diferentes concentrações de metanol foram utilizadas no grupo de predição.

Após a aquisição, as imagens foram submetidas a um processo de tratamento e seleção de variáveis utilizando o MATLAB R2024b (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA) e a toolbox Adriano Seleção de Variáveis, desenvolvida em ambiente MATLAB por Gomes (2012). Inicialmente, os dados foram organizados em uma matriz, na qual as linhas correspondem às medições das amostras e as colunas às variáveis obtidas a partir das imagens. As réplicas foram organizadas em grupos de três imagens correspondentes à mesma amostra, sendo calculada a média de cada grupo de três réplicas. Esse procedimento teve como finalidade obter uma medida representativa de cada amostra e reduzir a influência de variações entre as réplicas obtidas durante a aquisição.

Em seguida, foi realizada uma avaliação das variáveis presentes na matriz de dados. As variáveis que apresentaram valores iguais a zero em todas as amostras foram identificadas e removidas, uma vez que não apresentavam variação e, consequentemente, não contribuíam para a diferenciação das amostras durante a modelagem quimiométrica. Após essa etapa, foram verificadas as imagens e os dados obtidos, sendo retiradas aquelas que apresentaram erros ou incompatibilidades durante a aquisição e, posteriormente, avaliados os possíveis outliers presentes no conjunto de predição.

Após o pré-processamento, os dados resultantes foram organizados para a etapa de modelagem, mantendo-se a separação entre as amostras utilizadas para a construção do modelo e aquelas destinadas à avaliação da capacidade de classificação.

Modelagem Computacional: os dados pré-processados foram utilizados na construção dos modelos quimiométricos empregando o algoritmo DD-SIMCA (Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy). As amostras foram organizadas em uma abordagem de classificação de classe única, considerando as amostras comerciais sem contaminação como classe de referência (controle) e as amostras submetidas à contaminação controlada como classe de avaliação (caso). O modelo foi utilizado para verificar a capacidade de diferenciação entre as amostras pertencentes à classe de referência e aquelas que apresentavam diferentes níveis de contaminação por metanol.

Obtenção dos resultados: após a construção dos modelos DD-SIMCA, foram obtidos os respectivos scores e parâmetros de classificação. Os resultados foram analisados e comparados com o objetivo de avaliar a capacidade do modelo em diferenciar as

amostras comerciais sem contaminação das amostras submetidas à contaminação controlada por metanol.

Resultados e Discussões

A aplicação do algoritmo quimiométrico DD-SIMCA demonstrou eficácia na classificação de classe única (One-Class Classification - OCC). Como destacado por Morais Filho et al. (2026), métodos baseados em OCC são ideais para problemas de autenticidade e triagem, pois modelam apenas a classe de interesse (cervejas comerciais sem alterações) sem a necessidade de caracterizar previamente todos os possíveis contaminantes. Além disso, o uso do dispositivo AFTM-LED acoplado à análise de imagens digitais, consolida a viabilidade de uma ferramenta portátil e de rápida resposta.

Embora as ferramentas de PCA (clássica e robusta) apresentam limitações para concentrações abaixo de 0,4% v/v, a capacidade de detecção a partir de 0,4% v/v atende às necessidades de segurança alimentar quando correlacionada ao consumo médio diário/semanal do produto (1 a 2 L) demonstrado na tabela 1, no qual teores nessa faixa já representam risco de toxicidade grave, possibilitando evitar a casos graves comoos do ano de 2025.

A PCA clássica demonstrou melhores resultados, retirando todas as amostras abaixo do limite de detecção, a ferramenta conseguiu classificar corretamente 30 amostras de 47 amostras totais, em comparação a PCA robusta que conseguiu classificar 28 amostras corretamente, evidenciado nas figuras 1 e 2 .

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o consumo de apenas 3 mL de metanol já pode causar cegueira irreversível, evidencia o impacto dessa contaminação, já que até uma contaminação mais leve analisada pode gerar prejuízos graves quando consumido um volume médio de uma semana. Conclui-se, portanto, que a combinação do método empregado com instrumentação portátil e quimiometria multivariada representa uma ferramenta promissora para o controle de qualidade e a garantia da segurança sanitária.

Mas ainda não pode ser comparado ao método ouro, Cromatografia gasosa, que apesar de possuir um erro analitico menor que 5%, o mesmo possui alto custo monetário, exigência de profissionais especializados e muito tempo para que seja realizada uma única análise, aproximadamente 1 hora até o resultado. Já o método proposto possibilita menor custo para realizar a análise, e pouco tempo para determinar a presença de metanol na cerveja.

Conclusão

O presente trabalho demonstrou a viabilidade da aplicação do algoritmo DD-SIMCA aliado ao processamento de imagens obtidas via AFTM-LED como uma alternativa simples, rápida e de baixo custo para a detecção de metanol em cervejas comerciais. Quando comparada à cromatografia gasosa, a metodologia desenvolvida destaca-se pela drástica redução nos custos de equipamento, manutenção e reagentes e mão de obra, permitindo sua aplicação como uma ferramenta de triagem rápida e acessível.

Os modelos quimiométricos foram capazes de classificar corretamente as amostras com níveis de contaminação médias e elevadas que trariam riscos à saúde pública (0,4% a 1,0% v/v). Conclui-se, portanto, que a integração do procedimento químico de turbidez, instrumentação portátil e quimiometria multivariada representa uma solução promissora para o controle de qualidade e a garantia da segurança alimentar no setor cervejeiro, ressaltando que ainda possui potencial de aprimoramento podendo viabilizar detecção de contaminações de menor volume no futuro e garantindo a segurança para a saúde pública detectando contaminações em casos de crimes e garantindo a qualidade de das cervejas produzidas na indústria.

Referências

GOMES, Adriano de Araújo. MATLAB Graphical User Interface for Chemometrics and Variable Selection [Software/Rotina em MATLAB]. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2012.

LIMA, Carlos Monteiro de; MORAIS FILHO, José Rodrigues de; SILVA, Kauet Adriel de Lima; NASCIMENTO, Ayrton Lucas Firmino do; LIMA, Kassio Michell Gomes de. Authentication of Brazilian beers using UV-Vis spectroscopy and DD-SIMCA modelling. Food Control, 2026. Submetido para publicação.

LIMA, Carlos Monteiro de; SIQUEIRA, Raphael; DOOLAN, Jefferson; LIMA, Kássio Michell Gomes de. Aparelho Fluorímetro e Turbidímetro com excitação por led e detecção baseada em imagens digitais (AFTM-LED). Depósito de Patente: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), 2025.

SHEN, Guan-Ming et al. Management and Prognosis of Acute Emamectin Benzoate Poisoning in a Human. Toxicology Reports, v. 13, art. 101744, 2024. DOI:https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.101744.

LACHENMEIER, Dirk W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. Food Chemistry, v. 101, n. 2, p. 825–832, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.12.032. Disponível em:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606000082. Acesso em: 25 ago. 2026.

Li, C., Wang, W., Mu, Y. et al. Propriedades estruturais e mecanismo de copolicondensação da resina fenol-formaldeído modificada com tanino de Valonea. J Polym Environ 26 , 1297–1309 (2018). https://doi.org/10.1007/s10924-017-1008-3

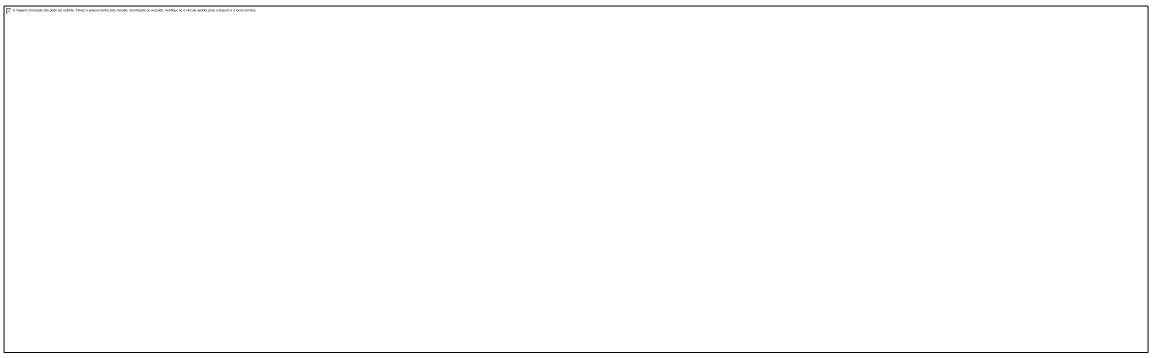
Anexos



(Figura 1: plots da PCA clássico para as amostras de calibração e predição)



(Figura 2: plots da PCA robusto para as amostras de calibração e predição)



(tabela 1: tabela de volume de metanol de acordo com o volume de cerveja consumida)

CÓDIGO: ET0456

AUTOR: MARYANNA PACHECO SANTOS

ORIENTADOR: ANA CRISTINA FACUNDO DE BRITO PONTES

TÍTULO: ELETRODO MODIFICADO (BASES DE SCHIFF-NÍQUEL) PARA IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Resumo

A quitosana é um polissacarídeo de origem animal, biodegradável e obtido de fonte renovável. É um material versátil, que pode sofrer modificações, como a formação de uma base de Schiff, possibilitando complexos estaveis com metais de transição. A obtenção desse novo material objetiva identificar a presença de ácido ascórbico, composto relacionado a problemas de saúde.

Atualmente, existem técnicas para a identificação, entretanto, apresentam limitações e elevado custo. Neste estudo, caracterizou-se uma BS formada pela reação da quitosana com o salicilaldeído, e seu complexo de coordenação com o níquel. A espectroscopia UV-Visível (realizada em tampão pH 5,5) identificou bandas em: 255 nm e 325 nm, relacionadas à transição eletrônica $\prod \rightarrow \prod^*$ no anel aromático do aldeído, e à formação da ligação C=N da BS, no FTIR, observou-se a banda de estiramento imina (C=N) em 1635 cm-1 e do anel aromático do aldeído em 1591 cm-1. A coordenação metálica foi comprovada pelos deslocamentos dessas bandas.

Análises termicas indicaram que a quitosana possui uma estabilidade térmica maior que a BS, após a coordenação com o níquel, esse grau de estabilidade aumentou em relação à quitosana. A difração de raios X de pó analisou a estrutura cristalina e calculamos então seus índices de cristalinidade: QP (58,3) > BS (74,3) > Ni-BS (52,4). Por fim, testes eletroquímicos por voltametria ciclica em solução tampão de fosfato pH 5,5 e 7,4, comprovam que o efeito mais pronunciado ocorreu em tampão pH 5,5.

Palavras-chave: Eletrodos modificados, bases de Schiff, quitosana.

TITLE: NICKEL-SCHIFF BASE MODIFIED ELECTRODE FOR ASCORBIC ACID DETECTION

Abstract

Chitosan is a biodegradable and renewable animal-derived polysaccharide. This versatile material can be modified into a Schiff base (SB), enabling stable transition metal complexes. This new material aims to detect ascorbic acid, a compound linked to health issues, overcoming the limitations and high costs of current techniques.

Here, an SB formed by reacting chitosan with salicylaldehyde, and its nickel coordination complex, were characterized. UV-Vis spectroscopy (pH 5.5 buffer) showed bands at 255 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the aldehyde aromatic ring) and 325 nm (SB C=N bond formation). FTIR revealed the imine (C=N) stretch at 1635 cm^{-1} and the aldehyde aromatic ring at 1591 cm^{-1}. Band shifts confirmed metallic coordination.

Thermal analyses showed chitosan has higher thermal stability than the SB; upon nickel coordination, this stability surpassed that of chitosan. Powder X-ray diffraction yielded the crystallinity indices: QP (58.3) > SB (74.3) > Ni-SB (52.4). Finally, cyclic voltammetry in phosphate buffers (pH 5.5 and 7.4) confirmed the most pronounced effect at pH 5.5.

Keywords: Modified electrodes, Schiff bases, chitosan.

Introdução

A quitosana é derivada da quitina, obtida através da reação de desacetilação, formada quase que em sua totalidade por unidades de 2-acetamino-2-desoxi-D-glicopiranose unidas por ligações β(1→4) glicosídicas, além de ser um polissacarídeo que não apresenta toxicidade, é biodegradável, biocompatível e obtido de fonte natural (BARAN, T; MENTES, A; ARSLAN,H., 2015), (ZHAO, D. et al 2018).

Uma das vantagens daquitosana é a capacidade de sofrer vários tipos de reações de modificações devido a presença de grupamentos amino e hidroxila na sua estrutura (ZHAO, D. et al., 2018). Uma destas modificações é a formação de uma base de Schiff (BS), reação que ocorre entre o grupo amino da quitosana com o carbonila de um aldeído ou uma cetona. As bases de Schiff são caracterizadas por uma ligação dupla carbono-nitrogênio (C=N) formadas a partir da condensação de uma amina primária com um grupo carbonila(ANTONY. et al., 2013); (GOMES, J. F. 2000); (GUINESI, L.

S.: CAVALHEIRO, É. T. G. 2006); (HASSAN. et al 2013); (SHI. et al., 2013); (WANG. et al., 2012).

As bases de Schiff representam uma classe importante de ligantes na química de coordenação, uma vez que possibilitam a formação de compostos de coordenação com vários metais e em diferentes estados de oxidação. Estudos de síntese e caracterização deste novo material têm sido relatados na literatura com diversas aplicações, como por exemplo, atividades biológicas (FERREIRA, A. P. G.; MOERSCHBACHER, B. M.; CARVALHEIRO, E. T. G. 2019); (DE ARAÚJO, E. R.; CARVALHEIRO, E. T. G. 2017); e propriedades eletroquímicas (SISOLÁKOVÁ et al 2011); (SAGHAFAROUSH, L. et al., 2020); (PONTES, A. C. F. et al., 2023).

O aldeído utilizado neste trabalho para a formação da BS com a quitosana é o salicilaldeído, um aldeído que a temperatura ambiente encontra-se no estado líquido, apresentando um aspecto oleoso. É um é um intermediário importante na síntese de vários compostos, por exemplo, a cumarina e o catecol. Além disso, é utilizado na indústria farmacêutica. A literatura reporta estudos para a formação de compostos de coordenação obtidos a partir da base de Schiff (Quitosana e salicilaldeído) com Zn, Cu e Ni para atividade biológica (DE ARAÚJO, E. R.; CARVALHEIRO, E. T. G. 2017). Estudo de compostos de coordenação formados através da BS (quitosana e orto-vanilina) tendo como metal o cobre foi utilizado como eletrodo modificado para a determinação de nitrito (PONTES, A. C. F. et al 2023).

Metodologia

Os reagentes utilizados na síntese e na reação de coordenação da base com o metal estão listados na tabela 1.

2.1 Método de purificação da quitosana

A purificação foi realizada por duas vezes a fim de garantir o máximo de pureza do biopolímero. O procedimento de purificação da quitosana comercial teve como base a metodologia descrita por Campana-Filho e Signini (1998) na qual ocorre a dissolução da quitosana comercial em uma solução de ácido acético com concentração 2% . À essa solução, adicionou-se acetato de sódio mantendo-a sob agitação constante durante 24 horas. A solução resultante foi filtrada em funil de placa porosa e precipitada com álcool etílico absoluto sob agitação. O precipitado foi lavado duas vezes com álcool etílico absoluto e por último, com acetona. O precipitado obtido então foi transferido para um almofariz onde foi macerado com um pistilo na presença de aquecimento até aproximadamente 60°C. O rendimento da purificação da quitosana foi de 69%.

2.2- Procedimento de Síntese da base de Schiff

A base de Schiff (BS) foi sintetizada conforme metodologia descrita na literatura (JAGADISH, R. S et al., 2012), com adaptações. Inicialmente, uma massa de quitosana purificada em pó foi solubilizada em uma solução de ácido acético e logo após

adicionamos o metanol e salicildeído sob agitação constante por 30 min. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para 5, e a reação foi conduzida sob agitação contínua por 24 horas a 60 °C. Seguido de filtração e lavagem com metanol.Seu rendimento foi de 68%.

2.3-Procedimento de Síntese do Complexo base de schiff e seu metal níquel

A síntese do composto de coordenação foi realizada conforme a literatura (CAVALCANTE et al., 2016).Em um balão de fundo redondo, foram adicionados etanol aquecido a 40 °C, a base de Schiff previamente preparada e 2,2 mmol de acetato de sódio trihidratado. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento por 20 min, em sistema de refluxo. Em seguida, adicionou-se 0,5 g do sal metálico (Ni). Após essa etapa, a mistura permaneceu sob refluxo por 8 h. Posteriormente, foi resfriada em refrigerador por 12 h. O precipitado formado foi filtrado, lavado com metanol e armazenado em dessecador até sua completa secagem. O rendimento para a BS-Ni foi de 68%.

2.4- Procedimento de preparação do eletrodo de trabalho

Foram misturados determinada massa de grafite em pó e do complexo de níquel formado a partir da base de Schiff (BS-Ni) conforme proporções indicadas na Tabela 2, em um almofariz, onde foram misturados até a obtenção de um pó homogêneo. Em seguida, adicionou- se um volume fixo (0,2 mL) de óleo mineral (Nujol®) e o sistema foi homogeneizado utilizando bastão de vidro e posteriormente uma espátula. A pasta foi introduzida e compactada na extremidade do eletrodo, consistindo em um tubo de vidro com diâmetro de 0,3 cm, contendo contato elétrico. Esperou-se em média 24 horas para a secagem do material e a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de papel de filtro, realizando movimentos circulares, de forma a obter uma superfície mais homogênea possível. Ao final de cada análise, o eletrodo foi lavado em solução tampão fosfato 0,1 mol L-1 e pH = 5,0.

2.5 - Equipamentos utilizados:

Os espectros de absorção eletrônica foram registrados em um espectrofotômetro UV-visível, modelo Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de quartzo, com faixa de comprimento de onda de 190 a 2000 nm, usando células de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Os solventes utilizados foram tampão pH 5,5 e dimetilsulfóxido.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no estado sólido por Refletância total atenuada (ATR) em um cristal de alto índice de refração. A leitura foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho Agilent technologies modelo cry 630 FTIR. Os espectros foram registrados em transmitância, utilizando uma faixa espectral de 400 a 4.000cm-1.

Os espectros de análise térmica foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H,com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

As análises de DRX foram realizadas utilizando duas condições distintas de difração de raios X (DRX) que permitiram a varredura na faixa angular desejada de 0,5° a 90°. As medidas foram feitas em um equipamento Bruker D2Phaser, equipado com um detector

Lynxeye e utilizando radiação de cobre (CuKα, λ=1,54Å), com filtro de níquel, corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV. Na condição de alto ângulo, a faixa 2-theta foi de 10°-90°, com fenda divergente de 0,6 mm, fenda central de 1 mm, passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,2 s. Essas condições foram escolhidas para garantir uma análise abrangente da estrutura cristalina das amostras, cobrindo tanto os ângulos baixos quanto os altos, e permitindo a identificação de diferentes características cristalinas e fases presentes.

As medidas de voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ) foram realizadas em tampão fosfato 0,1 mol. L-1, pH = 5,5 e 7,4, utilizando se um potenciostato modelo Epsilon, marca Bioanalytical Systems Inc. (BASi). Foi empregada uma célula convencional de vidro com capacidade de 30 mL, provida de tampa de Teflon® com 3 orifícios à qual foram conectados três eletrodos: Ag/AgCl como de referência, um fio de platina como auxiliar e o eletrodo modificado como de trabalho.

Resultados e Discussões

3.1- Caracterização por Espectroscopia na região do UV-Visível.

A solubilidade da base de Schiff (BS) e do composto de coordenação (BS-Ni) formado foram testados em diferentes solventes e os resultados apresentados na Tabela 3. A quitosana é insolúvel ou parcialmente insolúvel em água e em solventes orgânicos, mas solúvel em ácido acético devido à protonação dos grupos -NH2 livres. A adição do salicilaldeído, originando a base de Schiff não altera o caráter hidrofílico da quitosana, como mostrado pela insolubilidade em acetona e metanol. A insolubilidade em ácido acético deve-se à redução dos grupos -NH2 livres responsáveis pela sua protonação. A adição do metal à base de Schiff dificultou ainda mais a solubilidade, observou-se apenas a solubilidade dos compostos de coordenação em tampão e DMSO.

Onde: ± É parcialmente soluvel

– É Insolúvel

+ É solúvel

A caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis foi realizada em tampão pH 5,5 e em dimetilsulfóxido (DMSO). A Figura 4 mostra os espectros obtidos para o aldeído e a base de Schiff em DMSO. Observou-se uma banda na região de 325 nm atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático do aldeído. Ao comparar este espectro eletrônico com a base de Schiff, observa-se um pequeno deslocamento desta banda (322 nm), bem como o surgimento de uma nova banda em 411 nm que deve estar relacionada a formação da ligação C=N na base de Schiff, transição π-π^*da ligação imínica (KIANFAR et al., 2010).

Devido à baixa solubilidade do complexo formado não foi possível a realização do espectro em DMSO, sendo realizado em tampão fosfato pH 5,5. A Figura 5 mostra o

espectro eletrônico da BS-Ni, identifica-se a presença de duas bandas, a primeira relacionada à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático do aldeído e a segunda a formação da ligação C=N na base de Schiff. Não foi possível identificar a banda de transição d-d para o composto de coordenação.

3.2- Caracterização pela técnica de espectroscopia na região do Infravermelho

Dando continuidade ao estudo de caracterização e com o objetivo de confirmar a modificação foi o estudo de espectroscopia na região do infravermelho. Inicialmente foi analisado o espectro vibracional na região do infravermelho do ligante salicilaldeído na região de 4000 a 400 cm-1 é apresentado na Figura 6. Ao analisar o espectro vibracional do ligante salicilaldeído é possível observar pelo menos dois picos de intensa absorção em aproximadamente 1667 e 1273 cm-1 para as frequências de estiramento (C=O) e (C-C) , respectivamente. De acordo com Pavia et al., (2013) a ligação do tipo (C=O) é um forte absorvente ao mesmo tempo que a (C=C) absorve muito menos, aparecendo em aproximadamente 1643-1619 cm-1. Os picos de 2849 e 2752 se devem ao estiramento (C-H) do anel aromático. Segundo Pavia et al., (2013) o estiramento (O-H) aparece como uma banda larga que aparece entre 3400-3300 cm-1.

A fim de comparação e identificação de modificação foi realizado o estudo da Quitosana e da Base de Schiff, Figura 7. Para a quitosana foi possível identificar os seguintes grupos de acordo com a literatura, em 3297 cm-1 é o estiramento O-H e N-H, em 1409 cm-1 o estiramento C-N da amida, da parte não desacetilada da quitosana, em 1028 cm-1 visualiza-se o estiramento C-O-C do anel glicosídico, em 1153 identifica-se bandas específicas da ligação glicosídica entre o carbono 1 e 4 das unidades monossacarídicas (THANDAPANI, G et al2017), em 1.311 cm-1 se encontra o estiramento C-N de amina pertencente à fração da molécula que passou por desacetilação (PONTES., et al 2019).

Já Para a base de schiff observamos algumas bandas, que são o estiramento imina(C=N) em 1.635 cm-1 característica da formação da sua formação e o do anel do aldeído em 1.591cm-1 (PARAJÓN-COSTA, B.S., et al 2018). As bandas referentes ao salicilaldeído ligações C-H foram identificadas na região de 2.849 e 3.752 cm-1, além das bandas 1.667 e 1.273 cm-1 para as frequências de estiramento (C=O) e (C-O), respectivamente (Pavia et al., 2013).

O comparativo dos espectros de infravermelho da base de schiff e dos compostos de coordenação obtidos são mostrados na Figura 8. Observa-se uma banda intensa na região de 3.500 cm-1 referente ao estiramento O-H presente tanto na quitosana quanto no salicilaldeído.

É possível observar a presença de bandas do salicilaldeído e da quitosana tanto na base de Schiff quanto no composto formado, Tabela 4, bem como seus deslocamentos. Observa-se que esse efeito depende do metal, o que fornece indícios de que ocorreu a coordenação do metal, uma vez que há mudanças na vizinhança dos átomos provocando pequenas mudanças nas energias para suas vibrações. Exemplo dessa mudança é o deslocamento da banda que caracteriza a formação da base de Schiff, o estiramento imina(C=N), apresenta diferentes valores.

3.3- Caracterização por técnica termoanalítica (Análise termogravimétrica).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica quantitativa que monitora a variação de massa de uma amostra à medida que a temperatura de um forno aumenta, sob um fluxo de gás inerte ou oxigênio. Para as análises realizadas foi usado uma faixa variando da temperatura ambiente até 800°C. A Figura 10 mostra a análise térmica para a quitosana.

O termograma apresenta dois eventos, o primeiro ocorre abaixo de 100°C e está relacionado a perda de água presente no material. A degradação da quitosana ocorre a partir de 250°C, atribuído à despolimerização e decomposição das unidades de sacarídeos da cadeia polimérica da quitosana. Esse perfil é característico e relatado na literatura (Abou-Zied et al.,2011; Lima et al.,2026).

Os dados comparativos da análise térmica da BS e da BS-Ni são mostrados na Tabela 5. Os perfis dos gráficos são semelhantes, com dois eventos, indicando a presença de água em todas as amostras. A modificação provocou uma pequena diminuição na estabilidade térmica que permaneceu com a complexação do metal.

3.5 - Difração de Raio X em pó (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para determinar informações sobre a estrutura cristalina do material, uma vez que possibilita medir e estimar parâmetros como orientação preferencial de cristalização, tamanho médio de grãos e deformação da rede. O gráfico de DRX para a quitosana (QP) e a base de Schiff (BS) são mostrados na Figura 12, observa-se que a QT apresentou dois picos próximos de 20,5° e 40,2°. A posição do pico em 2θ = 20,5° indica uma distância interplanar associada a esse plano, correspondendo ao plano cristalino (110). A presença de um pico em torno de 40° sugere a existência de um segundo conjunto de planos cristalinos na estrutura da quitosana. Esse pico pode estar relacionado ao plano cristalino (020), indicando uma possível organização adicional dentro da estrutura cristalina do material. (SALAMA; SAAD; SABAA, 2015).

Ao comparar com os gráficos obtidos para BS observa-se um pico melhor definido em comparação ao complexo (BS-Ni) onde identifica-se que o pico em torno de 40° foi enfraquecido. Ademais, um novo pico foi visto na base de Schiff em torno de 14°, o que sugere mudanças na estrutura da QP devido a adição do aldeído e pela interação intermolecular. O complexo de níquel revelou o pico cristalino característico em 2θ = 20°.

As modificações, como a formação da coordenação do metal promoveu uma redução no número de ligações de hidrogênio, provocando, consequentemente, uma diminuição na cristalinidade. Isso pode ser percebido pela diminuição da intensidade dos picos e pelos valores do índice de cristalinidade que foram obtidos através do uso da equação abaixo. (ARAÚJO et al., 2017; MALEKSHAH et al., 2020)

índice de cristalinidade% = I110-IamI110

Onde:

I110é a intensidade do pico em 2θ = 20° .

Iamé a intensidade do fundo (ou baseline) na região amorfa em 2θ.

A ordem do índice cristalino (%) observado para as amostras é BS (74,3) > QP (58,3) > Ni-BS (52,4). Portanto é possível verificar que a complexação alterou de forma significativa a estrutura do polímero devido a alteração no valor do índice de cristalinidade.

3.6- Estudo eletroquímico

A fim de identificar o melhor pH para efetuar as análises de voltametria, foi realizado o estudo variando este parâmetro nos pHs de 5,5 e 7,4. Para o eletrodo preparado utilizando a proporção de 95% de grafite para 5% de quitosana, a Figura 13A mostra o perfil da voltametria cíclica em presença do hexacianoferrato(II) de potássio, utilizando como eletrólito uma solução tampão pH 5.5 em diferentes taxas de varredura. O uso do hexacianoferrato(II) de potássio é um composto de coordenação que possui os processos de oxidação e redução bem definidos pela literatura.

É possível observar nos gráficos que o pico catódico desloca-se para um potencial mais positivo, enquanto o pico anódico desloca-se para um potencial mais negativo. Além disso, as correntes de pico aumentam linearmente com a velocidade de varredura na faixa de 25 a 500 mV s^{-1} (Figura 13), sugerindo claramente um processo de oxidação/redução eletroquímica. Entretanto, não ocorre grande alteração no perfil dos voltamogramas com a variação da velocidade, apenas uma relação de proporcionalidade entre os aumentos da corrente com a velocidade de varredura. Sabe-se que, se escolhida uma velocidade muito alta, alguns processos podem ser perdidos. Para o pH 5,5 observou-se uma melhor definição dos picos anódicos e catódicos.

Foram construídos gráficos de regressão linear relacionando a corrente de pico anódica e catódica (Figura 14 e 15), onde é possível observar que com o aumento da taxa de varredura, o valor de Ep também aumentou gradualmente, indicando um processo quase reversível para os dois pHs estudados. Os coeficientes de correlação (R2) obtidos para as medidas em tampão pH 5,5 foi 0,96 (Figura 14) enquanto em pH 7,4 (Figura 15) os valores de R2 alcançaram foi 0,97 para o pico catódico, o que confirma que o processo redox apresenta forte influência de espécies eletroativas presentes na superfície do eletrodo.

Conclusão

Pode-se confirmar que ocorreu a formação da Base de Schiff (BS) e do composto de coordenação com níquel, uma vez que no UV-Vis foi possível identificar a banda característica de ligação C=N e de bandas do Infrevermelho. O DRX e a análise térmica demonstraram diferenças nos materiais também, confirmando a modificação. Com relação a eletroquímica, o estudo demonstrou que o material possui potencial para ser utilizado como eletrodo e que o pH melhor para identificação dos picos parece ser o 5,5. Estudos posteriores serão realizados para a determinação do ácido ascórbico.

Referências

ANTONY, R.; MANICKAM, T. D.; SARAVANAN, K.; KARUPPASAMY, K.; BALAKUMAR, S. Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu (II), Co (II) and Ni (II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan. Journal of Molecular Structure, v. 1050, p. 53-60, 2013.

ABOU-ZIED, N. Y.; WALY, A. I.; KANDILE, N. G.; RUSHDI, M. I.; EL-SHEIKH, M. A.; BOGHDADY, M. B. Thermal stability and degradation of chitosan modified by acetophenone. Journal of Applied Polymer Science, Hoboken, v. 122, n. 4, p. 2513-2519, 2011. DOI: 10.1002/app.34351.

ARAÚJO, E. L. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes of Biopolymeric Schiff Bases of Salicylaldehydes and Chitosan. International Journal of Biological Macromolecules, v. 95, p. 168–176, fev. 2017.

BARAN,T; MENTES, A; ARSLAN, H. Synthesis and characterization of water soluble O-Carboxymethyl chitosan Schiff bases and Cu(II) complexes. International Journal of Biological macromolecules, V. 72, p.94-103, 2015

CAVALCANTE, N. G. S. Estudo comparativo entre complexos de cobre com ligantes bases de Schiff sintetizados a partir da quitosana. 2016. 102 f. Monografia (Graduação em química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

DE ARAÚJO, E. R.; CARVALHEIRO, E. T. G. Synthesis and characterization of schiff base-metal complexes. J. Biol. Macromol, V. 99, P.168-178, 2017.

FERREIRA, A. P. G.; MOERSCHBACHER, B. M.; CARVALHEIRO, E. T. G Chitosan-based materials and their biomedical applications. Carbohydr. Polym, V. 220, P. 417-437, 2019.

GOMES, J. F. Síntese e caracterização de compostos de oxovanádio (IV) com bases de Schiff potencialmente pentadentadas. 2000.130f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

GUINESI, L. S.: CAVALHEIRO, É. T. G. Influence of degree of substitution in biopolymeric Schiff bases on the kinetic of thermal decomposition by non-isothermal procedure. Thermochimica Acta, v. 449, n. 1-2. p. 1-7. 2006a.

HASSAN, R.; ARIDA, H.; MONTASSER, M.; LATIF, M. A. Synthesis of new Schiff base from natural products for remediation of water pollution with heavy metals in industrial areas. Journal of Chemistry, v. 2013, p. 1-10, 2013.

JAGADISH, R. S.; DIVYASHREE, K. N.; VISWANATH, P.; RAJ, B.; Carbohydr. Polym. 2012, 87, 110.

KIANFAR, Ali Hossein et al. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni (II) and Cu (II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1 out. 2010.

LIMA, J. C. de; ALARCON, R. T.; BANNACH, G.; FERREIRA, A. P. G.; SCHMITT, C. C.; CAVALHEIRO, É. T. G.Schiff-base-modified chitosan-metal complexes as catalysts in CO2 cycloaddition reactions. ACS Omega, Washington, v. 11, n. 27, p. 39990-40004, 2026. DOI: 10.1021/acsomega.6c01736.

MALEKSHAH, R. E. Developing a biopolymeric chitosan supported Schiff-base and Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes and biological evaluation as pro-drug. International Journal of Biological Macromolecules, v. 152, p. 846–861, jun. 2020.

PONTES, A. C. F.; CARVALCANTE, N. G. S.; JUNIOR, F. L. D. S.; SILVA, F. O. N. da ; PONTES, T. P. de A. Schiff base complexes and their electrochemical applications. Quim. Nova, V. 26, n. 4, p. 336, 2023.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. Introdução à Espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

PARAJÓN-COSTA, B. S.; GONZÁLEZ-BARÓ, A. C. Structure, tautomerism, spectroscopic and DFT study of o-vanillin derived Schiff bases containing thiophene ring. Journal of Molecular Structure, v. 1165, p. 381-390, 2018.

SHI, B.; ZHANG, H.; SHEN, Z.; BI, J.; DAI, S. Developing a chitosan supported imidazole Schiff-base for high-efficiency gene delivery. Polymer Chemistry. v. 4, n. 3, p. 840-850, 2013.

SISOLÁKOVÁ, L.; HOVANCOVÁ, J.; OMINÁKOVÁ, R.; OMINÁK, A.; TINKOVÁ, L.; TRISÍKOVÁ, I.; FARKA, Z.; PASTRUCHA, M.; RADONÁK, J. Eletrochemical properties of Schiff base complexes. J. Electroanal. Chem, V. 860, p. 202. 2011.

SAGHAFAROUSH, L.; HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; KHALILZADEH, B. Schiff base modified electrodes for electrochemical sensing. Electrochim. Acta, V. 56, p. 1051-1057, 2011.

SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Caracterização de quitosanas obtidas por desacetilação de quitina sob diferentes condições. Polímeros, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 63-70, 1998

SALAMA, H. E.; SAAD, G. R.; SABAA, M. W. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases Based on Chitosan and Arylpyrazole Moiety. International Journal of Biological Macromolecules, v. 79, p. 996–1003, ago. 2015.

THANDAPANI, G.; PRASAD, P. S.; SUDHA, P, N.; SUKUMARAN, A.; Int. J. Biol.

Macromol. 2017, 104, 1794

WANG, J.; LIAN, Z.; WANG, H.; JIN, X.; LIU, Y. Synthesis and antimicrobial activity of Schiff base of chitosan and acylated chitosan. Journal of Applied Polymer Science, v. 123, n. 6. p. 3242-3247, 2012.

ZHAO, D.; YU, S.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. Polymers, 10(4), 462, 2018.

Anexos

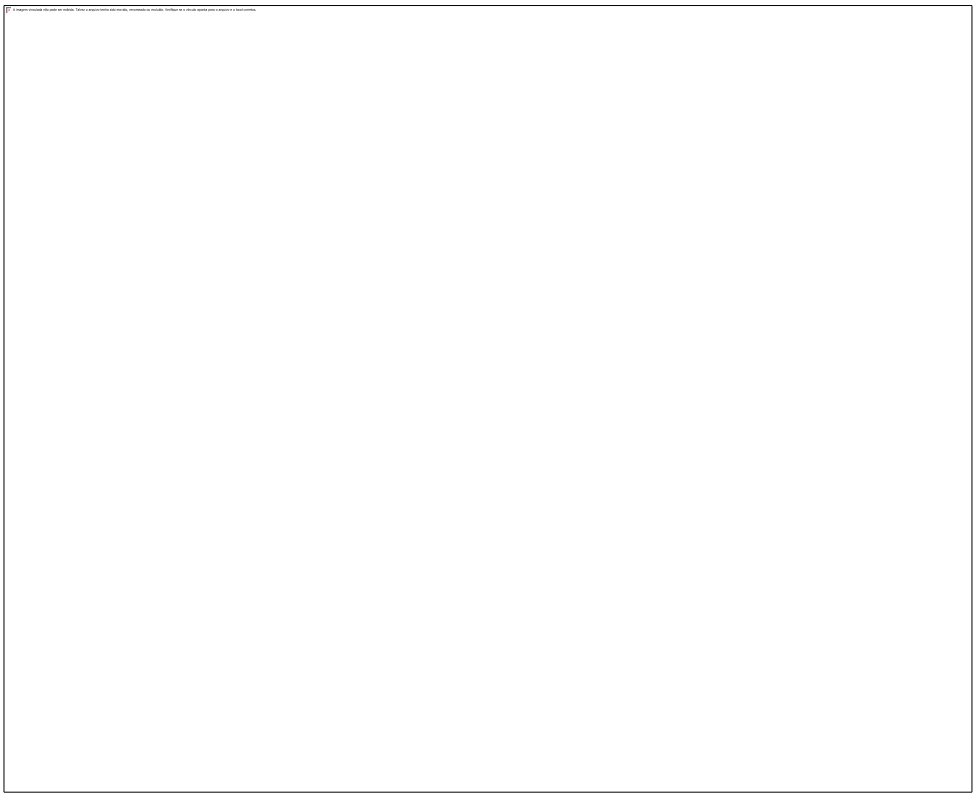


Figura 1-Tabela 1 de reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais

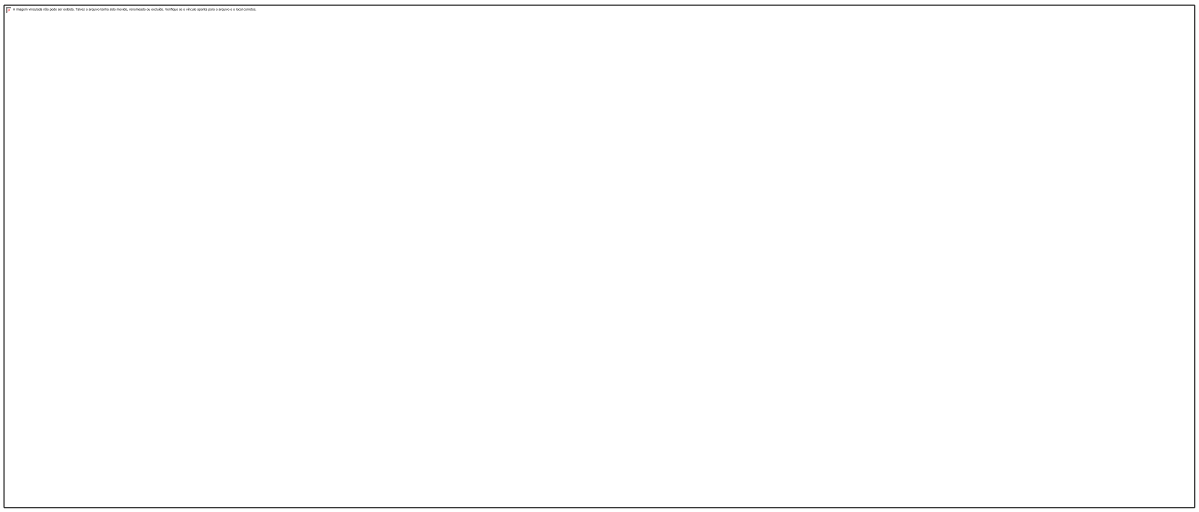


Figura 2-Tabela 2 de relação entre massa de grafite/BS-Ni

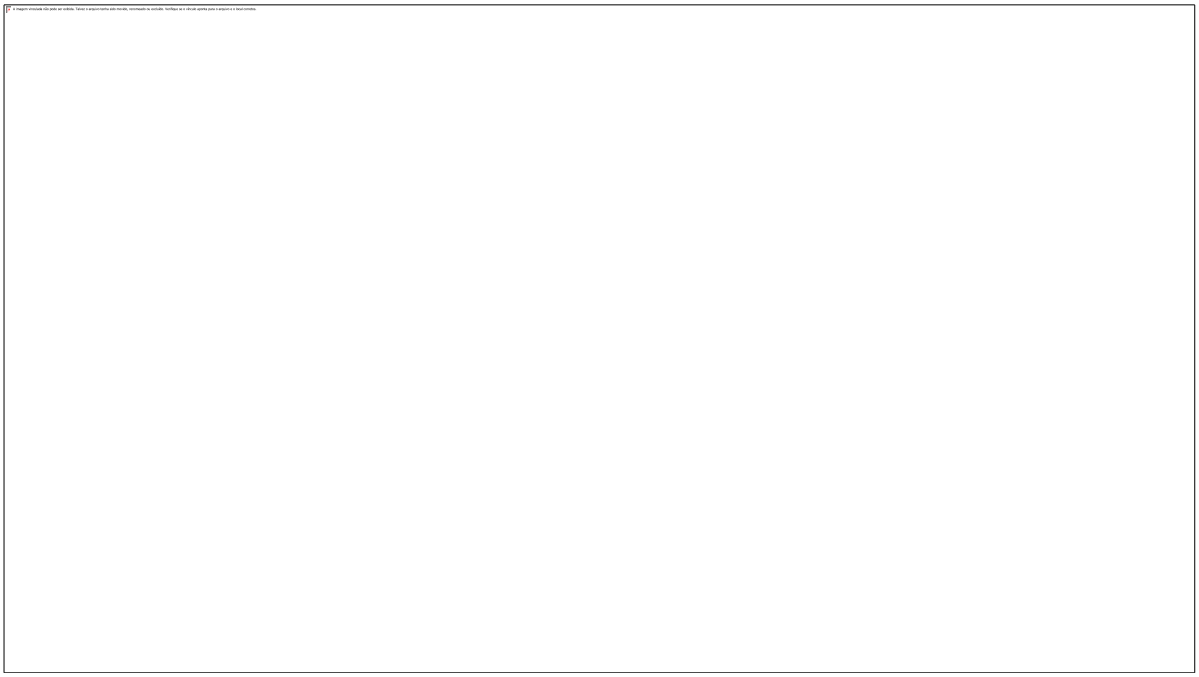


Figura 3- Tabela 3 de solubilidade dos compostos em diferentes solventes

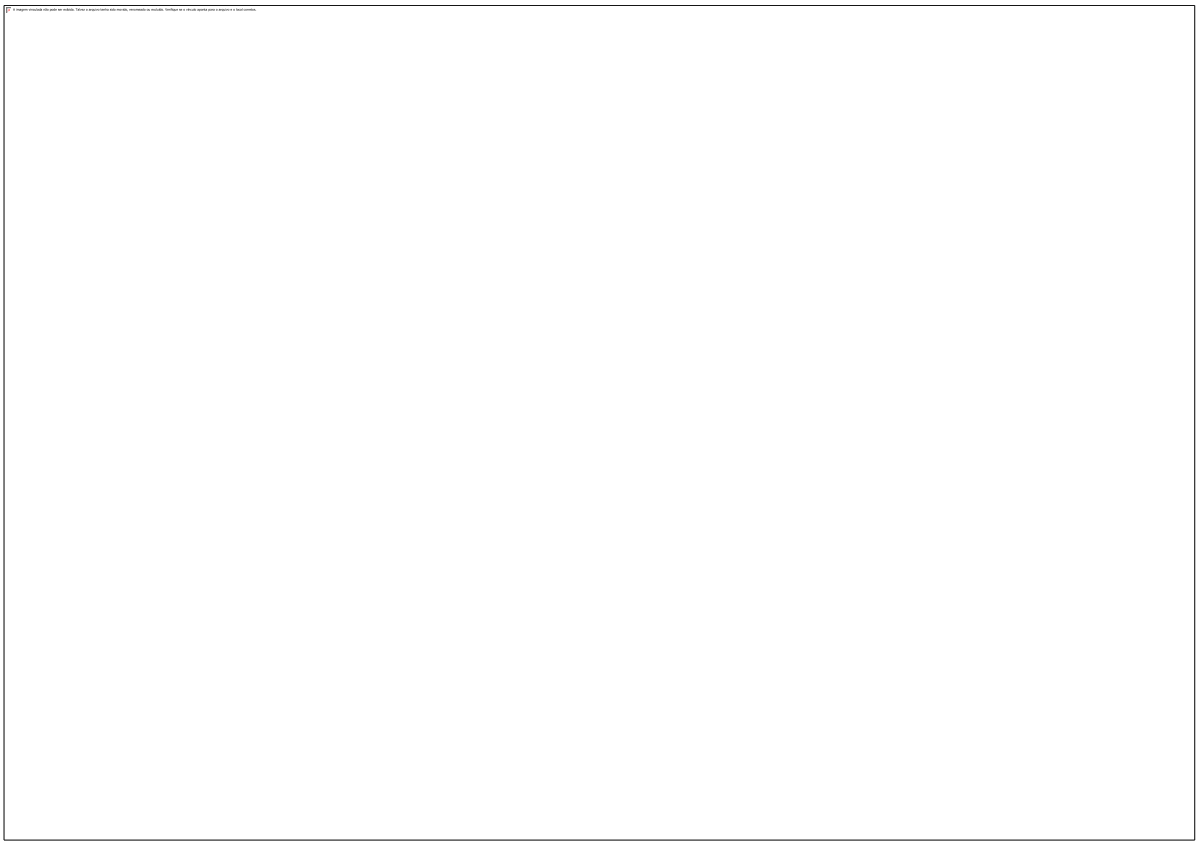


Figura 4- Espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO do ligante salicilaldeído (vermelho) e da base de Schiff (preto)

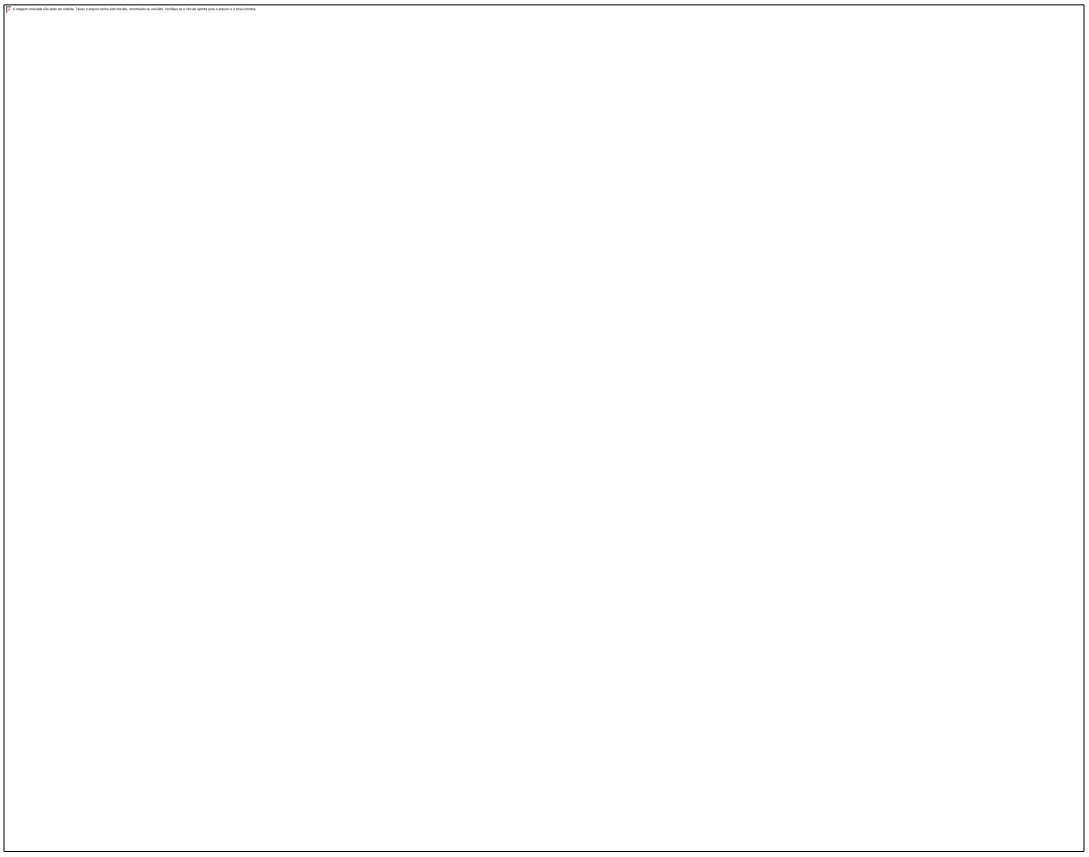


Figura 5 - Espectroscopia na região do UV-Visível em solução tampão fosfato pH 5,5 para a base de schiff coordenada ao níquel

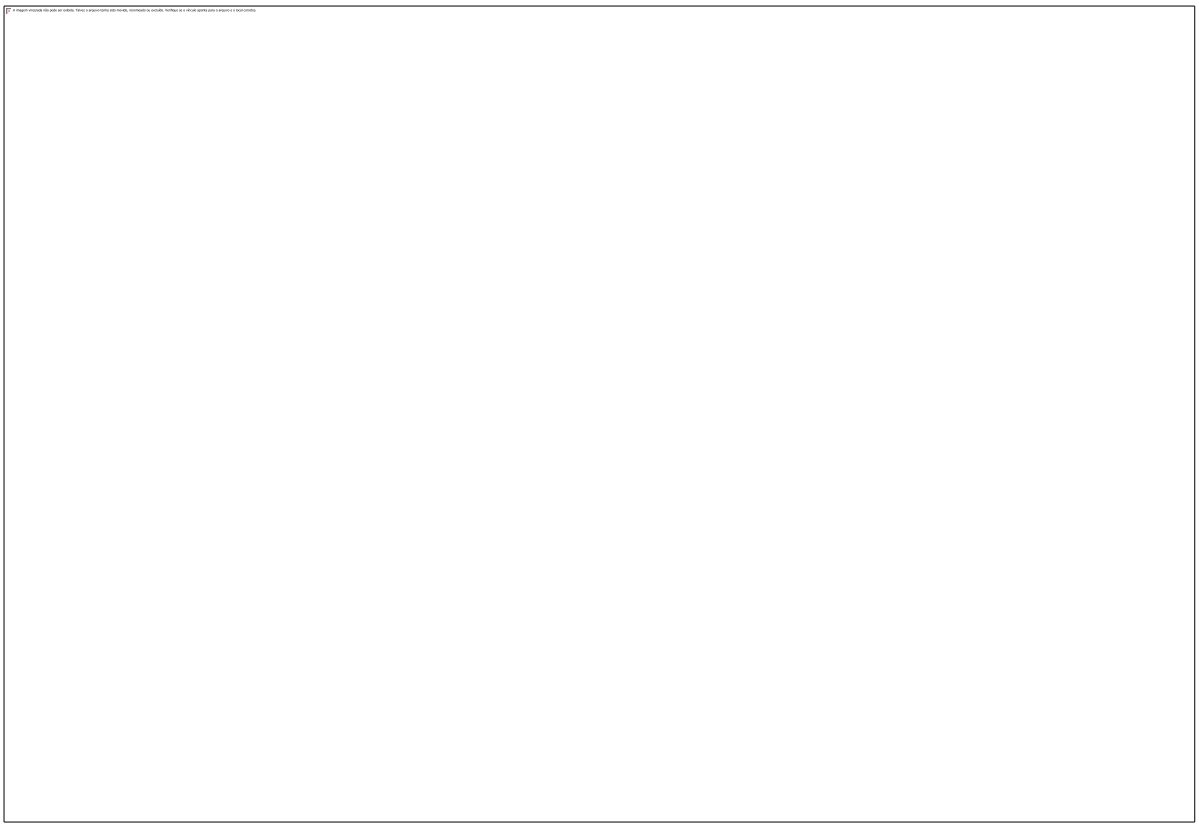


Figura 6- Espectro vibracional do salicilaldeído na região de 4000 a 400 cm-1

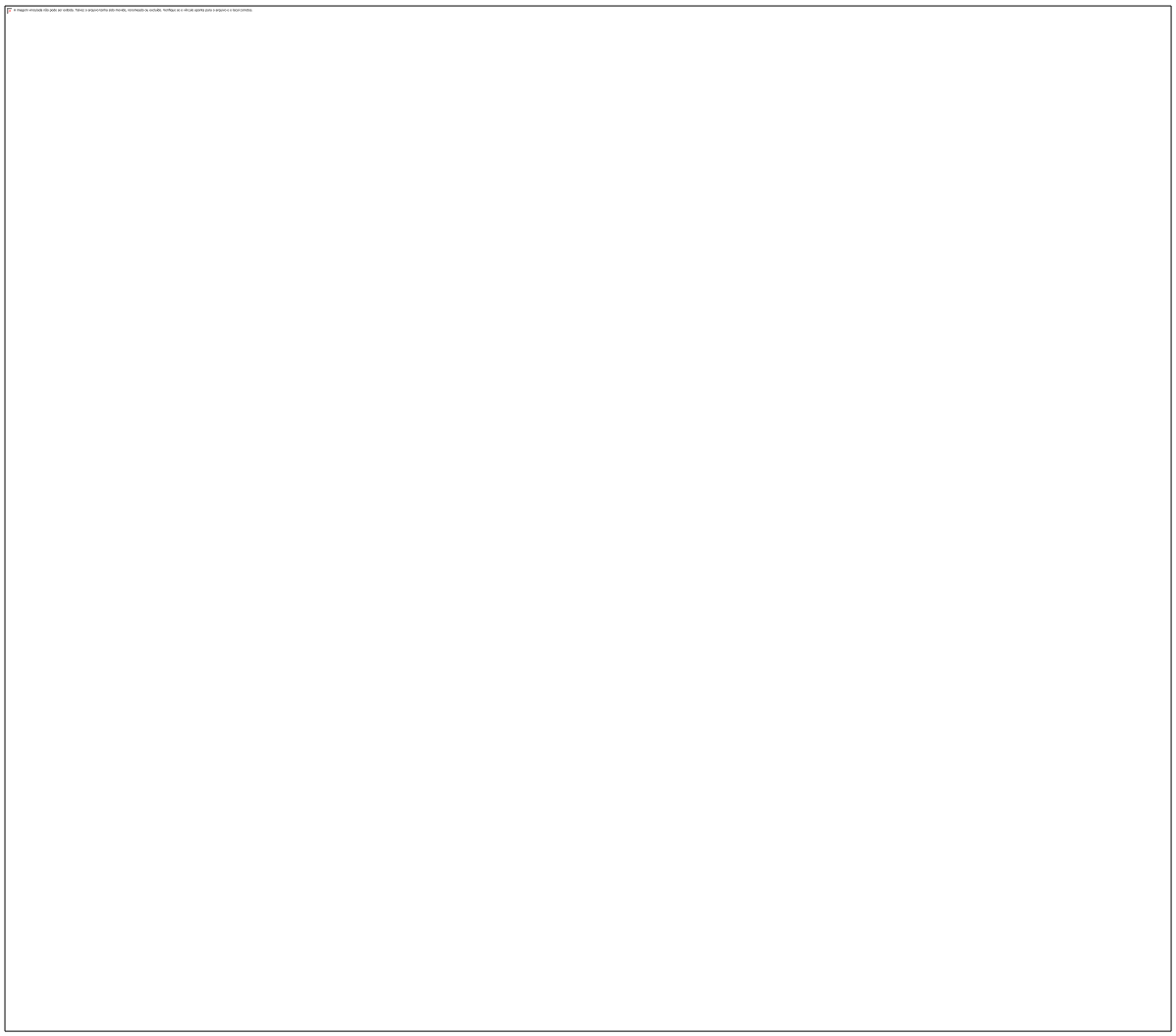


Figura 7- Sobreposição da quitosana (Vermelho) e base de Schiff (preto)

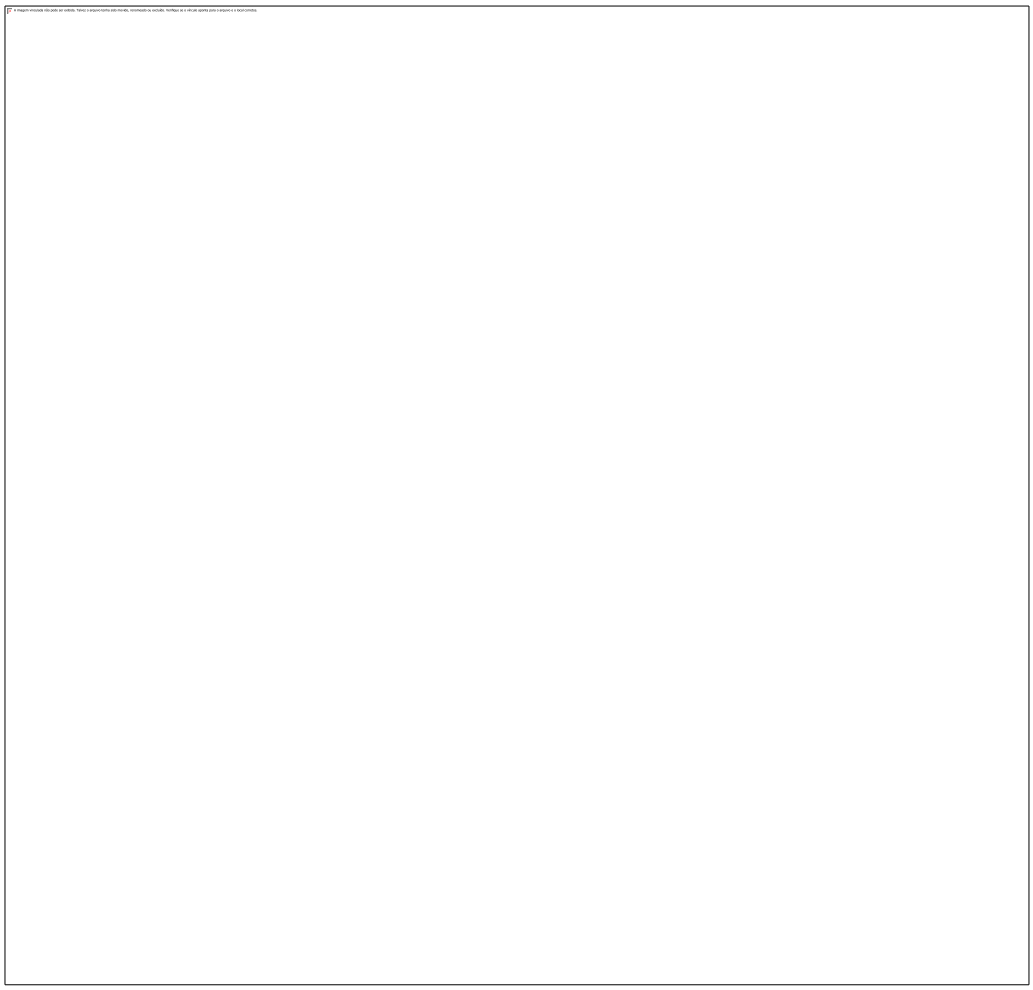


Figura 8- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Ni(vermelho)



Figura 9- Tabela 4 de modos vibracionais fundamentais dos espectros vibracionais dos compostos de QP, BS e BS-Ni

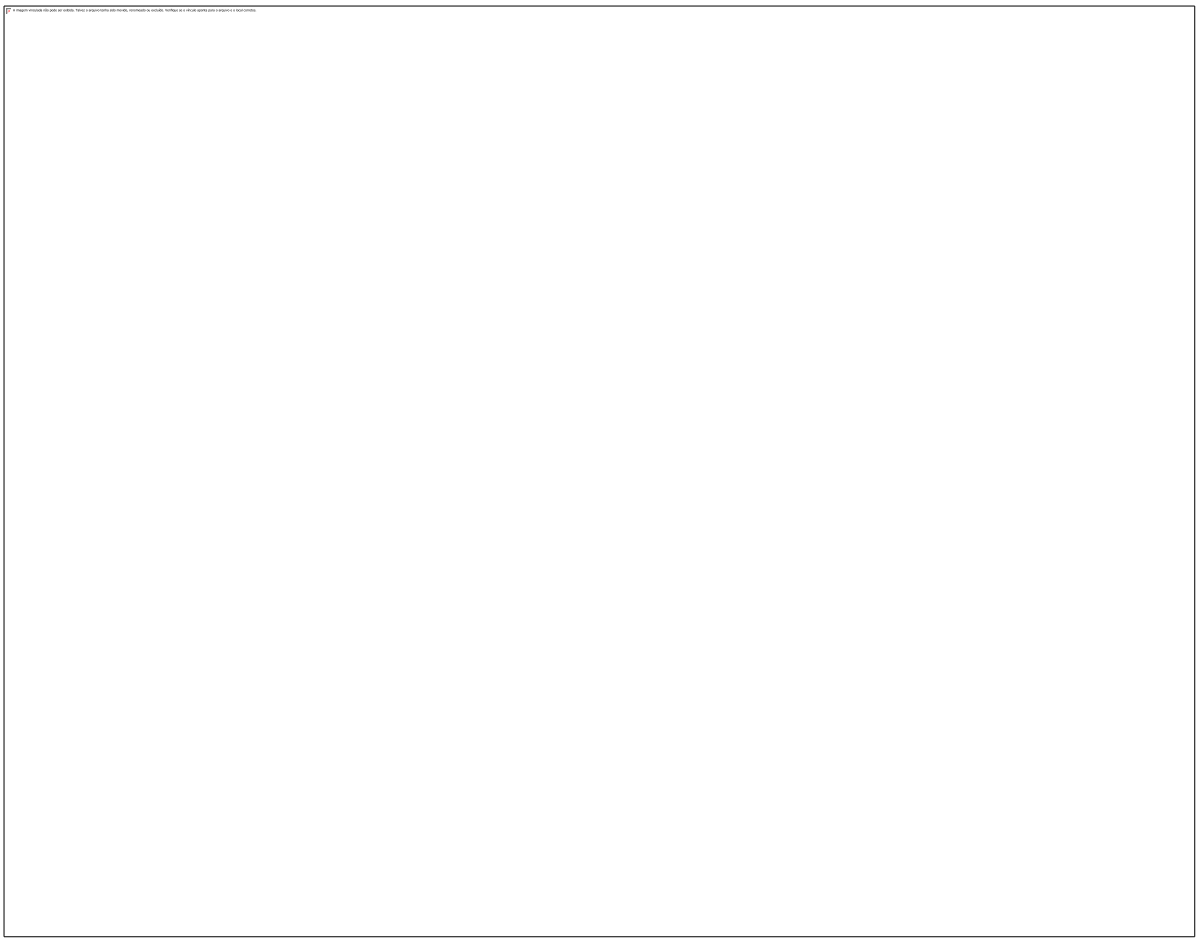


Figura 10- Gráfico de análise termogravimétrica para a quitosana

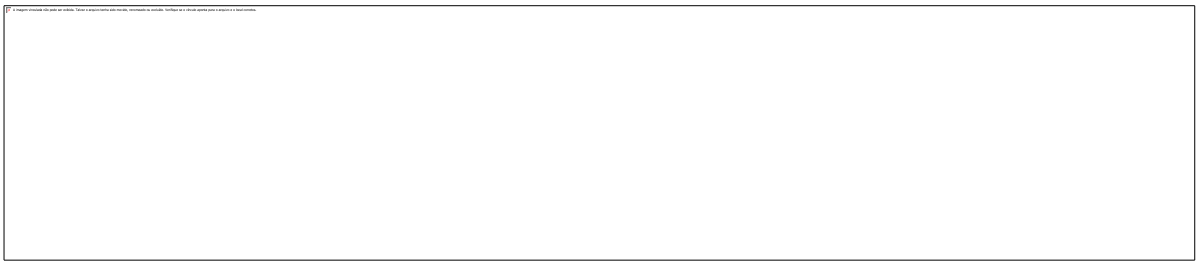


Figura 11-Tabela 5 de dados de perda de massa para análise termogravimétrica

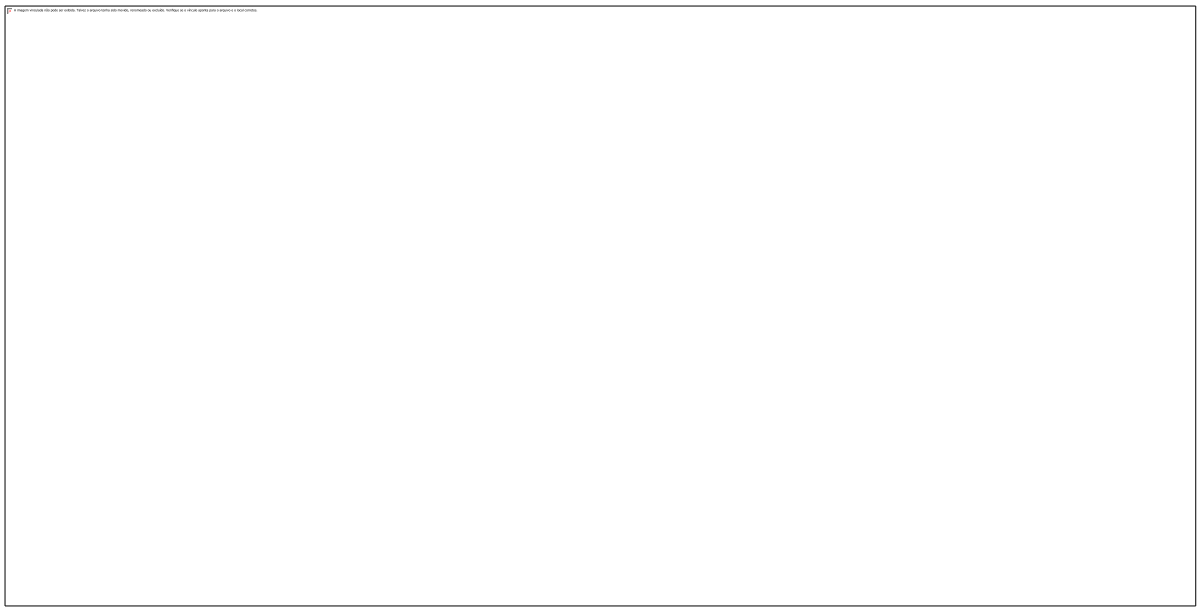


Figura 12- Espectros DRX de quitosana (QP), Base de Schiff (BS) e seu complexo (BS-Ni)

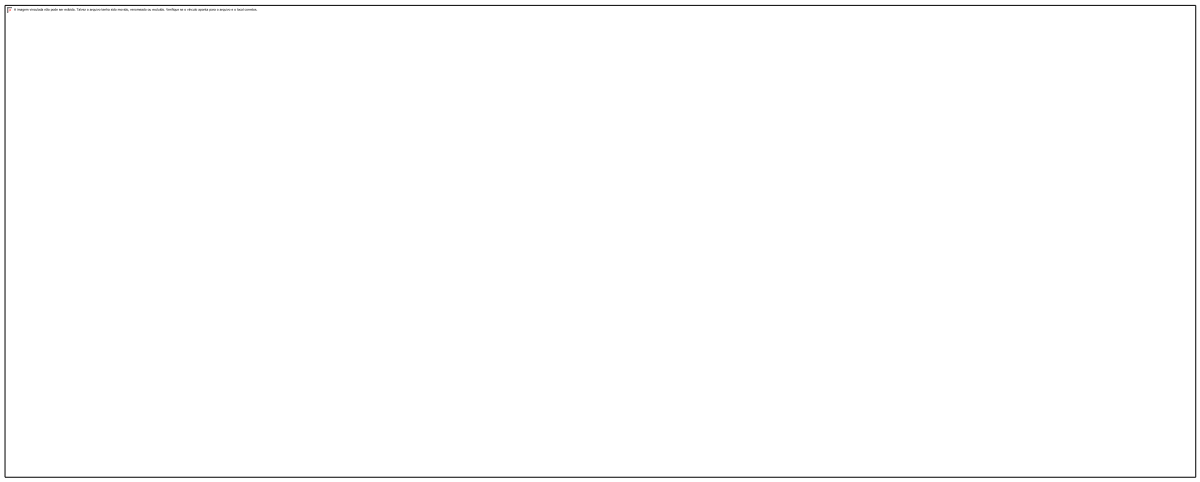


Figura 13- Gráfico da voltametria cíclica do hexacianoferrato(II) de potássio em solução tampão pHs 5.5 (A) e 7,4 (B) em diferentes taxas de varredura

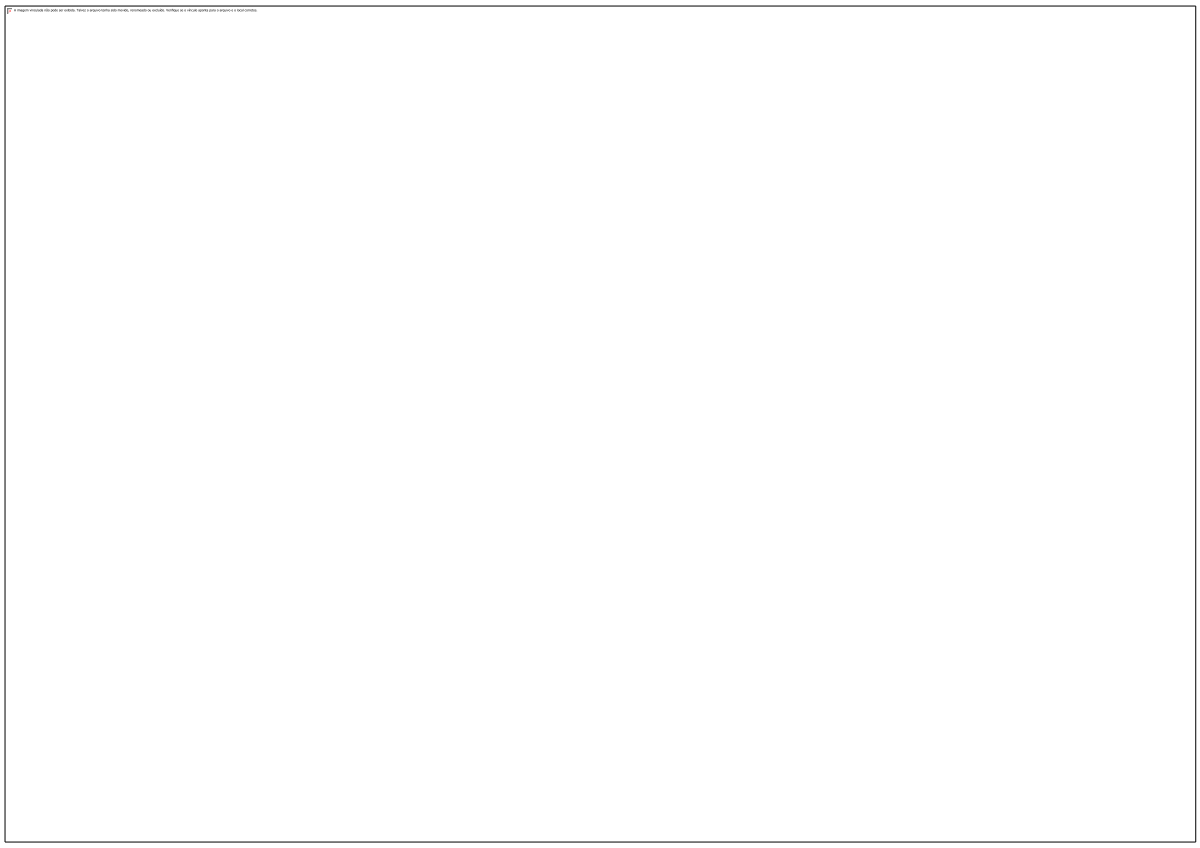


Figura 14- Gráfico de regressão linear para os estudos de eletrodo modificado com BS-Ni e testado em solução tampão de fosfato pH 5,5 em K3[Fe(CN)6], oxidação (preto), redução (vermelho)

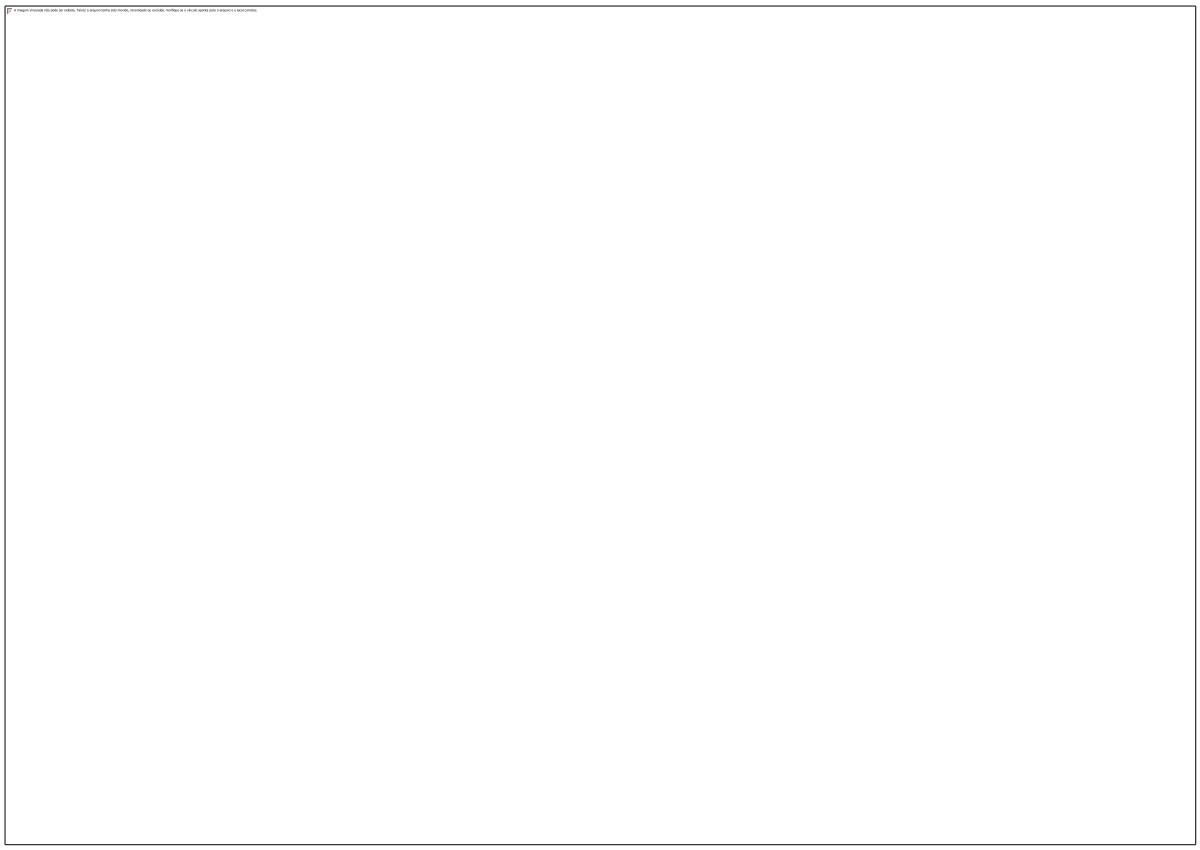


Figura 15- Gráfico de regressão linear para os estudos feitos em eletrodo modificado com solução tampão de fosfato pH 7,4 em K3[Fe(CN)6], oxidação (preto), redução (vermelho)

CÓDIGO: ET0460

AUTOR: PEDRO OLIVEIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: Análise de trajetórias de dinâmica molecular ab initio em zeólitas: extração de descritores dinâmicos e relação com propriedades estruturais-temporais

Resumo

O volume massivo de dados em simulações de ciência dos materiais torna o pós-processamento um desafio crítico. Este trabalho apresenta um software modular em Python (utilizando NumPy, SciPy e ASE) para extrair e analisar descritores estruturais e topológicos de trajetórias de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) geradas pelo Quantum ESPRESSO.

A arquitetura orientada a fluxo de dados divide-se em três módulos:

Barista: orquestração e interface de linha de comando.

Grinder: extração de trajetórias e parâmetros termodinâmicos dos logs.

Moka: cálculo de métricas geométricas sob Condições Periódicas de Contorno.

A ferramenta calcula propriedades dinâmicas como volume poliédrico, índice de distorção, alongamento quadrático e número de coordenação efetivo via Convenção da Menor Imagem (MIC). Validado no sistema zeolítico ABW (Si/Al=1), o software demonstrou alta precisão na extração de grandezas físicas (energia total e temperatura) e na análise da integridade topológica temporal de sítios tetraédricos (SiO_4). O sistema constitui uma solução exata, reprodutível e de baixo custo computacional, reduzindo significativamente o tempo de processamento dos dados.

Palavras-chave: descritores estruturais, estrutura eletrônica, DFT, sólidos porosos

TITLE: Analysis of ab initio molecular dynamics trajectories in zeolites: extraction of dynamic descriptors and relationship with structural-temporal properties

Abstract

The massive volume of data in materials science simulations makes post-processing a critical challenge. This paper presents modular software written in Python (using NumPy, SciPy, and ASE) to extract and analyze structural and topological descriptors from ab initio molecular dynamics (AIMD) trajectories generated by Quantum ESPRESSO.

The data-flow-oriented architecture is divided into three modules:

Barista: orchestration and command-line interface.

Grinder: extraction of trajectories and thermodynamic parameters from the logs.

Moka: calculation of geometric metrics under Periodic Boundary Conditions.

The tool calculates dynamic properties such as polyhedral volume, distortion index, quadratic elongation, and effective coordination number via the Minimum Image Convention (MIC). Validated on the ABW zeolite system (Si/Al=1), the software demonstrated high accuracy in extracting physical quantities (total energy and temperature) and in analyzing the temporal topological integrity of tetrahedral sites (SiO_4). The system provides an exact, reproducible, and computationally efficient solution, significantly reducing data processing time.

Keywords: structural descriptors, electronic structure, DFT, porous solids

Introdução

A era digital é definida pela presença constante da tecnologia e por uma crescente dependência técnica nas atividades cotidianas, originando um cenário de sobrecarga informacional sem precedentes. Nesse contexto, o Big Data surge como um conjunto massivo, diverso e complexo de dados que desafia os métodos tradicionais de armazenamento e análise. Estruturalmente, o Big Data apoia-se na tríade dos 3Vs: volume massivo de informações (em escalas de petabytes ou zettabytes), velocidade de processamento em tempo real e variedade de fontes e formatos de dados.

A produção de conhecimento científico contemporâneo apresenta um crescimento exponencial no volume de dados gerados, impulsionado por avanços tecnológicos que transformaram a pesquisa. Tradicionalmente, o conhecimento origina-se em experimentos físicos de laboratório sob condições controladas. Contudo, simulações computacionais e modelos matemáticos emergiram como fontes fundamentais, permitindo processar estruturas de dados complexas e grandes volumes de informação. Enquanto os dados experimentais derivam de ambientes laboratoriais e são teoricamente passíveis de reprodução exata, os dados simulacionais são extraídos de modelos digitais que facilitam a repetição do experimento. No entanto, a gestão desses recursos tornou-se um desafio crítico. A alta complexidade das análises e a heterogeneidade dos arquivos geram uma crise de reprodutibilidade na comunidade acadêmica: estimativas indicam que cerca de 70% dos pesquisadores já falharam ao tentar reproduzir experimentos alheios, sobretudo pela falta de metadados adequados e pela indisponibilidade de códigos.

O Quantum ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) é uma suíte integrada de código aberto voltada para a modelagem quântica de materiais em nanoescala. Fundamentada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a ferramenta utiliza bases de ondas planas e pseudopotenciais para representar interações elétron-íon. Desde o seu início, o projeto prioriza a eficiência computacional, permitindo a execução desde computadores pessoais até supercomputadores paralelos.

As aplicações do Quantum ESPRESSO abrangem uma vasta gama de propriedades físico-químicas. Seu núcleo (pacotes PWscf e CP) realiza cálculos de estado fundamental, otimizações estruturais e dinâmica molecular ab initio (AIMD). A suíte inclui recursos para a Teoria do Funcional da Densidade Perturbativa (DFPT), viabilizando o cálculo de fônons, propriedades dielétricas e espectros Raman e infravermelho. Expansões recentes incorporaram correções de Hubbard (DFT+U), funcionais de van der Waals e estudos de estados excitados via TDDFT e teoria de muitos corpos (GW e BSE).

A evolução do software passou de uma estrutura monolítica para uma distribuição modular e colaborativa. Criado em 2002, o projeto foca na refatoração do código em camadas fracamente acopladas e no uso de bibliotecas matemáticas especializadas (como LAXlib e FFTXlib). Esse esforço visa garantir alto desempenho em arquiteturas heterogêneas (GPUs), preparando o código para a computação em exaescala.

Para gerenciar e analisar dados, o ecossistema oferece o módulo PostProc, que extrai densidades para programas como XCrySDen e VMD via XML e HDF5. A integração com o AiiDA possibilita a automação de fluxos de trabalho e o rastreamento de dados, enquanto o AiiDAlab fornece uma interface web intuitiva para simulações reprodutíveis.

Apesar dessa estrutura, identificou-se uma lacuna na extração de descritores dinâmicos correlacionados a propriedades estruturais-temporais. Para suprir essa demanda, desenvolveu-se uma ferramenta voltada a medidas geométricas ao longo do tempo em dinâmica molecular ab initio (AIMD) — como distâncias, ângulos, diedros, volume

poliédrico, índice de distorção, alongamento quadrático, variância angular e número de coordenação efetivo. Essas métricas oferecem percepções essenciais sobre o comportamento físico-químico.

Metodologia

Metodologia

Visão Geral e Levantamento de Requisitos

O desenvolvimento da ferramenta adotou o modelo de prototipação iterativa para automatizar o pós-processamento de simulações de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) executadas no pacote Quantum ESPRESSO. A ferramenta reduz o tempo gasto na inspeção manual e elimina erros no parsing e conversão dos arquivos de saída (logs do executável pw.x).

Os requisitos do sistema dividem-se em:

Requisitos Funcionais (RF):

RF01 (Importação de Arquivos): Leitura e parsing estruturado dos arquivos de log da AIMD.

RF02 (Extração e Armazenamento): Captura automatizada de grandezas físicas (energia, volume, temperatura, pressão) e posições atômicas a cada passo de tempo.

RF03 (Processamento Analítico): Cálculo de estatísticas descritivas, médias temporais, flutuações e parâmetros geométricos sob Condições Periódicas de Contorno (PBC).

RF04 (Visualização e Exportação): Geração de gráficos de evolução temporal e exportação em formato tabular (CSV) e estrutural (CIF).

Requisitos Não-Funcionais (RNF):

RNF01 (Desempenho): Processamento eficiente de logs extensos (centenas de megabytes) com baixo consumo de memória RAM.

RNF02 (Compatibilidade): Execução multiplataforma (Linux, Windows, macOS e clusters HPC).

RNF03 (Usabilidade): Interface de linha de comando (CLI) intuitiva com mensagens de erro orientativas.

Arquitetura e Modelagem do Sistema

O software foi desenvolvido sob uma arquitetura orientada a fluxo de dados (Data Flow Architecture) e estrutura modular, dividida em três etapas:

Orquestração e Extração (Barista e Grinder): O executável Barista gerencia a CLI (via argparse) e aciona o orquestrador Grinder. Este segmenta a leitura em duas vertentes:

GrinderScalars: Varre o log buscando cadeias de texto padronizadas para extrair propriedades termodinâmicas e exportá-las para um arquivo CSV.

GrinderTrajectory: Extrai parâmetros de célula e coordenadas atômicas iterativamente, exportando para o formato XYZ.

Conversão de Formatos: O sistema converte automaticamente cada quadro da trajetória do formato XYZ para o formato cristalgrafico CIF (Crystallographic Information File).

Análise de Descritores Estruturais (Moka): O módulo Moka processa os arquivos CIF gerados. Apoiado pelos submódulos Moka_Math (geometria sob PBC) e CoordinationPolyhedron (topologia), calcula distâncias, ângulos e estatísticas estruturais.

Stack Tecnológica

A solução utiliza ferramentas consolidadas na comunidade de química computacional:

Linguagem Base: Python 3 (com suporte nativo a CLI via argparse, manipulação de arquivos via pathlib e tabelas via csv).

NumPy: Operações matriciais otimizadas para cálculo de vetores e métricas espaciais.

SciPy (ConvexHull): Algoritmo de fecho convexo para modelagem espacial de poliedros.

ASE (Atomic Simulation Environment): Leitura e conversão de formatos cristalográficos.

Algoritmos e Lógica Principal

Convenção da Menor Imagem (MIC) e Métricas Geométricas

Para respeitar a simetria de translação do cristal sob PBC:

O vetor deslocamento cartesiano entre dois pontos é convertido para coordenadas fracionárias multiplicando-o pela matriz inversa da célula unitária.

Aplica-se a correção periódica subtraindo o valor inteiro arredondado, restringindo as componentes ao intervalo de -0,5 a 0,5.

O vetor corrigido é multiplicado pela matriz direta da célula para retornar ao espaço cartesiano.

Com o vetor corrigido, calcula-se:

Distância Euclidiana: Norma do vetor de menor imagem.

Ângulo Interatômico: Ângulo entre vetores de menor imagem, com limitação do produto escalar no intervalo de -1,0 a 1,0 para evitar erros numéricos na função arco cosseno.

Ângulo Diedro: Torção entre quatro centros atômicos com correção por PBC.

Identificação de Poliedros e Descritores

A vizinhança atômica é identificada por um raio de corte padrão de 2,5 Å sob MIC. As coordenadas dos ligantes são submetidas ao algoritmo de Envoltória Convexa (Convex Hull) da biblioteca SciPy para calcular:

Volume Poliédrico: Volume tridimensional interno do poliedro de coordenação.

Índice de Distorção (DI): Variação relativa média dos comprimentos de ligação em relação à distância média.

Alongamento Quadrático: Distorção radial do poliedro comparada a um poliedro regular de mesmo volume.

Variância do Ângulo de Ligação: Desvio dos ângulos internos frente aos ângulos ideais de uma geometria perfeita.

Número de Coordenação Efetivo (ECoN): Métrica contínua e fracionária que pondera a contribuição de cada vizinho com base na distância da ligação mais curta, oferecendo alta estabilidade frente a flutuações térmicas.

Interface de Uso e Execução

A interação ocorre via Linha de Comando (CLI). O módulo Barista recebe como argumento obrigatório o caminho para o log do Quantum ESPRESSO (python barista.py caminho/para/espresso.log).

Opções adicionais:

É possível incluir a flag -c ou --commands acompanhada de um arquivo de configuração para direcionar o Moka na análise geométrica.

O módulo Moka também pode ser executado de forma isolada apontando diretamente para uma pasta contendo os arquivos CIF previamente extraídos (python3 moka.py pasta_cifs comandos.txt > saida.csv).

Resultados e Discussões

Resultados e Discussão

Para validar a precisão e a eficiência da ferramenta desenvolvida, realizou-se um estudo de caso utilizando a simulação de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) do sistema zeolítico ABW com razão Si/Al = 1. A preparação inicial do sistema, bem como a geração do arquivo de entrada (input) para o Quantum ESPRESSO, foram facilitadas pela interface gráfica BURAI, que também permitiu a renderização prévia da estrutura cristalográfica. Os parâmetros detalhados de execução da dinâmica molecular encontram-se no Apêndice A.

Evolução Temporal dos Descritores Geométricos

Para a execução da análise topológica, o módulo orquestrador Barista foi invocado utilizando um arquivo de comandos customizado, fornecido através do argumento -c. Esse arquivo teve o propósito de direcionar o cálculo para um sítio específico da zeólita ABW em vez de mapear a estrutura inteira indiscriminadamente.

A diretiva utilizada instruiu o sistema a rastrear a evolução de um poliedro de coordenação (POLYHEDRON) composto pelo átomo central de índice 8 (tetraedro de SiO_4) e seus respectivos ligantes na primeira esfera de coordenação (índices 12, 16, 18 e 22):

```
POLYHEDRON
1
8 12 16 18 22
```

O rastreamento focado nesse agrupamento atômico permitiu monitorar a integridade estrutural específica desse tetraedro ao longo da trajetória térmica. A partir das tarefas lidas da configuração, calcularam-se os descritores geométricos poliédricos a cada passo temporal utilizando os arquivos estruturais (.cif).

A Figura 3 exibe a evolução temporal do Volume Poliédrico e do Índice de Distorção (DI) para este sítio tetraédrico rastreado.

Validação da Célula Unitária e Estrutura Inicial

A estrutura da zeólita ABW foi processada com sucesso pelo módulo orquestrador. A Figura 1 ilustra a conformação da célula unitária utilizada, destacando os sítios tetraédricos formados por SiO_4 e AlO_4, que serviram como alvos para o algoritmo de busca de poliedros de coordenação.

Figura 1: Representação da célula unitária do sistema zeolítico ABW (Si/Al = 1) renderizada a partir dos dados estruturais iniciais.

Extração de Escalares Termodinâmicos

O arquivo de log gerado pelo Quantum ESPRESSO foi submetido ao módulo de extração. O parsing ocorreu sem erros, e os dados foram exportados para o formato tabular. Para atestar a correta captura das grandezas físicas, a Figura 2 apresenta a evolução temporal da Energia Total e da Temperatura do sistema durante a simulação.

Figura 2: Evolução temporal das propriedades termodinâmicas extraídas pelo software: (a) Energia Total e (b) Temperatura ao longo dos passos da dinâmica molecular.

A ausência de descontinuidades anômalas nos gráficos gerados a partir do arquivo extraído comprova a robustez das expressões regulares e dos laços de repetição implementados para a leitura do log.

Validação da Análise Topológica sob Condições Periódicas

A validação do módulo de análise topológica e da implementação das Condições Periódicas de Contorno (PBC) foi realizada monitorando a integridade dos poliedros de coordenação ao longo da trajetória térmica. Utilizando o arquivo de trajetórias convertido (.cif), calcularam-se os descritores geométricos poliédricos a cada passo temporal.

A Figura 3 exibe a evolução temporal do Volume Poliédrico e do Índice de Distorção (DI) para um átomo de Silício e um de Alumínio selecionados aleatoriamente.

Figura 3: Trajetória temporal dos descritores geométricos calculados para sítios tetraédricos: (a) Volume Poliédrico e (b) Índice de Distorção (DI).

Observa-se que, apesar das flutuações induzidas pela temperatura da simulação, o volume do poliedro manteve-se consistente, e o índice de distorção oscilou em torno de um valor médio de equilíbrio. Esses resultados validam matematicamente as funções de distância e ângulo interatômico implementadas no código sob a Convenção da Menor Imagem (MIC).

Conclusão

O presente trabalho cumpriu seu objetivo ao desenvolver e validar uma ferramenta computacional modular voltada ao pós-processamento automatizado de simulações de Dinâmica Molecular Ab Initio (AIMD) geradas pelo pacote Quantum ESPRESSO. A arquitetura implementada, dividida entre os módulos Barista, Grinder e Moka, eliminou o gargalo associado à extração manual de dados de arquivos de log extensos.

A validação executada com o sistema zeolítico ABW (Si/Al = 1) confirmou a exatidão e a robustez do software em suas diferentes etapas:

Extração Termodinâmica: O parsing automatizado capturou com precisão a evolução temporal da Energia Total e da Temperatura, gerando séries temporais contínuas e sem descontinuidades anômalas.

Processamento Estrutural sob PBC: A conversão sequencial da trajetória para o formato cristalográfico (.cif) e a aplicação da Convenção da Menor Imagem (MIC) garantiram que as métricas espaciais respeitassem as Condições Periódicas de Contorno do cristal.

Caracterização Poliédrica: O rastreamento direcionado do sítio tetraédrico de Silício (SiO_4) demonstrou a eficiência do algoritmo de envoltória convexa no cômputo do

Volume Poliédrico e do Índice de Distorção (DI), refletindo de maneira fiel as flutuações térmicas ao redor do estado de equilíbrio.

Em suma, a ferramenta consolida-se como uma solução precisa, reproduzível e de baixo custo computacional para a análise topológica de estruturas cristalinas complexas, reduzindo drasticamente o tempo de processamento e mitigando falhas humanas na etapa de pós-processamento científico.

Referências

[1] Andrea Martínez Devia. La inteligencia artificial, el big data y la era digital: ¿una amenaza para los datos personales? Revista La Propiedad Inmaterial, (27):5–23, 2019.
[2] Natasya Salsabila Nainggolan and Irwan Padli Nasution. Pentingnya keamanan big data dalam lembaga pemerintahan di era digital. Jurnal Sains Dan Teknologi (JSIT), 3(2):253–257, 2023.
[3] Ricardo M. Pimenta. Big data e controle da informação na era digital: Tecnogênese de uma memória a serviço do mercado e do estado. Tendências da Pesquisa Brasileira em Ciência da Informação, 6(2), 2013.
[4] Upik Sri Sulistyawati and Munawir. Decoding big data: Mengubah data menjadi keunggulan kompetitif dalam pengambilan keputusan bisnis. Jurnal Manajemen dan Teknologi (JMT), 1(2), 2024.
[5] Agnei de Carvalho Silva. Arquitetura computacional para a gestão de metadados de proveniência em experimentos científicos. Dissertação (mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2025.
[6] Ronaldo Ferreira da Silva, Edilson Ferneda, Fernando William Cruz, Ana Paula Bernardi da Silva, and Luiza Beth Nunes Alonso. Gestão de dados científicos: Necessidades e desafios de um programa científico para a amazônia. Perspectivas em Gestão & Conhecimento, 13(1):88–112, 2023.
13
[7] Luís Fernando Sayão and Luana Farias Sales. Dados abertos de pesquisa: ampliando o conceito de acesso livre. RECIIS – Rev. Eletron. de Comun. Inf. Inov. Saúde, 8(2):76–92, 2014.
[8] Marta Mattoso, Cláudia Werner, Guilherme Horta Travassos, Vanessa Braganholo, and Leonardo Murta. Gerenciando experimentos científicos em larga escala. In Anais do XXVIII Congresso da SBC - SEMISH, pages 12–18, Belém do Pará, PA, 2008.
[9] Thaylon Guedes, Vítor Silva, José Camata, Marta Mattoso, and Daniel de Oliveira. Análise de dados científicos: uma análise comparativa de dados de simulações computacionais. In 32nd SBBD - Short Papers, Uberlândia, MG, Brazil, 2017. ISSN 2316-5170.
[10] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L. Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software

project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39):395502, 2009.
[11] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Reviews of Modern Physics, 73(2):515–562, 2001.
[12] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, Nicola Colonna, I. Carnimeo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, Andrea Ferretti, A. Floris, Guido Fratesi, G. Fugallo, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Feliciano Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, Anton Kokalj, E. Küçükbenli, Michele Lazzeri, M. Marsili, Nicola Marzari, Francesco Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la Roza, Lorenzo Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, Paolo Umari, N. Vast, X. Wu, and Stefano Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(46):465901, 2017.
[13] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective hubbard u in density functional theory. Physical Review B, 71(3):035105, 2005.
[14] Paolo Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, Roberto Car, I. Carnimeo, Carlo Cavazzoni, Stefano de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, Andrea Ferretti, Nicola Marzari, I. Timrov, A. Urru, and Stefano Baroni. Quantum espresso toward the exascale. The Journal of Chemical Physics, 152(15):154105, 2020.
[15] Anton Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline and molecular structures. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 17(3–4):176–179, 1999.
14
[16] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. Vmd: visual molecular dynamics. Journal of Molecular Graphics, 14(1):33–38, 1996.
[17] Sebastiaan P. Huber, Spyros Zoupanos, Martin Uhrin, Leopold Talirz, Leonid Kahle, Luchesar Kondov, Stefano Sanvito, Giovanni Luisoni, Giovanni Pizzi, and Nicola Marzari. Aiida 1.0: a scalable computational infrastructure for automated reproducible property predictions and data provenance. Scientific Data, 7(1):300, 2020.
[18] Aliaksandr V. Yakutovich, Kristjan Eimre, Ole Schütt, Leopold Talirz, Carl S. Adorf, Casper W. Andersen, Edward Ditler, Dongyu Du, Daniele Passaro, Giovanni Pizzi, Elsa Passaro, Berend Smit, and Nicola Marzari. Aiidalab—an ecosystem for developing, executing and sharing scientific workflows. Computational Materials Science, 188:110165, 2021.
[19] Werner H. Baur. The geometry of polyhedra distorted by hydrogen bonding in crystalline hydrates. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 30(5):1195–1206, 1974.
[20] Keith Robinson, G. V. Gibbs, and Paul H. Ribbe. Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. Science, 172(3983):567–570, 1971.
[21] Rudolf Hoppe. Effective coordination numbers (econ) and mean fictitious ionic radii (mefir). Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 150(1–4):23–52, 1979

Anexos



página1



página2



página3



























CÓDIGO: ET0511

AUTOR: JOSÉ KENIDY ANDERSON SILVA

ORIENTADOR: LUIZ ALBERTO DA SILVA JUNIOR

TÍTULO: A Lei 10.639/03 no Ensino de Química: uma revisão sistemática dos anais do ENEQ (2010-2024).

Resumo

Esta Revisão Sistemática da Literatura mapeia a produção científica sobre a Lei 10.639/03 e a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) nos anais do ENEQ (2010-2024). Metodologicamente, fundamenta-se em Sampaio e Mancini (2007), utilizando expansão semântica e análise do corpo estrutural dos textos. A amostra final de 50 trabalhos foi classificada em categorias a priori baseadas nas Diretrizes Curriculares Nacionais (DCN-ERER): (i) Consciência Política e Histórica; (ii) Fortalecimento de Identidades; e (iii) Ações Educativas. Os resultados indicam crescimento exponencial a partir de 2016, com ápice em 2024 (17 artigos), destacando-se o protagonismo da UFG. Conclui-se que a área apresenta maturidade ao articular conteúdos químicos com saberes tradicionais, culinária de terreiro e estética capilar, consolidando estratégias decoloniais no Ensino de Química que ultrapassam a mera citação legal para promover o enfrentamento efetivo ao racismo estrutural.

Palavras-chave: Relações Étnico-Raciais; Ensino de Química; Lei 10.639/03.

TITLE: Law 10.639/03 in Chemistry Education: A Systematic Review of ENEQ Proceedings (2010–2024).

Abstract

This systematic literature review maps scientific output regarding Law 10.639/03 and Ethnic-Racial Relations Education (ERER) within the ENEQ conference proceedings (2010–2024). Methodologically, it draws on Sampaio and Mancini (2007), employing semantic expansion and analysis of the texts' structural bodies. The final sample of 50 papers was classified into *a priori* categories based on the National Curriculum Guidelines (DCN-ERER): (i) Political and Historical Awareness; (ii) Strengthening of Identities; and (iii) Educational Actions. Results indicate exponential growth starting in 2016, peaking in 2024 (17 articles), with the Federal University of Goiás (UFG) playing a leading role. The study concludes that the field demonstrates maturity by integrating chemical content with traditional knowledge, *terreiro* cuisine, and hair aesthetics, thereby

consolidating decolonial strategies in chemistry education that go beyond mere legal citation to effectively confront structural racism.

Keywords: Ethnic-Racial Relations; Chemistry Education; Law 10.639/03.

Introdução

A promulgação da Lei nº 10.639/2003, que alterou a Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB), estabeleceu a obrigatoriedade do ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana nos estabelecimentos de ensino fundamental e médio. De acordo com as Diretrizes Curriculares Nacionais (BRASIL, 2004), esta legislação não representa apenas uma inclusão de tópicos, mas uma determinação para que as instituições reconheçam e valorizem o patrimônio cultural, histórico e científico de matriz africana. Essa fundamentação legal é o ponto de partida para uma reestruturação necessária em todas as áreas do conhecimento, exigindo que o currículo escolar deixe de ser um espaço de reprodução de silenciamentos históricos.

Nesse cenário, o Ensino de Ciências, e especificamente a Química, é convocado a superar a visão de uma ciência puramente universal e eurocêntrica. Diversos autores da área de Educação para as Relações Étnico-Raciais (ERER) defendem que a Química deve ser apresentada como uma construção humana, permitindo a visibilização de tecnologias e processos químicos desenvolvidos por povos africanos e seus descendentes. Tal perspectiva conecta-se diretamente à necessidade de uma alfabetização científica que seja, simultaneamente, crítica e antirracista, permitindo que o estudante se reconheça como sujeito produtor de conhecimento.

Contudo, observa-se um problema persistente: a Química ainda é frequentemente percebida por docentes e discentes como uma disciplina “neutra” e alheia às questões sociais ou raciais. Essa percepção dificulta a implementação efetiva da Lei 10.639/03, pois muitos profissionais enfrentam obstáculos epistemológicos para articular conceitos como termoquímica, estequiometria ou forças intermoleculares as temáticas da cultura afro-brasileira. Tal percepção reforça o que Pinheiro (2023) denomina como colonialidade do saber, na qual a ciência moderna é historicamente estruturada sob bases eurocêntricas. Essa lacuna entre a obrigatoriedade legal e a prática em sala de aula gera a necessidade urgente de investigar como as pesquisas acadêmicas têm enfrentado esse desafio e quais estratégias pedagógicas estão sendo propostas pela comunidade científica.

A justificativa para este estudo fundamenta-se na premência de mapear a produção intelectual da área para identificar avanços e fragilidades na efetivação de políticas antirracistas. Embora a literatura apresente outras revisões bibliográficas focadas nos anais do ENEQ, o ineditismo deste trabalho manifesta-se na adoção das Diretrizes Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais e para o Ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana (BRASIL, 2004) como matriz analítica. Essa opção permite qualificar como as orientações decoloniais são transpostas para objetos de estudo e práticas pedagógicas, gerando implicações diretas na formação de professores e na elaboração de materiais que assegurem a justiça curricular e social.

Diante desse panorama, o presente trabalho tem como objetivo investigar, por meio de uma Revisão Sistemática da Literatura, o estado da arte das publicações no ENEQ entre 2010 e 2024. Busca-se qualificar a presença da temática étnico-racial no evento, categorizando as abordagens entre explícitas e transversais, de modo a oferecer um diagnóstico preciso sobre o compromisso da área de Ensino de Química com a implementação da Lei 10.639/03 e o fortalecimento de identidades negras.

Metodologia

O presente estudo caracteriza-se como uma Revisão Sistemática da Literatura de abordagem qualitativa, fundamentada nas orientações propostas por Sampaio e Mancini (2007). O objetivo consistiu em mapear e analisar como a Lei 10.639/03 e a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) têm sido incorporadas nas práticas e pesquisas no Ensino de Química, utilizando como fonte primária os anais do Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ), no período de 2010 a 2024.

O processo de coleta de dados foi estruturado em duas etapas de busca documental nos arquivos em formato PDF do evento. Na primeira etapa, visando a ampliação do escopo e a minimização da perda de trabalhos relevantes, realizou-se uma expansão semântica dos termos a partir de uma sondagem exploratória preliminar. Dessa forma, aplicou-se uma string inicial abrangendo as palavras “África”, “Étnico”, “10.639”, “Raça” e “Colonialidade”. Na segunda etapa, para garantir o rigor metodológico e a aderência exata à questão de pesquisa, o acervo bruto passou por uma triagem que exigia a presença obrigatória dos seguintes descritores exatos: “10639”, “10.639”, “ERER”, “Relações Étnico-Raciais” ou “Questões Étnico-Raciais”.

Como diferencial metodológico, a verificação desses descritores não se restringiu aos títulos dos trabalhos, sendo estendida ao corpo estrutural dos textos (resumo, introdução, metodologia e palavras-chave). Essa estratégia permitiu identificar estudos que incorporam a legislação de forma estrutural e transversal, mesmo quando a temática não aparece explicitamente no título.

Foram estabelecidos critérios rigorosos de inclusão e exclusão para a consolidação da amostra. Como critério de inclusão, consideraram-se: (i) artigos que apresentam abordagem explícita da temática no título, evidenciando a Lei 10.639/03 ou a ERER como foco central e nominal da pesquisa; e (ii) artigos com abordagem transversal, cujos títulos se concentram em conteúdos científicos, mas que utilizam as diretrizes da referida lei como base teórico-metodológica no desenvolvimento da proposta.

Como critério de exclusão, foram desconsiderados estudos que, embora abordassem aspectos culturais, decoloniais ou regionais, não apresentavam os descritores exatos definidos na estratégia de busca no título ou no corpo estrutural do texto, ou que apenas mencionavam a legislação nas referências bibliográficas, sem discussão efetiva ao longo do trabalho.

A aplicação integral deste protocolo metodológico resultou em uma amostra final validada de 50 trabalhos, categorizados em dois grupos: 28 com abordagem explícita no título e 22 com abordagem transversal no corpo do texto. Para a etapa de tratamento e análise dos resultados, optou-se pela utilização de categorias a priori, fundamentadas no documento oficial das Diretrizes

Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais e para o Ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana (BRASIL, 2004). O corpus foi submetido a um processo de leitura analítica e classificado de acordo com três princípios orientadores:

1. Consciência Política e Histórica da Diversidade: estudos voltados para mapeamentos do estado da arte, epistemologia decolonial, análise de currículos e o resgate histórico da ciência de matriz africana; 2. Fortalecimento de Identidades e de Direitos: pesquisas focadas na representatividade, valorização da estética afro-brasileira e no protagonismo de cientistas negros e negras; 3. Ações Educativas de Combate ao Racismo e a Discriminações: trabalhos de natureza aplicada, como relatos de intervenção, desenvolvimento de sequências didáticas, oficinas formativas e o uso de saberes tradicionais e espaços não formais de ensino.

De acordo com as recentes orientações sobre ética na pesquisa científica, declaramos que a Inteligência Artificial Generativa ChatGPT (OpenAI) foi utilizada como ferramenta de apoio na segunda etapa da coleta de dados, auxiliando na identificação e expansão dos descritores empregados na triagem documental dos anais analisados. As decisões metodológicas relativas à definição dos critérios de inclusão e exclusão, à seleção dos trabalhos, à análise dos dados e à interpretação dos resultados permaneceram sob responsabilidade exclusiva dos autores.

Resultados e Discussões

A análise sistemática do corpus final revelou um total de 50 trabalhos aprovados no Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ) no recorte temporal de 2010 a 2024, evidenciando o esforço contínuo da comunidade acadêmica em articular o ensino de ciências exatas com a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER). Para garantir o rigor metodológico, otimizar a apresentação dos dados e facilitar a rastreabilidade das análises ao longo do estudo, todos os artigos selecionados foram categorizados por meio de um sistema de codificação alfanumérica.

Desse montante, 28 pesquisas adotaram uma abordagem explícita da temática logo em seus títulos e receberam os códigos de A1 a A28 (Tabela 1). Outros 22 trabalhos optaram por uma inserção transversal, integrando as discussões raciais ao longo do desenvolvimento de conteúdos químicos específicos, e foram identificados pelos códigos A29 a A50 (Tabela 2). Do ponto de vista temporal, nota-se que a produção científica sobre o tema permaneceu incipiente entre 2010 e 2014, sofrendo uma inflexão significativa a partir da edição de 2016, com 13 trabalhos, e alcançando seu ápice histórico na edição de 2024, que contabilizou 17 publicações.

A análise dos 28 trabalhos identificados com abordagem explícita evidencia um conjunto de pesquisas que tematizam diretamente a Lei nº 10.639/03 e a Educação das Relações Étnico-Raciais, priorizando discussões relacionadas à formação docente, às políticas curriculares e ao desenvolvimento de propostas didáticas. Trazer termos como “Lei 10.639/03”, “Relações Étnico-Raciais” ou “Teoria Crítica da Raça” para a vitrine da pesquisa (o título) não é um mero detalhe de formatação; trata-se de um posicionamento epistemológico e ideológico, que é fundamental para a consolidação da ERER no campo

educacional. Ao nomear a temática de forma direta, os autores recusam a marginalização do debate racial e enfrentam o mito da superação da neutralidade científica, em consonância com a crítica à colonialidade do saber proposta por Quijano (2005), uma barreira histórica que frequentemente afasta as ciências exatas das questões sociais.

Dentro desse estrato explícito, nota-se um movimento de autoavaliação da própria área, materializado em pesquisas de estado do conhecimento, mapeamentos e cienciometria (A2, A4, A7, A8, A10, A14). A existência desse volume de trabalhos dedicados a "pesquisar a própria pesquisa" sugere que o Ensino de Química atingiu um nível de maturidade em que necessita compreender suas próprias lacunas e avanços para traçar novos rumos acadêmicos. Tais revisões dialogam com a urgência apontada pelas Diretrizes Curriculares Nacionais (DCN-ERER) de avaliar como o patrimônio cultural e científico negro tem sido, de fato, tratado nas instituições (BRASIL, 2004).

Adicionalmente, outro eixo de discussão robusta que emerge da Tabela 1 é a formação de professores e as políticas curriculares. Trabalhos como A1, A6, A12, A23 e A28 escrutinaram os cursos de Licenciatura em Química, buscando compreender os “(não)ditos” das relações étnico-raciais e as concepções dos futuros docentes. O trabalho A6, por exemplo, eleva o rigor analítico ao utilizar a Teoria Crítica da Raça para analisar a BNC-Formação Inicial, evidenciando que a implementação da Lei 10.639/03 demanda uma reestruturação profunda nas matrizes curriculares universitárias, que ainda operam sob lógicas eurocêntricas de validação do saber.

Essas propostas procuram articular conhecimentos químicos escolares a saberes de matriz africana, atribuindo centralidade a contextos historicamente pouco representados no currículo. Longe de uma inserção superficial, estudos como A3, A9 e A13 promovem a articulação da temática racial com referenciais consagrados, como a Pedagogia Histórico-Crítica e a Psicologia Histórico-Cultural. Essas pesquisas demonstram que a ERER não compete com o ensino de conceitos químicos; pelo contrário, ela exige uma apropriação teórica densa. Ao propor o ensino de ligações químicas ou forças interpartículas a partir da culinária de terreiros de candomblé (A3, A19), ou ao resgatar a química do vinho em Kemet, antigo Egito (A11), esses autores articulam conhecimentos químicos e saberes de matriz africana. Eles retiram a matriz africana do lugar do “exótico” ou “folclórico” e a posicionam como um espaço legítimo e complexo de produção de conhecimento químico e tecnológico.

De modo semelhante, a análise dos 22 trabalhos que compõem a Tabela 2 (codificados de A29 a A50) revelou a potencialidade da inserção transversal da ERER no Ensino de Química. Nesses estudos, embora a Lei 10.639/03 não figure como o termo central dos títulos, ela atua de forma pervasiva como o fio condutor metodológico e epistemológico para o ensino de conceitos químicos. Essa categoria ilustra a faceta mais aplicada da pesquisa acadêmica mapeada, demonstrando como as teorias decoloniais podem se materializar na prática docente.

Um dos eixos recorrentes identificados nos trabalhos refere-se à utilização de conteúdos químicos para discutir identidade, estética negra e enfrentamento ao racismo. Alguns dos trabalhos utilizam a Química como uma ferramenta ativa para ressignificar o corpo negro e combater o racismo estético com fundamentação conceitual. Destacam-se, nesse cenário, as pesquisas que mobilizam a estrutura química dos cabelos crespos e cacheados para promover

sequências didáticas e argumentações antirracistas (A39, A41), bem como os estudos voltados à química por trás da pele negra, abordando a atuação e a proteção da melanina (A42, A45). Essas abordagens evidenciam que a sala de aula de ciências exatas é um espaço crucial para a reconstrução da autoestima e da subjetividade de estudantes negros.

Dessa forma, os pesquisadores se propõem a ensinar a química tradicional fundamentada na ancestralidade e nas tecnologias de matriz africana. Exemplos dessa articulação incluem o ensino de termoquímica a partir de uma perspectiva afrocêntrica desenvolvida na experiência de um quilombo educacional (A38) e a discussão sobre as propriedades dos metais ancorada na ciência e na metalurgia de matriz africana (A47). Somam-se a isso as contextualizações da disciplina através de práticas sociais e históricas, como a dendeicultura no estado do Pará (A35), a constituição da alimentação afro-brasileira (A30) e a química do café explorada a partir de sua intrínseca relação entre o Brasil e o continente africano (A46).

Embora o conjunto de trabalhos analisados evidencie o fortalecimento da temática da ERER no Ensino de Química ao longo do período investigado, a análise do corpus também permite identificar limitações metodológicas recorrentes. Observa-se a predominância de relatos de experiência, sequências didáticas e intervenções pedagógicas de curta duração, enquanto estudos com delineamentos longitudinais, grupos de comparação ou avaliações sistemáticas dos impactos sobre a aprendizagem e a formação docente ainda são pouco frequentes. Em diversos trabalhos, a descrição das atividades desenvolvidas recebe maior atenção do que a explicitação dos procedimentos de análise dos dados, dificultando a comparação entre resultados e a avaliação da efetividade das propostas.

Além disso, verifica-se concentração significativa das publicações em determinados grupos de pesquisa e instituições, especialmente nas regiões Centro-Oeste e Nordeste. Tal distribuição não deve ser interpretada, isoladamente, como maior comprometimento regional com a temática, podendo refletir diferenças na consolidação de grupos de pesquisa, no acesso ao financiamento e nas oportunidades de participação em eventos científicos. Esses aspectos evidenciam a necessidade de diversificação dos delineamentos metodológicos, ampliação da representatividade institucional e desenvolvimento de pesquisas capazes de acompanhar os efeitos das intervenções em médio e longo prazo.

A Figura 1 apresenta a distribuição geográfica e institucional dos 50 trabalhos analisados. Observa-se uma participação expressiva das regiões Nordeste e Centro-Oeste na produção científica relacionada à Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) no Ensino de Química, em contraste com a menor frequência de trabalhos provenientes das demais regiões. Esse cenário sugere uma distribuição regional diferenciada da produção acadêmica sobre a temática no âmbito do ENEQ.

Camargo, Faustino e Benite (2023) defendem que a formação de professores na perspetiva da ERER exige o engajamento coletivo e a consolidação de núcleos de investigação fortemente institucionalizados para tensionar a hegemonia epistêmica predominante nas ciências duras. Os dados demonstram um forte protagonismo partilhado entre as regiões Nordeste e Centro-Oeste, cada uma responsável por 36% da amostra, totalizando 18 trabalhos para cada território. Contudo, a discussão ganha muita robustez quando analisamos que a dinâmica

interna de produção nessas duas regiões é estruturalmente distinta. No Centro-Oeste, observa-se um cenário de altíssima centralização institucional, onde a Universidade Federal de Goiás (UFG) desponta como um núcleo de forte concentração produtiva, sendo responsável, sozinha, por 14 das publicações mapeadas. Esse fenômeno consolida o papel da UFG como a instituição com maior número de trabalhos no corpus analisado na área na pesquisa em Ensino de Química sob a ótica das Relações Etnico-Raciais Em contrapartida, o Nordeste apresenta uma produção diversificada em quase todos os seus estados componentes, com 18 publicações pulverizadas entre 10 instituições diferentes, com destaque para a liderança da UFBA (4 trabalhos) e da UFRPE (3 trabalhos).

Em comparação com as regiões Centro-Oeste e Nordeste, as demais regiões apresentaram menor número de trabalhos no período analisado. A região Sudeste, historicamente reconhecida por concentrar os cursos de graduação e pós-graduação mais bem avaliados e o maior volume de fomento à pesquisa no Brasil, responde por apenas 14% da amostra (7 trabalhos), distribuídos entre instituições como UFU, UFJF, UFRJ, UNIFESP e UNESP. Mais alarmante é a situação da região Sul, que registrou apenas 4% da produção, com somente 2 trabalhos oriundos da UFPel e da UEL.

Por fim, a região Norte, embora responda por 10% da amostra (5 trabalhos), demonstra um esforço de inserção muito relevante e focado na sua realidade regional, capitaneado por instituições como UFAM, UEPA e IFAP. Considerando a riqueza sociocultural da Amazônia, o desenvolvimento de pesquisas nessa região (a exemplo dos estudos sobre a dendeicultura no Pará como prática social, codificado como A35) é um indicativo promissor de que a decolonialidade na Química não possui uma fórmula única, mas busca dialogar intensamente com as especificidades e saberes do próprio território.

Para compreender de forma profunda como as pesquisas em Ensino de Química têm efetivamente transposto a legislação para a práxis pedagógica, é fundamental analisar a categorização dos 50 trabalhos aprovados no ENEQ à luz dos três princípios orientadores das Diretrizes Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais (DCN-ERER). Essa matriz analítica, apresentada na Tabela 3 do estudo, permite diagnosticar não apenas a quantidade da produção científica, mas, sobretudo, a qualidade e a intencionalidade política das propostas submetidas ao evento.

Pinheiro (2023) denomina como colonialidade do saber o processo no qual a ciência moderna é historicamente estruturada sob bases eurocêntricas, estabelecendo o conhecimento ocidental como o único válido e silenciando sistematicamente outras matrizes civilizatórias. Este referencial teórico fundamenta a base estruturante dos resultados encontrados na categoria “(i) Consciência Política e Histórica da Diversidade”, que agrupa 19 estudos (codificados como A1, A2, A4, A6, A7, A8, A10, A12, A13, A14, A17, A23, A26, A28, A29, A31, A34, A44 e A49) focados no tensionamento epistemológico e documental da área. Este primeiro eixo reúne pesquisas dedicadas a mapeamentos bibliográficos, revisões do estado da arte e análises críticas de currículos e livros didáticos. Assim, o mérito desses trabalhos é construir base teórica para romper com o eurocentrismo e evidenciar a ciência de matriz africana. Ao questionarem a suposta neutralidade da ciência e avaliarem criticamente os cursos de formação docente, esses 19 trabalhos garantem que

a inclusão da temática racial não seja apenas um adendo superficial, mas uma verdadeira fratura decolonial na forma como a Química é pensada e validada.

Gomes (2017) compreende que, numa sociedade estruturalmente racializada, o corpo negro transcende a biologia para se converter num território de disputa social e emancipação política. Esta perspetiva sociológica interliga-se de forma intrínseca aos resultados mapeados no segundo princípio das diretrizes, "(ii) Fortalecimento de Identidades e de Direitos", que contabilizou 9 trabalhos em nossa amostra (identificados pelos códigos A15, A36, A37, A39, A40, A41, A42, A43 e A45), avançando para a dimensão humana e subjetiva da educação. Esta categoria direciona o rigor científico das exatas em consonância com a perspectiva de Gomes (2017), que compreende o corpo negro como espaço de disputa e afirmação identitária, combatendo frontalmente o racismo estético. Os pesquisadores deste eixo utilizam conhecimentos específicos, como a atuação da melanina na química da pele negra (A42, A45) e as propriedades moleculares dos cabelos crespos e cacheados (A39, A41), como ferramentas diretas de valorização identitária. Além de focar na estética afro-brasileira, a categoria destaca-se por abordar o protagonismo de cientistas negros e negras (A36, A43) e por trazer à tona discussões interseccionais urgentes, abraçando as dissidências sexuais e de gênero (A37, A40) como fatores também inerentes às transformações da matéria e da sociedade.

Costa e Silva (2016) argumentam que a adoção de referenciais que considerem os elementos estruturantes da africanidade, pautados pela afetividade, colabora para a emergência de conceitos e valores fundamentais na constituição de estratégias pedagógicas adequadas à população brasileira. Essa premissa teórica culmina nas intervenções práticas materializadas na categoria "(iii) Ações Educativas de Combate ao Racismo e a Discriminações", que se revelou a mais expressiva do levantamento, congregando 22 trabalhos (A3, A5, A9, A11, A16, A18, A19, A20, A21, A22, A24, A25, A27, A30, A32, A33, A35, A38, A46, A47, A48 e A50). A predominância deste terceiro eixo comprova a vocação aplicada da comunidade de Ensino de Química, que não se restringe ao debate teórico, mas busca materializar o ensino antirracista no cotidiano escolar. Aqui estão alocadas as propostas de sequências didáticas, o uso de metodologias ativas e a exploração de espaços de educação não formal. Observa-se como esses estudos articulam conteúdos químicos rigorosos a saberes tradicionais, ensinando termoquímica, ligações ou forças interpartículas através da culinária de terreiros de candomblé (A3, A19), da dendeicultura (A35), do café (A20, A46) e das pimentas (A48).

Conforme evidenciado pelo crescimento significativo de publicações, que atingiu seu ápice em 2024, os resultados ratificam que a Educação das Relações Étnico-Raciais deixou de ser um apêndice curricular para se tornar um eixo estruturante da alfabetização científica. O protagonismo das regiões Nordeste e Centro-Oeste e a consolidação de ações educativas aplicadas (categoria iii) revelam que a implementação da Lei nº 10.639/2003 tem gerado metodologias inovadoras, capazes de unir o rigor dos conceitos químicos à valorização da ancestralidade e da identidade negra. Conclui-se, portanto, que os resultados apresentados não apenas cumprem uma exigência legal, mas atestam a maturidade de uma comunidade acadêmica empenhada em converter o ensino de ciências em um instrumento de justiça social e enfrentamento ao racismo estrutural.

Conclusão

O presente estudo objetivou mapear e analisar a produção científica sobre a Educação das Relações Étnico-Raciais (ERER) no Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ) entre 2010 e 2024, revelando um corpus robusto de 50 trabalhos. A análise evidenciou que a implementação da temática racial na área de Química, alinhada com a Lei nº 10.639/2003, se tornou um movimento de resistência epistemológica, com destaque para o protagonismo das regiões Nordeste e Centro-Oeste na produção desse conhecimento. A categorização baseada nas Diretrizes Curriculares Nacionais permitiu observar que, embora as ações educativas aplicadas sejam predominantes, existe um alicerce teórico denso voltado à consciência política e ao fortalecimento das identidades negras através do saber científico.

O uso de conceitos como a química da pele, dos cabelos e de tecnologias ancestrais demonstra que é possível combater o racismo científico no cotidiano escolar. No entanto, a baixa representatividade das regiões Sul e Sudeste nos resultados indica que ainda persistem barreiras institucionais e silenciamentos que precisam ser enfrentados para que a decolonialidade não seja um esforço isolado, mas uma política educacional sistêmica.

A principal limitação encontrada nos estudos foi a predominância de aplicações de sequências didáticas e intervenções pontuais, evidenciando necessidade de pesquisas mais profundas, intervenções curriculares e longitudinais.

Em síntese, o presente mapeamento consolida a percepção de que a Química, longe de ser neutra, deve ser um território fértil para a afirmação de direitos e para a construção de uma sociedade antirracista. A construção de uma abordagem científica contextualizada à realidade brasileira constitui um caminho necessário para uma educação que valorize a diversidade. Sugere-se, para investigações futuras, a análise de como esses trabalhos apresentados no evento têm gerado impactos reais nas salas de aula da educação básica, garantindo a conversão da pesquisa acadêmica em transformação social. Dessa forma, reafirma-se que o Ensino de Química, ao incorporar as diretrizes da ERER, não apenas amplia seu escopo formativo, mas também se consolida como um campo estratégico para a promoção de justiça social, epistemológica e curricular no contexto educacional brasileiro.

Referências

CAMARGO, Marysson Jonas Rodrigues; FAUSTINO, Gustavo Augusto Assis; BENITE, Anna Maria Canavarro. DENEGRINDO O ENSINO DE CIÊNCIAS/QUÍMICA: UM PERCURSO PARA A FORMAÇÃO DOCENTE. Investigações em Ensino de Ciências, [S. l.], v. 28, n. 1, p. 01–22, 2023. DOI: 10.22600/1518-8795.ienci2023v28n1p01. Disponível em: https://ienci.if.ufrgs.br/index.php/ienci/article/view/2951. Acesso em: 7 maio. 2026.

BRASIL. Ministério da Educação. Conselho Nacional de Educação. Diretrizes Curriculares Nacionais para a Educação das Relações Étnico-Raciais e para o

Ensino de História e Cultura Afro-Brasileira e Africana. Brasília, DF: MEC/SEPPIR, 2004.

BRASIL. Lei nº 10.639, de 9 de janeiro de 2003. Altera a Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996, que estabelece as diretrizes e bases da educação nacional, para incluir no currículo oficial da Rede de Ensino a obrigatoriedade da temática "História e Cultura Afro-Brasileira", e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2003.

COSTA, W. N. G.; SILVA, V. L. da. À Sombra do Baobá: A Cultura Negra na Educação Etnomatemática. Educação em Foco, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 685–708, 2016. DOI: 10.22195/2447-524620162119875. Disponível em: https://periodicos.ufjf.br/index.php/edufoco/article/view/19875. Acesso em: 7 maio. 2026.

GOMES, Nilma Lino. O movimento negro educador. Saberes construídos na luta por emancipação. Petrópolis, RJ: vozes, 2017.

BENITE, Anna M. Canavarro et al. Ensino de química e a ciência de matriz africana: uma discussão sobre as propriedades metálicas. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 131-141, maio 2017. DOI: 10.21577/0104-8899.20160069. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/edicao.php?idEdicao=70. Acesso em: 22 maio 2023.

PINHEIRO, Bárbara Carine Soares. Como ser um educador antirracista. São Paulo: Planeta do Brasil, 2023.

SAMPAIO, R. F.; MANCINI, M. C. Estudos de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. Revista Brasileira de Fisioterapia, São Carlos, v. 11, n. 1, p. 83-89, jan./fev. 2007.

QUIJANO, Aníbal. Colonialidade do poder, eurocentrismo e América Latina. In: LANDER, Edgardo (org.). A colonialidade do saber: eurocentrismo e ciências sociais: perspectivas latino-americanas. Buenos Aires: CLACSO, 2005. p. 117–142.

CÓDIGO: ET0527

AUTOR: AISHA VICTÓRIA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Remoção de tetraciclina em meio aquoso por processo combinado de adsorção e fotólise: avaliação da sustentabilidade por estrela verde

Resumo

A presença de fármacos em ambientes aquáticos constitui uma preocupação ambiental devido à persistência e aos potenciais efeitos sobre os ecossistemas. Este trabalho avaliou a remoção de tetraciclina em meio aquoso por processo combinado de adsorção e fotólise e sua sustentabilidade pela métrica da Estrela Verde. Foi utilizado o compósito formado pelas argilas naturais, haloisita (HAL), paligorsquita (PAL) e bentonita (BN). O material foi caracterizado e aplicado em estudos cinéticos e de equilíbrio. A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2=0,9999. O equilíbrio apresentou ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin, destacando-se o COM, com capacidade máxima de 423,71 $mg \cdot g^{-1}$ por Langmuir. Após a adsorção, a tetraciclina residual foi submetida à fotólise UV-C e solar, com e sem H_2O_2. A combinação de radiação solar e H_2O_2 promoveu rápida transformação do fármaco, cujo sinal espectrofotométrico deixou de ser detectado após cerca de 10 min. A Estrela Verde apresentou índice de 66,67%, indicando desempenho ambiental satisfatório. A integração entre adsorção e fotólise mostrou-se promissora para remoção de tetraciclina, associando eficiência, reutilização e princípios da Química Verde.

Palavras-chave: Tetraciclina; Argilominerais; Adsorção; Fotólise; Química Verde.

TITLE: Tetracycline removal from aqueous media by a combined adsorption and photolysis process: sustainability assessment using the green star

Abstract

The presence of pharmaceuticals in aquatic environments is an environmental concern due to their persistence and potential effects on ecosystems. This study evaluated tetracycline removal from aqueous media using a combined adsorption and photolysis process and assessed its sustainability using the Green Star metric. A composite (COM) formed from the natural clays halloysite (HAL), palygorskite (PAL), and bentonite (BN) was used. The material was characterized and applied in kinetic and equilibrium studies. The adsorption kinetics were best described by the pseudo-second-order model, with R^2 = 0.9999. Equilibrium data were fitted to the Langmuir, Freundlich, Sips, and

Temkin models, with COM showing a maximum adsorption capacity of 423.71 $mg \cdot g^{-1}$ according to the Langmuir model. After adsorption, residual tetracycline was subjected to UV-C and solar photolysis, with and without H_2O_2. The combination of solar radiation and H_2O_2 promoted rapid transformation of the pharmaceutical, whose characteristic spectrophotometric signal was no longer detected after approximately 10 min. The Green Star score was 66.67%, indicating satisfactory environmental performance. The integration of adsorption and photolysis proved to be a promising strategy for tetracycline removal, combining efficiency, reusability, and Green Chemistry principles.

Keywords: Tetracycline; Clay minerals; Adsorption; Photolysis; Green Chemistry

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades antrópicas, especialmente nos setores industrial, farmacêutico e agropecuário, tem contribuído para a degradação da qualidade dos recursos hídricos (Ministério do Meio Ambiente, 2024). Nesse contexto, compostos farmacêuticos são classificados como Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) e, mesmo em baixas concentrações, podem representar riscos ambientais devido à persistência, atividade biológica e exposição contínua dos organismos. No caso dos antibióticos, destaca-se ainda a seleção de microrganismos resistentes (Farto et al., 2021; Arumugam et al., 2026).

O consumo global de medicamentos tem aumentado nas últimas décadas, acompanhado por problemas relacionados ao descarte inadequado (OECD, 2020). No Brasil, mais de 26,9 milhões de pessoas foram beneficiadas por programas de acesso a medicamentos em 2025, enquanto estimativas indicam o descarte anual de até 14 mil toneladas desses produtos (Ministério da Saúde, 2025; Sabino, 2026; Tempo Saúde, 2025). Entre os fármacos de interesse ambiental, destaca-se o cloridrato de tetraciclina, antibiótico amplamente empregado na medicina humana, veterinária e aquicultura (Rosato et al., 2025). Suas propriedades físico-químicas podem dificultar sua degradação e favorecer sua permanência no ambiente aquático (Wang et al., 2024). Além disso, sua eliminação parcialmente metabolizada pode resultar em resíduos biologicamente ativos e contribuir para a resistência bacteriana (Kovalakova et al., 2020; Shi et al., 2024).

Diferentes tecnologias têm sido investigadas para a remoção de fármacos, incluindo processos por membranas, oxidação avançada, fotocatálise e métodos eletroquímicos, porém algumas apresentam limitações relacionadas a custos, consumo energético e formação de produtos secundários (Srivastava, 2024). A adsorção destaca-se pela eficiência, simplicidade operacional e possibilidade de emprego de materiais naturais de baixo custo (Pereira et al., 2025). Nesse sentido, argilominerais apresentam propriedades estruturais e superficiais favoráveis à interação com contaminantes (Silva et al., 2026). Bentonita, paligorsquita e haloisita possuem características distintas e são investigadas na remoção de compostos orgânicos em meio aquoso (Luo et al., 2011). Modificações físico-químicas e a formação de compósitos podem favorecer o desempenho adsortivo pela combinação de propriedades complementares (Han et al., 2019).

Entretanto, a adsorção promove principalmente a transferência do contaminante da fase líquida para a sólida, sem garantir sua degradação completa, podendo permanecer concentrações residuais em solução (Abdollahi et al., 2012). Assim, sua associação com uma etapa subsequente de fotólise pode contribuir para a degradação da tetraciclina remanescente (Khan et al., 2020). Após a adsorção e separação do sólido, o sobrenadante é submetido ao tratamento fotolítico, ampliando a eficiência do processo. Além da remoção, a sustentabilidade deve ser considerada no desenvolvimento de tecnologias de tratamento. Os princípios da Química Verde buscam reduzir resíduos, uso de substâncias perigosas e consumo de recursos e energia (Ahmad et al., 2025). A Estrela Verde permite avaliar procedimentos experimentais segundo esses princípios e identificar condições ambientalmente mais favoráveis (Constable, 2018; Rita et al., 2015; Tobiszewski et al., 2015).

Diante desse contexto, este trabalho objetiva avaliar a remoção de tetraciclina em meio aquoso por adsorção utilizando o compósito constituído das argilas haloisita, paligorsquita e bentonita. Adicionalmente, avalia-se a fotólise da fase líquida remanescente após a adsorção e a sustentabilidade das metodologias pela ferramenta Estrela Verde.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação das argilas e do compósito

As argilas paligorsquita, haloisita e bentonita, provenientes de Guadalupe (PI), Cantagalo (RJ) e João Pessoa (PB), respectivamente, foram cedidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ). Os materiais foram beneficiados individualmente pelo CETEM, envolvendo secagem a 60 °C por 24 h, moagem, classificação granulométrica por via úmida e sedimentação, visando à remoção de impurezas e obtenção da fração argila (< 2 μm). O compósito foi obtido por meio da mistura física, a seco, dos três argilominerais naturais (HAL, PAL e BN). Para isso, foram pesadas porções de aproximadamente 0,1 g de cada material, totalizando 0,3 g. Em seguida, os sólidos foram homogeneizados por mistura manual até a obtenção de um material uniforme, denominado COM.

2.2 Tratamento ácido

A modificação ácida dos argilominerais foi realizada utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 1,0 e 2,5 $mol \cdot L^{-1}$. As amostras de HAL, PAL e BN foram tratadas separadamente, mantendo-se os sistemas sob agitação contínua a 60 °C por 4 h. Após o tratamento, os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo e submetidos a sucessivas lavagens com água destilada, visando à remoção do ácido residual e à neutralização dos materiais. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 70 °C por 12 h. Ensaios preliminares realizados com as duas concentrações de HCl indicaram desempenho semelhante dos materiais obtidos. Dessa forma, considerando a menor concentração de ácido empregada, selecionou-se o tratamento

com HCl 1,0 mol·L⁻¹ para as etapas subsequentes do estudo. As amostras modificadas nessa condição foram identificadas como HAL1, PAL1 e BA1, correspondentes, respectivamente, à haloisita, paligorsquita e bentonita submetidas ao tratamento ácido.

2.3 Ensaios de adsorção

2.3.1 Quantificação da tetraciclina

A concentração de tetraciclina nas soluções foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, no comprimento de onda de 360 nm. A concentração remanescente foi determinada por meio de curva analítica previamente construída. Os tratamentos dos dados e os ajustes dos modelos foram realizados utilizando os softwares Microsoft Excel e OriginPro 2019b.

2.3.2 Estudo da cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada utilizando 0,3 g de adsorvente e 25 mL de solução de tetraciclina a 500 mg·L⁻¹, com pH ajustado para 6. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, sob agitação de 150 rpm, em tempos de contato entre 1 e 1440 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich.

2.3.3 Estudo do equilíbrio de adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados utilizando 0,3 g de adsorvente e 25 mL de soluções de tetraciclina com concentrações entre 25 e 500 mg·L⁻¹, totalizando 13 pontos experimentais. Os sistemas foram mantidos sob agitação de 150 rpm, utilizando tempos de contato de 30, 40 e 120 min para bentonita, haloisita e paligorsquita, respectivamente. Após a adsorção, as fases foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

2.3.5 Fotólise do resíduo do fármaco

A fotólise foi realizada utilizando o sobrenadante obtido após a adsorção, contendo a tetraciclina remanescente. Foram coletadas alíquotas de 1,5 mL nos tempos de 10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 120, 150 e 180 min. Os experimentos foram conduzidos sob quatro condições: (I) duas lâmpadas germicidas UV-C de 9 W (λ = 253,7 nm); (II) UV-C na presença de H_2O_2 (9,8 mmol); (III) radiação solar; e (IV) radiação solar na presença de H_2O_2 (9,8 mmol). A concentração remanescente de tetraciclina foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis.

2.4 Construção da Estrela Verde

A sustentabilidade do processo de remoção da tetraciclina foi avaliada por meio da Estrela Verde (EV), considerando os Doze Princípios da Química Verde. Para cada princípio, foi atribuída uma pontuação de 1 a 3, em que 1 representa menor atendimento ao princípio, 2 atendimento intermediário e 3 maior atendimento. A avaliação considerou as substâncias, os materiais e as condições experimentais envolvidos no

processo, incluindo a tetraciclina, água, adsorventes, peróxido de hidrogênio (quando empregado), fonte de irradiação (UV-C ou solar) e resíduos gerados. A atribuição das pontuações levou em consideração aspectos relacionados à toxicidade, geração de resíduos, consumo energético, uso de matérias-primas, segurança e possibilidade de reutilização dos adsorventes. As pontuações obtidas foram utilizadas para a construção gráfica da Estrela Verde, permitindo avaliar e comparar o desempenho ambiental das diferentes condições empregadas no processo de remoção da tetraciclina.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

3.1 Caracterização dos argilominerais

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma do compósito, está presente na Figura 1. A análise por DRX do compósito (COM) evidenciou reflexões associadas às diferentes fases minerais provenientes das argilas utilizadas em sua preparação. Foram identificadas contribuições características da haloisita, paligorsquita e montmorilonita, além de fases secundárias como caulinita, quartzo e feldspato. Essas atribuições são consistentes com os perfis cristalográficos observados para os materiais precursores, que apresentam reflexões características da haloisita em 2θ = 12,24°, 19,85° e 24,86° (Aljohani et al., 2023), da paligorsquita em aproximadamente 8,42°, 13,84° e 27,92° (Xavier et al., 2016) e da montmorilonita, principal constituinte da bentonita, em 6,96° e 19,79° (Pokharel, 2021).

Figura 1. Difratogramas de raios X do COM.

Reflexões adicionais estão relacionadas principalmente à presença de quartzo, caulinita e feldspato nos materiais de origem (Zhao et al., 2023). A coexistência dessas reflexões no difratograma do COM demonstra que a formação do compósito preservou as principais estruturas cristalinas dos argilominerais constituintes. Além disso, não foram observadas novas reflexões que indicassem a formação de uma nova fase cristalina, sugerindo que a obtenção do COM ocorreu predominantemente pela associação física entre HAL, PAL e BN, mantendo suas características mineralógicas individuais.

3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas TG/DTG do compósito (COM), apresentadas na Figura 2, exibem um perfil térmico resultante da combinação das três argilas que constituem o material (HAL, PAL e BN). O primeiro evento ocorre abaixo de aproximadamente 150 °C, com máximo da DTG próximo de 90 °C, sendo atribuído à eliminação de água fisicamente adsorvida e de espécies de água associadas às estruturas dos argilominerais. Esse comportamento é coerente com os eventos observados individualmente para HAL, PAL e BN, especialmente com a perda de água mais pronunciada apresentada pela paligorsquita.

Figura 2. Curvas de TG e DTG para o COM.

O evento de maior intensidade ocorre aproximadamente entre 400 e 550 °C, com máximo da DTG próximo de 500 °C, região na qual se sobrepõem processos de desidroxilação das fases argilominerais presentes no compósito. Um terceiro evento é observado entre aproximadamente 600 e 720 °C, com máximo próximo de 690 °C, indicando transformações térmicas adicionais associadas aos constituintes do material. Após aproximadamente 720 °C, observa-se tendência à estabilização da massa, que atinge cerca de 84% ao final da análise, correspondendo a uma perda total próxima de 16%.

3.1.3 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 do compósito (COM), apresentada na Figura 3, exibe loop de histerese compatível com o tipo H3, associado à presença de mesoporos e espaços interpartículas formados pela agregação das partículas. O material apresentou área superficial específica (SBET) de 69,18 $m^2 \cdot g^{-1}$, volume total de poros de 0,099 $cm^3 \cdot g^{-1}$ e diâmetro médio de poros de aproximadamente 5,75 nm, situando-se na faixa de mesoporos. A análise pelo método t-Plot indicou ainda área de microporos de 25,13 $m^2 \cdot g^{-1}$ e volume microporoso de 0,0117 $cm^3 \cdot g^{-1}$, evidenciando a coexistência de micro e mesoporos.

Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de N2 do COM.

O aumento acentuado da quantidade de N_2 adsorvida em altas pressões relativas ($P/P_0 > 0,8$) está relacionado à condensação capilar em poros de maiores dimensões. Essa heterogeneidade da estrutura porosa é coerente com a composição do COM, formado pela associação de HAL, PAL e BN, que apresentam diferentes características estruturais e texturais.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV/EDX

A micrografia de MEV do compósito (COM), apresentada na Figura 4, evidencia uma morfologia heterogênea, constituída por partículas de diferentes formas e dimensões organizadas em aglomerados. Esse aspecto é coerente com a natureza do material, obtido pela associação física de HAL, PAL e BN, cujas características morfológicas individuais contribuem para a formação de uma estrutura superficial irregular e heterogênea. A presença de partículas agregadas também é consistente com o comportamento observado individualmente para as argilas constituintes.

Figura 4. Micrografias de MEV do COM.

O mapeamento elementar por EDS evidencia a presença e a distribuição de Mg, Al, Si, K e Fe na região analisada. A sobreposição dos sinais demonstra que esses elementos se encontram distribuídos ao longo do aglomerado, refletindo a contribuição das diferentes fases minerais que constituem o compósito. Esses resultados complementam as demais técnicas de caracterização e corroboram a natureza multicomponente do COM.

3.1.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X (FRX) do compósito (COM) revelou predominância de SiO_2 (50,78%), seguida por Al_2O_3 (19,32%) e Fe_2O_3 (15,37%), além da presença de CaO, K_2O, MgO, TiO_2 e MnO em menores proporções. A elevada contribuição de SiO_2 e Al_2O_3 confirma o caráter predominantemente aluminossilicatado do material, em concordância com as fases minerais identificadas por DRX (Silva et al., 2026). A diversidade composicional observada é coerente com a obtenção do COM pela associação de haloisita, paligorsquita e bentonita, refletindo a contribuição conjunta dos constituintes das três argilas. Além disso, a presença de Si, Al, Fe e Mg está de acordo com os mapeamentos elementares obtidos por EDS e corrobora a coexistência das diferentes fases minerais identificadas no compósito.

Tabela 1. Composição química dos óxidos do COM.

3.1.6 Potencial Zeta (ζ)

O compósito (COM) apresentou potencial zeta de −23,59 mV, indicando predominância de cargas negativas em sua superfície, associadas à presença de grupos superficiais, como $Si–O^-$, Al–OH e Si–OH, e às cargas estruturais dos argilominerais que o constituem (Silva, 2024; Perelomov et al., 2025; Ma et al., 2024). Essa característica é relevante para a adsorção da tetraciclina, realizada em pH 6, condição na qual o fármaco apresenta predominantemente caráter zwitteriônico. Dessa forma, a superfície negativamente carregada do COM pode interagir com regiões protonadas da tetraciclina. Entretanto, o processo adsortivo não é governado exclusivamente por interações eletrostáticas, podendo envolver também ligações de hidrogênio, complexação superficial e outras interações intermoleculares (Wang et al., 2025).

3.2 Adsorção do fármaco

3.2.1 Estudo cinético do compósito

Os ajustes dos modelos cinéticos para a adsorção de tetraciclina pelo compósito (COM) são apresentados na Figura 5, enquanto os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 2. O material apresentou capacidade experimental de adsorção de 40,59 $mg \cdot g^{-1}$, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) aquele que melhor descreveu os dados experimentais, com R2=0,9994. O valor de qe calculado pelo modelo (40,78 $mg \cdot g^{-1}$) apresentou elevada concordância com o valor experimental, reforçando a adequação do PSO à cinética do sistema (Câmara et al., 2019; Sales, 2020; Silva M., 2024). O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou R2=0,8491 e qe calculado de apenas 1,0157 $mg \cdot g^{-1}$, bastante inferior ao valor experimental. Para o modelo de Elovich, foi obtido R2=0,8972, também inferior ao observado para o PSO. Assim, a combinação das três argilas no COM manteve o comportamento cinético observado para os materiais individuais, com melhor representação pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 5. Gráficos da cinética de adsorção das amostras COM, para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a o compósito COM para adsorção do fármaco TC.

3.2.2. Estudo de equilíbrio do compósito

As isotermas de equilíbrio para o compósito (COM) estão apresentadas na Figura 6, enquanto os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin encontram-se na Tabela 3. Entre os modelos avaliados, Langmuir apresentou o melhor ajuste, com R2=0,9799, seguido por Freundlich (R2=0,9774) e Sips (R2=0,9761), cujos valores próximos indicam que diferentes características do equilíbrio adsortivo são representadas satisfatoriamente por esses modelos (Pereira et al., 2025; Câmara et al., 2024).

Figura 6. Isotermas de adsorção da amostra COM.

Pelo modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção estimada foi de 423,7062 $mg \cdot g^{-1}$, enquanto Sips forneceu qm de 399,78 $mg \cdot g^{-1}$. O modelo de Freundlich apresentou n=1,0301, indicando adsorção favorável, enquanto o menor ajuste foi observado para Temkin (R2=0,9505). Os elevados valores de capacidade estimados para o COM evidenciam o potencial adsortivo do material frente à tetraciclina, embora devam ser interpretados como parâmetros previstos pelos respectivos modelos dentro das condições experimentais avaliadas.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção de TC para o compósito COM ajustadas aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

3.2.3 Fotólise

Após a etapa de adsorção, a tetraciclina remanescente na fase líquida foi submetida à fotólise sob diferentes condições de irradiação, avaliando-se o efeito da radiação UV-C e solar, na presença e ausência de H_2O_2, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Cinética de degradação da tetraciclina residual após adsorção sob diferentes condições: (A) UV-C sem H_2O_2; (B) UV-C/H_2O_2; (C) radiação solar sem H_2O_2; e (D) radiação solar/H_2O_2.

A comparação entre os sistemas permitiu verificar a influência tanto da fonte de radiação quanto da adição do agente oxidante sobre a degradação do fármaco. Para as condições apresentadas nas Figuras 7A–7C, os dados foram avaliados segundo a aproximação de pseudo-primeira ordem baseada no modelo de Langmuir–Hinshelwood, enquanto o sistema solar/H_2O_2 (Figura XD) foi representado pelo modelo de Avrami–Erofeev (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010; De Bruijn et al., 1981).

Sob irradiação UV-C sem H_2O_2 (Figura 7A), observou-se redução progressiva da concentração de tetraciclina, demonstrando que o fármaco é suscetível à transformação fotoquímica mesmo na ausência de um agente oxidante adicional. O sistema apresentou R2=0,9821 e constante cinética aparente de 0,1909 min^{-1}, evidenciando a contribuição da radiação UV-C para a fotólise direta da tetraciclina (Ollis, 2018; Zhang et al., 2018; Tran et al., 2023; Buth, 2009).

A adição de H_2O_2 modificou expressivamente o comportamento observado sob UV-C (Figura 7B), com aumento contínuo de ln(Ci/Cf) ao longo do período de irradiação e valores superiores aos obtidos na ausência do oxidante. Para essa condição, foi obtida constante cinética de 0,0142 min^{-1}. A intensificação da degradação na presença do peróxido pode estar associada à sua fotólise sob radiação UV-C, favorecendo a

formação de espécies oxidantes altamente reativas, principalmente radicais hidroxila (•OH), capazes de atacar diferentes grupos funcionais presentes na molécula de tetraciclina (Silério-Vázquez et al., 2024; Song et al., 2022; Jiang et al., 2022).

A influência da fonte de radiação também pode ser observada pela comparação dos sistemas conduzidos sem H_2O_2. Sob radiação solar (Figura 7C), a degradação ocorreu de maneira mais gradual ao longo dos 300 minutos avaliados, apresentando R2=0,9969 e constante cinética de 0,0039 min^{-1}. Em comparação com a condição UV-C sem oxidante (Figura 7A), o comportamento evidencia diferenças na velocidade e no perfil de degradação, relacionadas às características das fontes de radiação e à capacidade da tetraciclina de absorver os comprimentos de onda incidentes (Bautitz, 2006; Song et al., 2022; Silério-Vázquez et al., 2024).

O comportamento mais rápido foi observado para a associação entre radiação solar e H_2O_2 (Figura 7D). Nessa condição, foram obtidos apenas quatro pontos experimentais, uma vez que, após aproximadamente 10 minutos de exposição, o sinal espectrofotométrico característico da tetraciclina monitorado por UV-Vis não foi mais detectado nas condições analíticas empregadas. O resultado demonstra um efeito expressivo da associação entre a radiação solar e o agente oxidante quando comparada à radiação solar isolada. A presença de H_2O_2 fornece uma via adicional para a formação de espécies oxidantes, contribuindo para a rápida transformação do fármaco (Silério-Vázquez et al., 2024; Song et al., 2022).

Devido ao perfil cinético observado para o sistema solar/H_2O_2, os dados foram representados pelo modelo de Avrami–Erofeev, obtendo-se R2=0,9384 e expoente de Avrami n=1,2297. Esse comportamento difere daquele observado nas demais condições, indicando uma evolução não linear da fração degradada ao longo do processo. Entretanto, considerando o reduzido número de pontos experimentais decorrente da elevada velocidade de degradação, a interpretação mecanística do parâmetro n deve ser realizada com cautela (De Bruijn et al., 1981; Yang et al., 2019).

Os resultados demonstram que a tetraciclina residual apresentou suscetibilidade à degradação sob ambas as fontes de radiação, mesmo na ausência de H_2O_2. A comparação entre os sistemas evidencia, entretanto, que a presença do oxidante alterou substancialmente o comportamento do processo, destacando-se a condição solar/H_2O_2 pela rápida perda do sinal característico da tetraciclina em aproximadamente 15 minutos. Esses resultados demonstram o potencial da etapa fotoquímica como tratamento complementar à adsorção, permitindo atuar sobre a fração do fármaco que permanece em solução após a separação do adsorvente.

3.3 Avaliação da sustentabilidade do processo por Estrela Verde

A sustentabilidade do processo combinado de adsorção e fotólise foi avaliada por meio da Estrela Verde (EV), considerando os princípios aplicáveis da Química Verde. As pontuações estão apresentadas na Figura 8. O processo apresentou Índice de Preenchimento da Estrela (IPE) de 66,67%, indicando desempenho ambiental satisfatório e evidenciando simultaneamente os aspectos favoráveis e as limitações do sistema (Ribeiro, 2010; da Silva Júnior, 2026).

Figura 8. Estrela Verde do processo de adsorção e fotólise para remoção de tetraciclina.

Os melhores desempenhos foram observados nos princípios relacionados ao uso de solventes e auxiliares mais seguros (P5) e à redução de derivatizações (P8), ambos com pontuação máxima. Esses resultados estão associados principalmente ao emprego da água como meio do processo e à ausência de etapas adicionais de derivatização química. A utilização de argilas naturais como adsorventes e de radiação solar na etapa de fotólise também constitui aspecto favorável, reduzindo a necessidade de materiais sintéticos e, nessa condição, a demanda por fontes artificiais de radiação (Yunes, 2023).

Por outro lado, os menores desempenhos foram atribuídos à economia atômica (P2) e à catálise (P9). A baixa pontuação de P2 decorre da limitada aplicabilidade desse princípio a um processo de remoção e degradação de contaminantes, cujo objetivo não é incorporar os átomos dos reagentes em um produto final. Para P9, a pontuação está relacionada à ausência de um catalisador propriamente dito, uma vez que as argilas atuam como adsorventes e são posteriormente separadas da solução antes da etapa fotoquímica. Outros aspectos, como geração de resíduos, consumo energético da radiação UV-C e utilização de H_2O_2, resultaram em desempenhos intermediários.

A avaliação também deve considerar a possível formação de produtos de transformação durante a fotólise, cuja identidade e toxicidade não foram determinadas neste estudo. Dessa forma, o desaparecimento do sinal característico da tetraciclina não implica necessariamente mineralização completa do contaminante. Apesar dessas limitações, o de 66,67% demonstra um equilíbrio favorável entre desempenho técnico e aspectos ambientais, com possibilidade de aprimoramento por meio da maior utilização de radiação solar, otimização do consumo de reagentes e redução dos resíduos gerados (Maria et al., 2023).

Conclusão

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram o potencial do compósito constituído por haloisita, paligorsquita e bentonita (COM) como adsorvente para a remoção de tetraciclina em meio aquoso. As técnicas de caracterização evidenciaram que a associação física das três argilas preservou as principais fases cristalinas dos materiais precursores, sem formação de uma nova fase cristalina, resultando em um material de natureza multicomponente, com morfologia heterogênea e composição predominantemente aluminossilicatada. A caracterização textural revelou a coexistência de micro e mesoporos, área superficial específica de 69,18 $m^2 \cdot g^{-1}$ e diâmetro médio de poros de aproximadamente 5,75 nm. Além disso, o potencial zeta de −23,59 mV evidenciou o caráter predominantemente negativo da superfície do COM, característica relevante para sua interação com a tetraciclina nas condições avaliadas.

Nos ensaios de adsorção, o COM apresentou capacidade experimental de 40,59 $mg \cdot g^{-1}$, sendo a cinética melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 = 0,9994 e elevada concordância entre as capacidades experimental e calculada. No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, com R^2 =

0,9799 e capacidade máxima estimada de 423,71 $mg \cdot g^{-1}$, evidenciando o potencial do compósito para a adsorção do fármaco nas condições estudadas.

A aplicação da fotólise como etapa subsequente permitiu atuar sobre a tetraciclina remanescente na fase líquida após a separação do adsorvente. O fármaco apresentou suscetibilidade à transformação tanto sob radiação UV-C quanto solar, destacando-se a associação entre radiação solar e H_2O_2, na qual o sinal espectrofotométrico característico da tetraciclina deixou de ser detectado após aproximadamente 10 min. Entretanto, o desaparecimento desse sinal não permite afirmar a mineralização completa do contaminante, tornando necessária, em estudos futuros, a identificação dos produtos de transformação formados durante o processo.

A avaliação pela Estrela Verde resultou em Índice de Preenchimento da Estrela de 66,67%, indicando desempenho ambiental satisfatório e apontando possibilidades de aprimoramento do processo. Dessa forma, a integração entre adsorção utilizando o COM e fotólise mostrou-se uma estratégia promissora para o tratamento de águas contendo tetraciclina, conciliando capacidade adsortiva, tratamento complementar da fração residual e aspectos favoráveis aos princípios da Química Verde.

Referências

5 REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, Y. et al. Interactions between photodegradation components. Chemistry Central Journal, v. 6, n. 1, 11 set. 2012.

AHMAD et al. Green chemistry approaches for reducing industrial water pollution: eco-friendly treatment technologies and sustainable wastewater management. Zenodo, 13 nov. 2025.

ALJOHANI, N. S. et al. The effective adsorption of arsenic from polluted water using modified Halloysite nanoclay. Arabian Journal of Chemistry, v. 16, p. 104652, 2023.

ARUMUGAM, A. et al. Pharmaceuticals in Water: Fate, Health Risks, Treatment and Governance for Sustainable Management. Water Air Soil Pollut, v. 237, p. 828, 2026.

BAUTITZ, Ivonete Rossi. Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton. 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2006.

CÂMARA, Anne Beatriz Figueira. Remoção de contaminantes da indústria do petróleo por adsorção com paligorsquita – uma avaliação cinética e termodinâmica. 2019. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CÂMARA, A. B. F.; SILVA, M. R. L.; DE LONGE, C. et al. Computational and experimental assessment of efficient dye adsorption method from aqueous effluents by halloysite and palygorskite clay minerals. Environmental Science and Pollution Research, v. 31, p. 53671–53690, 2024.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

CONSTABLE, D. Green Chemistry Metrics. 2018.

DA SILVA JÚNIOR, C. A. et al. Integrating green and sustainable chemistry into high school: contributions of instructional model-based teaching to enhance students' critical reflective thinking. RSC Sustainability, 2026.

DE BRUIJN, T. J. W.; DE JONG, W. A.; VAN DEN BERG, P. J. Kinetic parameters in Avrami–Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments.

FARTO, C. D. et al. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010–2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. Revista de Gestão de Água da América Latina, v. 18, p. 1–19, 2021.

HAN, H. et al. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. Journal of Hazardous Materials, v. 369, p. 780–796, 2019.

HINSHELWOOD, C. N. The Kinetics of Chemical Change. Oxford: Clarendon Press, 1940.

JIANG, Y. et al. Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 236, p. 113464, 2022.

KHAN, I. et al. Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 5, p. 104364, 2020.

KOVALAKOVA, P. et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. Chemosphere, v. 251, p. 126351, 2020.

LUO, P. et al. Preparation and Characterization of Silane Coupling Agent Modified Halloysite for Cr(VI) Removal. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 17, p. 10246–10252, 2011.

MA, Q.; ZHAO, N.; WANG, S. et al. Comparative study of the adsorption of tetracycline on clay minerals with various nanostructures: allophane, halloysite, and montmorillonite. Clays and Clay Minerals, v. 72, e27, 2024.

MARIA et al. Comparações entre as análises pela Matriz Verde e a Estrela Verde de técnicas de extração e purificação da cafeína como forma de refletir sobre a verdura de processos químicos estudados no ensino superior. Scientia Naturalis, v. 5, n. 2, 2023.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE E MUDANÇA DO CLIMA. Qualidade da Água. 2024.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Balanço 2025. 2025.

OLLIS, D. F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. Frontiers in Chemistry, v. 6, 2018.

PEREIRA, A. et al. Efficient Removal of Tetracycline Hydrochloride via Adsorption onto Modified Bentonite: Kinetics and Equilibrium Studies. Applied Sciences, v. 15, n. 6, p. 3372, 2025.

PERELOMOV, L. et al. Adsorção de antibióticos por minerais naturais de argila. Minerais, v. 15, n. 7, p. 733, 2025.

POKHAREL, B.; SIDDIQUA, S. Effect of calcium bentonite clay and fly ash on the stabilization of organic soil from Alberta, Canada. Engineering Geology, v. 293, p. 106291, 2021.

RIBEIRO, M. et al. Uma métrica gráfica para avaliação holística da verdura de reacções laboratoriais – "Estrela Verde". Química Nova, v. 33, n. 3, p. 759–764, 2010.

RITA, GABRIELA et al. Using Green Star Metrics To Optimize the Greenness of Literature Protocols for Syntheses. Journal of Chemical Education, v. 92, n. 6, p. 1024–1034, 2015.

ROSATO, R. et al. Antibiotics in the aquatic environment. A deep voyage across chemical occurrence data, socio-economic relationships and international policies on antimicrobial consumption and resistance within 2014–2024. Science of the Total Environment, v. 1002, p. 180543, 2025.

SABINO, A. Descarte correto de medicamentos ultrapassa 1.000 toneladas em 2025, diz associação. 2026.

SAÚDE, T. Descarte incorreto de medicamentos ameaça o meio ambiente e a saúde pública, alerta especialista. 2025.

SALES, Rafael Viana. Estudo experimental e teórico da dessulfurização adsortiva de diesel real usando materiais mesoporosos de alta eficiência. 2020. 149 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

SILÉRIO-VÁZQUEZ, F. de J. et al. Photocatalytic degradation of antibiotics in water via TiO_{2}-x: Research needs for technological advancements. Journal of Hazardous Materials Advances, v. 16, p. 100506, 2024.

SILVA, M. R. L. Estudo da adsorção dos corantes sintéticos azul de metileno e vermelho do congo e do antibiótico tetraciclina utilizando o argilomineral haloisita. 2024. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.

SILVA, M. R. L. et al. Assessment of halloysite clay nanotubes as adsorbents for removing tetracycline hydrochloride from contaminated aqueous systems via experimental study and SQM calculations. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 28, n. 10, p. 6590–6606, 2026.

SHI, Y. et al. Nano-clay montmorillonite removes tetracycline in water: Factors and adsorption mechanism in aquatic environments. iScience, v. 27, n. 2, p. 108952, 2024.

SONG, J. et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with g-C3N4/Ag/AgBr composites. Frontiers in Chemistry, v. 10, 2022.

SRIVASTAVA, S. K. Recent advances in removal of pharmaceutical pollutants in wastewater using metal oxides and carbonaceous materials as photocatalysts: a review. RSC Applied Interfaces, v. 1, n. 3, p. 340–429, 2024.

TOBISZEWSKI, M. et al. Green Chemistry Metrics with Special Reference to Green Analytical Chemistry. Molecules, v. 20, n. 6, p. 10928–10946, 2015.

TRAN, H. D. et al. Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. RSC Advances, v. 13, n. 25, p. 16915–16925, 2023.

WANG, Y. et al. Removal of tetracycline by different clay minerals and its site energy analysis. Chemical Engineering Science, v. 307, p. 121332, 2025.

XAVIER, K. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. Applied Clay Science, v. 119, parte 2, p. 338–347, 2016.

YANG, J.; ZHANG, L. Yields and efficiency of TiO_2 photocatalysts under different light sources for water decontamination. Journal of Environmental Management, v. 246, p. 843–854, 2019.

YUNES, Santiago Francisco; MARQUES, Carlos Alberto (org.). A métrica holística estrela verde: análise de atividades experimentais no ensino de química. Ponta Grossa: Atena, 2023.

ZHANG, G. et al. Nonnegligible Generation of Hydroxyl Radicals from UVC Photolysis of Aqueous Nitrous Oxide. Environmental Science & Technology, v. 52, n. 17, p. 9785–9792, 2018.

Anexos

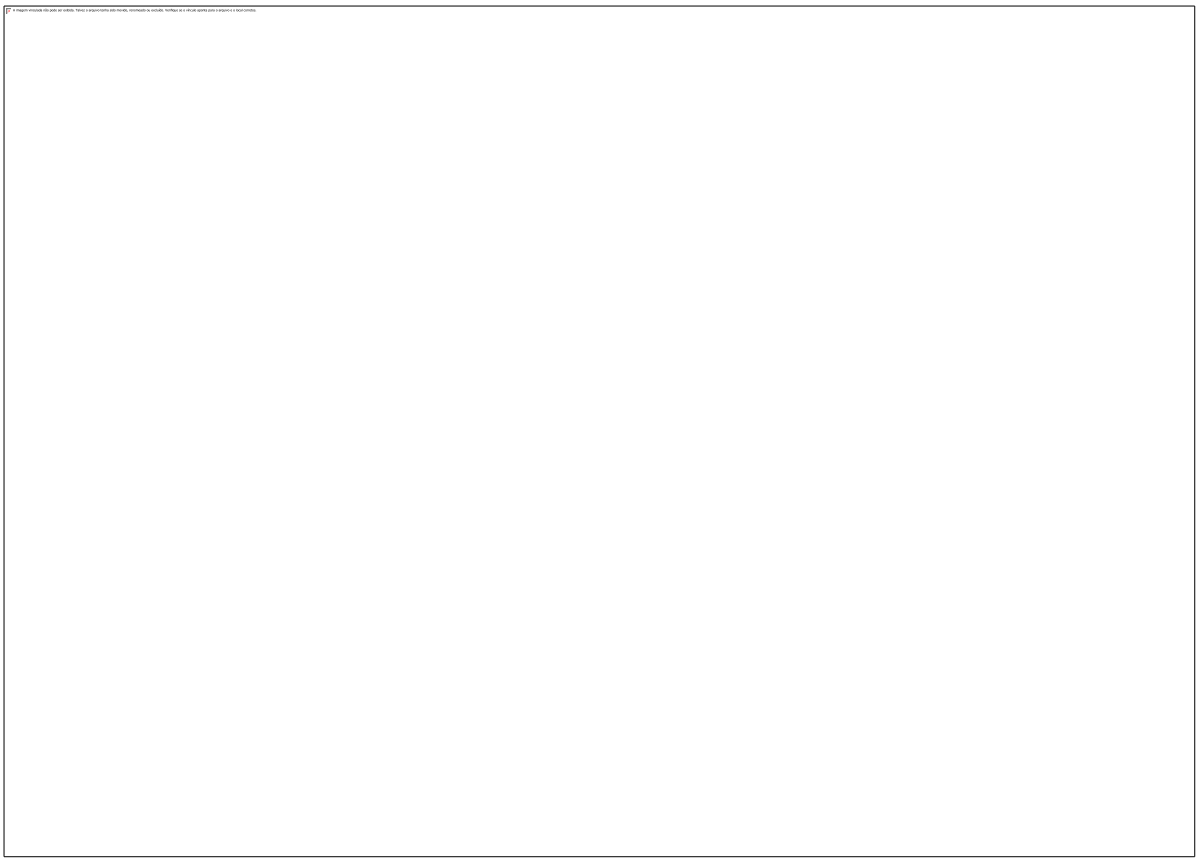


Fig 1

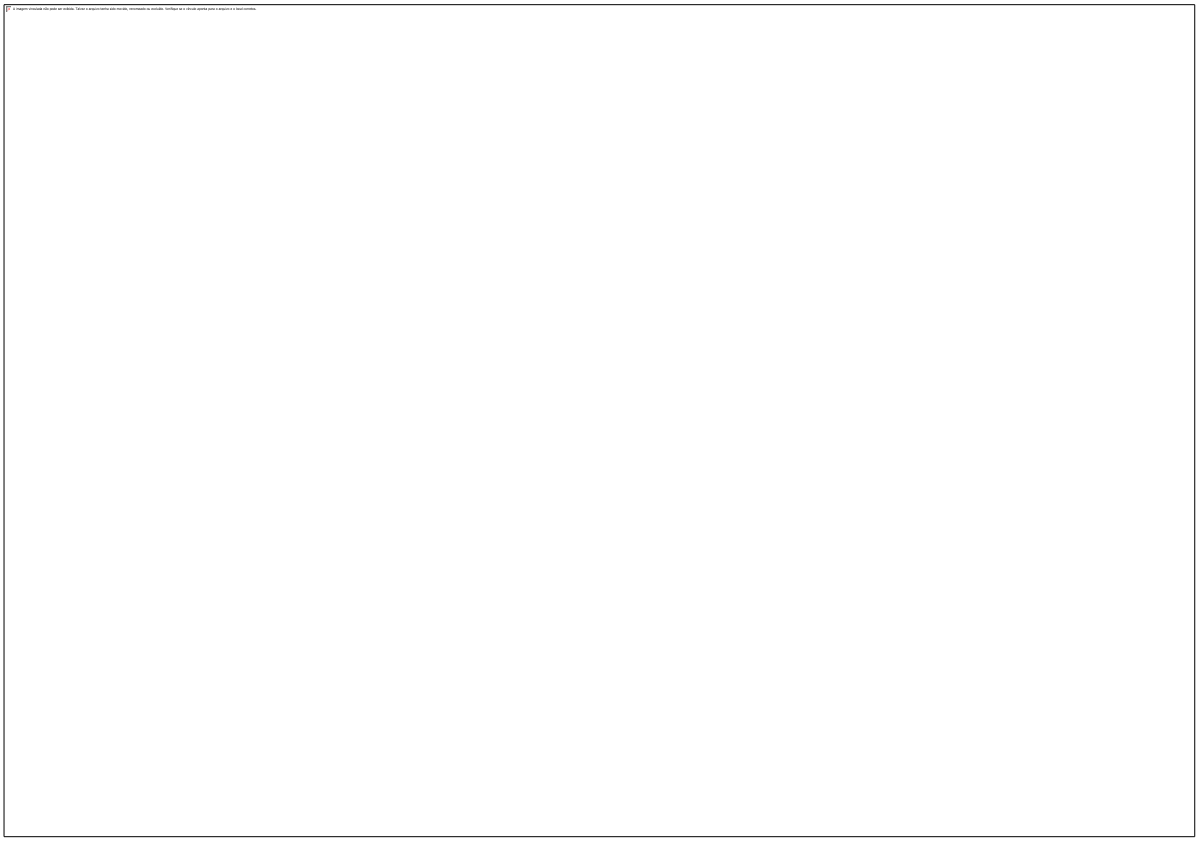


Fig 2

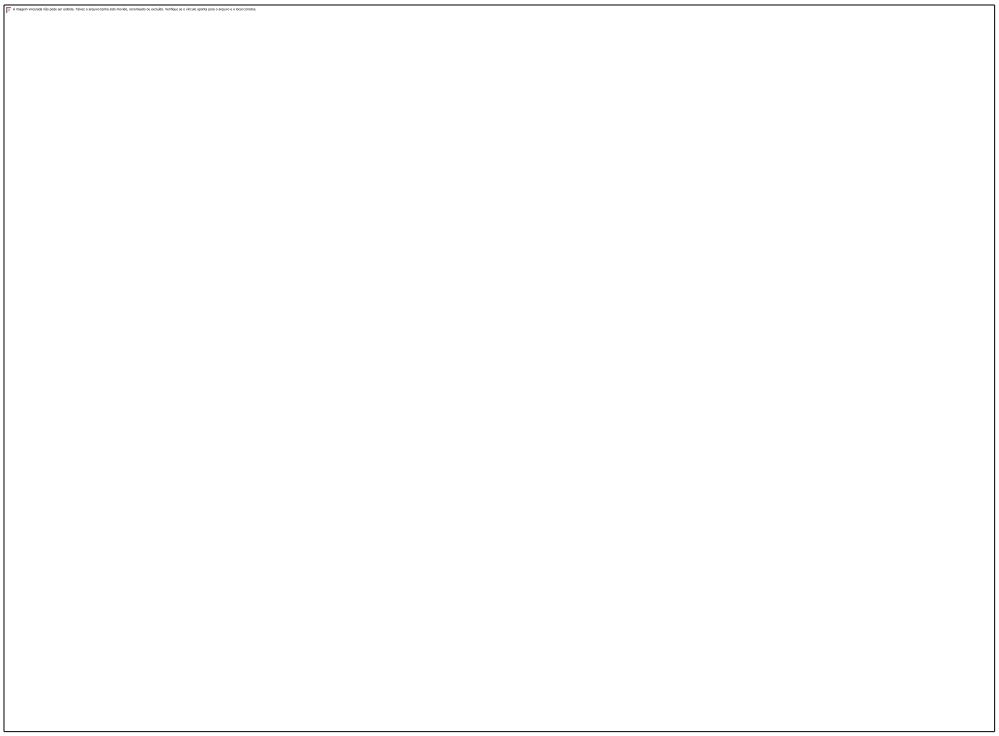


Fig 3



Fig 4



Fig 5

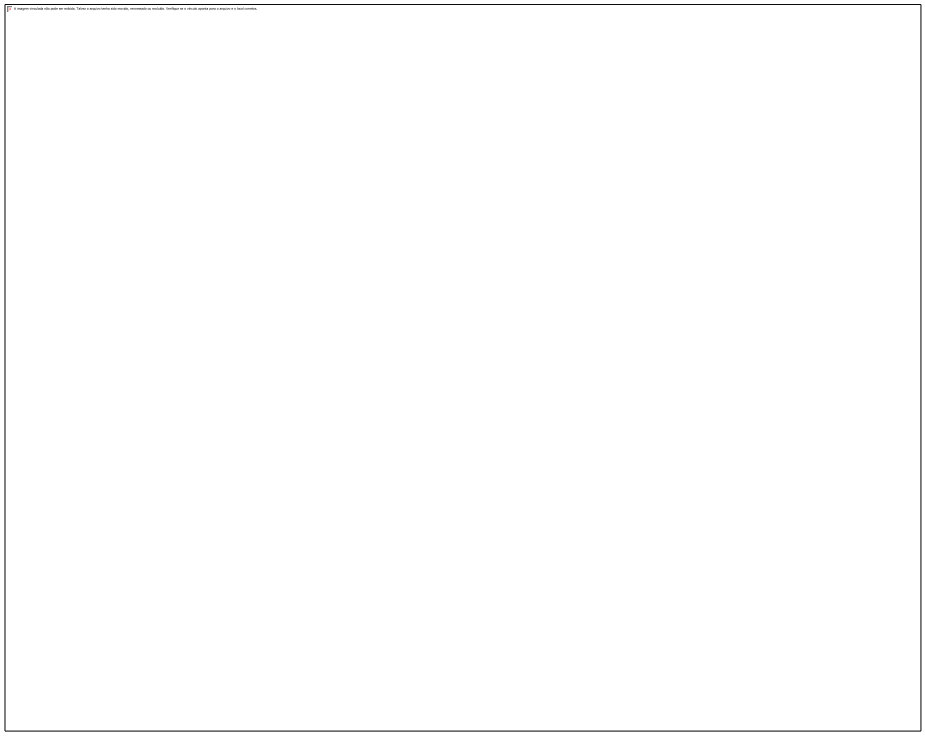


Fig 6

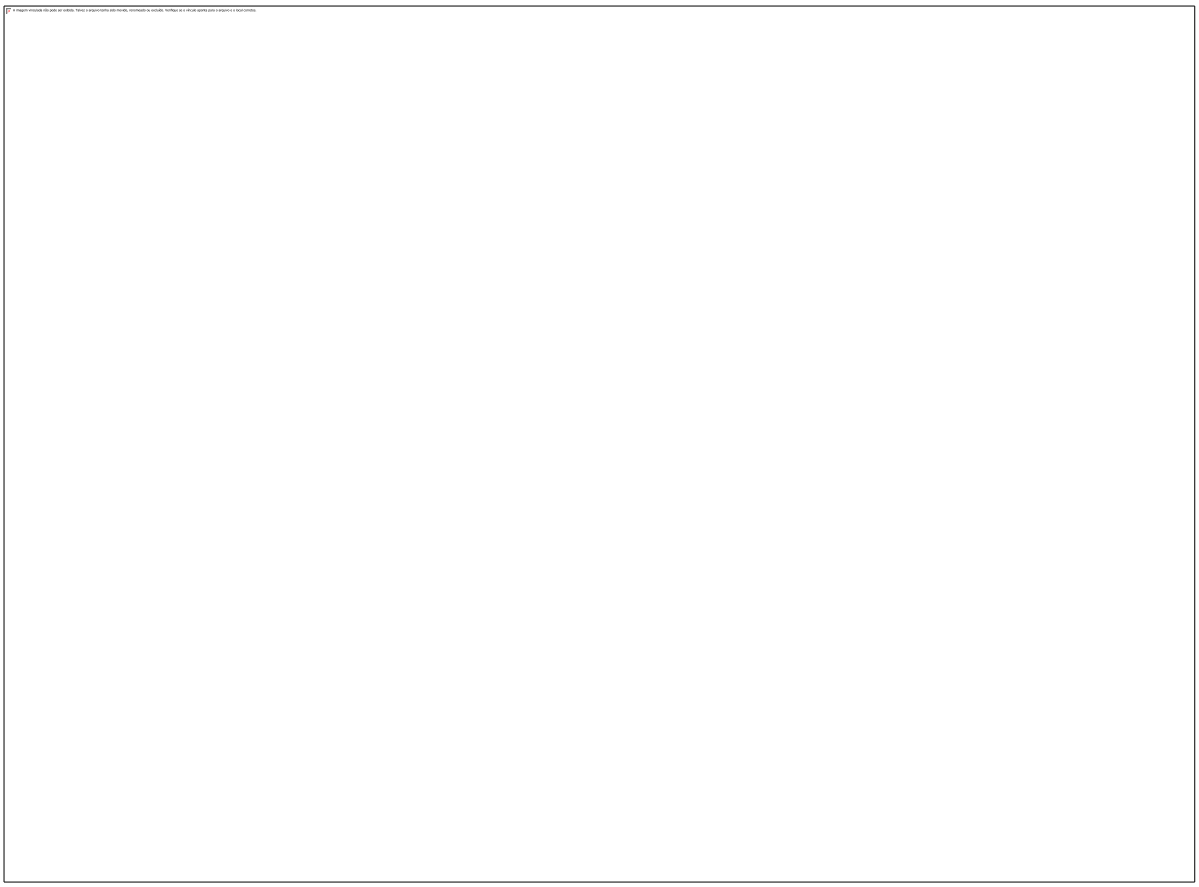


Fig 7

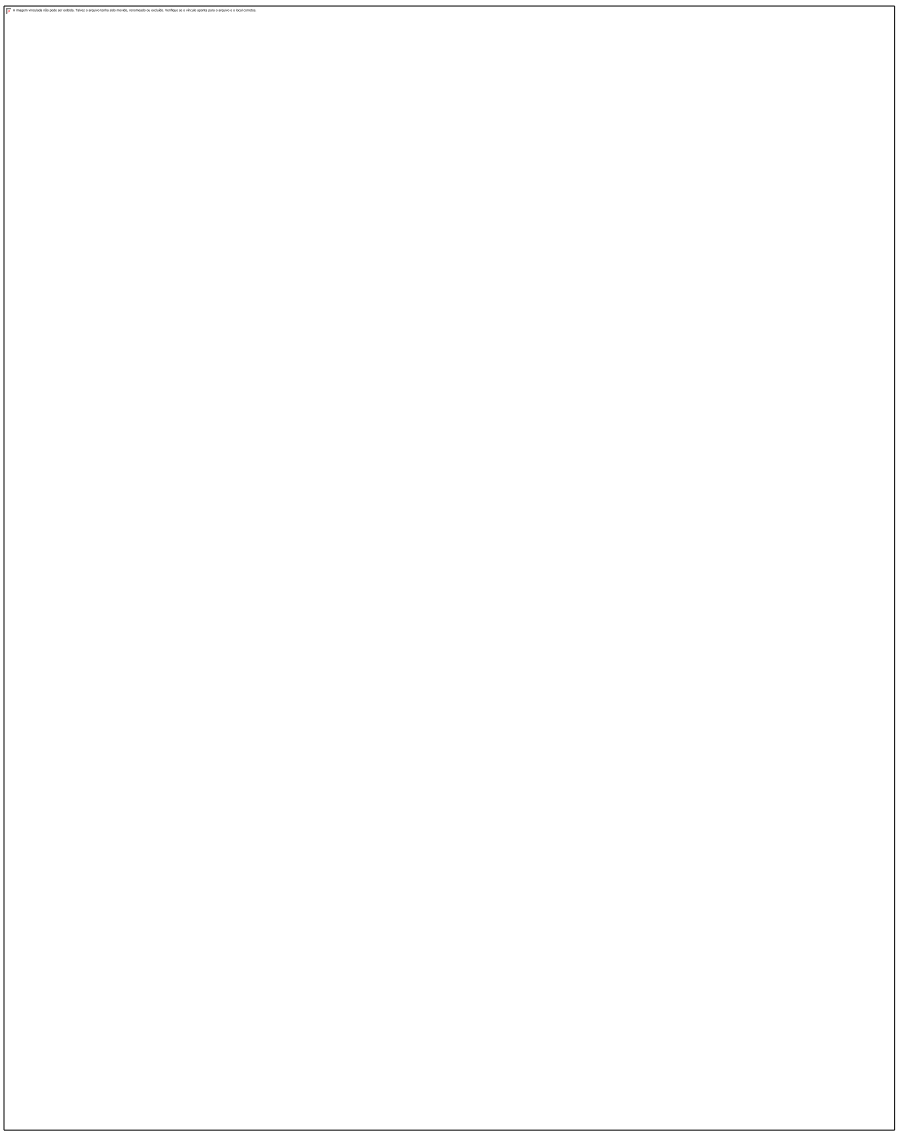


Fig 8

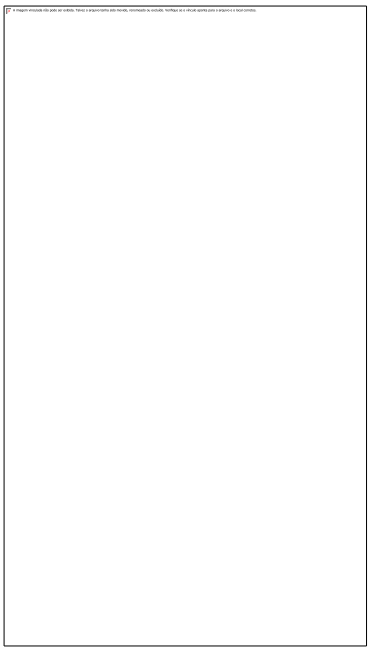


Tabela 1

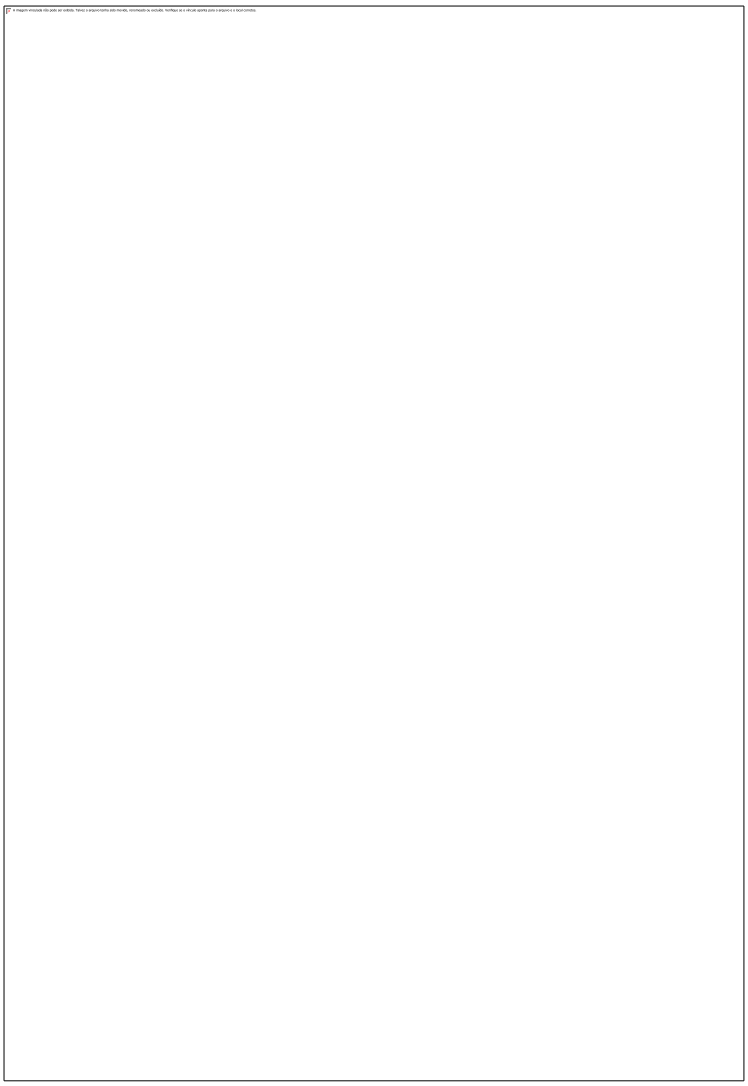


Tabela 2

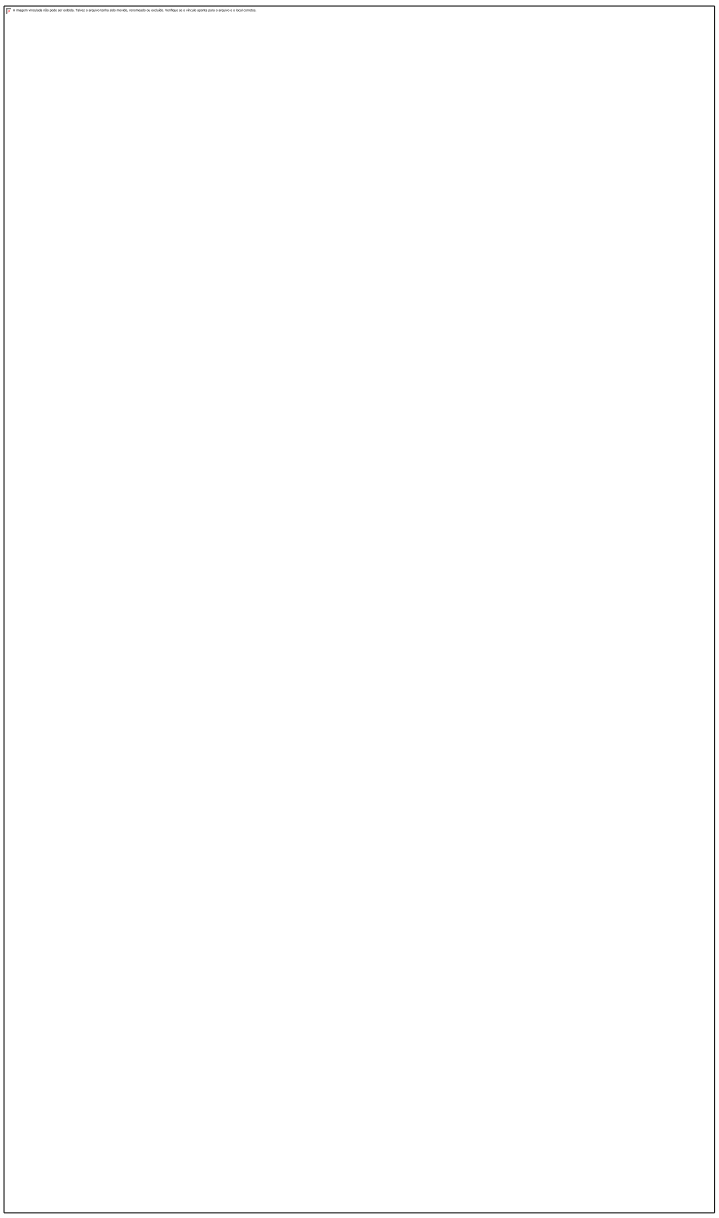


Tabela 3

CÓDIGO: ET0555

AUTOR: LETICIA HORIE FERNANDES PEDROSA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Prospecção de Novos Agentes Bioativos a partir de Brevibacillus brevis Isolados de Ambientes Marinhos: Influência do Meio de Cultivo na Modulação do Metaboloma via Molecular Networking

Resumo

A busca por novos produtos naturais microbianos é impulsionada pela necessidade urgente de novos agentes terapêuticos contra patógenos resistentes. O estudo investigou a influência do meio de cultivo no perfil químico de Brevibacillus brevis. A linhagem foi cultivada nos meios LB e MAK, seguida de extração com acetato de etila. Os extratos foram analisados por HPLC-HRMS e os dados processados via MZmine e plataforma GNPS no modo Feature Based Molecular Networking. Foram detectadas aproximadamente 18.429 features, das quais 57 apresentaram correspondência (matches) com bibliotecas públicas. A análise das redes moleculares demonstrou que a alteração do meio de cultura induz a produção de metabólitos exclusivos, evidenciando que a composição nutricional é um fator determinante na expressão do potencial biossintético desta bactéria. A desreplicação evidenciou o depsipeptídeo cíclico SCH-378199, inserido em uma família molecular contendo sinais não atribuídos a compostos conhecidos, sugerindo ocorrência de potenciais congêneres. Além da contribuição científica e potencial biotecnológico da abordagem, o trabalho proporcionou formação interdisciplinar, integrando microbiologia, obtenção e preparo de extratos, e ferramentas de bioinformática aplicadas à pesquisa em produtos naturais. Espera-se que os resultados contribuam fornecendo subsídio para o desenvolvimento de futuras terapias capazes de combater o avanço da resistência bacteriana.

Palavras-chave: Brevibacillus brevis. Rede molecular. Meios de cultura. Metabólitos.

TITLE: Prospecting for New Bioactive Agents from Marine-Derived Brevibacillus brevis: Influence of Culture Medium on Metabolome Modulation via Molecular Networking

Abstract

The search for new microbial natural products is driven by the urgent need for new therapeutic agents against resistant pathogens. This study investigated the influence of the culture medium on the chemical profile of Brevibacillus brevis. The strain was cultivated in LB and MAK media, followed by ethyl acetate extraction. The extracts were analyzed by HPLC-HRMS, and the data was processed using MZmine and the GNPS platform via Feature-Based Molecular Networking. Approximately 18,429 features were detected, 57 of which showed matches with public libraries. Molecular network analysis demonstrated that altering the culture medium induces the production of exclusive metabolites, evidencing that nutritional composition is a decisive factor in the expression of this bacterium's biosynthetic potential. Dereplication revealed the cyclic depsipeptide SCH-378199, embedded within a molecular family containing signals unassigned to known compounds, suggesting the occurrence of potential congeners. In addition to the scientific contribution and biotechnological potential of this approach, the work fostered interdisciplinary training by integrating microbiology, extract preparation, and bioinformatics tools applied to natural products research. The results are expected to contribute by providing foundational support for the development of future therapies capable of combating the advancement of bacterial resistance.

Keywords: Brevibacillus brevis. Molecular networking. Culture media. Metabolites

Introdução

A resistência antimicrobiana (RAM) é um problema de grande importância para a saúde pública, pois reduz a eficácia dos tratamentos disponíveis e está associada ao aumento da morbidade e da mortalidade por infecções. Segundo estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS), caso a tendência atual se mantenha, a RAM poderá estar relacionada a aproximadamente 10 milhões de mortes por ano até 2050 (OMS, 2021). Entre os microrganismos de maior relevância nesse contexto estão os patógenos do grupo ESKAPE (Enterococcus faecium, Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa e Enterobacter spp.), que apresentam elevada capacidade de desenvolver resistência a diferentes antimicrobianos. Assim, a descoberta de novos compostos com atividade antibacteriana é necessária, principalmente frente à redução das opções terapêuticas disponíveis. Nesse contexto, os ambientes marinhos têm recebido atenção como fontes de microrganismos capazes de produzir metabólitos secundários com potencial biotecnológico. Apesar de os oceanos cobrirem cerca de 70% da superfície terrestre, grande parte de sua diversidade microbiana ainda permanece pouco explorada quanto à produção de moléculas bioativas (MAYER et al., 2023; STINCONE; BRANDELLI, 2020; NWEZE, 2020). Os microrganismos presentes nesses ambientes produzem diferentes compostos que podem participar de processos como competição por nutrientes e espaço e defesa contra outros

organismos. Entre essas bactérias, destaca-se Brevibacillus brevis, pertencente ao filo Firmicutes, que apresenta capacidade de produzir substâncias com atividade antimicrobiana, incluindo gramicidinas e outros peptídeos não ribossomais (CHAGAS et al., 2024). Aliado a isso, ferramentas modernas de desreplicação e bioinformática, como a Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS) e o Molecular Networking, permitem a identificação rápida de compostos conhecidos e a descoberta de análogos estruturais. Dessa forma, este estudo teve como objetivo investigar a influência de diferentes meios de cultivo sobre o perfil metabólico de B. brevis isolado de ambiente marinho, utilizando LC-HRMS/MS e Feature Based Molecular Networking como ferramentas para avaliar sua diversidade química e identificar famílias moleculares prioritárias para futuras etapas de isolamento e avaliação biológica.

Metodologia

I. Cultivo e Obtenção dos Extratos: A cepa de Brevibacillus brevis, cedida pelo Laboratório de Laboratório de Biologia Molecular e Genômica (LBMG-UFRN), foi cultivada nos meios líquidos LB e MAK. O sobrenadante foi separado das células e submetido à extração líquido-líquido com acetato de etila. Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório a 40 °C e depois submetidos a secura.

II. Análise por HPLC-HRMS: O extrato bruto foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) utilizando um espectrômetro Orbitrap Exploris 240 (Thermo Fisher Scientific), equipado com fonte de ionização por electrospray (ESI) e operando no modo de ionização positivo. A aquisição dos dados foi realizada no modo dependente de dados (data-dependent acquisition, DDA). Os espectros de MS1 foram adquiridos na faixa de m/z 100–1200, com poder de resolução de 120.000 a m/z 200, seguido da seleção automática dos íons precursores de maior intensidade para fragmentação por dissociação induzida por colisão de alta energia (higher-energy collisional dissociation, HCD), utilizando energia de colisão normalizada de 60%, janela de isolamento de 1,5 Da e poder de resolução de 15.000 para os espectros de MS2. A aquisição cromatográfica foi realizada durante 15 min, resultando em 1.977 espectros MS1 e 9.758 espectros MS2. Os arquivos de dados brutos (.raw) foram posteriormente convertidos para o formato mzML utilizando o software MSConvert, para posterior processamento e análise dos dados.

III. Processamento de Dados e Bioinformática: Os arquivos brutos (.mzML) foram processados no software MZmine para filtragem inicial e detecção de picos. Para a geração da rede molecular, utilizou-se o fluxo de trabalho Feature-BasedMolecular Networking na plataforma GNPS. A tolerância de massa foi de 0,02 Da e a similaridade de cosseno mínima de 0,7. Brancos de solvente foram utilizados como controle para a exclusão de ruídos e artefatos analíticos.

Resultados e Discussões

O processamento dos dados brutos no software MZmine, utilizando os parâmetros padrão do módulo Wizard para HPLC-Orbitrap, resultou inicialmente em 18.429 features químicas. Após a etapa de filtragem de ruídos e remoção de sinais detectados nos brancos, restaram aproximadamente 16.683 sinais associados ao metabolismo bacteriano. A análise via rede molecular no modo FBMN consolidou esses dados em um total de 1.205 nódulos, organizados em 305 redes moleculares (famílias químicas). A desreplicação automatizada através da biblioteca do GNPS permitiu a anotação de 57 compostos com alto índice de confiança, apresentando valores de similaridade de cosseno superiores a 0,7.

A comparação quantitativa entre os meios de cultivo comprovou a diversidade molecular dependente do meio de cultura de Brevibacillus brevis. Foram identificados 357 nódulos exclusivos do extrato obtido em meio MAK (azul-escuro) e 238 nódulos exclusivos do meio LB (verde). Outros 321 nódulos foram produzidos de forma constitutiva, estando presentes nos dois meios de cultura. Além disso, a metodologia permitiu o rigoroso controle de qualidade do experimento, identificando 289 nódulos associados a contaminantes ou componentes dos meios de cultura, identificados através de brancos (marcados em vermelho e azul-claro), que foram excluídos da análise biológica. Essa distinção clara entre os perfis químicos confirma que a variação nutricional induz o silenciamento ou ativação de vias biossintéticas específicas, sendo o meio MAK o que apresentou maior indução de metabólitos exclusivos nas condições testadas.

Um achado de particular interesse foi a anotação espectral do nó pertencente ao nó do cluster 10024 (m/z 562,821, $[M+2H]^{2+}$; RT = 7,7 min), que apresentou anotação espectral pelo DEREPLICATOR (e-value = $6{,}2 \times 10^{-13}$), compatível com o depsipeptídeo cíclico SCH-378199 ($C_{56}H_{85}N_9O_{15}$), com desvio de massa inferior a 0,01 Da em relação ao valor teórico. Os demais nós do cluster (Figura 1) apresentaram similaridade espectral, mas não foram atribuídos a membros conhecidos da família SCH, sugerindo a presença de possíveis congêneres ainda não descritos (Figura 2). A anotação foi considerada de nível 2 (SUMNER, et al. 2007; SCHYMANSKI, et al. 2014) de confiança (MSI), indicando identificação putativa baseada na correspondência de massa e espectro MS/MS. Embora os demais nós desse cluster apresentem similaridade espectral, eles não foram atribuídos a membros conhecidos da família SCH, o que sugere a presença de potenciais congêneres ainda não descritos. Embora existam relatos de atividade antimicrobiana para alguns membros desta família (YEVERINO et al, 2025), o SCH-378199 é associado a propriedades anti-inflamatórias. Além disso, a detecção desta molécula em uma linhagem bacteriana representa um ponto de investigação científica, dado que sua produção é tradicionalmente relatada em fungos, tornando sua origem em B. brevis uma incógnita com extremo potencial para estudos futuros.

Conclusão

O estudo responde à questão central da investigação, confirmando que o meio de cultivo exerce influência significativa no perfil químico e na diversidade molecular de Brevibacillus brevis isolado de ambiente marinho. A integração entre LC-HRMS/MS, processamento de dados no MZmine e Feature-Based Molecular Networking no GNPS permitiu organizar uma elevada quantidade de informações químicas, realizar a

desreplicação de 57 compostos e identificar famílias moleculares prioritárias para investigação.

Os resultados demonstram que a comparação de cultivos em diferentes meios de cultura é uma estratégia importante para a prospecção de novos agentes antimicrobianos, pois o potencial biotecnológico total da linhagem não é expresso em uma única condição de cultivo. A identificação de centenas de metabólitos exclusivos induzidos pelos meios MAK e LB valida a importância da variação nutricional na descoberta de novas moléculas bioativas. A identificação putativa do depsipeptídeo SCH-378199 reforça o potencial biotecnológico da linhagem, extrapolando o campo da atividade antimicrobiana para outras bioatividades de interesse farmacológico, como a anti-inflamatória. Como perspectiva futura, torna-se essencial investigar a rede molecular gerada, dado o elevado volume de metabólitos detectados que ainda não possuem anotação em bibliotecas públicas. Os próximos passos do projeto deverão focar na modificação dos métodos de cultivo para otimizar e aumentar a produção desses compostos, permitindo uma caracterização química e a realização de ensaios biológicos direcionados para as substâncias exclusivas identificadas na rede. A exploração dos clusters sem correspondência abre uma janela de oportunidade para a descoberta de novas classes de moléculas bioativas marinhas. A anotação do peptídeo cíclico servirá como embasamento fundamental durante a caracterização futura deste extrato.

Sob a perspectiva da medicina e da busca urgente por novas terapias na saúde pública, a prospecção de Brevibacillus brevis revela-se altamente promissora. A presença de uma rede molecular robusta, em sua maioria ainda sem anotação estrutural, representa um vasto território inexplorado de elevado interesse farmacológico. Assim, os próximos passos caminham para traduzir o potencial biotecnológico dessa linhagem marinha em soluções clínicas reais, e alavancar o tratamento de pacientes com infecções multirresistentes.

Referências

WANG, M. et al. Sharing and community curation of mass spectrometry data with Global Natural Products Social Molecular Networking. Nature Biotechnology, v. 34, n. 8, p. 828-837, 2016.

NEWMAN, D. J.; CRAGG, G. M. Natural Products as Sources of New Drugs over the Nearly Four Decades from 01/1981 to 09/2019. Journal of Natural Products, v. 83, n. 3, p. 770-803, 2020.

BLIN, K. et al. AntiSMASH 5.0: updates to the secondary metabolite genome mining pipeline. Nucleic Acids Research, 2019.

CHAGAS, L. d. M. Brevibacillus brevis LABIM 17: Potencial fonte de novos antimicrobianos. Tese (Doutorado), CAPES, 2024.

LIU, Qingshu et al. Enhancement of edeine production in Brevibacillus brevis X23 via in situ promoter engineering. Microbial Biotechnology, v. 15, p. 577-589, 2022.

MAYER, A. M. et al. Marine pharmacology in 2021–2022: Marine Natural Products, a rapidly evolving and expanding research field. Marine Drugs, v. 21, n. 1, p. 27, 2023.

NWEZE, J. A. et al. Antibiotics Development and the Potentials of Marine-Derived Compounds to Stem the Tide of Multidrug-Resistant Pathogenic Bacteria, Fungi, and Protozoa. Marine Drugs, v. 18, p. 145, 2020.

PÉREZ, B. L. F.; FENICAL, W. Accessing marine microbial diversity for drug discovery. Microbial Resources, 2017.

STINCONE, P.; BRANDELLI, A. Marine bacteria as source of antimicrobial compounds. Critical Reviews in Biotechnology, 2020.

WHO. Antimicrobial resistance: Global report on surveillance. World Health Organization, 2021.

CLSI. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing. 28th ed. Wayne, PA: Clinical Laboratory Standards Institute, 2018.

YEVERINO, Itzel Rubí et al. New Antimicrobial Cyclodepsipeptides from a Freshwater Fungus from the Sierra Madre Oriental in Mexico. ACS Omega, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 5087-5096, 11 fev. 2025.

SUMNER, L. W. et al. Proposed minimum reporting standards for chemical analysis Chemical Analysis Working Group (CAWG) Metabolomics Standards Initiative (MSI). Metabolomics, v. 3, n. 3, p. 211-221, 2007.

SCHYMANSKI, E. L. et al. Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry: communicating confidence. Environmental Science & Technology, v. 48, n. 4, p. 2097-2098, 2014.

YEVERINO, Itzel Rubí et al. “New Antimicrobial Cyclodepsipeptides from a Freshwater Fungus from the Sierra Madre Oriental in Mexico.” ACS omega vol. 10,5 5087-5096. 29 Jan. 2025.

Anexos

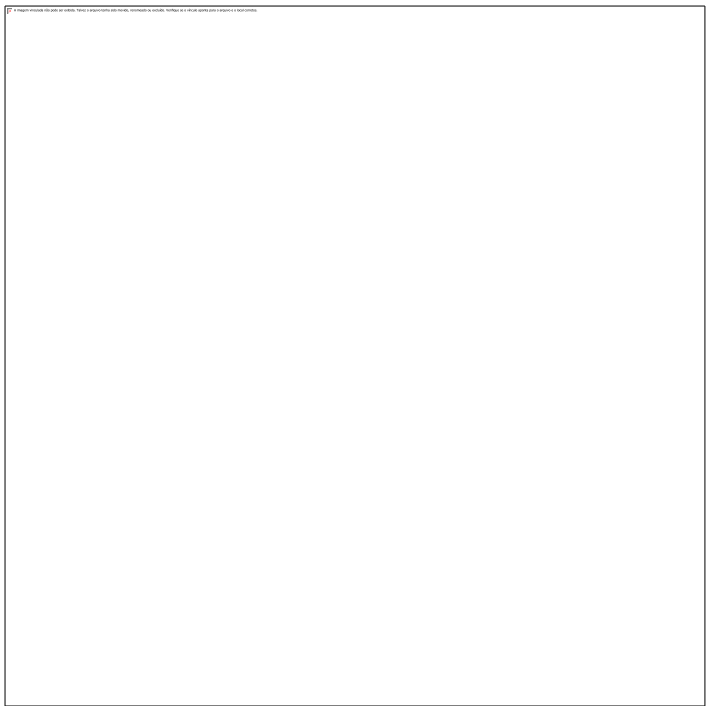


Figura 1: Depsipeptídeo cíclico SCH-378199 - m/z 562.82. Fonte: GNPS

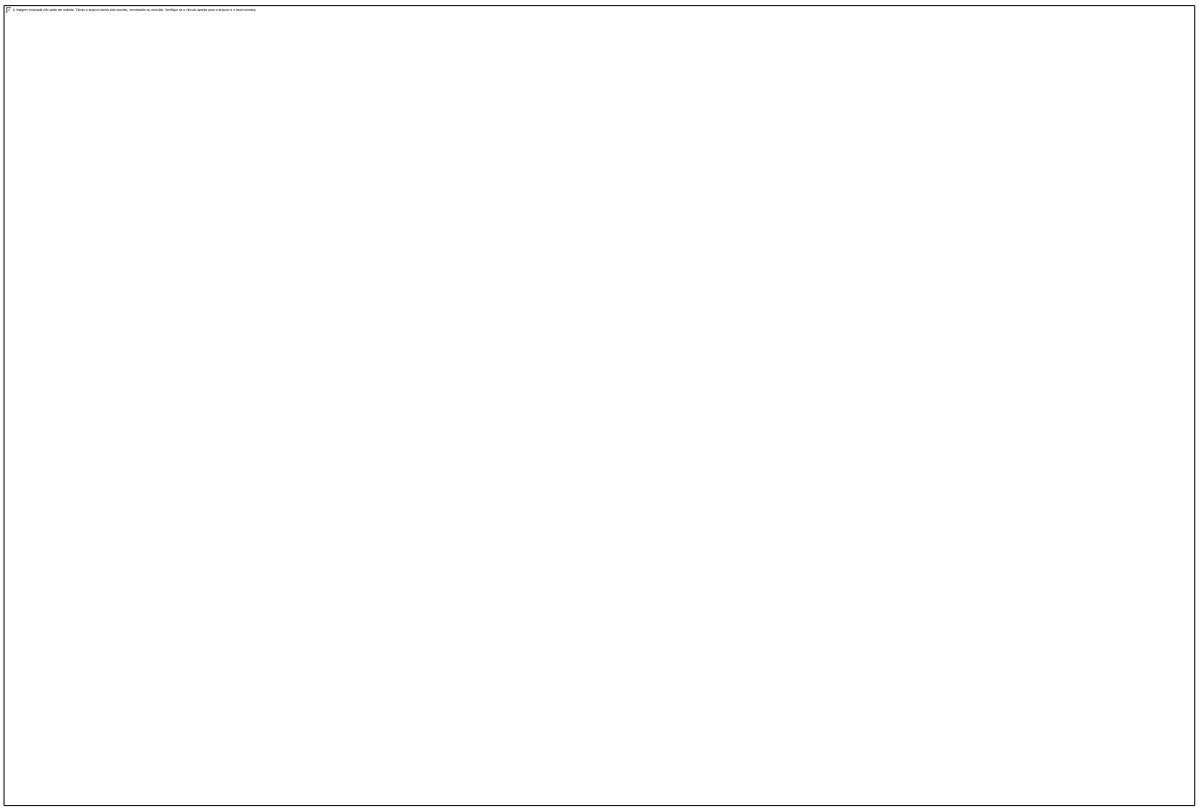


Figura 2: Rede molecular do Depsipeptídeo cíclico SCH-378199 - m/z 562.88 (2M+H)



Figura 3: Redes moleculares obtidas no GNPS via Feature Based Molecular Networking

CÓDIGO: ET0570

AUTOR: LUISA BENTO DA NOBREGA

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Molibdatos com estrutura geral AMoO4 (A=Cu, Fe e Co) suportados em sílica para desidrogenação oxidativa do etilbenzeno

Resumo

O estireno é um precursor petroquímico essencial cuja obtenção industrial tradicional consome muita energia. Como alternativa sustentável, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno assistida por CO2 utiliza um gás de efeito estufa como agente oxidante brando. Neste estudo, catalisadores de molibdatos metálicos com estrutura geral AMoO4 (A = Fe, Co, Ni) suportados em sílica foram sintetizados pelo método de Pechini adaptado, visando avaliar o impacto da natureza do metal e do suporte na conversão. As análises de DRX e FTIR confirmaram a formação das fases ativas e a integridade estrutural das matrizes. Nos testes catalíticos a 550°C, o sistema contido com ferro mostrou-se inerte, enquanto os catalisadores de níquel e cobalto destacaram-se positivamente. O sistema CoMoO4/SiO2 atingiu o maior rendimento em estireno (66,68%), motivando uma etapa adicional de impregnação sobre a sílica mesoporosa SBA-15. Os resultados demonstram o elevado potencial tecnológico desses materiais, promovendo uma rota verde e eficiente para a valorização de hidrocarbonetos e mitigação climática.

Palavras-chave: Molibdatos. Etilbenzeno. Catálise Heterogênea.

TITLE: Molybdates with general structure AMoO4 (A=Cu, Fe e Co) supported on silica for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene

Abstract

Styrene is an essential petrochemical precursor whose traditional industrial production demands high energy consumption. As a sustainable alternative, the CO assisted oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizes a greenhouse gas as a mild oxidizing agent. In this study, metal molybdate catalysts with the general structure AMoO4 (A = Fe, Co, Ni) supported on silica were synthesized via an adapted Pechini method to evaluate the impact of metal nature and support on conversion. XRD and FTIR analyses confirmed the formation of active phases and the structural integrity of the matrices. Catalytic tests at 550°C revealed that the iron-based system was inactive, whereas nickel and cobalt catalysts performed remarkably well. The CoMoO4/SiO2 system achieved the highest styrene yield (66.68%), motivating an additional impregnation step

on mesoporous SBA-15 silica. The results demonstrate the high technological potential of these materials, promoting a green and efficient route for hydrocarbon valorization and climate mitigation.

Keywords: Molybdates. Ethylbenzene. Heterogeneous Catalysis.

Introdução

O estireno é um precursor fundamental para a síntese de petroquímicos indispensáveis à sociedade moderna, como plástico e poliestireno, atingindo em 2021 uma produção global de cerca de 39,8 milhões de toneladas. Majoritariamente, sua obtenção industrial ocorre por meio da reação de desidrogenação direta do etilbenzeno, um processo endotérmico que demanda elevado consumo energético, além de favorecer a desativação do catalisador por formação de coque.

Para tornar o processo mais sustentável e eficiente, destacam-se estudos acerca de rotas alternativas, como a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando CO2. Trata-se de um processo energeticamente favorável, que permite operar em temperaturas reacionais moderadas. Além disso, apresenta a vantagem ambiental de consumir um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, convertendo-o em insumo reacional que atua de forma branda no consumo de depósitos de carbono depositados na superfície do catalisador, evitando sua rápida desativação.

Entretanto, a principal limitação dessa rota é a baixa seletividade ao estireno devido a reações paralelas indesejadas, como o craqueamento do etilbenzeno. Para superar essa barreira, torna-se necessário desenvolver sistemas catalíticos altamente eficientes e seletivos, cenário em que molibdatos metálicos ganham destaque devido à sua alta estabilidade, flexibilidade estrutural, facilidade de síntese e conhecida seletividade.

Nesse contexto, esta pesquisa propõe o estudo de catalisadores com estrutura geral AMoO4 (onde A= Fe, Co e Ni) suportados em sílica (SiO2), preparados pelo método de Pechini adaptado (formação dos metais in situ com o suporte). Adicionalmente, avaliou-se a substituição do suporte por SBA-15 na amostra de cobalto (CoMoO4/SBA-15) via impregnação incipiente, visando investigar a influência das propriedades texturais no desempenho reacional. O objetivo central constitui-se em compreender as relações entre a estrutura cristalina, as interações metal-suporte e a atividade catalítica, contribuindo para a literatura e o avanço de rotas sustentáveis.

Metodologia

Para a primeira fase, os catalisadores AMoO4 suportados em SiO2 foram preparados pelo método de Pechini adaptado. A síntese ocorreu via formação da resina precursora orgânica contendo os metais e o molibdato in situ com o precursor do suporte, utilizando ortosilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica. Como fonte dos cátions metálicos, ferro, cobalto e níquel, utilizaram-se, respectivamente, os nitratos: Fe(NO3)3.9H2O, Co(NO3)2.6H2O e Ni(NO3)2.6H2O. O material obtido passou por

tratamento térmico de pré-calcinação a 250°C por 2 horas e taxa de 10°C/min, seguido de calcinação final a 500°C por 2 horas e taxa de 5°C/min, O catalisador de cobalto, por apresentar melhor rendimento reacional, foi selecionado para a segunda fase da pesquisa, que se atenta a estudar a influência do suporte na atividade catalítica. Assim, sintetizou-se a amostra CoMoO4/SBA-15 por impregnação incipiente da fase ativa na sílica mesoporosa SBA-15, previamente sintetizada, submetendo a calcinação de mesma temperatura, taxa e duração que as demais, sem a etapa de pré-calcinação.

A confirmação das fases cristalinas e a integridade da estrutura dos sólidos foram avaliadas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em que as análises de DRX permitiram identificar as fases cristalinas formadas e a presença da matriz amorfa de sílica. Já os espectros de FTIR permitiram identificar os modos vibracionais e as ligações químicas características das pontes Mo-O-Mo, estiramentos Mo=O e ligações metal-oxigênio (Me-O), possibilitando investigar o comportamento dos sítios ativos e as interações entre a fase ativa e os diferentes suportes de sílica (SiO2 e SBA-15).

Os ensaios reacionais foram conduzidos em um microrreator tubular de quartzo, operando em leito fixo à pressão atmosférica. Para cada ensaio, utilizou-se 0,8g de catalisador, com uma etapa de pré-tratamento a 200°C sob fluxo de N2 (30mL/min) para a remoção de umidade e espécies adsorvidas.

A reação ocorreu a 550°C e o reagente, etilbenzeno líquido, foi alimentado por um vaso saturador mantido a 30°C, sendo arrastado por um fluxo de CO2 de 30mL/min até o leito catalítico. A mistura reacional de saída foi quantificada em linha, utilizando um cromatógrafo a gás (Perkin Elmer, modelo Clarus 680) equipado com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FS CAP Equity-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm). Para a determinação precisa dos parâmetros de conversão de etilbenzeno, seletividade e rendimento em estireno, utilizou-se n-heptano como padrão interno.

Resultados e Discussões

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras suportadas em SiO2 e SBA-15 confirmaram a formação das fases ativas. Em todos os padrões de DRX, observa-se um halo amorfo centrado em 2θ entre 20° e 25°, característico da matriz de sílica SiO2. Para as amostras contendo cobalto e níquel, identificaram-se os picos de difração associado às fases cristalinas monocíclicas do CoMoO4 (ICSD 00-021-0868) e NiMoO4 (ICSD 00-033-0142). Por outro lado, o sistema sintetizado com ferro resultou predominantemente na fase ortorrômbica Fe2(MoO4)3 (ICSD 00-033-0661) com traços minoritários de MoO3 livre, conforme mostrado na Figura 1.

A caracterização por FTIR corroborou a formação dos molibdatos e detalhou as interações vibracionais dos sítios ativos, conforme ilustrado nos espectros da Figura 2 (e sumarizado na Tabela 1). A banda situada na região de 1053-1063 cm-1 foi atribuída ao MoO3 em fase bulk, enquanto os estiramentos Mo=O na superfície metálica e em molibdatos poliméricos foram identificados entre 926 e 997 cm-1. O sinal em 926-935 cm-1 associa-se à distorção local dos grupos tetraédricos MoO4 e octaédricos Mo2O84-

. As vibrações das pontes Mo-O-Mo e as ligações Mo-O simples apareceram na faixa de 779-875 cm-1.

A presença e coordenação dos metais de transição foram atestadas na região de menor número de onda (444-695 cm-1). Para o sistema contendo ferro, observou-se uma banda em 564 cm-1 referente aos estiramentos [Mo/Fe]-O-Mo. No caso dos catalisadores de cobalto (CoMoO4/SiO2 e CoMoO4/SBA-15), registrou-se a presença expressiva da banda em 695 cm-1atrelada às vibrações Co-Mo. Para a amostra contendo níquel (NiMoO4/SiO2), o sinal em 444 cm-1 confirmou a sobreposição vibracional dos grupos octaédricos MoO6 e NiO6 na fase α-NiMoO4.

A avaliação reacional a 550°C demonstrou que a eficiência da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno com CO2 é sensível à natureza química do metal do molibdato e pela estrutura cristalina formada, conforme resumido na Tabela 2 e ilustrado pelo perfil cinético da Figura 3. O sistema de ferro, Fe2(MoO4), revelou-se inativo sob as condições testadas, comportamento que pode ser correlacionado à sua estrutura ortorrômbica e à presença de MoO3 segregado, fases que aparentam não favorecer a ativação simultânea do etilbenzeno e do CO2 na mesma extensão. Em contrapartida, os sistemas reacionais contendo os metais de cobalto e níquel apresentaram resultados satisfatórios, em que NiMoO4/SiO2 alcançou conversão média de 65,14% e CoMoO4/SiO2 atingiu o topo do desempenho com 66,68%.

A superioridade catalítica observada decorre da formação das fases monocíclicas e das fortes interações metal-suporte observadas no FTIR, em que tais propriedades estruturais facilitam a mobilidade de oxigênio e a promoção de ciclos redox eficientes, cruciais para reativar a superfície do catalisador via conversão branda de depósitos carbonáceos, maximizando a atividade sem rápida desativação.

Conclusão

O método de Pechini adaptado revelou-se uma rota sintética eficiente, reprodutível e versátil para a obtenção de molibdatos metálicos AMoO4 (A= Fe, Co, Ni) dispersos em matrizes de sílica, cuja formação estrutural e pureza de fase foram atestadas pelas análises de DRX e FTIR. A investigação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno via CO2 demonstrou que a atividade do sistema é muito dependente da natureza do cátion metálico, evidenciando seu papel modulador na ativação dos reagentes.

Embora a rota voltada ao sistema de ferro tenha culminado na formação termodinamicamente favorecida de Fe2(MoO4)3/SiO2, fase que se mostrou cataliticamente inerte sob as condições operacionais avaliadas, os sistemas contendo cobalto e níquel exibiram excelente capacidade reacional. Dentre eles, o catalisador CoMoO4/SiO2 destacou-se em relação aos demais, alcançando o maior rendimento médio em estireno (66,68%). Esse desempenho notável não apenas validou a escolha da fase ativa, como também justificou o direcionamento estratégico da pesquisa para o estudo de suportes estruturados de maior complexidade, motivando a etapa subsequente de impregnação sobre a sílica mesoporosa SBA-15.

Em suma, os resultados consolidados neste estudo comprovam o potencial tecnológico dos molibdatos metálicos como catalisadores heterogêneos viáveis e promissores. A utilização bem-sucedida do dióxido de carbono como agente oxidante fraco agrega um forte apelo ambiental ao processo, alinhando-se aos princípios da química verde ao transformar um gás de efeito estufa em insumo útil para a valorização de hidrocarbonetos e a produção sustentável de estireno.

Referências

AL-WADAANI, Fahd et al. High Catalytic Efficiency of Nanostructured CoMoO4 in the Reduction of the Ortho-, Meta- and Para-Nitrophenol Isomers. Molecules, v. 23, n. 2, p. 364, 2018.

GUO, Miao et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on mesoporous carbon catalysts: effect of the active site number on the apparent catalytic activity. Catalysis Science & Technology, v. 14, p. 1550, 2024.

LATYPOVA, S. Sh. et al. Catalytic performance of transition metal molybdates in accelerated oxidative desulfurization. Fuel, v. 403, art. 136114, 2026.

LIMA, José Gerlande Silva. Efeito do óxido de molibdênio sobre as propriedades catalíticas do sistema frente a reação de desidrogenação do etilbenzeno. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SOARES, Johnatan de Oliveira; BARBOSA, Felipe Fernandes; BRAGA, Tiago Pinheiro. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over Iron-Based Catalysts: Challenges, Prospects, and Future Trends. ChemCatChem, v. 17, n. 13, e202500224, 2025.

Anexos

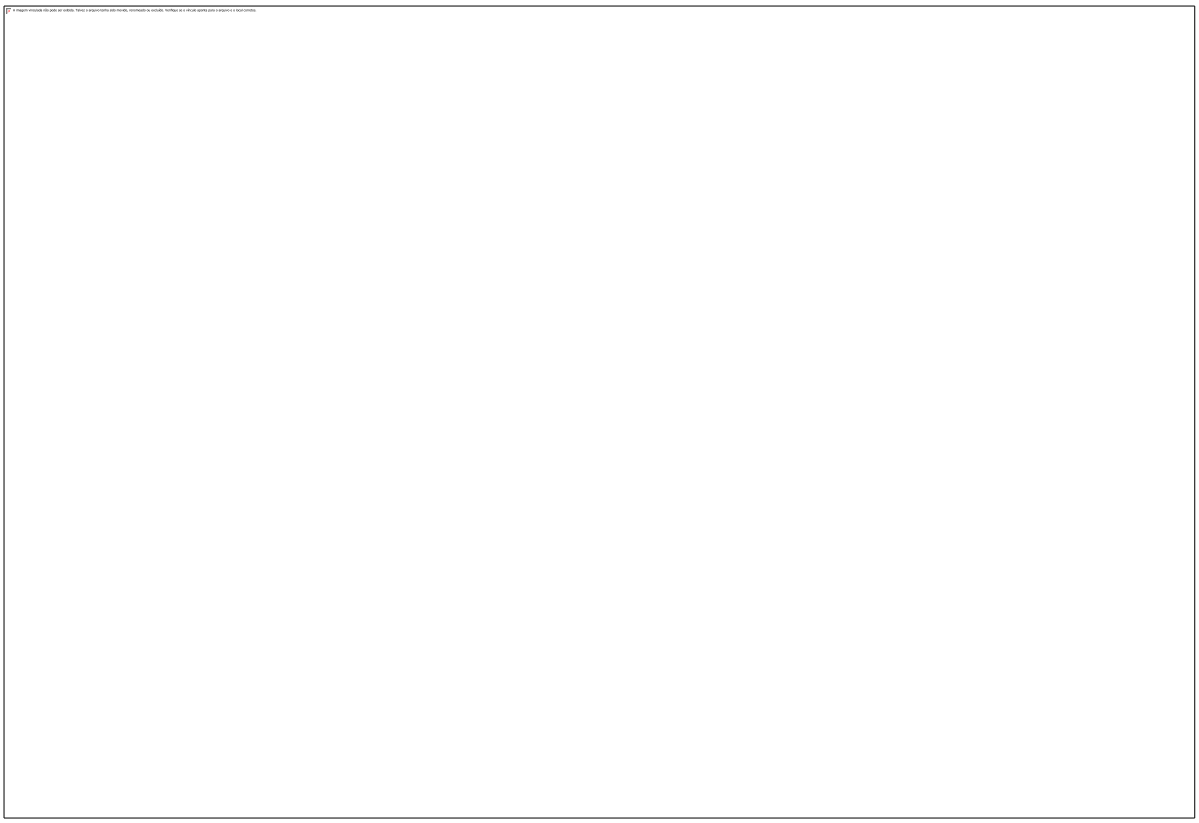


Figura 1

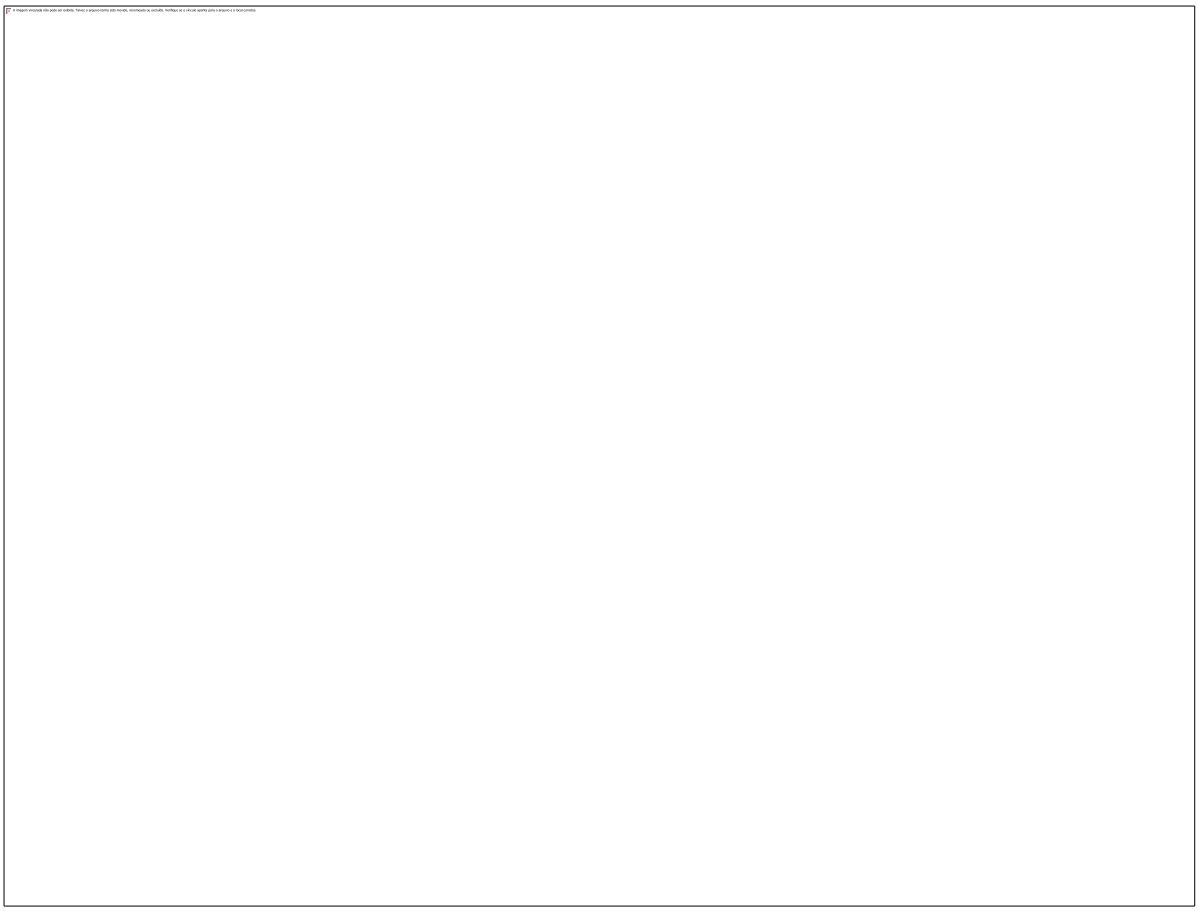


Figura 2

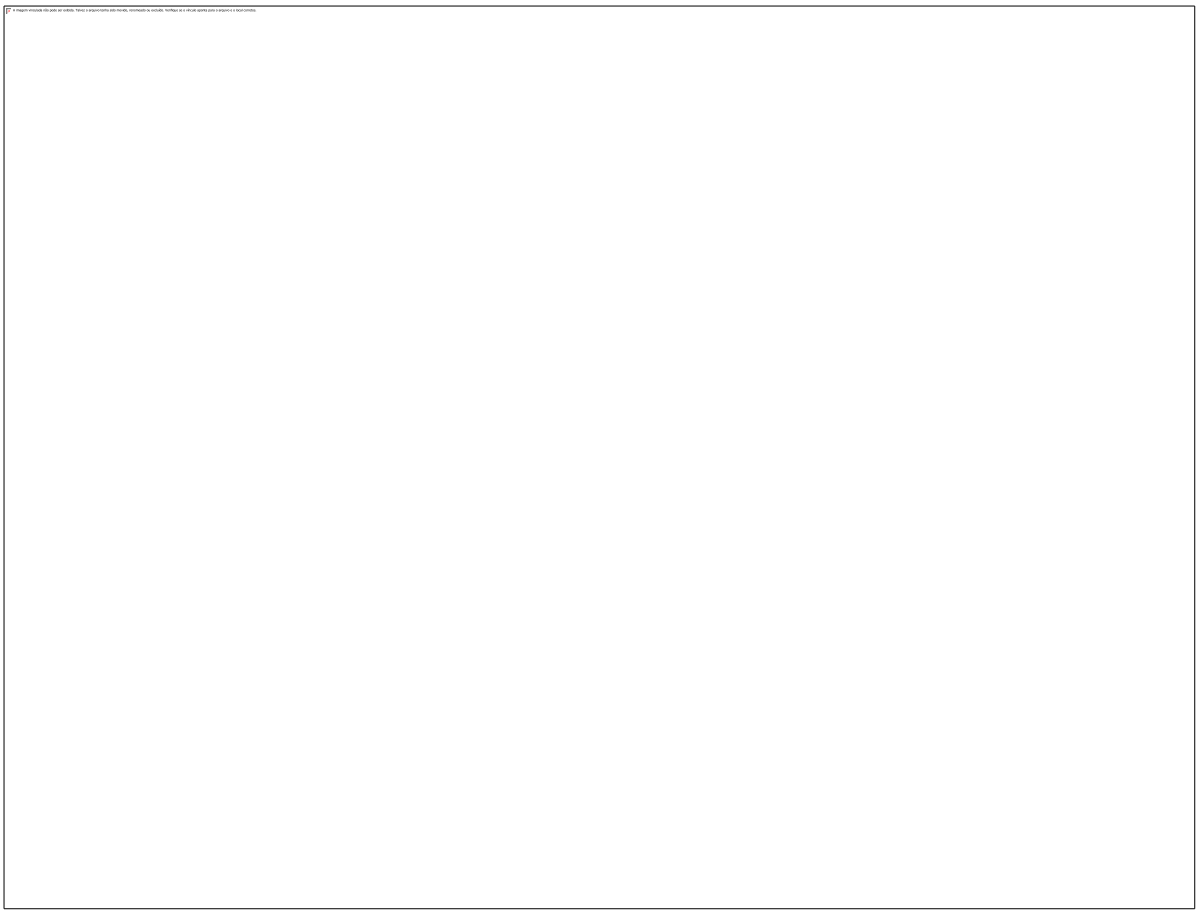


Tabela 1

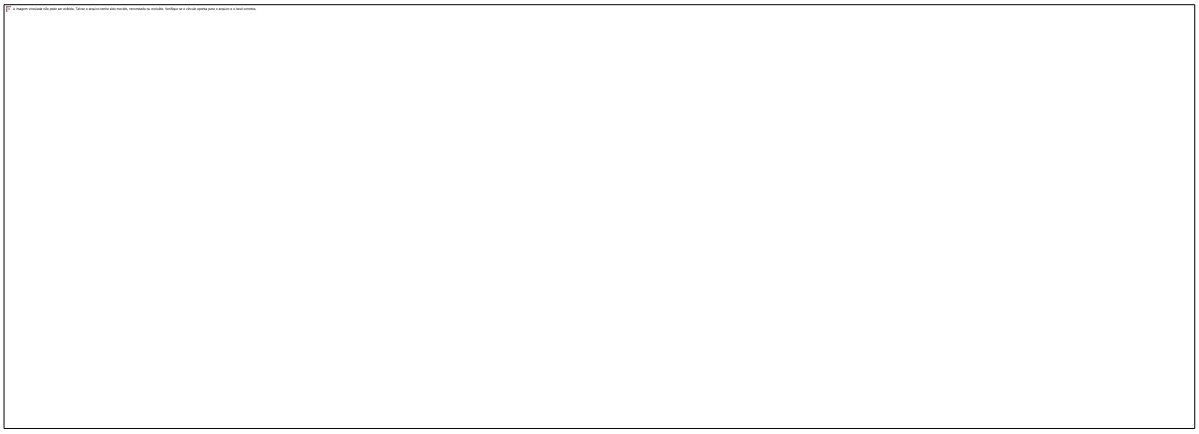


Tabela 2

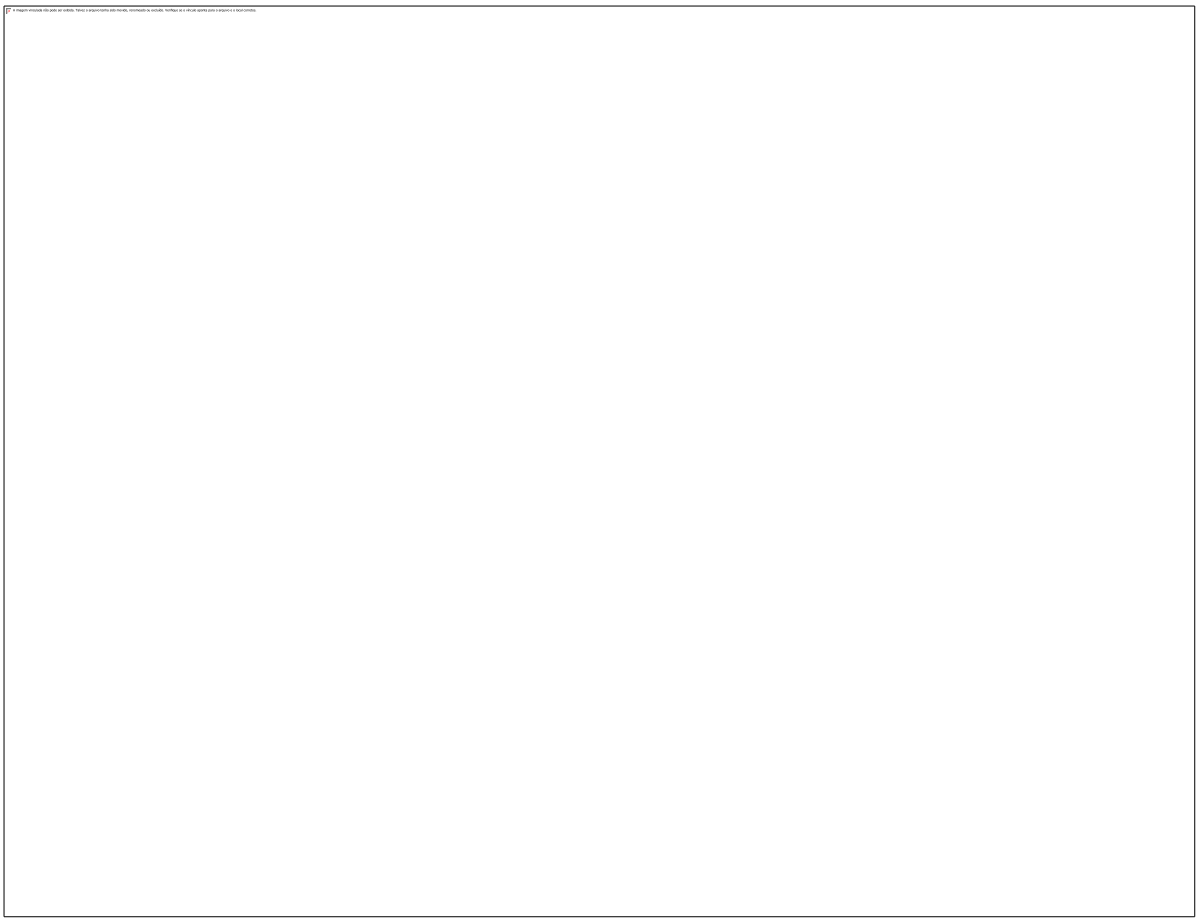


Figura 3

CÓDIGO: ET0580

AUTOR: ANA BEATRIZ ALBUQUERQUE SILVA

COAUTOR: ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO

COAUTOR: PEDRO FILIPE ALVES CHAVES DE QUEIROZ

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Síntese, caracterização e avaliação cinética de compósito core@shell HY@Zn-SBA-15 na pirólise catalítica do óleo de algodão residual visando biocombustível marítimo

Resumo

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar cineticamente um catalisador core@shell composto por núcleo cristalino de zeólita HY revestido por shell mesoporoso de SBA-15 dopado com zinco, aplicado à pirólise catalítica do óleo de algodão residual para produção de biocombustível marítimo. A síntese baseou-se no protocolo de Cheng et al. (2023) para Zn-KIT-6, substituindo o núcleo original (CaO@SiO2) por zeólita HY, mantendo o Zn no meio reacional. A caracterização por DRX (baixo/alto ângulo), MEV e FTIR confirmou a formação do compósito: o shell apresentou simetria hexagonal, característica do SBA-15, e não a cúbica do KIT-6 planejado, enquanto a cristalinidade FAU da zeólita foi preservada após o recobrimento. O estudo cinético, por TGA em múltiplas taxas de aquecimento e analisado por OFW e KAS, mostrou que a HY pura apresentou a menor energia de ativação (Ea) nos estágios iniciais da conversão, porém com aumento acentuado em conversões avançadas, atribuído à limitação difusional de sua estrutura microporosa. Já o HY@Zn-SBA-15 apresentou perfil de Ea mais estável ao longo da conversão, resultando na menor Ea entre as amostras em altos graus de conversão, evidenciando a acessibilidade contínua aos sítios ativos proporcionada pelo shell mesoporoso. Os resultados demonstram que o HY@Zn-SBA-15 representa alternativa promissora para a valorização catalítica de óleos residuais de alta acidez na produção de biocombustíveis para o setor marítimo

Palavras-chave: Óleo residual; core@shell; Cinética química; Pirólise catalítica.

TITLE: Synthesis, characterization, and kinetic evaluation of HY@Zn-SBA-15 core@shell composite in the catalytic pyrolysis of waste cotton oil for marine biofuel

Abstract

This work aimed to synthesize, characterize, and kinetically evaluate a core@shell catalyst composed of a crystalline HY zeolite core coated with a zinc-doped SBA-15 mesoporous shell, applied to the catalytic pyrolysis of waste cottonseed oil for marine biofuel production. The synthesis was based on the protocol of Cheng et al. (2023) for Zn-KIT-6, replacing the original core (CaO@SiO2) with HY zeolite while keeping Zn in the reaction medium. Characterization by XRD (low/high angle), SEM, and FTIR confirmed composite formation: the shell exhibited hexagonal symmetry, characteristic of SBA-15, rather than the planned cubic KIT-6 phase, while the FAU crystallinity of the zeolite was preserved after coating. The kinetic study, performed by TGA at multiple heating rates and analyzed using OFW and KAS methods, showed that pure HY exhibited the lowest activation energy (Ea) at early conversion stages, but with a sharp increase at higher conversions, attributed to the diffusional limitation of its microporous structure. HY@Zn-SBA-15, in turn, showed a more stable Ea profile throughout conversion, resulting in the lowest Ea among the samples at high conversion degrees, evidencing the continuous accessibility to active sites provided by the mesoporous shell. The results demonstrate that the developed HY@Zn-SBA-15 represents a promising alternative for the catalytic valorization of high-acidity waste oils in biofuel production for the marine sector.

Keywords: Waste oil; core@shell; Chemical kinetics; Catalytic pyrolysis.

Introdução

A dependência do uso de combustíveis fósseis e os severos impactos ambientais decorrentes de sua combustão têm impulsionado a transição para energias sustentáveis. Nesse cenário, o setor de transporte marítimo enfrenta uma pressão para a redução das emissões de carbono. Regulamentações rigorosas estabelecidas pela Organização Marítima Internacional (IMO), especialmente por meio da Estratégia IMO 2023 para Redução de Gases de Efeito Estufa (GEE), estipulam o alcance de emissões líquidas zero (net-zero) até meados deste século (IMO, 2023). O cumprimento dessas metas exige o desenvolvimento de combustíveis marítimos de baixo carbono com capacidade de substituir o diesel fóssil em motores de grande porte sem a necessidade de modificações na infraestrutura de embarcações (LOBATO. et al., 2025).

Um dos principais requisitos para a produção de biodiesel depende se sua matéria-prima tem viabilidade econômica e sustentável e se compete com o setor alimentício. Diante disso, o óleo de algodão residual (OAG) destaca-se como uma alternativa promissora, promovendo a economia circular pela revalorização de um resíduo agroindustrial e reduzindo custos de produção. (MUHBAT, et al., 2025) Contudo, resíduos lipídicos como o OAG apresentam elevada acidez, alto teor de de ácidos graxos livres e alta viscosidade, características que inviabilizam os processos tradicionais de transesterificação alcalina devido à formação paralela de sabões e queda drástica de rendimento (ZHANG et al., 2024).

Para superar tais limitações, as rotas de conversão termoquímica, a pirólise catalítica, destaca-se como uma das mais promissoras para produção de biocombustíveis. Diferente da transesterificação, a pirólise catalítica permite quebrar e desoxigenar diretamente as macromoléculas de triglicerídeos no óleo residual e converte em uma mistura de hidrocarbonetos com características semelhantes aos do diesel marítimo (RAJA SHAHRUZZAMAN, et al., 2018).

Zeólitas microporosas como a HY têm sido amplamente empregadas como catalisadores em processo de pirólise devido à sua elevada acidez de Brønsted e forte capacidade de craqueamento. Entretanto, a rede de microporos impõem limitações difusionais para o transporte de moléculas volumosas de triglicerídeos, causando um bloqueio dos canais e a desativação precoce do catalisador devido a formação de coque (LI, et al., 2020). Entretanto, a combinação de compósitos microporosos-mesoporosos é uma alternativa promissora, A combinação de porosidade permite superar os efeitos de coqueamento melhorando a difusão enquanto mantém as propriedades ácidas e seletividade de forma das zeólitas (ZHU et al., 2025).

Uma abordagem para integrar as propriedades texturais e ácidas ideais é a arquitetura core@shell (núcleo@casca). O encapsulamento de um núcleo zeolítico (HY) por uma casca mesoporosa (SBA-15) cria um efeito cascata onde: moléculas volumosas de óleo sofrem um pré-craqueamento nos poros largos do SBA-15 e os intermediários menores acessem os sítios superácidos da zeólita HY no núcleo, maximizando a conversão em produtos e retardando a desativação catalítica. (ZHU et al., 2025). Adicionalmente utiliza-se metais de transição para introduzir sítios ácidos de Lewis vitais. Como por exemplo, o Zinco (Zn) é altamente ativo para promover reações de desoxigenação que removem o oxigênio na forma de CO2 e CO, melhorando a qualidade energética do bio-óleo final sem consumir hidrogênio externo (SANKARANARAYANAN; Won, 2024).

Diante do exposto, o presente estudo tem como objetivo a síntese, a caracterização e a avaliação cinética do compósito estruturado core@shell HY@Zn-SBA-15 aplicado na pirólise catalítica do óleo de algodão residual, visando a obtenção de um biocombustível marítimo sustentável, eficiente e de alto valor agregado.

Metodologia

Caracterização Físico-Química do Óleo de Algodão Residual (OAG)

O OAG foi obtido de uma indústria de ração animal. A densidade a 20 °C e a viscosidade cinemática a 40 °C foram determinadas em um viscosímetro Anton Paar (SVM 3000), seguindo os métodos ASTM D4052 e ASTM D445, respectivamente. O índice de acidez, o teor de ácidos graxos livres (AGL) e o índice de saponificação foram determinados segundo os métodos AOCS Cd 3d-63, AOCS Ca 5a-40 e AOCS Cd 325, respectivamente.

Síntese do Catalisador Core@Shell (HY@Zn-SBA-15)

A síntese foi baseada em Cheng et al. (2023). O surfactante P123 foi dissolvido em solução aquosa de HCl (37%). Em seguida, adicionaram-se n-butanol (agitação por 1 h) e TEOS gota a gota (agitação por 30 min). Adicionaram-se cloreto de zinco e a zeólita HY comercial, mantendo a mistura sob agitação por 24 h. A suspensão foi transferida para autoclave de Teflon e submetida a tratamento hidrotermal a 100 °C por 24 h. O produto foi lavado, seco e calcinado a 550 °C por 6 h.

Pirólise Termocatalítica

Utilizou-se a proporção de 10% (m/m) de catalisador em relação ao OAG. A mistura foi colocada em barqueta de vidro borossilicato inserida em reator cilíndrico, acoplado a um sistema de condensação (banho ultratermostático a 2 °C) sob fluxo de N_2 (300 $mL \cdot min^{-1}$). Os ensaios foram conduzidos sob taxa de aquecimento de 30 °C/min até os patamares de 320 °C (3 min), 420 °C (7 min) e 500 °C (2 min). Ao final, recolheram-se os produtos líquidos e sólidos para determinação de rendimento.

Caracterizações do Catalisador e Produtos

FTIR: As análises do catalisador e dos produtos de pirólise foram realizadas em espectrômetro Thermo Scientific (Nicolet Summit) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32–64 varreduras (módulos ATR e Transmissão).

DRX: O catalisador foi caracterizado em difratômetro Bruker D2 Phaser (radiação CuKα, $\lambda = 1,54\text{ \AA}$, filtro de Ni, 30 kV e 10 mA) na faixa de 2θ entre 3° e 50°.

MEV: A morfologia foi avaliada em microscópio Tescan Mira 4 (5 kV, detector SE). As amostras foram fixadas em fita de carbono e recobertas com camada de ouro em metalizador Denton Vacuum Desk V por 60 s.

Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Modelagem Cinética

A estabilidade térmica do produto final foi avaliada em termobalança Shimadzu TGA-60 (~10 mg de amostra em cadinho de alumina) de 30 a 900 °C (10 °C/min, fluxo de N_2 a 100 mL/min).

Para o estudo cinético da pirólise, misturas de OAG e catalisador (10% m/m) foram analisadas por TGA da temperatura ambiente até 600 °C sob atmosfera de N_2 nas taxas de aquecimento (β) de 10, 20, 30 e 40 °C/min. O grau de conversão (α) foi determinado pela variação de massa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

onde m_0, m_t e m_f são as massas inicial, no tempo t e final, respectivamente. A taxa de degradação é descrita por $d\alpha/dt = k(T)f(\alpha)$, com $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$.

As energias de ativação aparente (E_a) foram calculadas para conversões (α) entre 5% e 90% pelos métodos isoanalíticos não-isotérmicos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW), segundo as equações:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R T} \quad \text{(KAS)}$$

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{(OFW)}$$

Os valores de E_a foram obtidos a partir das inclinações dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ (KAS) e $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ (OFW).

Resultados e Discussões

Caracterização Físico-Química do Óleo de Algodão Residual

Os resultados da caracterização físico-química do óleo de algodão residual (OAG) estão apresentados na Tabela 1.

Os valores de viscosidade cinemática obtidos (85,665 mm²/s a 20 °C e 38,148 mm²/s a 40 °C) são muito superiores à faixa exigida pela ANP para o biodiesel (3,0 a 6,0 mm²/s a 40 °C), evidenciando a necessidade de transformação química do óleo por esterificação e/ou transesterificação, para sua aplicação como combustível em motores do ciclo Diesel. O baixo teor de AGL (0,40%) e o índice de acidez de 5,07 mg KOH/g óleo indicam grau de degradação reduzido para um óleo residual, favorecendo a conversão por transesterificação alcalina direta, já que teores elevados de AGL favorecem a formação de sabões e reduzem o rendimento do processo (DI PIETRO; MANNU; MELE, 2020). O índice de saponificação obtido (210 mg KOH/g óleo) é compatível com óleos vegetais ricos em triacilgliceróis de cadeia média a longa, ficando acima da faixa típica de óleos C18 como canola, oliva, soja e girassol (182-197 mg KOH/g) (MOSTAFABR; MOHARRAMBR; ELSHARNOUBY, 2013) e bem abaixo de óleos láuricos como coco e palmiste (258-292 mg KOH/g) (OWIAH SAMPSON, 2020). Esse valor intermediário é compatível com um óleo misto, contendo triglicerídeos de cadeia média a longa ou uma mistura entre frações mais curtas e mais longas, e não com um óleo composto quase exclusivamente por cadeias longas C18 (IVANOVA, 2022).

Caracterização do core@shell

Na Figura 1, podemos observar os difratogramas de raios X em baixo ângulo e em alto ângulo. No difratograma de baixo Ângulo (0,5-3°), a amostra de HY não apresenta nenhuma reflexão pois é um material microporoso e não possui nenhuma organização periódica na faixa de mesoporos. Já o core@shell, exibe no difratograma três reflexões bem definidas, nos planos (100), (110) e (200), referente à simetria hexagonal bidimensional p6mm que são características clássicas da mesoestrutura do SBA-15 (KHANH NGUYEN et al., 2020), confirmando assim, a formação da parte mesoporosa do core@shell. No difratograma de alto ângulo, a amostra de HY exibe as reflexões características da estrutura FAU, indexadas como (111), (220), (311), (331), (333), (440), (533), (642) e (555). O HY@Zn-SBA-15 preserva todo o conjunto de reflexões

da HY, o que evidencia que a estrutura cristalina da zeólita Y não foi degradada durante o processo de formação do core@shell. A menor intensidade apresentada do core@shell em relação ao HY puro, é consistente com o efeito da diluição da fração cristalina pela massa adicional de sílica amorfa do shell e não indica perda de cristalinidade (DU et al., 2017). Por fim, a ausência de reflexões adicionais atribuíveis a fases cristalinas de óxido de zinco (ZnO), cujos picos característicos apareceriam em torno de 31,8°, 34,4° e 36,3°, é um forte indício de que o Zn incorporado está bem disperso na matriz de sílica, na forma de espécies amorfas ou de nanocristais abaixo do limite de detecção do DRX, comportamento amplamente documentado para compósitos Zn/SBA-15 (MUREDDU et al., 2014), e que reforça a atribuição da banda em 964 cm^{-1} do FTIR a espécies Si–O–Zn dispersas na rede silícica, e não a uma fase segregada de ZnO.

No espectro de infravermelho na Figura 2, temos a comparação entre a zeólita HY e o core@shell (HY@Zn-SBA-15). Seus comprimentos de onda e atribuição estão apresentados na Tabela 2. Na região de “Fingerprint” das duas amostras, entre os comprimentos de onda 1250–950 cm^{-1}, no core@shell a banda mais intensa é bem mais larga que a da HY, isso acontece devido ao recobrimento por sílica mesoporosa amorfa, pois acontece uma sobreposição do Si–O–Si assimétrico da zeólita com o da sílica amorfa da casca (SBA-15). No HY, visualizamos dois picos bem definidos que remetem a características típicas da estrutura FAU cristalina. (ALHASSAWI et al., 2024) A banda em 605 cm-1 presente apenas no HY é uma vibração do “anel duplo” referente a abertura de anel e de poro de unidades D6R, uma assinatura estrutural da zeólita HY em sua estrutura do tipo FAU (MIKOSCH; UZUNOVA; ST. NIKOLOV, 2004). O fato de aparecer apenas na HY e ter desaparecido no core@shell sugere que o recobrimento com a sílica mesoporosa está mascarando o arranjo estrutural característico da FAU, mesmo que o núcleo zeolítico permanece presente como podemos confirmar no DRX onde a cristalinidade da zeólita foi preservada.

Na Figura 3, podemos analisar a microscopia eletrônica de varredura da amostra de HY e da HY@Zn-SBA-15. A amostra de HY exibe uma morfologia de aglomerados de cristais octaédricos bem facetados, com arestas e faces lisas que corrobora com as características da estrutura FAU e com a alta cristalinidade observada no difratograma de alto ângulo. Já o core@shell HY@Zn-SBA-15, apresenta morfologia com textura estriada e arranjo vermicular, em que feixes alongados exibem sulcos paralelos regulares. Essa morfologia é conhecida na literatura como assinatura característica do SBA-15, associado ao empacotamento de feixes de canais mesoporosos cilíndricos hexagonais (QUIAN et al., 2011).

Pelas as imagens de MEV obtidas, não conseguimos visualizar o núcleo cristalino da zeólita HY encapsulado pelo shell mesoporoso, uma vez que o MEV nos fornece a informação apenas da topografia superficial da amostra. Entretanto, possuímos a evidência do DRX em que houve a preservação das reflexões da fase FAU e o FTIR que nos fornece a informação da banda em 964 cm^{-1} atribuída a espécies Si-O-Zn, e alargamento/deslocamento da banda Si-O-Si. Essas informações demonstram que há as duas fases estruturais na mesma amostra e sustentam a formação do core@shell HY@Zn-SBA-15.

Na Figura 4, podemos observar as curvas de TG/DTG obtidas para as três amostras (OAG, OAG+HY e OAG+HY@Zn-SBA-15), nas taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C/min, que apresentam um perfil de decomposição térmica concentrado em uma única

etapa principal, situada aproximadamente entre 340 e 500 °C, precedida por uma pequena perda de massa gradual atribuída à volatilização de umidade residual e frações mais leves. Em todas as amostras, o aumento da taxa de aquecimento deslocou sistematicamente as curvas para temperaturas mais elevadas devido ao menor tempo de residência da amostra em cada patamar de temperatura conforme a taxa de aquecimento aumenta, exigindo maior energia térmica para que o mesmo grau de conversão seja atingido. Esse deslocamento sistemático e dependente da taxa de aquecimento constitui o fundamento físico da aplicação dos métodos cinéticos isoconversionais (OFW e KAS), que exploram justamente essa dependência entre temperatura, taxa de aquecimento e grau de conversão para a determinação da energia de ativação (VYAZOVKIN et al., 2011).

A análise das curvas de TGA/DTG representadas na Tabela 3, reforça a interpretação obtida pelos métodos isoconversionais. A amostra OAG+HY apresentou a menor temperatura de início de decomposição entre as três amostras, evidenciando uma forte atividade catalítica nos estágios iniciais da reação, atribuídos aos sítios ácidos prontamente acessíveis na superfície do cristal de zeólita Y comportamento consistente com a redução da temperatura de início de degradação relatada para outros sistemas catalisados por zeólitas em TGA (REJMAN et al., 2025). Entretanto, essa mesma amostra apresentou a maior amplitude de temperatura ao longo da etapa principal de decomposição, evidenciando perda progressiva de eficiência catalítica à medida que a reação avança devido a limitação difusional discutida anteriormente para a estrutura exclusivamente microporosa da HY. Em contraste, o compósito core-shell OAG+HY@Zn-SBA-15 apresentou a menor amplitude de decomposição entre as três amostras, indicando um processo de decomposição catalítica mais concentrado e consistente, sustentado pela acessibilidade contínua proporcionada pelo shell mesoporoso aos sítios ativos ao longo de toda a etapa reacional (MA et al., 2026). Adicionalmente, o menor resíduo final observado para o core-shell em comparação com a HY pura sugere menor formação de coque, reforçando a maior eficiência catalítica global do material core-shell na conversão do óleo de algodão residual.

As curvas de energia de ativação (Ea) em função da conversão (α), obtidas pelos métodos isoconversional OFW e KAS representados na Figura, apresentaram coeficientes de correlação linear com valores bem próximos da unidade ($R^2 \approx 1{,}00$) em toda faixa de conversão analisada (5-90%) para as três amostras, confirmando a confiabilidade dos valores Ea determinados (Figura 6). As retas de regressão na Figura 5, apresentou uma família de retas paralelas e bem separadas, sendo uma reta por valor de conversão, que confirmam visualmente que não há dispersão ou sobreposição entre elas, o que é esperado com boa reprodutibilidade experimental entre as taxas de aquecimento.

A pirólise térmica do OAG apresentou aumento uniforme e acentuado da Ea ao longo da conversão, de aproximadamente 116–137 kJ/mol em 5% de conversão no modelo OFW, para 172–195 kJ/mol em 90% de conversão no modelo KAS, comportamento típico da degradação térmica de triglicerídeos, na qual as espécies remanescentes tornam-se progressivamente mais estáveis e difíceis de decompor (Figura 7). A adição do catalisador HY reduziu significativamente a Ea nos estágios iniciais da decomposição apresentando os valores de 97-105 kJ/mol em 5% de conversão, evidenciando uma forte atividade catalítica dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis presentes na superfície do cristal. Contudo, ao longo da faixa de conversão, a Ea da

amostra OAG+HY aumentou de forma mais acentuada do que as demais ao longo da conversão, tendendo para valores próximos aos da pirólise térmica em α elevado. Esse comportamento é consistente com a limitação difusional característica de zeólitas exclusivamente microporosas: à medida que a reação avança, os fragmentos remanescentes tornam-se volumosos demais para acessar os sítios ácidos no interior dos microporos da estrutura FAU, restringindo a atividade catalítica aos estados iniciais da decomposição (KHAN et al., 2019).

Em contraste, o core@shell OAG+HY@Zn-SBA-15 exibiu um perfil de Ea mais estável e gradual ao longo de toda faixa de conversão, resultando na menor Ea entre as três amostras nos estágios finais de decomposição, com valores entre 151-171 kJ/mol em 90% de conversão. Esse comportamento indica que o shell mesoporoso de Zn-SBA-15 mantém a acessibilidade dos sítios ativos às moléculas volumosas geradas nos estágios avançados da pirólise, sustentando a atividade catalítica ao longo de todo o processo, diferentemente da zeólita HY pura que possuía uma limitação difusional apresentada anteriormente. Esse resultado corrobora com a motivação original de Cheng et al. (2023) para o uso de suportes mesoporosos no encapsulamento de sítios ativos em sistemas core@shell.

A síntese do core-shell foi baseada no protocolo descrito por Cheng et al. (2023) para a obtenção de Zn-KIT-6, no qual o núcleo original (nanopartículas de CaO revestidas por uma fina camada de sílica amorfa, CaO@SiO_2) foi substituído por um núcleo cristalino de zeólita HY, mantendo-se constante a presença de Zn^{2+} no meio de síntese. Enquanto o protocolo original produziu com sucesso a mesofase cúbica bicontínua (Ia3d, KIT-6), a substituição do núcleo resultou na formação da mesofase hexagonal 2D (p6mm, SBA-15). Esse resultado é consistente com o mecanismo de micelização induzida pela superfície do cristal, descrito por Qian et al. (2011) na síntese de compósitos core-shell zeólita@SBA-15 em que a superfície cristalina e anisotrópica da zeólita HY, com sítios ácidos de Brønsted e Lewis e possível lixiviação parcial de alumínio da rede em meio fortemente ácido, orienta a automontagem das micelas de P123 preferencialmente na geometria cilíndrica hexagonal, em vez da geometria cúbica bicontínua obtida na ausência dessa interface cristalina. Dessa forma, o core@shell foi analisado e aplicado como HY@Zn-SBA-15.

A análise por FTIR dos produtos obtidos por pirólise térmica (OAG) e catalítica (OAG+HY e OAG+HY@Zn-SBA-15) revelou o mesmo conjunto de bandas características nas três amostras apresentadas na Figura. Estiramentos C–H em 2922 e 2856 cm^{-1}, atribuídos a cadeias alifáticas; estiramento C=O em 1710 cm^{-1}, compatível principalmente com ácido carboxílico; deformação angular de CH_2 em 1454 cm^{-1}; estiramento C–O em 1288 cm^{-1}; e deformação fora do plano de O–H de dímeros de ácido em 930 cm^{-1}. Esse conjunto de bandas é consistente com os dados da literatura relatados por Kraiem et al. (2017), onde foi realizada uma pirólise de óleo de fritura residual e o bio-óleo obtido foi caracterizado como uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos e compostos oxigenados, com predominância em ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e álcoois, consistente com o mecanismo de craqueamento de triglicerídeos. A ausência de bandas adicionais ou deslocamentos espectrais significativos entre as três amostras, indica que a pirólise térmica e catalítica produziram a mesma classe geral de compostos. O FTIR é útil para uma visão geral da composição química e identificação de grupos funcionais, porém, não permite a identificação direta de compostos individuais. Dessa forma, é necessário que em

trabalhos futuros, os produtos obtidos passem por uma análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) para a separação e identificação individual dos compostos.

Conclusão

A caracterização físico-química do OAG revelou propriedades típicas de óleos vegetais com viscosidade e densidade elevadas, baixo teor de AGL (0,40%) e índice de acidez moderado (5,07 mg KOH/g óleo) que são compatíveis com a literatura. A síntese do catalisador HY@Zn-SBA-15 demonstrou-se bem sucedida a partir dos resultados de caracterização estrutural feita por MEV, DRX de baixo e alto ângulo e FTIR que confirmaram a formação de um shell (casca) de SBA-15. No MEV, podemos observar claramente a morfologia do SBA-15 presente, porém não conseguimos visualizar o núcleo cristalino da zeólita HY encapsulado pelo shell mesoporoso, uma vez que o MEV nos fornece a informação apenas da topografia superficial da amostra. Já as análises de DRX confirmaram, adicionalmente, que a estrutura cristalina da zeólita HY foi preservada durante todo o processo de recobrimento, sem indícios de amorfização ou de segregação de fases cristalinas de óxido de zinco, sugerindo boa dispersão desse metal na matriz silícica do shell.

O estudo cinético comparativo analisado pelos métodos isoconvencionais evidenciou que enquanto a HY pura exibiu a menor energia de ativação nos estágios iniciais da decomposição devido a sua forte acidez de seu sítios superficiais, sua eficiência catalítica decaiu progressivamente ao longo da conversão, com a energia de ativação convergindo para valores próximos ao da pirólise térmica. Já o core@shell HY@Zn-SBA-15 por outro lado, manteve um perfil de energia de ativação mais estável e consistentemente mais baixo ao longo de toda a faixa conversão avaliada, resultado atribuído à combinação entre a acessibilidade contínua proporcionada pelos mesoporos do shell a presença de sítios ácidos de Lewis adicionais associados ao zinco disperso, e a proteção estrutural conferida ao núcleo ativo pela própria arquitetura core-shell.

A análise por FTIR mostrou que as pirólises térmica e catalítica geraram composições químicas equivalentes, majoritariamente hidrocarbonetos alifáticos e ácidos carboxílicos. Portanto, o catalisador influenciou a cinética e a eficiência de conversão, mas não a classe dos produtos finais. Investigações por GC-MS são recomendadas para detalhar a seletividade da reação.

Em conjunto, os resultados obtidos permitem concluir que a arquitetura core-shell constitui uma estratégia eficaz para superar a limitação de acessibilidade característica de zeólitas microporosas na catálise de macromoléculas, sustentando a atividade catalítica ao longo de toda a reação de pirólise, e não apenas em seus estágios iniciais. O HY@Zn-SBA-15 desenvolvido neste trabalho representa, portanto, uma alternativa promissora para a valorização catalítica de óleos residuais de alta acidez, como o óleo de algodão residual, na produção de biocombustíveis líquidos com potencial aplicação no setor de biocombustível marítimo.

Referências

2023 IMO strategy on reduction of GHG emissions from ships. Disponível em: <https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages/2023-imo-strategy-on-reduction-of-ghg-emissions-from-ships.aspx>. Acesso em: 27 ago. 2026

ALHASSAWI, Hassan et al. Formulation of zeolite-mesoporous silica composite catalysts for light olefin production from catalytic cracking. Frontiers of Chemical Science and Engineering, v. 18, n. 11, 2024.

CHENG, Fei et al. Preparation of rich hydrocarbon biofuels from cracking of waste cooking oil by CaO@Zn-KIT-6. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 174, n. 106099, p. 106099, 2023.

DI PIETRO, Maria Enrica; MANNU, Alberto; MELE, Andrea. NMR determination of free fatty acids in vegetable oils. Processes (Basel, Switzerland), v. 8, n. 4, p. 410, 2020.

DU, Jinlong et al. Synthesis of core-shell structured FAU/SBA-15 composite molecular sieves and their performance in catalytic cracking of polystyrene. Science and Technology of Advanced Materials, v. 18, n. 1, p. 939–949, 2017.

KHAN, Wasim et al. Incorporating hierarchy into conventional zeolites for catalytic biomass conversions: A review. Catalysts (Basel, Switzerland), v. 9, n. 2, p. 127, 2019.

KHANH NGUYEN, Quach Nguyen et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 photocatalytic materials from the ash of brickyards. Journal of Chemistry, v. 2020, p. 1–8, 2020.

KRAIEM, Takwa et al. Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil. Environmental Science and Pollution Research International, v. 24, n. 11, p. 9951–9961, 2017.

LI, Renna et al. Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), v. 392, n. 124861, p. 124861, 2020.

LOBATO, M. L. C. et al. Decarbonization of maritime engines with alternative fuels: Impact of biofuels on autonomy and economicity. In: OTC, 2025.

MA, Hailong et al. Supercritical catalytic cracking of n-decane over microwave-synthesized hierarchical core-shell nano-Beta@SBA-15 composite zeolite. RSC Advances, v. 16, n. 15, p. 13559–13571, 2026.

MIKOSCH, Hans; UZUNOVA, Ellie L.; ST. NIKOLOV, Georgi. Vibrational modes of double six-member rings of oxygen-bridged silicon and aluminum atoms in zeolites: A DFT study. The Journal of Physical Chemistry. B, v. 108, n. 35, p. 13200–13207, 2004.

MOSTAFABR, R.; MOHARRAMBR, Y.; ELSHARNOUBY, R. Formulation and characterization of vegetable oil blends rich in omega ?3 fatty acids. Emirates Journal of Food and Agriculture, v. 25, n. 6, p. 426, 2013.

MUHBAT, Sajid et al. Production of diesel-like fuel by catalytic co-pyrolysis of waste cooking oil and waste lubricating oil—an alternate energy source. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 15, n. 9, p. 14571–14585, 2025.

MUREDDU, Mauro et al. MeO x /SBA-15 (Me = Zn, Fe): highly efficient nanosorbents for mid-temperature H 2 S removal. Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability, v. 2, n. 45, p. 19396–19406, 2014.

OWIAH SAMPSON, Gilbert. Evaluation of some plant oils quality commonly sold in Ghana. Food and Nutrition Sciences, v. 11, n. 10, p. 911–918, 2020.

QIAN, Xufang F. et al. Exploring meso-/microporous composite molecular sieves with core-shell structures. Chemistry—A European Journal, v. 18, n. 3, p. 931–939, 2012.

RAJA SHAHRUZZAMAN, Raja Mohamad Hafriz et al. Green Biofuel Production via Catalytic Pyrolysis of Waste Cooking Oil using Malaysian Dolomite Catalyst. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, v. 13, n. 3, p. 489, 2018.

REJMAN, Sebastian et al. External acidity as performance descriptor in polyolefin cracking using zeolite-based materials. Nature Communications, v. 16, n. 1, p. 2980, 2025.

SANKARANARAYANAN, Sivashunmugam; WON, Wangyun. Catalytic pyrolysis of biomass to produce bio-oil using layered double hydroxides (LDH)-derived materials. Global Change Biology. Bioenergy, v. 16, n. 3, 2024.

VYAZOVKIN, Sergey et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochimica acta, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

ZHANG, Letian et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of waste cooking oil to monocyclic aromatics under a bifunctional SiC ball catalyst. Journal of Environmental Management, v. 357, p. 120748, 2024.

ZHU, Teng et al. Synthesis and applications of zeolite-encapsulated metal catalysts. Catalysts (Basel, Switzerland), v. 15, n. 9, p. 836, 2025.

Anexos



Tabela 1 - Caracterização físico-química do óleo de algodão bruto (OAG).

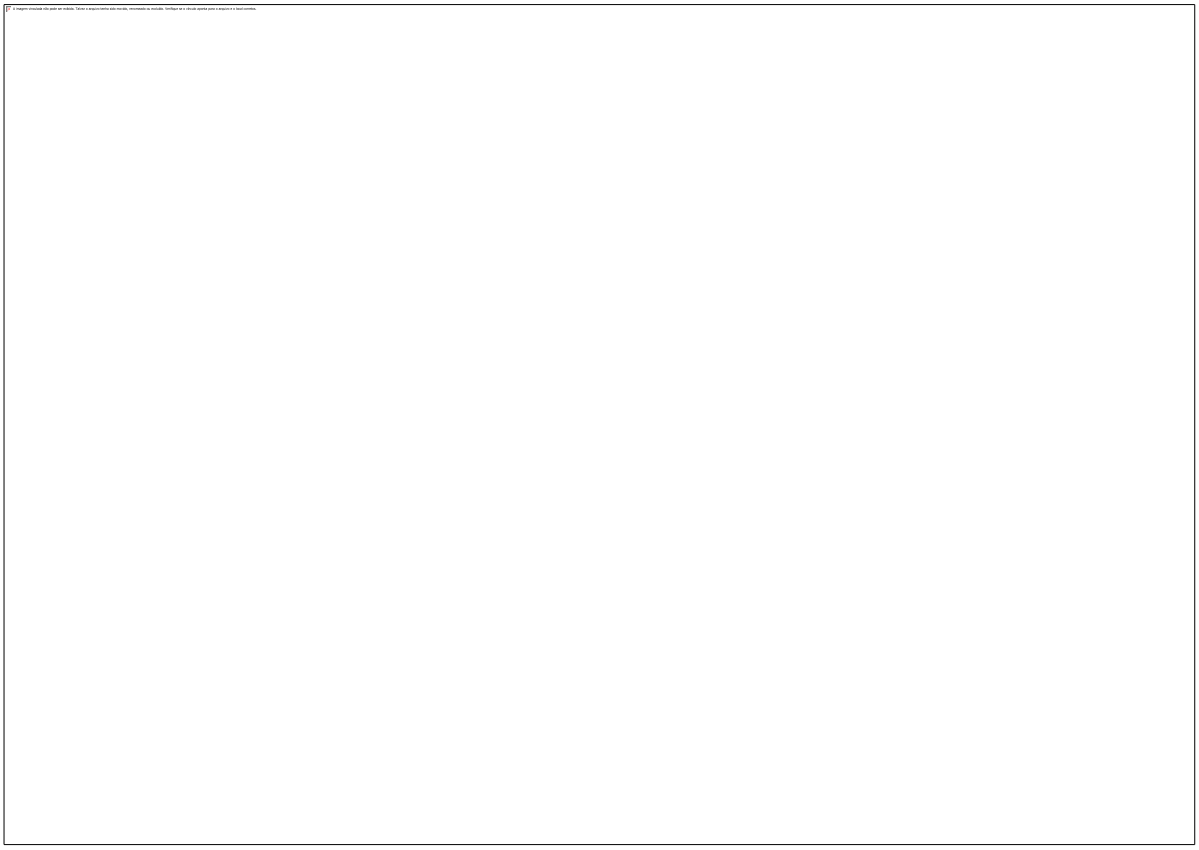


Figura 1 - Difratogramas de raio-x onde a) alto ângulo e b) baixo ângulo.

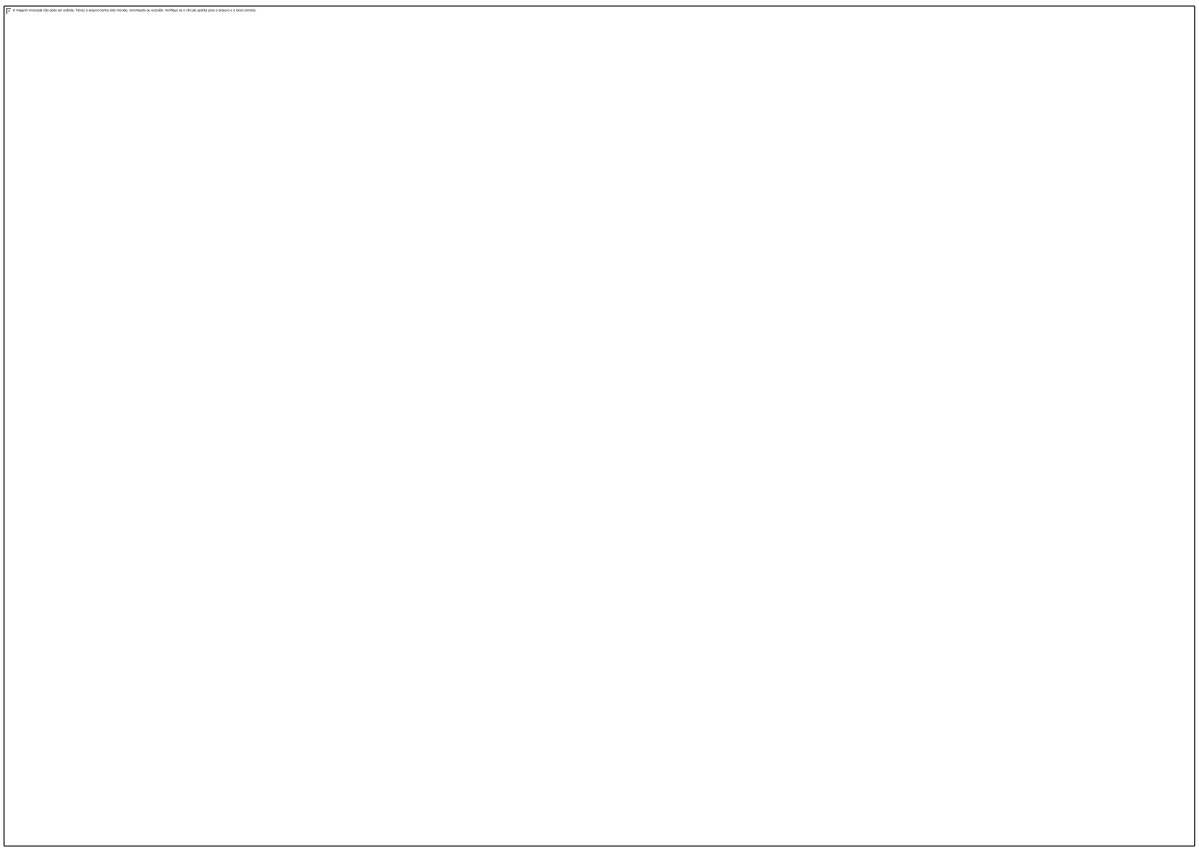


Figura 2- FTIR comparando os catalisadores HY e HY@Zn-SBA-15

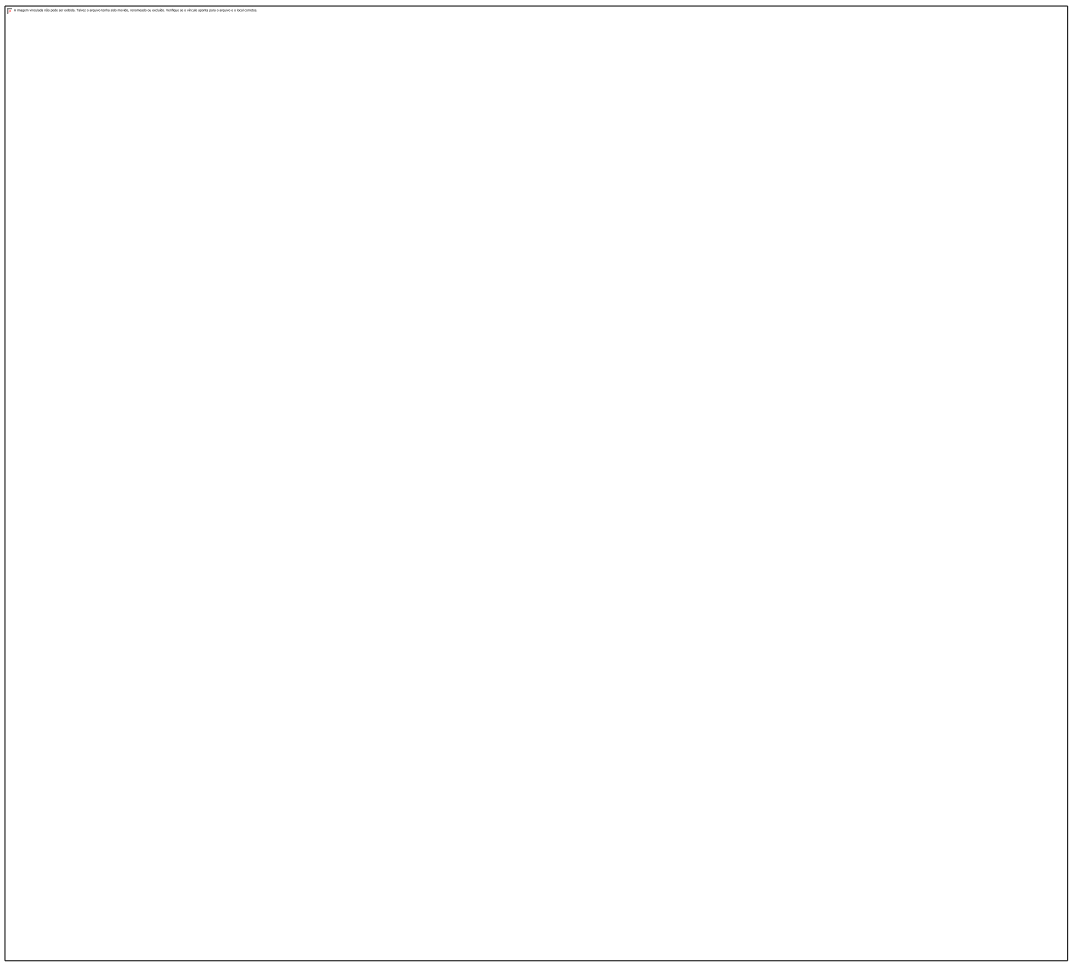


Tabela 2- Atribuições do comprimento de onda (cm-1) para cada catalisador.



Figura 3- MEV das amostras sendo a) HY@Zn-SBA-15 e b) HY.

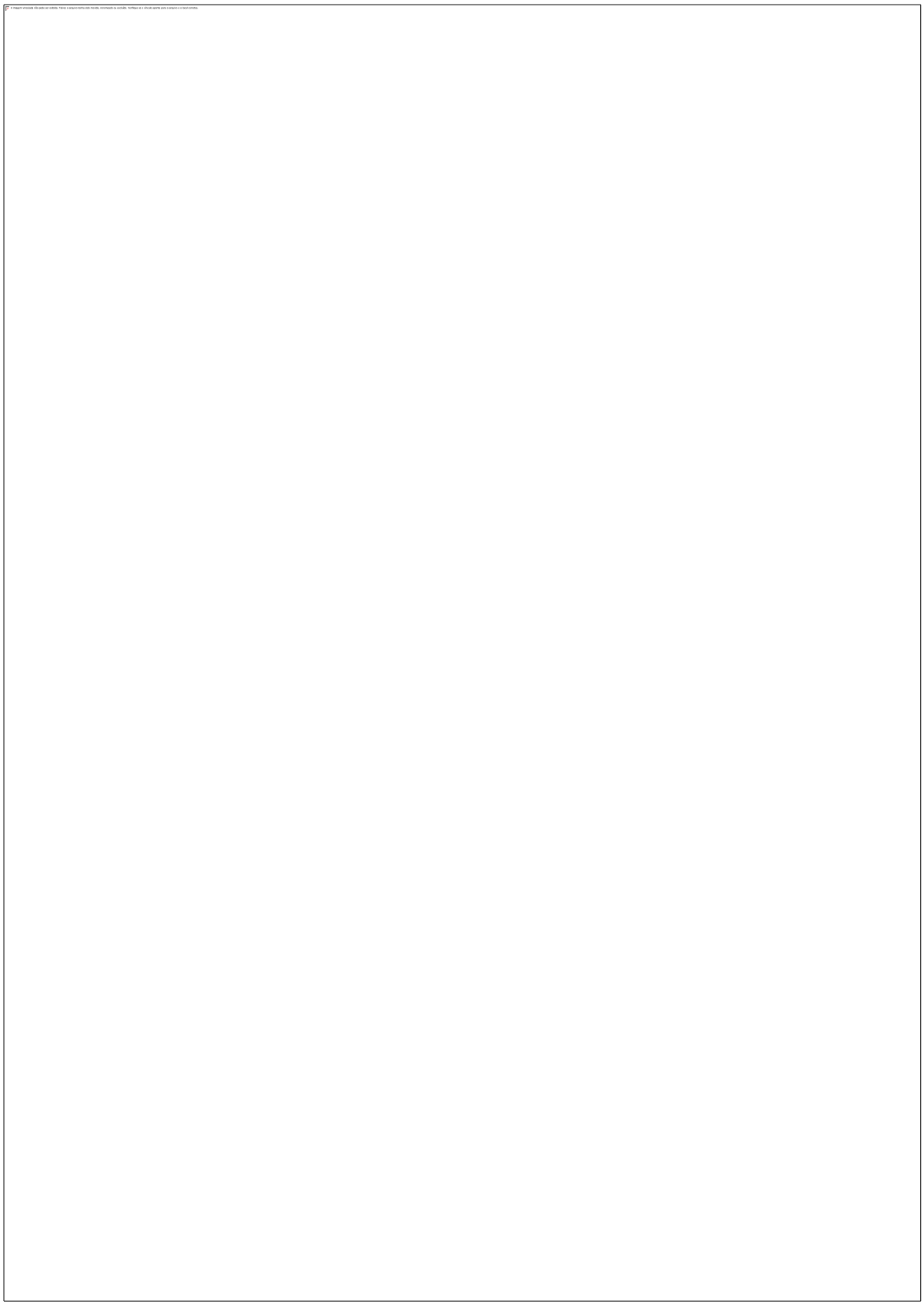


Figura 4- Curvas de TG das amostras OAG, OAG+HY e OAG+HY@Zn-SBA-15.

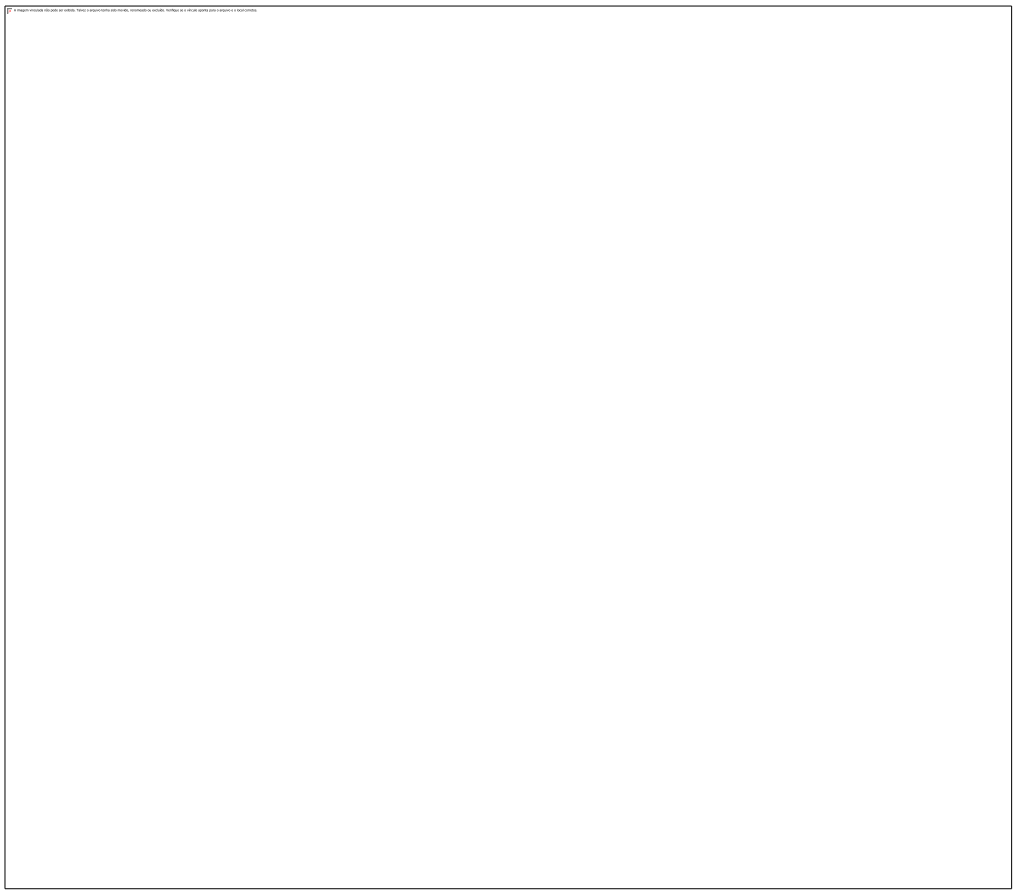


Tabela 3 - Tabela dos pontos selecionados da TGA/DTG de cada amostra para a montagem do estudo cinético.



Figura 5- Retas de regressão para OFW e KAS para cada amostra.

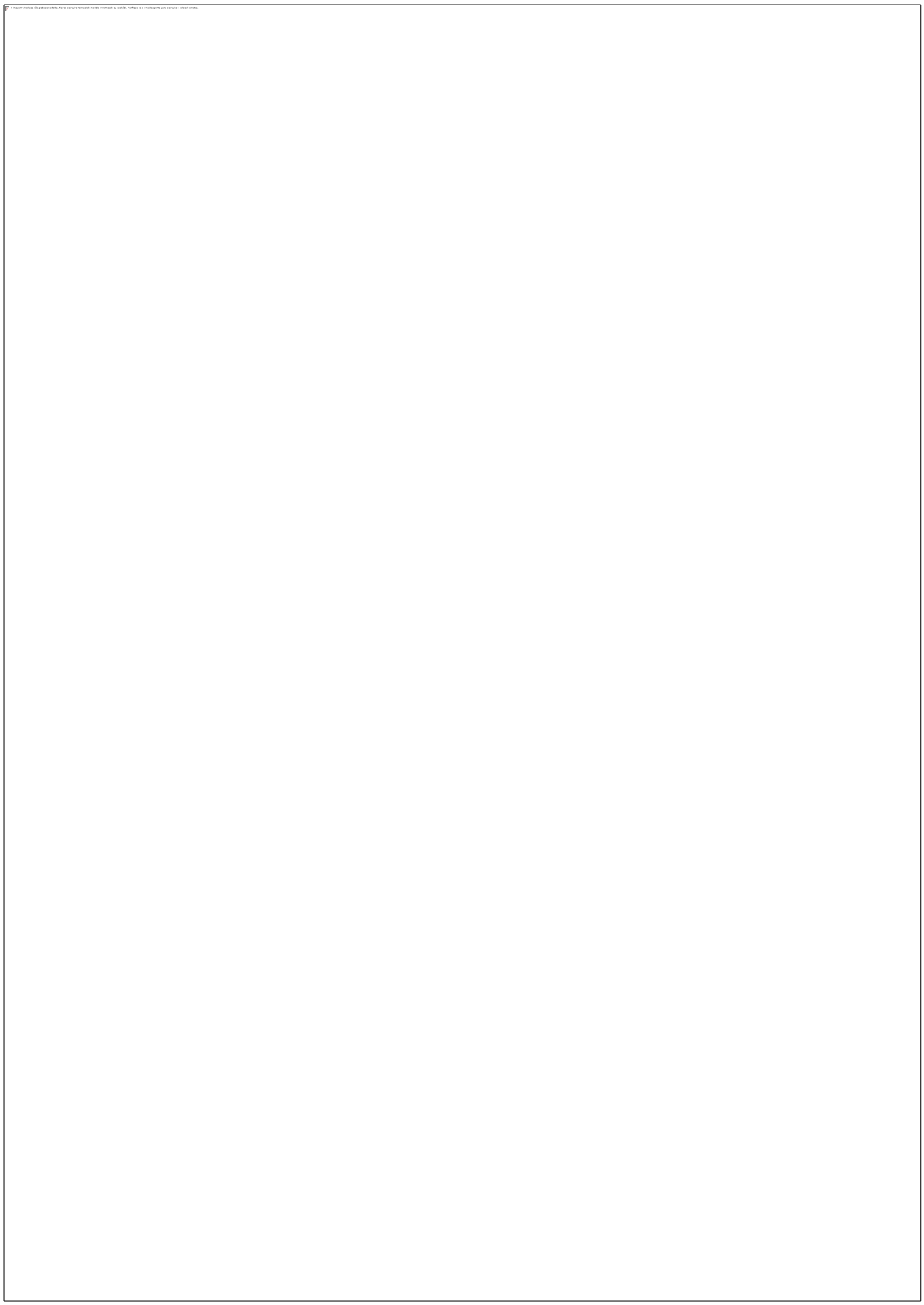


Figura 6 - Coeficientes de correlação linear para OFW e KAS para cada amostra.

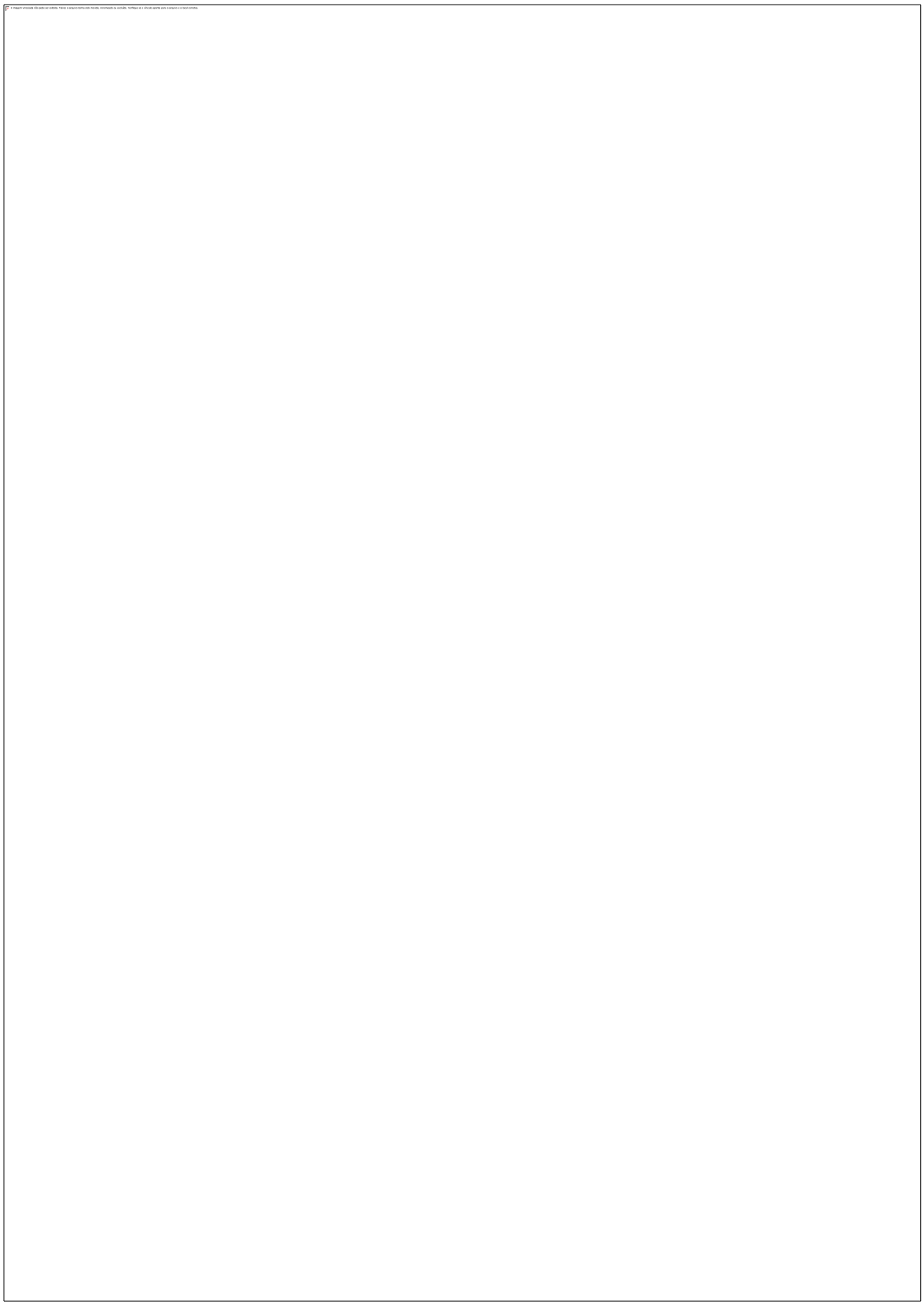


Figura 7- Energia de ativação para os modelos OFW e KAS de cada amostra.

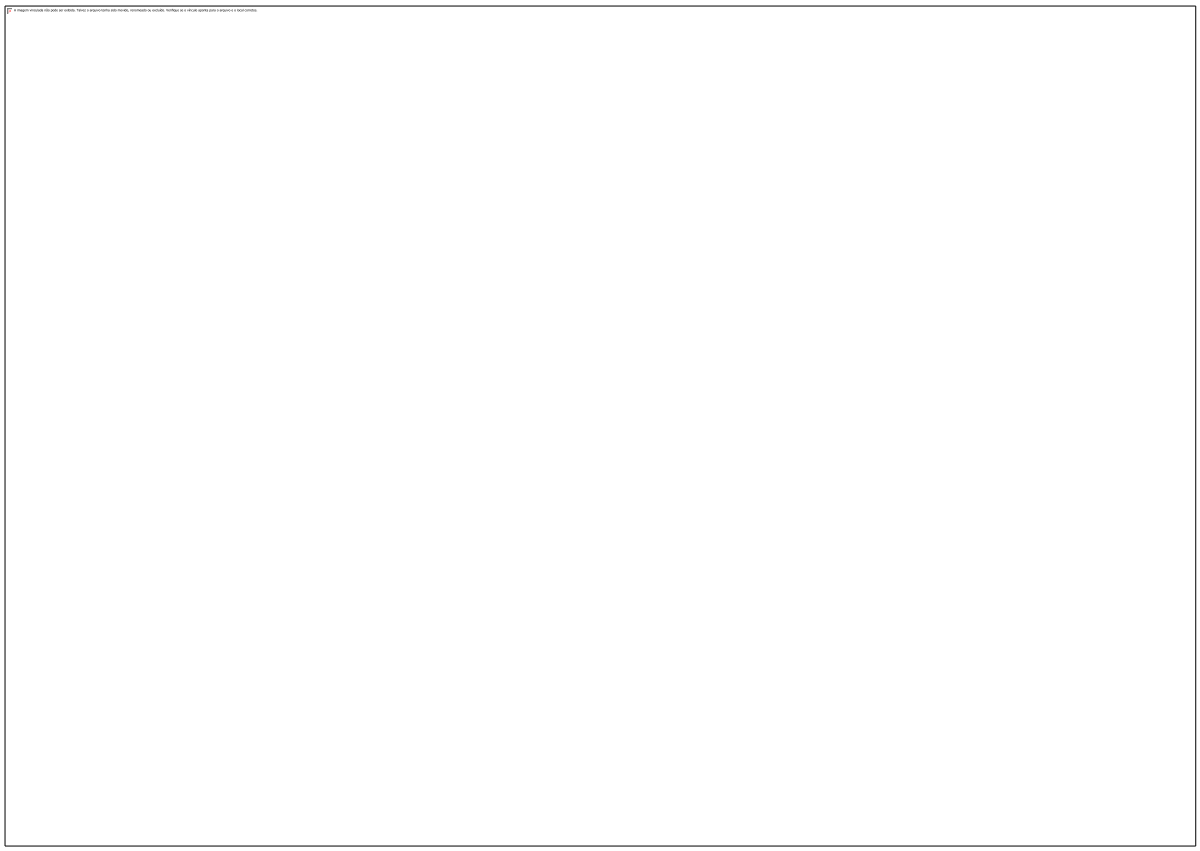


Figura 8- FTIR dos produtos obtidos pós-pirólise.

CÓDIGO: ET0599

AUTOR: GABRIEL PEREIRA DE AGUIAR

COAUTOR: ELON FERNANDES SILVA

ORIENTADOR: LIVIA NUNES CAVALCANTI

TÍTULO: Produção de Combustíveis de Aviação Sustentáveis (SAF) a partir de óleos vegetais e gorduras animais via fotodescarboxilação não catalítica.

Resumo

A crescente demanda por combustíveis de baixa intensidade de carbono tem impulsionado o desenvolvimento de rotas sustentáveis para converter matérias-primas renováveis em hidrocarbonetos do tipo drop-in. Neste trabalho, foi desenvolvido um protocolo fotodescarboxilativo livre de metais para a produção de hidrocarbonetos na faixa dos Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF), utilizando ésteres redox-ativos de N-hidroxiftalimida derivados de ácidos graxos C10–C18. A estratégia baseia-se na formação in situ de um complexo doador–aceptor de elétrons entre o éster redox-ativo e o éster de Hantzsch, que atua como ativador fotoquímico e doador de hidrogênio, dispensando catalisadores metálicos e hidrogênio molecular. As reações foram conduzidas sob luz visível, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando álcool isopropílico como solvente. Os substratos saturados apresentaram conversões superiores a 99% e rendimentos de até 83% dos n-alcanos correspondentes (Cn-1), enquanto os insaturados (C18) forneceram as olefinas correspondentes com rendimentos de até 48%. Também foi avaliada uma estratégia one-pot, que manteve conversões superiores a 90% e possibilitou a aplicação direta do método a diferentes biomassas lipídicas reais, com rendimentos globais entre 31% e 79%. O protocolo opera em condições brandas, tolera atmosfera aberta e pode utilizar até mesmo radiação solar como fonte de energia, mostrando potencial como uma alternativa sustentável para a produção de SAF.

Palavras-chave: SAF. Biomassa. Hidrocarbonetos. Ácidos graxos. Sem metais/H2.

TITLE: Production of Sustainable Aviation Fuels (SAF) from Vegetable Oils and Animal Fats via Non-catalytic Photodecarboxylation

Abstract

The growing demand for low-carbon fuels has driven the development of sustainable pathways to convert renewable feedstocks into drop-in hydrocarbons. In this work, a metal-free photodecarboxylation protocol was developed for the production of hydrocarbons in the Sustainable Aviation Fuel (SAF) range, using redox-active N-hydroxyphthalimide esters derived from C10–C18 fatty acids. The strategy is based on the in situ formation of an electron donor–acceptor complex between the redox-active ester and the Hantzsch ester, which acts as a photochemical activator and hydrogen donor, eliminating the need for metal catalysts and molecular hydrogen. The reactions were conducted under visible light, at room temperature and atmospheric pressure, using isopropyl alcohol as the solvent. Saturated substrates yielded conversions exceeding 99% and yields of up to 83% of the corresponding n-alkanes (Cn-1), while unsaturated substrates (C18) yielded the corresponding olefins with yields of up to 48%. A one-pot strategy was also evaluated, which maintained conversions above 90% and enabled the direct application of the method to various real-world lipid biomasses, with overall yields ranging from 31% to 79%. The protocol operates under mild conditions, tolerates an open atmosphere, and can even use solar radiation as an energy source, demonstrating potential as a sustainable alternative for the production of SAF.

Keywords: SAF. Biomass. Hydrocarbons. Fatty acids. Metal-free/H2-free.

Introdução

O aquecimento global antropogênico tem se intensificado pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), sobretudo o dióxido de carbono (CO2), devido à dependência fóssil e crescente demanda energética (FILONCHYK et al., 2024). Mundialmente, o setor de transportes é uma importante fonte de emissões. A aviação apresenta desafios peculiares de descarbonização pela necessidade de alta densidade energética e limitações de eletrificação. Nesse contexto, a agenda climática, impulsionada pela COP 30 e pelo compromisso de limitar o aumento térmico global a 1,5 °C, exige o desenvolvimento de novas tecnologias (HOEGH-GULDBERG et al., 2019; SOLAYMANI; BOTERO, 2025). No Brasil, políticas como o RenovaBio e a Lei do Combustível do Futuro buscam estimular biocombustíveis via metas de descarbonização e certificação da intensidade de carbono (GRANGEIA et al., 2022; TIBURCIO et al., 2023). Logo, os Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF) surgem como alternativa central para reduzir as emissões aéreas (CABRERA; SOUSA, 2022; UNDAVALLI et al., 2023).

Para produzir esses biocombustíveis, biomassas lipídicas (óleos vegetais e gorduras animais) são matérias-primas cruciais (SAJJADI et al., 2018). Compostos por triacilgliceróis, podem ser hidrolisados em ácidos graxos, os quais possuem elevado teor de carbono, baixo oxigênio e alta densidade energética (WANG et al., 2022). Essas características favorecem a conversão em hidrocarbonetos análogos aos fósseis (SAJJADI et al., 2018). Além disso, o reaproveitamento de resíduos agroindustriais e gorduras animais contribui para a economia circular e mitiga as emissões líquidas de CO2 (MAHAPATRA et al., 2021; RAJAKAL et al., 2023).

Entretanto, as principais rotas industriais atuais para SAF e diesel verde, como o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) e a síntese de Fischer-Tropsch (FT), enfrentam limitações (MONTEIRO et al., 2022; SANTOS; ALENCAR, 2020;

TAO et al., 2017). Tais processos exigem altas temperaturas e pressões, grande consumo de hidrogênio e catalisadores metálicos caros, além de envolver múltiplas etapas que resultam em misturas complexas e alta complexidade operacional.

Para contornar isso, processos fotocatalíticos vêm sendo estudados na conversão de ácidos graxos em hidrocarbonetos (ARAUJO et al., 2023; AZEVEDO et al., 2024). Tais vias permitem reações sob luz visível e condições brandas de temperatura e pressão, dispensam hidrogênio molecular e exibem alta seletividade. Contudo, apesar dos bons resultados, ainda esbarram em limitações como o alto custo dos fotocatalisadores, a exigência de atmosfera inerte e o prolongado tempo reacional.

Paralelamente, a literatura relata a hidrodescarboxilação de ésteres redox-ativos (ERA) pautada na formação in situ de complexos Doador-Aceptor de Elétrons (DAE), usando o éster de Hantzsch como doador de hidrogênio (YANG et al., 2021; ZHENG et al., 2019). Esses complexos ativam fotoquimicamente as reações sem metais e em condições amenas. Focada até então em síntese orgânica, a estratégia possui claro potencial para converter biomassa em hidrocarbonetos.

Diante desse cenário, este trabalho propõe um protocolo alternativo de fotodescarboxilação, sem metais ou hidrogênio gasoso, baseado na formação in situ de complexos DAE utilizando o éster de Hantzsch. A proposta visa converter ácidos graxos de biomassas lipídicas (transformados em ERA) em hidrocarbonetos compatíveis com SAF, sob temperatura e pressão ambientes e com simplicidade operacional. Ao apresentar uma rota mais limpa para reaproveitar resíduos e biomassa, a pesquisa alinha-se à Agenda 2030 da ONU, contribuindo diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável de Energia Limpa e Acessível (ODS 7), Indústria, Inovação e Infraestrutura (ODS 9), Consumo e Produção Responsáveis (ODS 12) e Ação Contra a Mudança Global do Clima (ODS 13).

Metodologia

Foram utilizados ácidos graxos lineares saturados e insaturados (C10–C18) como matérias-primas para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do querosene de aviação. Todos os reagentes e solventes empregados ao longo do estudo foram adquiridos comercialmente em grau analítico e utilizados sem purificação adicional.

Síntese do precursor

Os ésteres de N-hidroxiftalimida (NHPI) foram preparados conforme metodologia descrita na literatura (SILVA, E. F. et al., 2026). O ácido graxo (1,0 equiv, 1,0 mmol), NHPI (1,1 equiv, 1,1 mmol) e DMAP (0,1 equiv, 0,1 mmol) foram solubilizados em diclorometano (DCM, 0,16 M). Em seguida, adicionou-se DCC (1,1 equiv, 1,1 mmol). O sistema permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente e foi acompanhado por CCD, utilizando hexano/acetato de etila (6:1) como eluente e solução de ácido fosfomolíbdico ($2{,}5\times10^{-3}$ M) como revelador. Após o consumo dos materiais de partida, os produtos derivados de ácidos graxos saturados foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel utilizando DCM como eluente, concentrados sob

pressão reduzida e recristalizados em metanol. Para os derivados insaturados, a purificação foi realizada por cromatografia flash, também utilizando DCM.

Síntese do éster de Hantzsch

O éster de Hantzsch foi preparado segundo metodologia descrita na literatura (PRAMANIK et al., 2012). Em um erlenmeyer foram adicionados formaldeído (1,0 equiv, 1 mmol), acetoacetato de etila (2,0 equiv, 2 mmol), acetato de amônio (1,3 equiv, 1,3 mmol) e 50 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 70 °C por 2 h. Após a reação, o produto foi filtrado e submetido à recristalização em solução H_2O/EtOH 3:7 previamente aquecida. O sólido foi mantido em suspensão por 24 h à temperatura ambiente, filtrado a vácuo, lavado com etanol e armazenado em recipiente de vidro protegido da luz.

Procedimento geral de otimização do protocolo de fotodescarboxilação

As reações fotodescarboxilativas foram conduzidas em frascos de penicilina vedados, equipados com barra magnética, contendo o éster redox-ativo (1,0 equiv, 0,2 mmol), éster de Hantzsch (1,1 equiv, 0,22 mmol) e solvente reacional (2 mL, 0,1 M). O sistema foi irradiado por duas lâmpadas de LED azul (7 W; $\lambda \approx 450$ nm), posicionadas a aproximadamente 10 cm do frasco, durante 24 h, sob ventilação para manutenção da temperatura ambiente. Ao final, uma alíquota de 20 µL foi diluída em 2 mL de DCM e submetida às análises cromatográficas.

Aplicação do protocolo de fotodescarboxilação na metodologia one-pot

Foram avaliados os ácidos graxos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico individualmente e em misturas equimolares contendo apenas substratos saturados, apenas insaturados ou todos os substratos. Após a derivatização, o meio reacional foi concentrado sob pressão reduzida e, no mesmo frasco, foram adicionados o solvente e os reagentes necessários para a etapa de fotodescarboxilação.

Hidrólise das biomassas lipídicas

Foram adicionados 5 g de cada biomassa lipídica e 30 mL de solução etanólica (90%) de KOH 1,75 M a um balão de fundo redondo, seguindo procedimento da literatura (SALIMON et al., 2011). O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 70 °C por 5 h, sendo acompanhado por CCD. Após a reação, foram adicionados 20 mL de hexano e 30 mL de água destilada em funil de separação. A extração da fase aquosa foi realizada duas vezes. Em seguida, a fase aquosa foi acidificada com HCl 6 M até pH ≈ 1, lavada com água até neutralidade, seca com Na_2SO_4 anidro e concentrada sob pressão reduzida. Uma alíquota de 10 µL foi diluída em 2 mL de DCM e analisada por CG-DIC e CG-EM.

Caracterização

A caracterização dos ésteres redox-ativos e do éster de Hantzsch foi realizada por RMN de ^1H, utilizando espectrômetros de 300 e 500 MHz e $CDCl_3$ como solvente. A formação do complexo DAE foi investigada por UV-Vis na faixa de 190–1000 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

As misturas reacionais foram analisadas por CG-DIC e CG-EM, utilizando colunas de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm. No CG-DIC, empregou-se nitrogênio como gás de arraste a 2,5 mL/min, enquanto no CG-EM foi utilizado hélio a 1,0 mL/min. A identificação foi realizada pela comparação com padrões comerciais de n-alcanos e bibliotecas de espectros de massas. As conversões dos ésteres redox-ativos e os rendimentos dos hidrocarbonetos foram determinados por curvas de calibração obtidas por CG-DIC, juntamente com as equações 1 e 2 contidas abaixo. Todas as reações foram realizadas em triplicata, sendo os resultados expressos como média aritmética. A precisão do método apresentou incerteza aproximada de ±5%.

Resultados e Discussões

1. Síntese dos precursores reacionais

1.1 Ésteres redox-ativos

Tendo em vista a necessidade de promover a derivatização dos ácidos graxos, de modo a viabilizar a geração de radicais alquila, espécies-chave para a formação dos hidrocarbonetos de interesse, foram sintetizados os ésteres redox-ativos (ERA) correspondentes aos ácidos graxos saturados cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, conforme metodologia já consolidada na literatura (Figura 1) (SILVA, E. F. et al., 2026). Esses compostos foram isolados como sólidos brancos, com rendimentos entre 51 e 81% (Tabela 1). O menor rendimento foi observado para o éster derivado do ácido cáprico (51%), resultado que pode estar relacionado à menor estabilidade desse precursor, favorecendo processos de decomposição e perdas durante as etapas de isolamento e purificação.

Complementando esse conjunto de substratos, os ésteres derivados dos ácidos oleico e linoleico foram obtidos como óleos incolores, ambos com rendimento de 42%. Os menores rendimentos observados para esses derivados podem estar relacionados à presença das ligações duplas, que aumentam a reatividade das moléculas e podem favorecer processos secundários durante a síntese e, principalmente, durante a purificação. A caracterização estrutural dos ésteres redox-ativos foi realizada por RMN de ^{1}H, permitindo confirmar a formação dos produtos esperados.

1.2 Éster de Hantzsch

O éster de Hantzsch, espécie importante para a formação do complexo doador-aceptor e para a etapa de transferência de hidrogênio envolvida na construção da ligação carbono-hidrogênio, foi sintetizado conforme metodologia descrita na literatura (PRAMANIK et al., 2012). O composto foi obtido como um sólido amarelo, com rendimento de 70% (Figura 2). A estrutura obtida foi confirmada por RMN de ^{1}H.

2. Otimização do protocolo fotodescarboxilativo

Por apresentar cadeia compatível com a faixa de hidrocarbonetos de interesse para combustíveis de aviação e por possibilitar, após a descarboxilação, a formação do n-

undecano (C11), o ácido láurico (C12:0) foi definido como substrato modelo. As investigações iniciais foram baseadas em adaptações de metodologias previamente descritas para a ativação fotoquímica de ésteres redox-ativos por meio da formação de complexos doador–aceptor de elétrons (EDA), estratégia que, em determinadas condições, permite a realização da reação que dispensa o uso de metais e fotocatalisadores).

A análise por UV-Vis (Figura 3) mostrou que o éster redox-ativo apresenta absorção predominantemente na região do ultravioleta, enquanto o éster de Hantzsch apresenta absorção que se estende para a região do visível, a partir de aproximadamente 450 nm. Quando os dois componentes foram analisados em conjunto, observou-se uma alteração no perfil espectral, com aumento da intensidade e extensão da banda de absorção em relação aos componentes isolados. O surgimento dessa nova característica espectral é compatível com uma interação eletrônica entre as espécies e com a formação de um complexo doador-aceptor, no qual o éster redox-ativo atua como espécie aceptora e o éster de Hantzsch como espécie doadora. Esse comportamento fornece evidência da interação entre os componentes e é consistente com a possibilidade de transferência de carga fotoinduzida sob irradiação na região do visível (BRYDEN et al., 2024; ZHENG et al., 2019).

Como experimento preliminar, (Figura 4), o éster redox-ativo derivado do ácido láurico foi avaliado em escala de 0,2 mmol, empregando-se éster de Hantzsch (1,1 equiv.) como ativador e fonte de hidrogênio, LED azul de 7 W (~450 nm), DMA como solvente, concentração de 0,1 M e 24 h de reação, à temperatura ambiente (Tabela 2, Entrada 1). A análise por CG-DIC e CG-EM identificou o n-undecano como produto, com rendimento de 70%, confirmando a viabilidade da estratégia.

Embora o protocolo inicial tenha apresentado resultado promissor, tornou-se necessário realizar uma etapa sistemática de otimização para avaliar quais parâmetros experimentais poderiam aumentar o rendimento, reduzir o tempo reacional e tornar a metodologia mais simples e operacionalmente favorável. Como o solvente pode influenciar a formação do complexo EDA, a transferência eletrônica e a solubilidade dos reagentes, esse foi o primeiro parâmetro avaliado (BRYDEN et al., 2024; YANG et al., 2021).

A avaliação dos solventes mostrou que DMA, NMP e iPrOH proporcionaram os maiores rendimentos, de 70%, enquanto THF, CH_3CN, DMF e acetona apresentaram valores entre 61 e 66% (Tabela 2). Considerando fatores como menor toxicidade, menor ponto de ebulição, disponibilidade e custo, o iPrOH foi selecionado para as etapas seguintes. A reação sob atmosfera de argônio não apresentou diferença significativa em relação à atmosfera aberta (Entrada 6), indicando que, nas condições avaliadas, o oxigênio atmosférico não exerce influência significativa sobre o rendimento (ARAUJO et al., 2023; SILVA, P. H. et al., 2026).

O éster de Hantzsch apresentou desempenho superior às demais fontes de hidrogênio avaliadas (Entrada 7), reforçando sua importância para a transferência de hidrogênio e para o funcionamento do sistema fotoquímico. A utilização de 1,1 equivalente mostrou-se suficiente, enquanto a substituição do éster de Hantzsch por silanos, tióis e ureias não proporcionou melhoria no rendimento, possivelmente por interferir nas interações eletrônicas envolvidas na formação do complexo EDA.

A redução da concentração para 0,05 M promoveu aumento do rendimento para 83% (Entrada 8). A temperatura ambiente foi mantida como condição adequada. Em relação à fonte de luz, LED branco, LED roxo e radiação solar também foram capazes de promover a transformação. O LED branco de 75 W, utilizado por 8 h, foi definido como condição padrão, proporcionando 83% de rendimento (Entradas 9-11). A radiação solar por 8 h forneceu 73% (Entrada 12), demonstrando que uma fonte renovável de energia também pode promover a transformação.

As reações controle demonstraram a importância dos principais componentes do protocolo. A substituição dos ésteres redox-ativos por ácido láurico ou laureato de metila (Entrada 13), a ausência do éster de Hantzsch (Entrada 14) e a ausência de luz (Entrada 15) não conduziram à formação do produto. Esses resultados evidenciam que a derivatização, a presença do doador de hidrogênio e a irradiação são essenciais para a transformação.

Com o protocolo otimizado, foram obtidas conversões superiores a 99% e rendimento de até 83% de n-undecano (Figura 5), estabelecendo as condições utilizadas posteriormente na avaliação do escopo reacional.

3. Expansão do escopo reacional

Após a otimização do protocolo fotodescarboxilativo, a metodologia foi aplicada a diferentes ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e gorduras animais (figura 6). Os produtos foram analisados por CG-DIC e CG-EM, utilizando o mesmo procedimento empregado anteriormente. O objetivo desta etapa foi avaliar a abrangência da metodologia diante de diferentes estruturas de ácidos graxos, permitindo a obtenção de hidrocarbonetos com diferentes comprimentos de cadeia e, consequentemente, avaliar seu potencial para a produção de combustíveis avançados. Para isso, as condições previamente otimizadas foram aplicadas a ésteres derivados de ácidos graxos comerciais contendo entre C10 e C18 (Tabela 3).

De maneira geral, os resultados demonstraram que o protocolo apresenta boa eficiência e versatilidade, com conversões superiores a 90% para os diferentes substratos analisados. A fotodescarboxilação ocorreu com formação dos hidrocarbonetos correspondentes, contendo um carbono a menos na cadeia carbônica do ácido graxo de origem (C_{n-1}). Entre os derivados saturados 1a, 1c, 1d e 1e, foram obtidos os respectivos alcanos lineares 2a, 2c, 2d e 2e, com rendimentos entre 70 e 83%. A manutenção de rendimentos elevados ao longo da variação do comprimento da cadeia indica que, dentro da faixa de substratos avaliada, o tamanho da cadeia carbônica exerce pouca influência sobre a eficiência global da transformação.

O composto 2b apresentou rendimento inferior aos demais alcanos. Esse comportamento pode estar relacionado à menor estabilidade do precursor 1b, favorecendo sua decomposição e ocasionando perdas durante o isolamento e a purificação. Dessa forma, embora a conversão do substrato tenha sido elevada, a diferença entre conversão e rendimento indica que parte do material pode ter sido direcionada para espécies não quantificadas como produto desejado.

Para os substratos insaturados 1f e 1g, foram obtidas as respectivas olefinas 2f e 2g, porém em rendimentos inferiores aos observados para os derivados saturados. Esse

comportamento sugere que a presença das ligações duplas não impede a etapa de descarboxilação, uma vez que os hidrocarbonetos correspondentes foram formados, mas pode favorecer processos competitivos durante a reação ou nas etapas de purificação (ARAUJO et al., 2025; SILVA, P. H. et al., 2026). A maior reatividade das ligações duplas pode, portanto, contribuir para a redução do rendimento global desses substratos.

O comportamento observado está de acordo com dados descritos na literatura, que indicam resultados geralmente mais favoráveis para ésteres de NHPI derivados de ácidos graxos saturados e de cadeias maiores (ARAUJO et al., 2025; SILVA, P. H. et al., 2026). Além disso, diferenças entre conversão e rendimento podem estar relacionadas à formação de subprodutos e à decomposição dos ésteres durante a análise cromatográfica, especialmente em condições de temperatura elevada.

Os produtos obtidos apresentaram cadeias entre C9 e C17, abrangendo uma faixa de hidrocarbonetos relevante para a obtenção de componentes de combustíveis avançados e potencialmente aplicável a estratégias de produção de SAF. Dessa forma, o método se mostra uma alternativa promissora para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir de derivados de ácidos graxos, utilizando condições relativamente brandas e sem a necessidade de hidrogênio molecular ou de catalisadores metálicos nobres.

4. Estudo one-pot

Buscando reduzir etapas de isolamento e purificação dos intermediários, o protocolo foi adaptado para uma abordagem one-pot (Figura 7), na qual os precursores redox-ativos foram gerados in situ e posteriormente submetidos à fotodescarboxilação (Tabela 4). Para os substratos saturados, as conversões permaneceram superiores a 99%, com rendimentos de 60, 70, 65, 63 e 62% para os derivados dos ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, respectivamente. Para os substratos insaturados, foram obtidas conversões de 88 e 84%, com rendimentos de 56 e 31%, respectivamente. Quando comparado ao protocolo em duas etapas, observa-se manutenção do comportamento geral, embora os rendimentos individuais dos insaturados apresentem variações.

A aplicação do método a misturas equimolares de ésteres saturados e insaturados apresentou conversões superiores a 99%, com rendimentos de 68% para a mistura saturada, 51% para a mistura insaturada e 60% para a mistura contendo todos os ésteres (Tabela 4, Entradas 8–10). A distribuição dos hidrocarbonetos foi coerente com a composição inicial, não sendo observadas evidências de supressão significativa da reatividade entre as espécies.

Esses resultados demonstram que a geração in situ dos ésteres redox-ativos pode ser integrada à etapa de fotodescarboxilação sem necessidade de isolamento individual dos intermediários. A obtenção de hidrocarbonetos na faixa de C9 a C17 por uma abordagem one-pot representa, portanto, uma simplificação importante, reduzindo operações intermediárias e aproximando a metodologia do processamento de misturas reais de ácidos graxos.

5. Hidrólise e aplicação em biomassas lipídicas

Diante dos resultados obtidos, o método foi aplicado a misturas reais de ácidos graxos provenientes de biomassas lipídicas, buscando avaliar sua eficiência em matrizes mais complexas. Foram selecionadas 17 biomassas comerciais ou residuais, considerando sua disponibilidade, possibilidade de aproveitamento de resíduos e diferentes perfis de ácidos graxos (MAHAPATRA et al., 2021).

Inicialmente, as biomassas foram submetidas à hidrólise, conforme procedimento descrito na literatura (Figura 8) (SALIMON et al., 2011), permitindo a obtenção das respectivas misturas de ácidos graxos livres. A caracterização por CG-DIC e CG-EM permitiu determinar a composição dos ácidos graxos. De modo geral, os resultados obtidos apresentaram composição e rendimentos de hidrólise compatíveis com as faixas reportadas na literatura. Essas misturas foram então submetidas diretamente ao protocolo fotodescarboxilativo (Figura 9, Tabela 5), sem separação ou purificação individual.

Os resultados demonstraram boa eficiência em matrizes reais. As conversões variaram entre 57 e >99%, enquanto os rendimentos de hidrocarbonetos variaram entre 31 e 79%. Óleo de coco apresentou 90% de conversão e 79% de rendimento, enquanto babaçu apresentou conversão superior a 99% e rendimento de 75%. Gorduras animais também apresentaram resultados relevantes, com rendimentos de 71, 53 e 69% para sebo bovino, caprino e ovino, respectivamente.

Observou-se uma tendência de maiores rendimentos para biomassas com maior proporção de ácidos graxos saturados, como coco, babaçu e gorduras animais. Em contrapartida, matérias-primas com maior quantidade de insaturações, como soja, girassol e óleo residual de fritura, apresentaram menores rendimentos. Esse comportamento é consistente com o observado para os substratos individuais e pode estar relacionado à maior possibilidade de reações secundárias envolvendo as ligações duplas.

A conversão direta das biomassas hidrolisadas em hidrocarbonetos, sem necessidade de separar individualmente os ácidos graxos, evidencia o potencial do método para o aproveitamento de óleos, gorduras e resíduos lipídicos, especialmente para a obtenção de componentes de combustíveis de aviação.

Como limitação analítica, alguns hidrocarbonetos insaturados apresentaram tempos de retenção muito próximos, dificultando a separação dos respectivos picos. Comportamento semelhante foi observado para os ácidos graxos C18 durante a caracterização das biomassas hidrolisadas, podendo introduzir incertezas na quantificação individual de determinadas espécies.

Para contextualizar o desempenho do método, os resultados foram comparados com rotas convencionais e alternativas de desoxigenação (Tabela 6). As rotas tradicionais podem apresentar elevados rendimentos, porém normalmente empregam condições mais severas e/ou sistemas catalíticos específicos. Por outro lado, processos fotoquímicos e métodos redutivos mediados por metais possibilitam transformações em condições mais brandas.

Nesse cenário, a metodologia desenvolvida apresenta desempenho compatível com diferentes estratégias da literatura, especialmente pela aplicação direta a misturas reais de ácidos graxos e pela ausência de hidrogênio molecular.

6. Isolamento dos hidrocarbonetos

Para avaliar a possibilidade de isolar a mistura de hidrocarbonetos formada na fotodescarboxilação, o processo foi realizado em escala ampliada, utilizando 1,0 g (~4,8 mmol) da mistura real de ácidos graxos obtida pela hidrólise do óleo de coco. Essa biomassa foi selecionada devido ao rendimento de 79% observado anteriormente.

Após a reação, a análise cromatográfica (Figura 10) indicou conversão de 83% e rendimento global de 79%, valores próximos aos obtidos em menor escala. A manutenção do desempenho após o aumento da escala indica que a ampliação não provocou perda significativa de eficiência.

Também foi possível isolar a mistura de hidrocarbonetos por cromatografia em coluna, utilizando hexano como fase móvel, seguida de concentração da fração sob pressão reduzida. Esses resultados demonstram a possibilidade de integração da transformação química com etapas convencionais de separação e isolamento.

7. Variações do escopo metodológico

Para avaliar a versatilidade e as limitações do protocolo, foram estudadas diferentes configurações experimentais (Figura 11). O Método A corresponde à estratégia one-pot com LED branco e foi aplicado às 17 biomassas avaliadas, apresentando conversões entre 57 e >99% e rendimentos entre 31 e 79%.

No Método B, a derivatização e a descarboxilação foram conduzidas de forma sequencial no mesmo meio reacional, utilizando DMA e tempos maiores. Embora tenham sido obtidas conversões entre 95 e 98%, os rendimentos globais permaneceram entre 31 e 38% para sebo bovino e óleo de coco. A diferença entre conversão e rendimento sugere que parte dos substratos convertidos não foi direcionada ao hidrocarboneto desejado, possivelmente devido à formação de subprodutos ou à menor estabilidade de intermediários. Esses fatores, entretanto, não foram determinados diretamente.

O Método C manteve a estratégia do Método A, porém utilizando luz solar. Foram obtidas conversões superiores a 99% e rendimentos entre 70 e 76% para sebo bovino e óleo de coco, demonstrando que a radiação solar pode ser empregada como fonte energética alternativa sem perda significativa de desempenho nas condições avaliadas.

De forma geral, os resultados confirmam a flexibilidade do protocolo, permitindo diferentes configurações conforme o objetivo do processo. O Método A apresenta maior abrangência, o Método B busca reduzir etapas reacionais e o Método C demonstra a possibilidade de utilização de uma fonte renovável de radiação.

8. Proposta mecanística

Com base nos resultados obtidos e no desempenho do protocolo com substratos individuais e misturas reais, foram realizados estudos mecanísticos para verificar a participação de espécies radicalares (BEATO et al., 2021; PARIDA et al., 2021).

A adição de TEMPO como sequestrante de radicais provocou a interrupção da formação do hidrocarboneto 2a (Figura 12). Além disso, a identificação do aduto alquila-TEMPO forneceu evidência da formação de radicais alquila durante a reação, reforçando a participação dessas espécies na transformação.

Com base nesses resultados e em estudos anteriores descritos na literatura, foi proposta uma rota mecanística (Figura 13). Inicialmente, o éster redox-ativo (I) atua como aceptor de elétrons, enquanto o éster de Hantzsch (II) atua como doador, possibilitando a formação do complexo doador–aceptor. A absorção de luz visível promove uma transferência monoeletônica (SET), levando à formação do radical aniônico do éster redox-ativo (III). Em seguida ocorre a descarboxilação, com liberação de CO_2 e formação da espécie derivada da N-hidroxiftalimida (IV) e do radical alquila (V).

O radical alquila formado pode então abstrair um átomo de hidrogênio da espécie derivada do éster de Hantzsch, originando o hidrocarboneto desejado e a piridina de Hantzsch (VII). Essa etapa completa a conversão do radical alquila no produto final e é compatível com a formação dos hidrocarbonetos C_{n-1} observada no escopo reacional.

Além dos produtos desejados, são formadas espécies derivadas da N-hidroxiftalimida e do éster de Hantzsch. A possibilidade de recuperação e reuso desses componentes representa uma perspectiva para trabalhos futuros.

Embora essas possibilidades de reaproveitamento não tenham sido diretamente demonstradas no presente estudo, sua consideração evidencia oportunidades para trabalhos futuros voltados à recuperação dos componentes auxiliares e à melhoria da eficiência global do processo. Dessa forma, a compreensão do caráter radicalar da reação, aliada à possibilidade de recuperação de espécies presentes no sistema, contribui para uma perspectiva de desenvolvimento de metodologias fotocatalíticas mais eficientes e potencialmente mais sustentáveis para a produção de hidrocarbonetos renováveis.

Conclusão

O presente trabalho demonstrou o desenvolvimento de uma estratégia alternativa, versátil e livre de metais para a conversão de ácidos graxos, derivados de biomassas lipídicas, em hidrocarbonetos renováveis. O processo baseia-se em um sistema fotoativado impulsionado pela formação in situ de complexos doador-aceptor de elétrons (DAE) entre os ésteres redox-ativos e o éster de Hantzsch, que atua simultaneamente como ativador fotoquímico e doador de hidrogênio.

A otimização do protocolo fotodescarboxilativo, empregando o derivado do ácido láurico como modelo, permitiu alcançar conversões superiores a 99% e rendimentos de

até 83% para o n-undecano, operando sob condições brandas (temperatura e pressão ambientes) com irradiação por LED branco. A expansão do escopo validou a generalidade do método para substratos saturados e insaturados na faixa de C10 a C18. Os alcanos lineares (C9-C17) foram obtidos com rendimentos consistentes entre 52-83%, enquanto os derivados insaturados forneceram as olefinas correspondentes com rendimentos moderados (36-48%), atestando a aplicabilidade do método mesmo frente à reatividade das duplas ligações.

Destaca-se a elevada eficiência da estratégia one-pot, que manteve conversões acima de 90% e eliminou etapas intermediárias de isolamento e purificação, aumentando a atratividade operacional do processo. A robustez da técnica foi comprovada ao ser aplicada diretamente a misturas reais provenientes da hidrólise de 17 biomassas lipídicas distintas, como óleo de coco, babaçu e sebos bovino e ovino. Mesmo diante da complexidade composicional dessas matrizes, o processo sustentou rendimentos globais de hidrocarbonetos na faixa de 31% a 79%. Adicionalmente, ensaios mecanísticos de captura radicalar utilizando TEMPO forneceram evidências da participação de espécies radicalares na transformação.

Os hidrocarbonetos sintetizados situam-se majoritariamente na fração de compostos compatíveis com os Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF). Em suma, a metodologia apresenta-se como uma plataforma tecnológica promissora e aplicável para o aproveitamento integrado de biomassa lipídica em biorrefinarias. O protocolo alia elevada eficiência sintética e simplicidade operacional, dispensando o uso de metais nobres e hidrogênio gasoso, consolidando uma nova rota para a transição energética no setor de transportes. Os resultados obtidos estão alinhados aos princípios da Agenda 2030, especialmente aos ODS 7, 9, 12 e 13, ao explorar uma rota alternativa para a valorização de biomassas lipídicas e produção de hidrocarbonetos renováveis.

Referências

ARAUJO, J. G. L. de et al. Mild Photocatalytic Hydrodecarboxylation of Fatty Acid Derivatives using Xanthene Dyes for Biomass Valorization. European Journal of Organic Chemistry, v. 28, n. 34, e202500725, 2025. DOI: https://doi.org/10.1002/ejoc.202500725

ARAUJO, J. G. L. de et al. Photocatalytic Hydrodecarboxylation of Fatty Acids for Drop-in Biofuels Production. Chemistry - A European Journal, v. 29, n. 67, e202302330, 2023. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202302330

AZEVEDO, A. M. de et al. Photocatalyzed hydrodecarboxylation of fatty acids: a prospective method to produce drop-in biofuels. RSC Advances, v. 14, n. 15, p. 10755-10760, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/d4ra01166j

BEATO, E. de P. et al. A General Organocatalytic System for Electron Donor-Acceptor Complex Photoactivation and Its Use in Radical Processes. Journal of the American

Chemical Society, v. 143, n. 31, p. 12304-12314, 2021. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.1c05607

BRANDÃO, R. D. et al. The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 11, n. 3, p. 837-847, 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9

BRYDEN, M. A. et al. Lessons learnt in photocatalysis - the influence of solvent polarity and the photostability of the photocatalyst. Chemical Science, v. 15, n. 10, p. 3741-3757, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/d3sc06499a

CABRERA, E.; SOUSA, J. M. M. de. Use of Sustainable Fuels in Aviation-A Review. Energies, v. 15, n. 7, 2440, 2022. DOI: https://doi.org/10.3390/en15072440

FENG LONG, F. et al. Thermochemical conversion of waste acidic oil into hydrocarbon products over basic composite catalysts. Journal of Cleaner Production, v. 234, p. 105-112, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.109

FILONCHYK, M. et al. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO2, CH4, and N2O. Science of The Total Environment, 173359, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173359

GRANGEIA, C.; SANTOS, L.; LAZARO, L. L. B. The Brazilian biofuel policy (RenovaBio) and its uncertainties: An assessment of technical, socioeconomic and institutional aspects. Energy Conversion and Management: X, v. 13, 100156, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100156

HOEGH-GULDBERG, O. et al. The human imperative of stabilizing global climate change at 1.5°C. Science, v. 365, n. 6459, eaaw6974, 2019. DOI: https://doi.org/10.1126/science.aaw6974

LI, F. et al. Catalytic cracking of triglycerides with a base catalyst and modification of pyrolytic oils for production of aviation fuels. Sustainable Energy & Fuels, v. 2, n. 6, p. 1206-1215, 2018. DOI: https://doi.org/10.1039/c7se00505a

LIU, Q. et al. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 468, p. 68-74, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.009

MAHAPATRA, S. et al. Biofuels and their sources of production: A review on cleaner sustainable alternative against conventional fuel, in the framework of the food and energy nexus. Energy Nexus, v. 4, 100036, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100036

MARTI, F. T.; MATHIEU, Y.; CORMA, A. Cracking of hydrotreated waste fats and oils over zeolites for renewable propene production. Part II: Cracking of Hydrotreated & isomerized paraffinic products derived from the Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) process. Applied Catalysis B, v. 381, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125884

MONTEIRO, R. R. C. et al. Production of Jet Biofuels by Catalytic Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids: A Review. Catalysts, v. 12, n. 2, 237, 2022. DOI: https://doi.org/10.3390/catal12020237

PARIDA, S. K. et al. Single Electron Transfer-Induced Redox Processes Involving N-(Acyloxy)phthalimides. ACS Catalysis, 2021. DOI: https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04756

PRAMANIK, A.; SAHA, M.; BHAR, S. 'On-Water' Catalyst-Free Ecofriendly Synthesis of the Hantzsch Dihydropyridines. ISRN Organic Chemistry, v. 2012, p. 1-7, 2012. DOI: https://doi.org/10.5402/2012/342738

RAHMAN, H. et al. The composition of fatty acids in several vegetable oils from Indonesia. Biodiversitas Journal of Biological Diversity, v. 23, n. 4, p. 2167-2176, 2022. DOI: https://doi.org/10.13057/biodiv/d230452

RIYADHI, A.; YULIZAR, Y.; SUSANTO, B. H. Catalytic Conversion of Beef Tallow to Biofuels using MgO Nanoparticles Green Synthesized by Zingiber officinale Roscoe Rhizome Extract. International Journal of Technology, v. 13, n. 4, p. 900-911, 2022. DOI: https://doi.org/10.14716/ijtech.v1314.4821

SAJJADI, B. et al. Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 97, p. 200-232, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.050

SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; SALIH, N. Hydrolysis optimization and characterization study of preparing fatty acids from Jatropha curcas seed oil. Chemistry Central Journal, v. 5, n. 1, p. 67, 2011. DOI: https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-67

SANTOS, R. G. dos; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 36, p. 18114-18132, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133

SILVA, E. F. et al. Production of advanced fuels from vegetable oils via cobalt-catalyzed reductive decarboxylation. Renewable Energy, v. 257, 124748, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.124748

SILVA, P. H. do N. et al. Manganese-catalyzed hydrodecarboxylation of oleaginous biomass for the production of sustainable aviation fuels. Biomass and Bioenergy, v. 208, 108894, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108894

SOLAYMANI, S.; BOTERO, J. Reducing Carbon Emissions from Transport Sector: Experience and Policy Design Considerations. Sustainability, v. 17, n. 9, 3762, 2025. DOI: https://doi.org/10.3390/su17093762

TAO, L. et al. Techno-economic and resource analysis of hydroprocessed renewable jet fuel. Biotechnology for Biofuels, v. 10, n. 1, 2017. DOI: https://doi.org/10.1186/s13068-017-0945-3

TIBURCIO, R. S.; MACÊDO, T. R. de; NETO, A. M. P. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. Energy for Sustainable Development, v. 77, 101334, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.esd.2023.101334

UNDAVALLI, V. et al. Recent advancements in sustainable aviation fuels. Progress in Aerospace Sciences, v. 136, 100876, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2022.100876

WANG, C. et al. Influence of reaction conditions on one-step hydrotreatment of lipids in the production of iso-alkanes over Pt/SAPO-11. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis, v. 34, n. 6, p. 1128-1138, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60524-X

WANG, J. et al. Current progress in lipid-based biofuels: Feedstocks and production technologies. Bioresource Technology, v. 351, 127020, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127020

YANG, Z. et al. Synthetic reactions driven by electron-donor-acceptor (EDA) complexes. Beilstein Journal of Organic Chemistry, v. 17, p. 67-89, 2021. DOI: https://doi.org/10.3762/bjoc.17.67

ZHAO, X. et al. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. New Biotechnology, v. 32, n. 2, p. 300-312, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nbt.2015.01.004

ZHENG, C.; WANG, G. Z.; SHANG, R. Catalyst-free Decarboxylation and Decarboxylative Giese Additions of Alkyl Carboxylates through Photoactivation of Electron Donor-Acceptor Complex. Advanced Synthesis & Catalysis, v. 361, n. 19, p. 4500-4505, 2019. DOI: https://doi.org/10.1002/adsc.201900803

Anexos

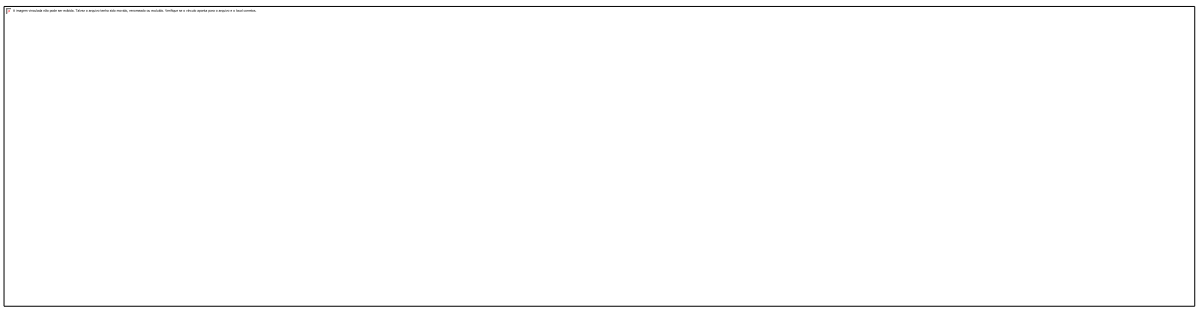


Figura 1: Síntese dos Ésteres redox-ativos derivatizados

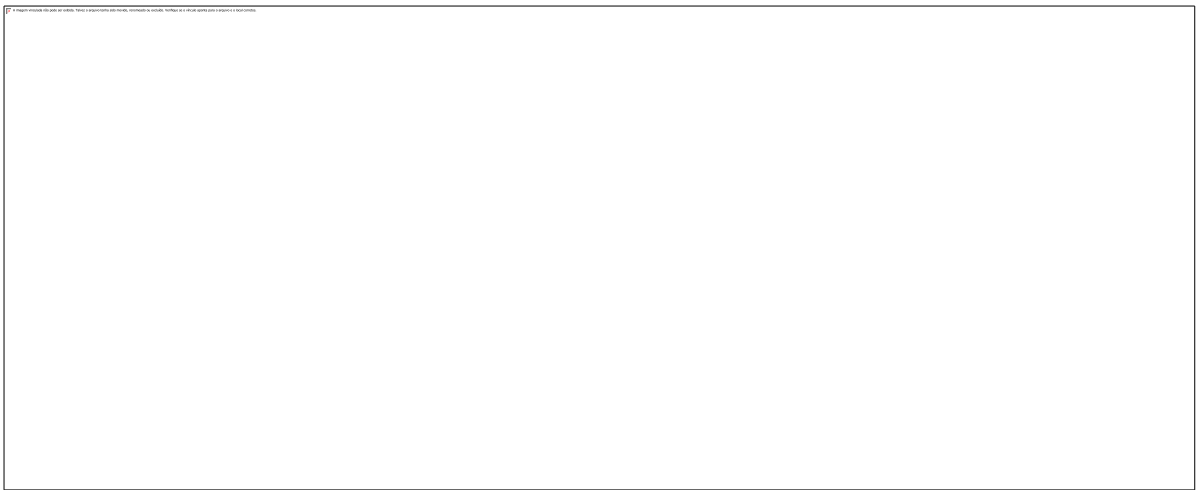


Tabela 1. Rendimentos de isolamento de ésteres redox-ativos sintetizados por meio do protocolo geral.

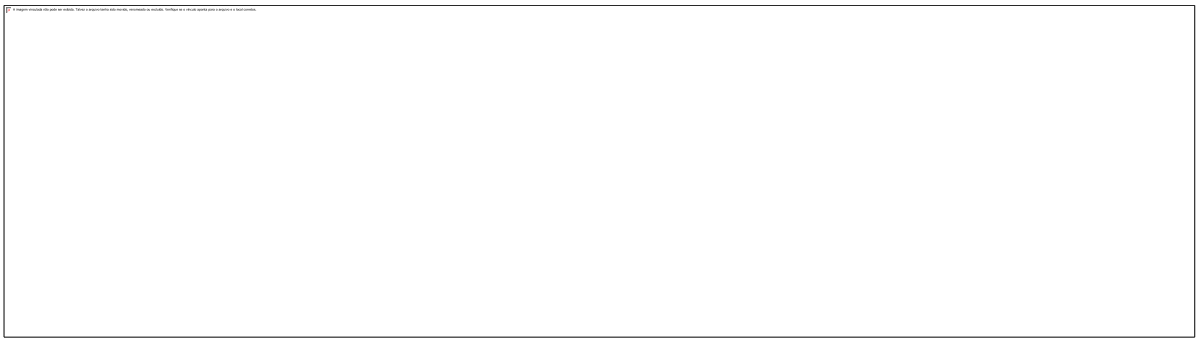


Figura 2: Síntese do éster de Hantzsch.

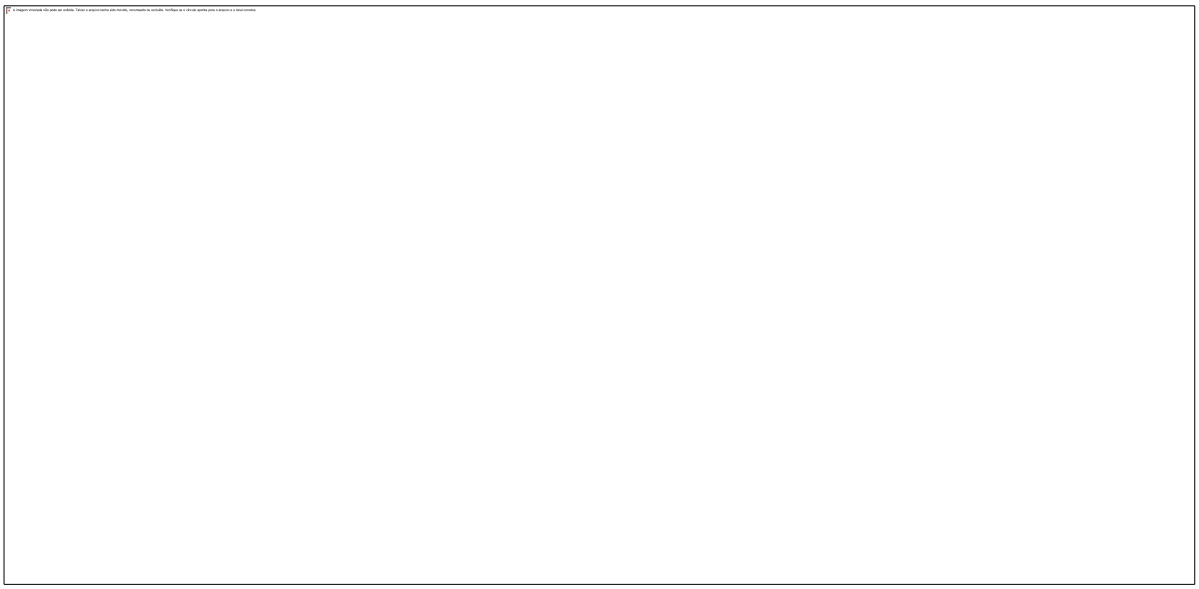


Figura 3: Espectros de absorção UV–Vis dos componentes do sistema reacional (A); RAE: éster redox-ativo, HE: éster de Hantzsch (B).

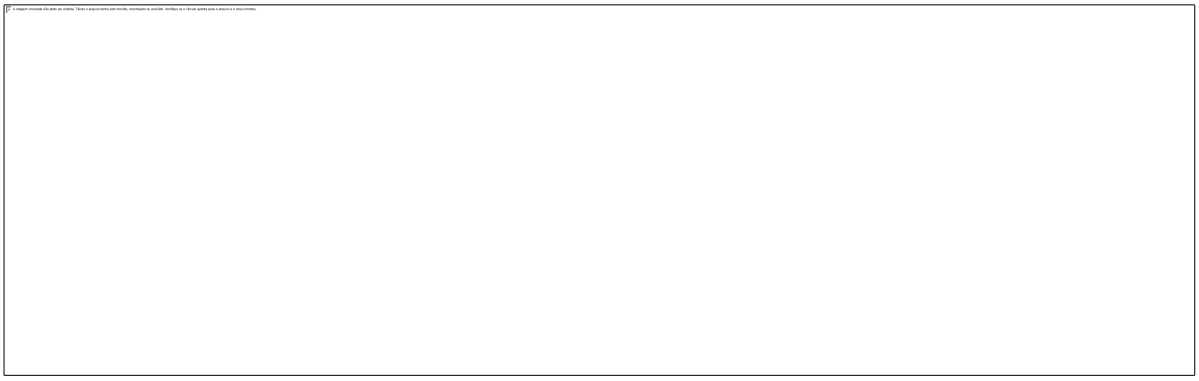


Figura 4. Experimento preliminar do éster derivatizado do ácido láurico.

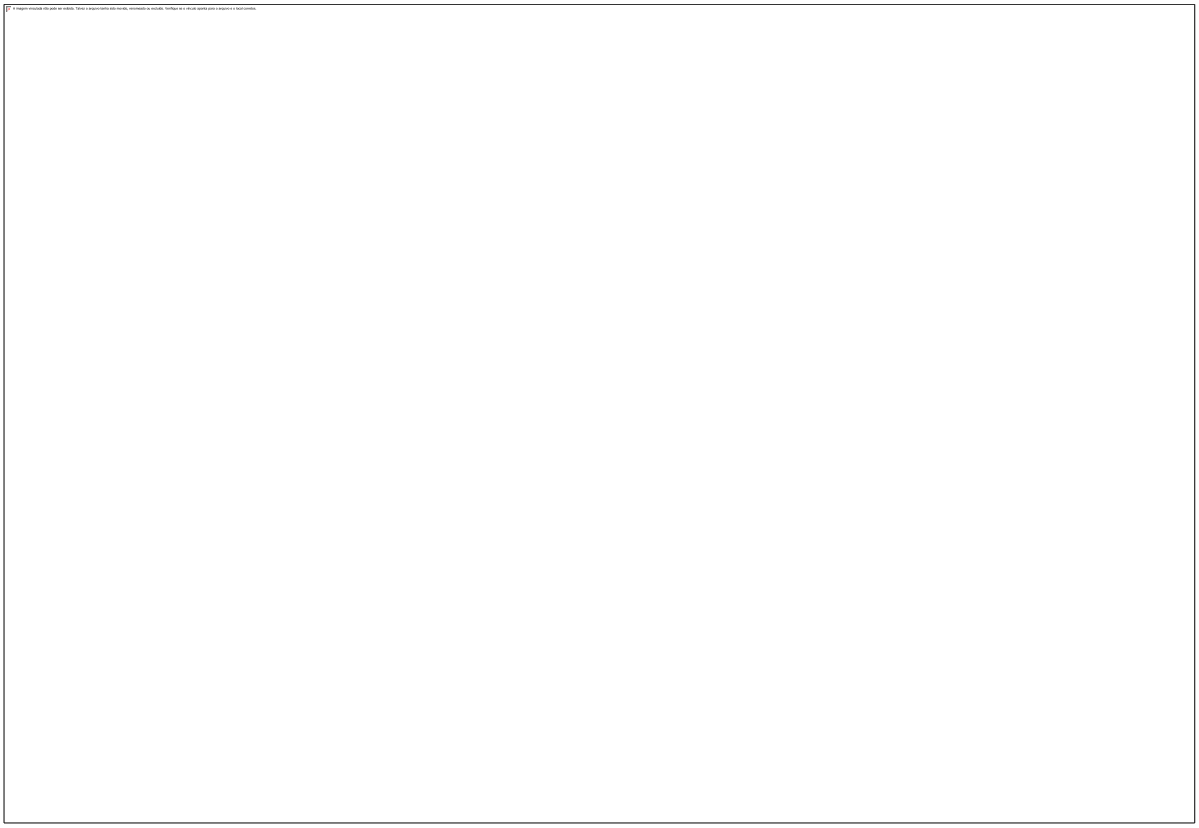


Tabela 2. Otimização dos parâmetros de reação.[a]



Figura 5. Representação esquemática da condição experimental ótima (A) e cromatograma do melhor resultado do protocolo otimizado (B).



Figura 6: Aplicação da metodologia em diferentes ésteres redox-ativos



Tabela 3: Escopo da fotodescarboxilação de ácidos graxos derivatizados em ésteres de NHPI.



Figura 7: Protocolo adaptado à metodologia one-pot



Tabela 4: Aplicação do protocolo one-pot.

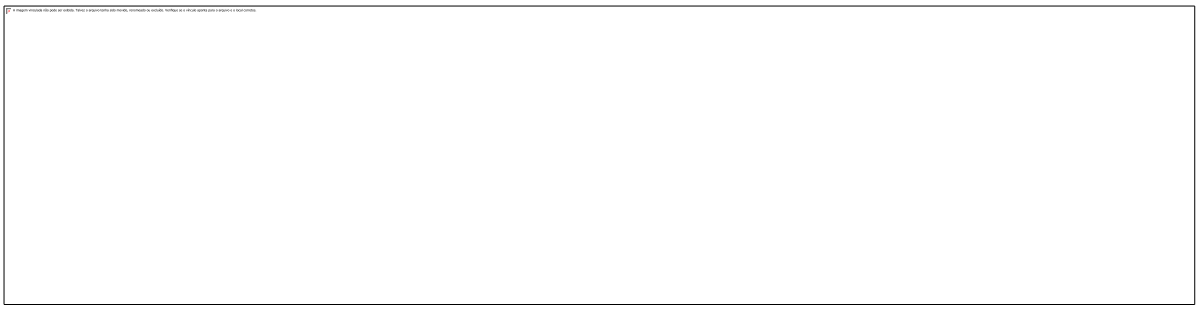


Figura 8: Hidrólise das biomassas lipídicas

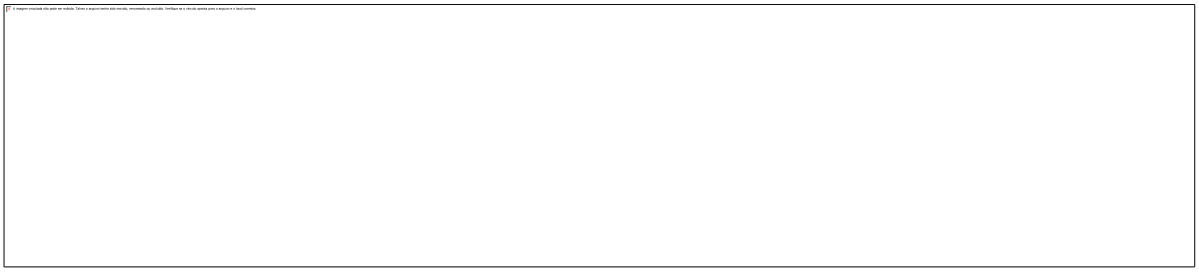


Figura 9: Metodologia aplicada às biomassas lipídicas

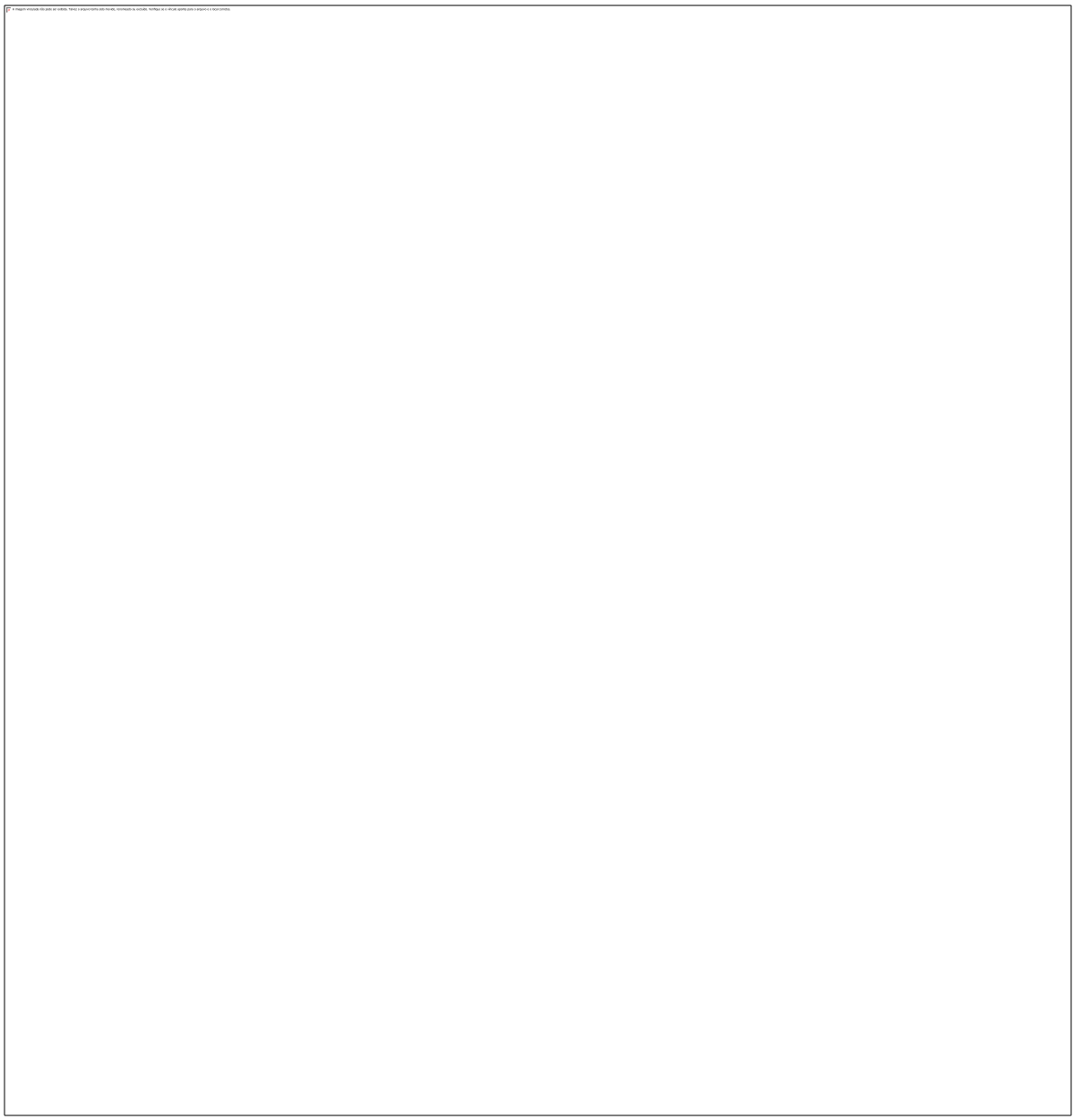


Tabela 5: Aplicação do protocolo fotodescarboxilativo às biomassas lipídicas.



Tabela 6: Comparação da metodologia desenvolvida com diferentes estratégias de desoxigenação de biomassas.

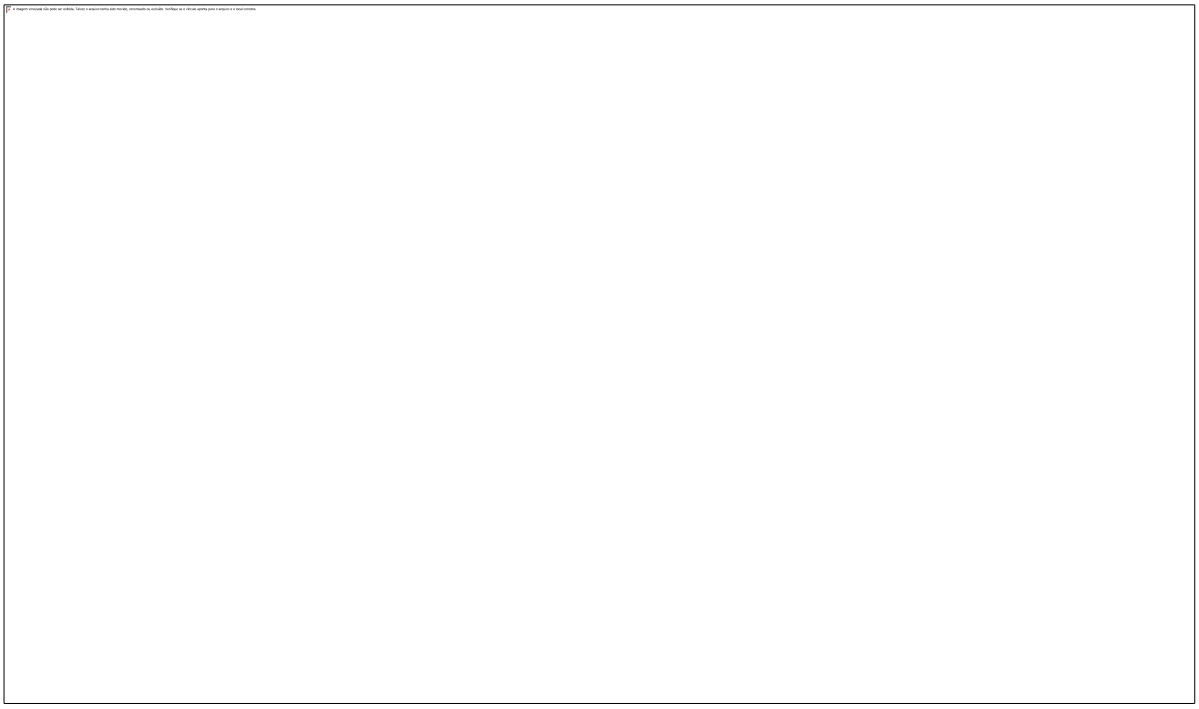


Figura 10: Esquema reacional do protocolo fotodescarboxilativo aplicado (A) e cromatograma elucidativo da mistura de hidrocarbonetos lineares obtidos após processo de purificação por coluna cromatográfica (B).



FIGURA 11: Comparação entre as diferentes configurações metodológicas.

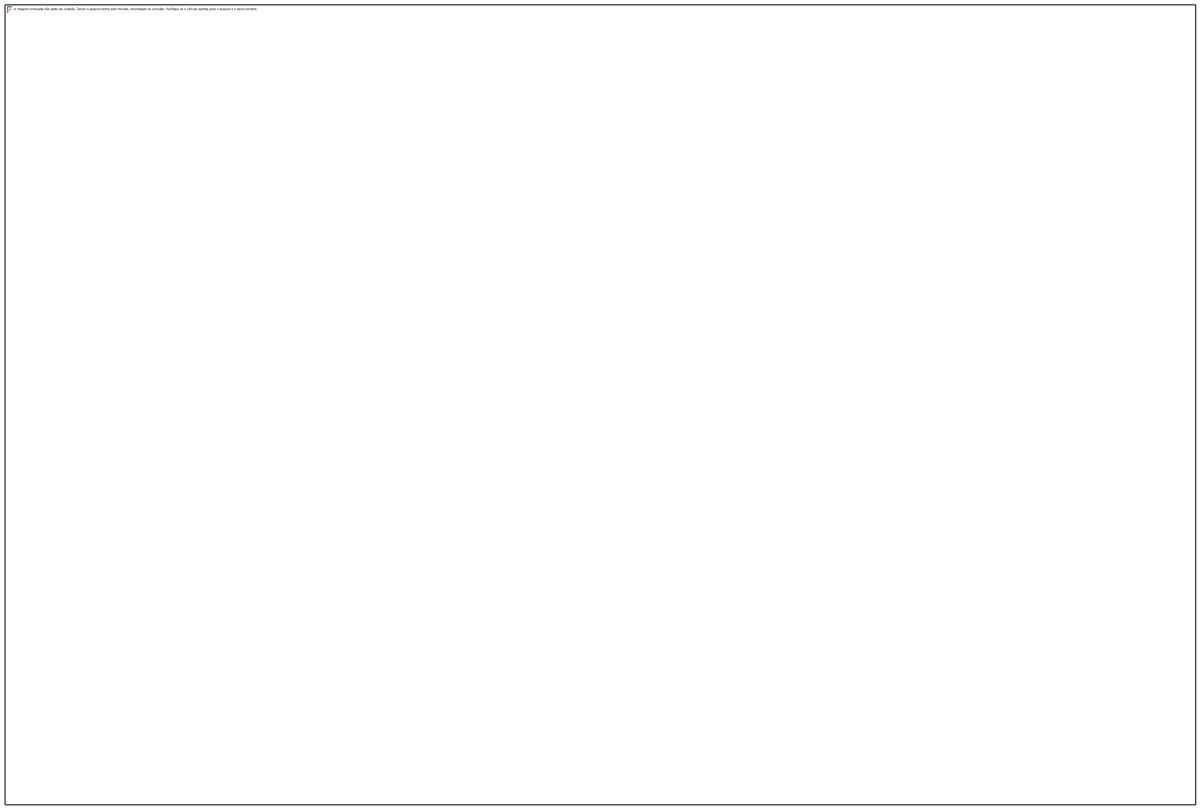


FIGURA 12: Condição experimental utilizada para avaliação da natureza radicalar do processo (A) e cromatograma do resultado obtido após reação com o TEMPO (B).



FIGURA 13: Proposta mecanística para a metodologia de fotodescarboxilação.

CÓDIGO: ET0675

AUTOR: GABRIEL HENRIQUE DINIZ MANICOBA

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: Estudo da composição da água produzida na extração de petróleo e otimização da remoção de metais por coagulação-floculação

Resumo

A exploração de petróleo gera grandes volumes de água produzida, um efluente complexo que necessita de tratamento adequado. Este estudo realizou a caracterização físico-química de uma amostra proveniente de Guamaré-RN, na Bacia Potiguar, e avaliou seu tratamento por coagulação/floculação utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico. Foram analisados parâmetros como pH, condutividade, sólidos, teor de óleos e graxas (TOG), turbidez, cloretos, salinidade, alcalinidade, cálcio, magnésio, dureza e oxigênio dissolvido. Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em Jar Test, utilizando diferentes dosagens dos coagulantes, com mistura rápida, mistura lenta e posterior decantação. A amostra apresentou pH de 7,28, turbidez de 74 NTU, TOG de 175,88 ppm, sólidos totais de 2991,11 ppm e cloretos de 616,48 ppm. Ambos os coagulantes apresentaram elevada eficiência na remoção de TOG, superior a 75%, com valores máximos próximos a 92%. Na dosagem de 20 ppm, foram obtidas remoções de 81,6% para turbidez e 80,6% para TOG. Os resultados demonstram o potencial da coagulação/floculação como alternativa de pré-tratamento da água produzida, contribuindo para seu descarte adequado ou possível reuso.

Palavras-chave: Água de reservatório , Caracterização físico-química, Bacia Potiguar.

TITLE: Study of the Composition of Produced Water from Oil Extraction and Optimization of Metal Removal by Coagulation-Flocculation

Abstract

Oil exploration generates large volumes of produced water, an effluent that requires appropriate treatment. This study characterized a produced water sample from Guamaré, Rio Grande do Norte, Brazil, and evaluated its treatment by coagulation/flocculation using aluminum sulfate and ferric chloride. The sample presented a TOG content of 175.88 ppm and turbidity of 74 NTU. Both coagulants showed an efficiency greater than 75% in TOG removal, reaching

approximately 92%. At a dosage of 20 ppm, turbidity removal of 81.6% and TOG removal of 80.6% were achieved. The results indicate that coagulation/flocculation has potential as a pretreatment for produced water, contributing to its proper disposal or potential reuse.

Keywords: Reservoir water; Physicochemical characterization; Potiguar Basin.

Introdução

O petróleo desempenha um papel essencial na economia mundial, mas a sua exploração e produção geram uma grande quantidade de efluentes, sendo a água produzida o maior efluente gerado nesse processo (BEZERRA FILHO, 2020). Esse efluente consiste em uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que foram dissolvidos ou dispersos das formações geológicas onde o fluido estava represado por milhares de anos (FERREIRA, 2016). A composição da água produzida varia amplamente dependendo de fatores como a idade e origem do campo petrolífero, a formação geológica e o método de extração utilizado (CARVALHO, 2011). Dentre as principais variáveis que caracterizam essa água, destacam-se parâmetros físico-químicos (como pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, condutividade e cloretos) e substâncias químicas ou tóxicas (incluindo o teor de óleos e graxas, metais pesados e compostos monocromáticos voláteis como o BTEX) (BARBOSA, 2019; BEZERRA FILHO, 2020). A coagulação-floculação constitui uma etapa importante no tratamento da água produzida, especialmente para a remoção de sólidos suspensos, gotículas de óleo, matéria orgânica e outros contaminantes presentes nesse efluente. Entretanto, o uso de coagulantes convencionais pode resultar na geração de grandes volumes de lodo, exigir elevadas dosagens de produtos químicos e demandar um controle rigoroso das condições de pH. Para minimizar essas limitações, podem ser empregados coagulantes de maior eficiência, como solfado de alumínio e cloreto férrico. Essas modificações favorecem a formação de flocos maiores, mais densos e com melhores características de sedimentação, aumentando a eficiência da remoção dos contaminantes presentes na água produzida. Na prática, essa tecnologia pode promover maior integração entre as etapas de coagulação e floculação, reduzir o consumo de produtos químicos e contribuir para a diminuição da quantidade de lodo gerado. Além disso, a aplicação destes coagulantes pode favorecer a remoção de óleo, sólidos suspensos e matéria orgânica, contribuindo para a obtenção de um efluente tratado com características mais adequadas às etapas posteriores de tratamento ou ao reúso da água produzida (TZOUPANOS, 2008). Devido aos elevados volumes gerados e à alta toxicidade e complexidade de sua matriz química, o descarte, reuso ou injeção da água produzida sem um tratamento prévio adequado são inviabilizados (BEZERRA FILHO, 2020; FERREIRA, 2016). As alternativas de destinação final desse efluente incluem o descarte em águas marinhas, a reinjeção em poços para recuperação de petróleo e o reuso na irrigação agrícola, que surge como uma alternativa hídrica viável para mitigar a escassez de água em regiões semiáridas. Diante disso, a caracterização de seus componentes é fundamental para otimizar os processos de tratamento e definir a disposição final mais segura e sustentável do efluente. Este trabalho tem como objetivo caracterizar físico-quimicamente uma amostra

de água produzida de petróleo e, a partir dos resultados obtidos, realizar ensaios de coagulação/floculação utilizando diferentes agentes coagulantes, a fim de comparar a eficiência de cada tratamento na remoção dos principais contaminantes presentes na água. Além disso, busca-se avaliar a eficiência do processo de tratamento na remoção de metais pesados presentes na água produzida, contribuindo para a identificação de alternativas mais eficazes para o tratamento e possível reúso desse efluente.

Metodologia

Os ensaios de caracterização físico-química da água produzida foram realizados com base nas metodologias descritas por APHA, AWWA e WEF (2017), com adaptações às condições experimentais, sendo todos os procedimentos realizados em triplicata.

Para os ensaios de coagulação/floculação, foram utilizados cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), preparados em soluções estoque de 1000 ppm. Os ensaios foram realizados em Jar Test, utilizando 300 mL de amostra, com mistura rápida a 120 rpm por 2 minutos, mistura lenta a 80 rpm por 20 minutos e decantação por 20 minutos. O sobrenadante foi posteriormente coletado para avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes.

Foram determinados os teores de cloretos por titulação com nitrato de prata, alcalinidade total por titulação com ácido sulfúrico e salinidade por correlação com a concentração de cloretos. Os sólidos totais, fixos e voláteis foram determinados por métodos gravimétricos, com secagem e incineração em mufla.

O teor de óleos e graxas (TOG) foi determinado por extração com hexano, após acidificação da amostra, seguida de leitura espectrofotométrica em UV-VIS a 266 nm, utilizando curva de calibração. Como podemos ver na figura 1.

Figura 1: Curva de calibração para análise de TOG.

Fonte: Autores (2026).

A densidade foi determinada por meio de picnômetro calibrado, enquanto a condutividade elétrica foi medida a 25 °C com condutivímetro. A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, utilizando turbidímetro digital.

Resultados e Discussões

Decorrente das variações e dificuldade dos componentes da água produzida, é essencial a caracterização do mesmo para fins de entendimento na operação da indústria petrolífera, permitindo o manuseio adequado e tratamento ideal nas estações de tratamento de água (ETA). Decorrente que cada poço ou reservatório apresenta suas características específicas. Portanto, para esse trabalho foi feita a caracterização de uma água produzida retirada de reservatório de Guamaré e podemos ver os resultados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados da caracterização físico-química da água produzida de petróleo.
Fonte: Autores (2026).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a amostra apresentou pH de 7,28, caracterizando uma condição levemente básica. A densidade determinada a 15 °C foi de 1,0021 g/cm³, valor superior à densidade da água, o que pode estar relacionado à composição da amostra e à presença de diferentes sais e compostos orgânicos dissolvidos.

Em relação aos demais parâmetros analisados, a amostra apresentou salinidade de 1017,18 ppm, concentração de cloretos de 616,48 ppm, sólidos totais de2.991,11 ppm, sólidos voláteis totais de 205,56 ppm e sólidos fixos totais de 2.785,56 ppm. A condutividade elétrica registrada foi de 2783,33 µS/cm. Esses resultados indicam a presença de sais e sólidos dissolvidos na amostra, evidenciando sua complexidade físico-química.

A alcalinidade total apresentou concentração de 518,67 ppm. Esse parâmetro está diretamente relacionado ao sistema de equilíbrio ácido-base da água e à presença de espécies químicas capazes de neutralizar ácidos. Considerando a faixa de pH observada, a alcalinidade pode estar associada principalmente à presença de bicarbonatos no meio.

Quanto à presença de matéria orgânica, óleos e partículas em suspensão, os resultados obtidos para teor de óleos e graxas e turbidez foram de 175,88 ppm e 74 NTU, respectivamente. Esses parâmetros são importantes para a caracterização da água produzida, uma vez que podem indicar a presença de compostos provenientes da formação geológica e dos próprios processos de produção de petróleo. Os valores obtidos demonstram a presença desses constituintes na amostra, sendo necessário considerar suas concentrações na avaliação das características da água produzida e na definição de possíveis métodos de tratamento.

Quando comparados aos dados encontrados na literatura, conforme apresentado na Tabela 2, os resultados obtidos neste estudo podem apresentar diferenças em relação às concentrações reportadas por outro autor. Essas variações podem estar relacionadas às características do reservatório, à composição da formação, às condições de produção, ao tipo de petróleo e aos métodos utilizados para a determinação dos parâmetros analisados.

Tabela 2. Comparativo dos resultados com a literatura.

Fonte: Autoria própria com base em Dantas et al. (2025).

Ao comparar os resultados obtidos neste estudo com os apresentados por Dantas et al. (2025), conforme demonstrado na Tabela 2, observa-se uma diferença relativa significativa em alguns dos parâmetros analisados, especialmente para o teor de óleos e graxas, a turbidez e a concentração de cloretos. Essas diferenças podem estar relacionadas às características específicas do poço ou reservatório de origem da água produzida, uma vez que a composição desse efluente pode variar consideravelmente de acordo com as condições geológicas e operacionais de cada sistema de produção.

A variação na composição da água produzida pode resultar em diferentes concentrações de sais dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos, influenciando diretamente parâmetros como condutividade elétrica, turbidez, alcalinidade e concentração de cloretos. Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo reforçam a necessidade de considerar as características particulares de cada reservatório e das condições de produção ao realizar comparações com dados encontrados na literatura. Além disso, as diferenças observadas podem estar associadas às condições de amostragem, aos métodos analíticos empregados e ao período em que as amostras foram coletadas.

Foi realizada uma análise utilizando sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e cloreto férrico ($FeCl_3$) como agentes coagulantes, com o objetivo de determinar as concentrações ótimas dos reagentes para o processo de tratamento da água produzida por meio da coagulação/floculação. A utilização destes coagulantes teve como finalidade avaliar sua eficiência na remoção dos contaminantes presentes na amostra e identificar as condições mais adequadas para o tratamento.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de coagulação/floculação permitiram avaliar o desempenho de cada coagulante em diferentes concentrações, possibilitando a comparação da eficiência de remoção dos contaminantes presentes na água produzida. A eficiência de remoção obtida para o sulfato de alumínio e o cloreto férrico está apresentada na Tabela 3 e 4.

Tabela 3: Eficiência de remoção para os ensaios do sulfato de alumínio (Al2(SO4)3)como agentes coagulantes.

Fonte: Autores, 2026.

Conforme apresentado na Tabela 3, observa-se que as maiores eficiências de remoção de TOG foram obtidas a partir da concentração inicial de 100 ppm. Entretanto, de acordo com a Resolução CONAMA nº 393/2007, que estabelece critérios e condições para o lançamento de efluentes oleosos em corpos hídricos, a concentração de óleos e graxas no efluente deve atender ao limite estabelecido pela legislação. A partir dos resultados obtidos, verifica-se que apenas o último ensaio apresentou concentração residual de TOG compatível com o limite considerado, apresentando uma concentração de 37,025 ppm após o tratamento. Dessa forma, esse ensaio foi o único que apresentou,

simultaneamente, elevada eficiência de remoção e concentração final de TOG adequada para o atendimento ao limite estabelecido pela resolução.

Tabela 4. Eficiência de remoção para os ensaios do cloreto férrico (FeCl3) como agentes coagulantes.

Fonte: Autores, 2026.

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que os percentuais de remoção de TOG foram elevados, atingindo um máximo de 92,74%. Em relação à concentração residual de TOG após o tratamento, verifica-se que os três primeiros ensaios apresentaram resultados mais satisfatórios. Nesses casos, as concentrações obtidas encontram-se em conformidade com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 393/2007, possibilitando, quanto a esse parâmetro, o descarte do efluente em corpo hídrico receptor.

Com base nos dados apresentados na Tabela 3 e 4, observa-se que a remoção da turbidez apresentou tendência de aumento com a elevação da concentração dos coagulantes utilizados. Esse comportamento indica que o aumento da dosagem dos agentes coagulantes favoreceu a agregação das partículas presentes na água produzida, contribuindo para a formação de flocos maiores e, consequentemente, para uma maior remoção da turbidez.

Em relação ao teor de óleos e graxas (TOG), foram observadas algumas variações nos percentuais de remoção em função do aumento da concentração dos coagulantes. Apesar dessas variações, ambos os agentes apresentaram elevada eficiência na remoção do TOG, com percentuais superiores a 75% e valores máximos próximos a 92%. Esses resultados demonstram o potencial do processo de coagulação/floculação na redução da concentração de óleos e graxas presentes na água produzida, contribuindo para a melhoria da qualidade do efluente tratado.

A diferença de desempenho observada entre as concentrações avaliadas reforça a importância da determinação da dosagem ótima do coagulante, uma vez que concentrações muito baixas podem resultar em remoção insuficiente, enquanto dosagens excessivas podem não proporcionar ganhos significativos de eficiência e ainda aumentar o consumo de reagentes e a geração de lodo.

Conclusão

A caracterização físico-química realizada permitiu identificar as principais características da água produzida de petróleo proveniente da Bacia Potiguar,

evidenciando a presença de diferentes compostos e parâmetros que conferem a esse efluente uma composição complexa e variável. Os resultados obtidos demonstram a importância da caracterização da água produzida antes da aplicação de processos de tratamento, uma vez que o conhecimento de suas características permite selecionar condições e tecnologias mais adequadas para a remoção dos contaminantes presentes. Dessa forma, os dados obtidos neste estudo contribuem para o conhecimento das características da água produzida na região e podem servir como referência para futuros estudos relacionados ao tratamento e ao possível reúso desse efluente.

Em relação ao processo de coagulação/floculação, a remoção de turbidez e do teor de óleos e graxas (TOG) apresentou resultados satisfatórios, alcançando percentuais de remoção de 81,6% e 80,6%, respectivamente, na concentração de 20 ppm do coagulante avaliado. Esses resultados demonstram a eficiência do tratamento na redução dos principais contaminantes analisados e indicam o potencial da coagulação/floculação como alternativa para o tratamento da água produzida.

As análises destinadas à avaliação da remoção de metais presentes na água produzida ainda estão em andamento. Dessa forma, os resultados referentes a esses parâmetros não foram apresentados neste trabalho, uma vez que o estudo ainda não foi concluído e os dados obtidos ainda estão em processo de análise e validação.

Referências

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M.; EL-TOONY, M. M. Integrated treatment for oil free petroleum produced water using novel resin composite followed by microfiltration. Separation and Purification Technology, [S.l.],v. 234, 2020.

ALOMAR, T. S.; HAMEED, B. H.; USMAN, M.; ALMOMANI, F. A.; BA-ABBAD, M. M.; KHRAISHEH, M. Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. Journal of Water Process Engineering, [S.l.], v. 49, 2022.

APHA. American Public Health Associations; AWWA. American Water Works Association; WEF. Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water andwastewater. ed. 23th. Washington DC: APHA, 2017.

BARBOSA, Andreza Miranda de Andrade et al. Caracterização e análise do potencial da água produzida como alternativa para reúso. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 393, de 19 de dezembro de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de

petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 20 dez. 2007.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água. 2011.

DANTAS, R. L.; SOARES, J. J. C. L.; SILVA, T. V. P. A.; ROCHA, C. O. Caracterização físico-química da água produzida em um campo petrolífero do Nordeste brasileiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA, INOVAÇÃO E PÓS-GRADUAÇÃO DO INSTITUTO FEDERAL DA PARAÍBA, 6., 2025, João Pessoa. Anais [...]. João Pessoa: IFPB, 2025. p. 1-3.

DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of river silt using chitosan. Water Research, Amsterdam, v. 36, n. 9, p. 2414–2418, 2002.

DE FILHO, L. E. A. B. Caracterização da água produzida associada ao petróleo na indústria petrolífera do Rio Grande Do Norte. 2020. Tese de Doutorado. Dissertation, Course completation, UFERSA, RN.

FERREIRA, Bárbara. Estudo dos processos de tratamento de água produzida de petróleo. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FIDELIX, Thábata Layse da Silva. Tratamento de água produzida para a geração de vapor utilizado na injeção em poços de petróleo. 2017.

GABARDO, Irene Terezinha. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. 2007.

KATRIVESIS, F. K. et al. Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water. Journal of Water Process Engineering, v. 27, p. 193-204, 2019.

TZOUPANOS, N. D.; ZOUBOULIS, I. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. In: 6th IASME/WSEAS international conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE'08), August 20th–22nd, Rhodes, Greece. 2008. p. 309-317.

SANTOS, T. M.; PEREIRA, D. F.; SANTANA, C. R.; SILVA, G. F. Estudo do tratamento físico químico da água produzida utilizando Moringa oleifera Lam em comparação ao sulfato de alumínio. Exacta, São Paulo, v. 9, n. 3, p. 317-321, 2011.

SILVA FILHO, Dermeval Inêz da. Processo da reinjeção da água produzida na recuperação secundária dos poços de petróleo de Catu/BA, para reduzir os riscos ambientais. 2013.

Anexos

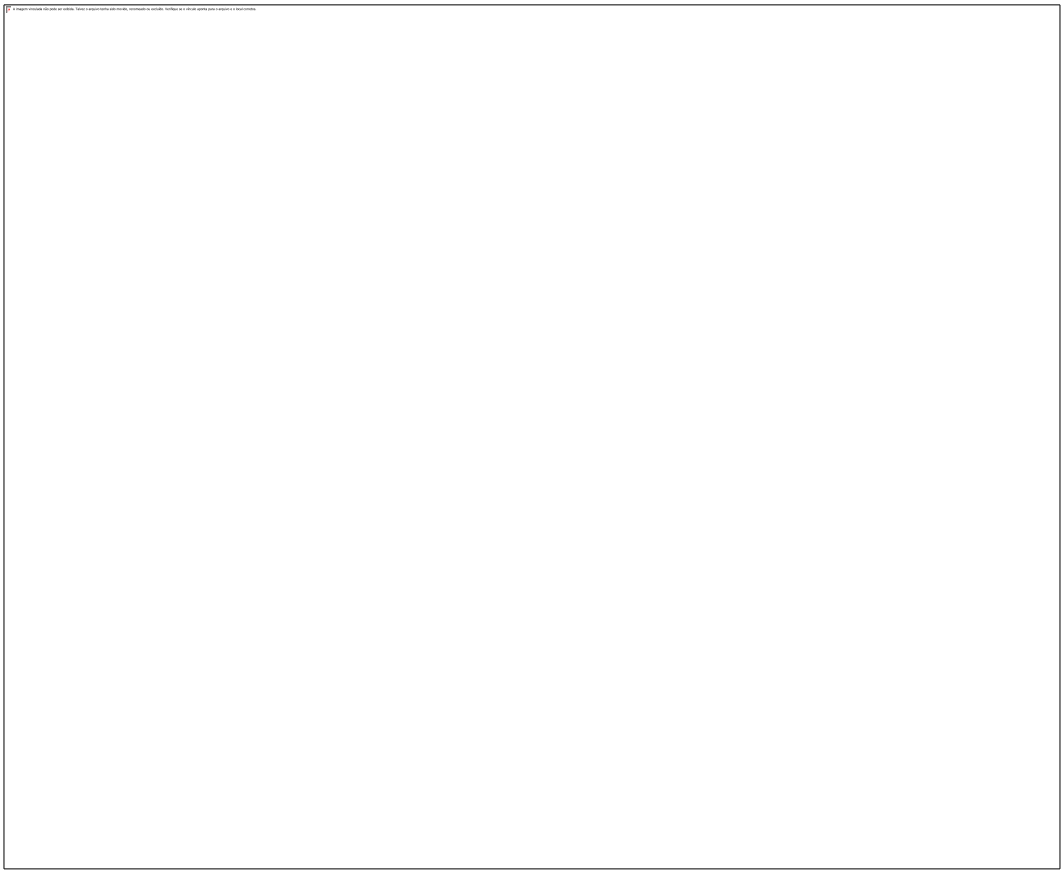


Tabela 1. Resultados da caracterização físico-química da água produzida de petróleo.

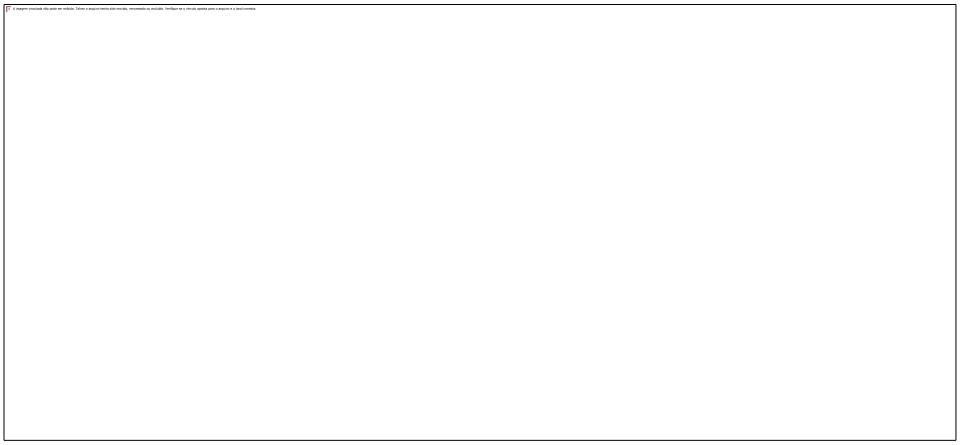


Tabela 2. Comparativo dos resultados com a literatura.

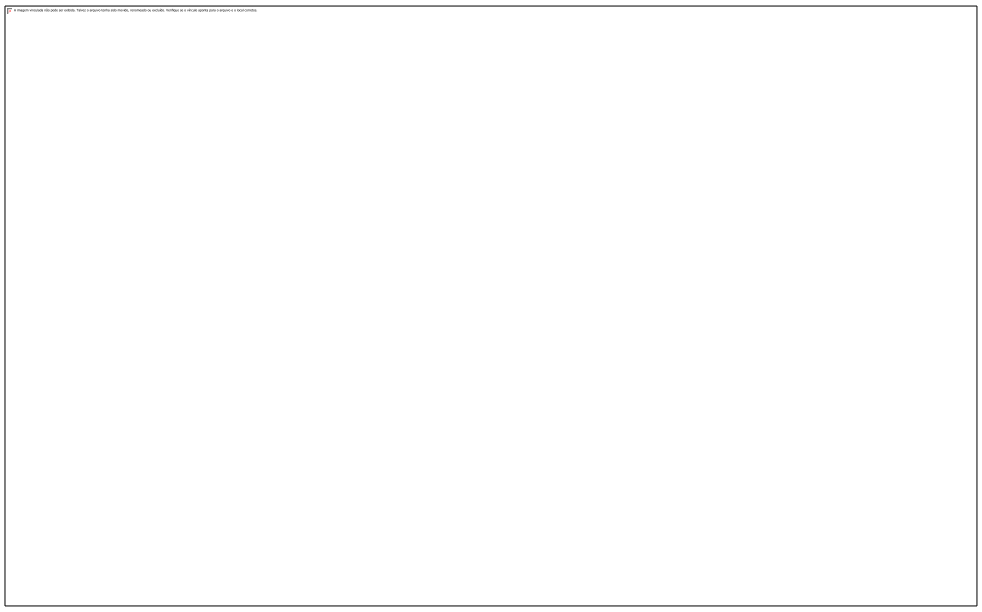


Figura 1: Curva de calibração para análise de TOG.

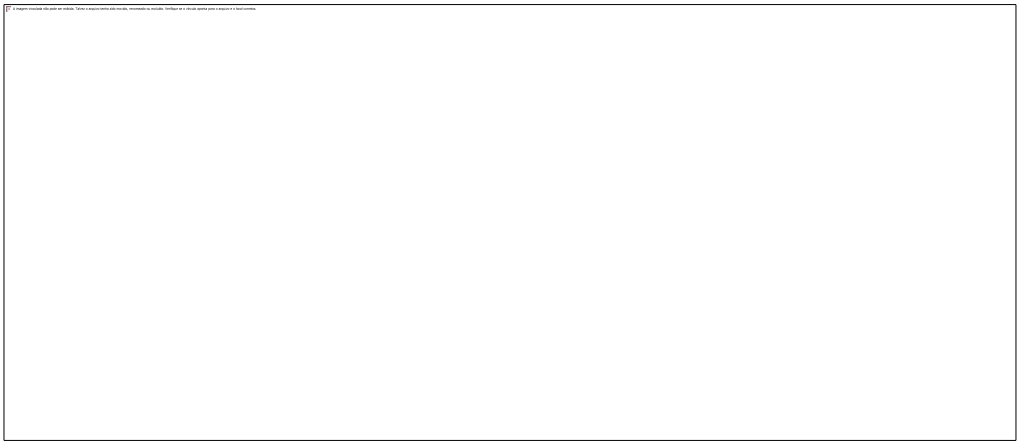


Tabela 3: Eficiência de remoção para os ensaios do sulfato de alumínio (Al2(SO4)3)como agentes coagulantes.



Tabela 4. Eficiência de remoção para os ensaios do cloreto férrico (FeCl3) como agentes coagulantes.

CÓDIGO: ET0717

AUTOR: JULIO CESAR DANTAS

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Síntese de Chalconas Bioativas: Estudo de Citotoxicidade e Inibição de Candidas

Resumo

As infecções fúngicas e o câncer representam importantes desafios à saúde pública, impulsionando a busca por novas substâncias com potencial terapêutico. Nesse contexto, as chalconas constituem uma classe de compostos de interesse devido à diversidade de atividades biológicas descritas. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar quatro derivados de chalconas, além de avaliar suas atividades antifúngica e citotóxica in vitro. Os compostos foram obtidos por condensação aldólica de Claisen-Schmidt, com rendimentos entre 21 e 93%, e caracterizados por RMN de ^{1}H e ponto de fusão. A atividade antifúngica foi investigada frente a diferentes espécies e cepas de Candida, incluindo Candida auris, enquanto a citotoxicidade foi avaliada em diferentes linhagens de células tumorais. Todas as chalconas apresentaram atividade contra pelo menos uma cepa fúngica, e três demonstraram atividade frente à linhagem de carcinoma colorretal HCT-116. Entre os compostos avaliados, o derivado fluorado apresentou os resultados mais expressivos, tanto contra C. auris CBS 10913 quanto frente à HCT-116. Os resultados obtidos evidenciam o potencial biológico das chalconas e incentivam a investigação de novos derivados visando à obtenção de compostos com maior atividade.

Palavras-chave: Chalconas. Candida auris. Citotoxicidade. Atividade antifúngica.

TITLE: Synthesis of Bioactive Chalcones: Study of Cytotoxicity and Inhibition of Candida Species

Abstract

Fungal infections and cancer represent major public health challenges, driving the search for new substances with therapeutic potential. In this context, chalcones

constitute a class of compounds of interest due to their diverse biological activities. This study aimed to synthesize and characterize four chalcone derivatives and evaluate their in vitro antifungal and cytotoxic activities. The compounds were obtained through Claisen–Schmidt aldol condensation, with yields ranging from 21% to 93%, and characterized by ^{1}H NMR and melting point determination. Antifungal activity was investigated against different Candida species and strains, including Candida auris, while cytotoxicity was evaluated against different tumor cell lines. All chalcones showed activity against at least one fungal strain, and three exhibited activity against the HCT-116 colorectal carcinoma cell line. Among the evaluated compounds, the fluorinated derivative showed the most significant results, both against C. auris CBS 10913 and HCT-116. These findings demonstrate the biological potential of chalcones and encourage further investigation of new derivatives aimed at obtaining compounds with enhanced activity.

Keywords: Chalcones. Candida auris. Cytotoxicity. Antifungal activity.

Introdução

Os fungos constituem um grupo diverso de organismos amplamente distribuídos no ambiente e de grande importância ecológica, econômica e biotecnológica (Case, 2025). Embora a maioria das espécies seja inofensiva ao ser humano, algumas podem integrar a microbiota humana ou atuar como patógenos oportunistas e primários, causando infecções que variam desde micoses superficiais até doenças invasivas potencialmente fatais, especialmente em indivíduos imunocomprometidos (Fisher,2020; Case, 2025).

Nos últimos anos, observa-se um aumento significativo na incidência de infecções fúngicas, acompanhado pelo crescimento da resistência aos fármacos disponíveis. Esse cenário tornou-se um grave desafio de saúde pública global, decorrente tanto da perda de suscetibilidade em espécies historicamente sensíveis quanto do surgimento de cepas multirresistentes a diferentes clases de antifúngicos (Fisher, 2022).

Diante desse contexto, recentemente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou, em 2022, um alerta sobre infecções fúngicas ameaçadoras, classificando um total de 19 espécies de fungos como patógenos prioritários para pesquisa estratégica, desenvolvimento e ações de saúde pública.

A relevância clínica das infecções fúngicas é refletida em seu elevado impacto epidemiológico. Estima-se que, a cada ano, mais de 150 milhões de casos de infecções fúngicas graves ocorram em todo o mundo, sendo responsáveis por aproximadamente 1,7 milhão de óbitos, evidenciando a necessidade urgente de estratégias voltadas ao diagnóstico, tratamento e desenvolvimento de novos agentes antifúngicos. (Osset-Trénor, 2023).

Um patógeno que surgiu nos últimos anos e que, em 2022, foi classificado pela OMS como um fungo de prioridade crítica é o Candida auris (Pallotta et al., 2023). Essa espécie apresenta elevada resistência a diferentes classes de antifúngicos comumente

empregados no tratamento de infecções fúngicas, representando uma grave ameaça à saúde humana (Frías-De-León, 2020).

Paralelamente às infecções fúngicas, o câncer permanece como um dos principais desafios de saúde pública mundial, apresentando elevada incidência e mortalidade. Em 2024, foram estimados cerca de 20,6 milhões de novos casos e 9,8 milhões de óbitos decorrentes da doença em todo o mundo (Sung, 2026).

Dentre as classes de moléculas que apresentam promissora atividade antifúngica e anticâncer, estão as chalconas (Gaonkar, 2017; Ouyang, 2021). As chalconas ((E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ona) pertencem à família dos flavonóides, podendo ser de ocorrência natural ou sintética e têm uma estrutura de dois anéis aromáticos ligados por um sistema carbonílico α,β-insaturado de três carbonos (Elkanzi,2022). Essa classe de compostos possui diversas propriedades bioativas, incluindo atividades anti-inflamatórias (Nowakowska, 2006), antimicrobianas (Narwal, 2021), antifúngicas (Sharma, 2025), antioxidantes (Kaundal, 2022), antitumorais (San-Martin, 2015) e anticancerígenas (Desgupta, 2026). Diante disso, derivados de chalconas têm demonstrado atividade citotóxica frente a diferentes linhagens de células tumorais, evidenciando o potencial dessa classe de compostos na investigação de novos agentes terapêuticos (Hermenegildo, 2025; Go; Wu; Liu, 2005).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de quatro diferentes derivados de chalconas bem como a avaliação de sua atividade antifúngica frente a diferentes cepas de Candidas, e avaliação citotóxica contra diferentes tipos de câncer, por meio de abordagens in vitro.

Metodologia

Sínteses das Chalconas

Inicialmente, foram sintetizadas quatro chalconas, obtidas através de uma condensação aldólica de Claisen Schmidt utilizando uma acetofenona e um aldeído. Todas as sínteses foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD) usando luz ultravioleta (Nielsen, 2011), Esquema 1.

A metodologia consistiu da adição do respectivo aldeído a um balão monotubulidado de 50 mL, e em seguida da acetofenona, juntamente com uma solução hidroetanólica, e posteriormente ocorreu a adição do hidróxido de sódio. Os respectivos valores estão sumariados na Tabela 1.

Ensaios de susceptibilidade antifúngica

Os ensaios antifúngico ocorreu no laboratório coordenado pelo professor Dr. Rafael Wesley Bastos, da UFRN. O teste de suscetibilidade antifúngica ocorreu pelo método de microdiluição em caldo, com o objetivo de verificar se as amostras apresentavam

concentrações inibitórias mínimas (CIMs) para inibição de fungos leveduriformes, seguindo e adaptando as recomendações do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2017).

Foram testados 12 isolados divididos em 8 espécies fúngicas (Candida parapsilosis ATCC 22019, C. albicans ATCC 90029, C. glabrata ATCC 2001, C. krusei CA04, C.auris CBS 10913, C. auris 467/15, C. albicans ATCC 10231, C. auris 136/18.

As placas foram incubadas a 35 °C, e as CIMs foram determinadas após 24 h por avaliação visual da turbidez, de acordo com o protocolo do CLSI. Para todas as amostras, a CIM foi definida como a menor concentração do fármaco capaz de produzir uma redução de 100% no crescimento fúngico em comparação ao controle de crescimento sem amostra.

Ensaios de citotoxicidade in vitro

Os ensaios de citotoxicidade ocorreram no Laboratório de Oncologia Experimental, LOE, coordenado pela professora Dra. Claudia do Ó Pessoa. A citotoxicidade in vitro foi avaliada pelo método do MTT em seis linhagens tumorais (HCT-116, PC-3, SNB-19, A549, MOLM-13 e OCI-AML-03). As células foram cultivadas em meio RPMI suplementado e mantidas a 37 °C, em atmosfera de 5% de CO_2. As amostras, preparadas em DMSO (10 mM), foram inicialmente avaliadas a 50 µM por 72 h. Após adição do MTT e incubação, a absorbância foi determinada a 595 nm para cálculo da inibição do crescimento celular (Mossman, 1983 e Riss, 20116).

As amostras que apresentaram ≥75% de inibição foram submetidas à determinação da IC_{50}, utilizando concentrações de 50 a 0,39 µM, em triplicata e em três experimentos independentes. Os valores de IC_{50} foram obtidos por regressão não linear utilizando o GraphPad Prism 8.01.

Resultados e Discussões

As reações ocorreram com rendimentos que variaram de moderados a bons, os resultados estão sumariados na tabela 2. Após serem obtidas, os produtos foram identificados por Ressonância Magnética Nuclear 1H (300 MHz), em CDCl3 e pontos de fusão (PF), e confrontados com a literatura.

Após verificar os resultados dos ensaios biológicos (Tabela 3), pode-se constatar que as chalconas apresentam atividade relevante frente a inibição de fungos leveduriformes do tipo Candida, e atividade biológica frente ao carcinoma colorretal (HTC-116) e não apresentando atividade frente a Próstata Não-Andrógeno e Não-PSA (A549), Glioblastoma Infantil (SNB-19) e Adenocarcinoma de Pulmão de Não-Pequenas Células (A549).

Diante dos resultados supracitados, percebemos que para os ensaios frente a linhagens tumorais todas as chalconas apresentaram atividade frente ao carcinoma colorretal, com exceção do produto 3d que não foi ativo nas condições testadas. A chalcona com um flúor substituído por um átomo de flúor na posição 4, apresentou o menor valor de IC50, 2,23±1,1. Já para os ensaios frente a Candidas, pode-se perceber que todas elas apresentaram pelo menos uma atividade frente a uma cepa. Levando em consideração que o ponto de corte foi de 100% (CIM100), a Candida auris CBS 10913, foi a mais sensível dentre todas as Candidas testadas, sendo a chalcona que a mesmas chalcona, 3c, foi também a mais ativa 8 µg/mL.

Conclusão

Diante dos resultados expostos, pode-se concluir que a síntese de chalconas tem sua importância e é um caminho promissor para o desenvolvimento de novos produtos que nos auxiliem no combate de fungos do gênero Candida, bem como no tratamento de determinados tipos de câncer. Embora os resultados iniciais não sejam os melhores possíveis, ele nos encoraja a propor novas moléculas e novos sistemas para aumentar a atividade biológica.

Agradecimentos

Este estudo só foi possível graças a colaboração com o professor Dr. Rafael Wesley, lotado no centro de Biociências, a Dra. Thais Lima Brito e a professora Cláudia do Ó Pessoa coordenadora do projeto INCT T-BIO2. Aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq.

Referências

[1] CASE, N. T.; GURR, S.; FISHER, M. C. et al. Fungal impacts on Earth's ecosystems. Nature, v. 638, p. 49–57, 2025. DOI:https://doi.org/10.1038/s41586-024-08419-4.

[2] CLSI. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), 2017. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts; approved standard—third edition. CLSI document M27-A3. Clinical and Laboratory Standards Institute, Wayne, PA.

[3] DASGUPTA, A.; RAJESH, R.; DAS, P. K.; MATADA, G. S. P.; DHIWAR, P.; PAIK, A. Medicinal chemistry perspective of chalcone derivatives as anticancer agents: synthetic strategy, biological activity, and structure-activity relationship. Molecular

Diversity, v. 30, p. 4975–5015, 2026. DOI:https://doi.org/10.1007/s11030-025-11434-w.

[4] ELKANZI, N. A. A.; HRICHI, H.; ALOLAYAN, R. A.; DERAFA, W.; ZAHOU, F.; BAKR, R. Synthesis of chalcones derivatives and their biological activities: a review. ACS Omega, v. 7, p. 27769–27786, 2022. DOI:https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01779.

[5] FISHER, M. C.; ALASTRUEY-IZQUIERDO, A.; BERMAN, J. et al. Tackling the emerging threat of antifungal resistance to human health. Nature Reviews Microbiology, v. 20, p. 557–571, 2022. DOI:https://doi.org/10.1038/s41579-022-00720-1.

[6] FISHER, M. C.; GURR, S. J.; CUOMO, C. A. et al. Threats posed by the fungal kingdom to humans, wildlife, and agriculture. mBio, v. 11, 2020. DOI:https://doi.org/10.1128/mbio.00449-20.

[7] FRÍAS-DE-LEÓN, M. G.; HERNÁNDEZ-CASTRO, R.; VITE-GARÍN, T.; ARENAS, R.; BONIFAZ, A.; CASTAÑÓN-OLIVARES, L.; ACOSTA-ALTAMIRANO, G.; MARTÍNEZ-HERRERA, E. Antifungal resistance in Candida auris: molecular determinants. Antibiotics, v. 9, p. 568, 2020. DOI:https://doi.org/10.3390/antibiotics9090568.

[8] GAONKAR, S. L.; VIGNESH, U. N. Synthesis and pharmacological properties of chalcones: a review. Research on Chemical Intermediates, v. 43, n. 11, p. 6043–6077, 2017. DOI:https://doi.org/10.1007/s11164-017-2977-5.

[9] GO, M. L.; WU, X.; LIU, X. L. Chalcones: An Update on Cytotoxic and Chemoprotective Properties. Current Medicinal Chemistry, v. 12, n. 4, p. 483-499, 2005.12 DOI: https://doi.org/10.2174/0929867053363153

[10] HERMENEGILDO, Aline Mol et al. Design and Synthesis of Novel Chalcone Derivatives Targeting Bladder and Liver Cancer: Cytotoxicity Evaluation and Preliminary Mechanistic Studies. ACS Omega, [s. l.], v. 10, p. 60612-60626, 2025. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.5c08480

[11] KAUNDAL, V.; SINGH, D.; VIPASHA, V.; DEVI, A.; JINDAL, S.; ANKALGI, A.; GOYAL, K. A laconic review on chalcones: synthesis, antimicrobial and antioxidant activities. Asian Journal of Research in Pharmaceutical Sciences, 2022. DOI:https://doi.org/10.52711/2231-5659.2022.00005.

[12] MOSSMAN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival:application to proliferation and cytotoxicity assays. J. Immunol. Methods, 65: 55-63, 1983. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4

[13] NARWAL, S.; KUMAR, S.; VERMA, P. Synthesis and biological activity of new chalcone scaffolds as prospective antimicrobial agents. Research on Chemical Intermediates, v. 47, p. 1625–1641, 2021. DOI:https://doi.org/10.1007/s11164-020-04359-6.

[14] Nielsen AT; Houlihan WJ The Aldol Condensation. Org. React 2011, 16, 1–438. DOI: https://doi.org/10.1002/0471264180.or016.01

[15] ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. WHO fungal priority pathogens list to guide research, development and public health action. Geneva: World Health Organization, 2022. Disponível em:https://iris.who.int/server/api/core/bitstreams/69af4379-4f27-4ac4-8973-74d7b52af7bd/content. Acesso em: 1 ago. 2026.

[16] OSSET-TRÉNOR, P.; PASCUAL-AHUIR, A.; PROFT, M. Fungal drug response and antimicrobial resistance. Journal of Fungi, v. 9, p. 565, 2023. DOI:https://doi.org/10.3390/jof9050565.

[17] OUYANG, Yang et al. Chalcone Derivatives: Role in Anticancer Therapy. Biomolecules, v. 11, n. 6, p. 894, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.3390/biom11060894

[18] PALLOTTA, F.; VIALE, P.; BARCHIESI, F. Candida auris: the new fungal threat. Infezioni in Medicina, v. 31, n. 3, p. 323–328, 2023. DOI:https://doi.org/10.53854/liim-3103-6.

[19] RISS, T.L., MARAVEC, R.A., NILES, A.L., DUELLMAN, S., BENINK, H.A.,

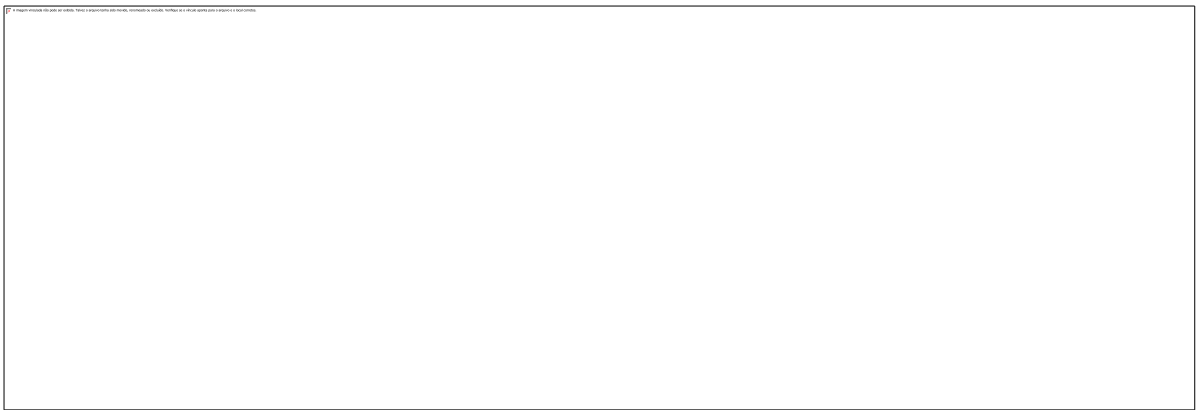
WORZELLA, T.J. MINOR, L. Cell Viability Assays. In: Assay Guiadance Manual. Bethesda: Eli Lilly & Company and the National Center for Advancing Translational Sciences. Updated jul 1, 2016.

[20] SAN-MARTIN, A.; DONOSO, V.; LEIVA, S.; BACHO, M.; NUNEZ, S.; GUTIERREZ, M.; ROVIROSA, J.; BAILON-MOSCOSO, N.; CAMACHO, S. C.; AVILES, O. M.; CAZAR, M. E. Molecular docking studies of the antitumoral activity and characterization of new chalcone. Current Topics in Medicinal Chemistry, v. 15, n. 17, p. 1743–1749, 2015. DOI:https://doi.org/10.2174/1568026615666150427125033.

[21] SHARMA, J.; KUMARI, A.; KUMAR, A.; KUMAR, S.; VERMA, S. Synthesis, computational studies, and biological evaluation of chalcones as antifungal agents. Anti-Infective Agents, 2025. DOI:https://doi.org/10.2174/0122113525369092250309111235.

[22] SUNG, Hyuna; FILHO, Adalberto M.; LAVERSANNE, Mathieu; FERLAY, Jacques; SIEGEL, Rebecca L.; SOERJOMATARAM, Isabelle; JEMAL, Ahmedin; BRAY, Freddie. Global cancer statistics 2024: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 34 cancers in 186 countries. CA: A Cancer Journal for Clinicians, v. 76, n. 4, e70090, 2026. DOI: 10.3322/caac.70090.

Anexos



Esquema 1. Reação de condensação aldólica entre acetofenona e diversos benzaldeídos.

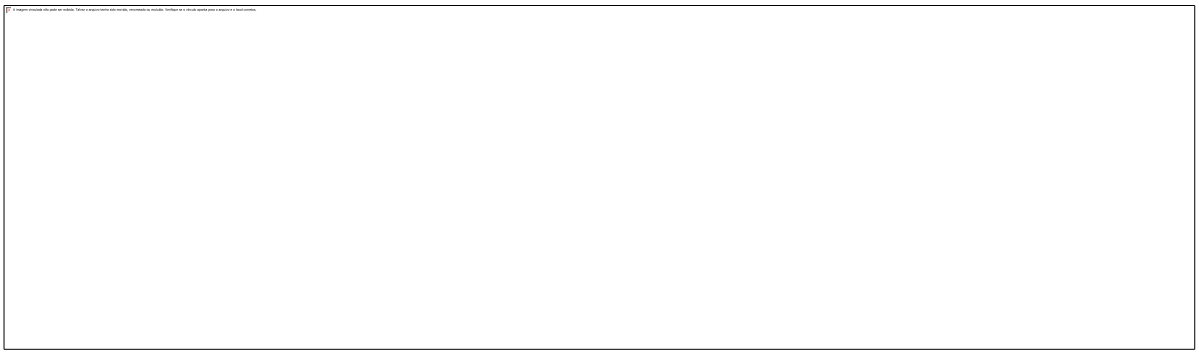


Tabela 1. Relação em mmol para formação de cada produto.

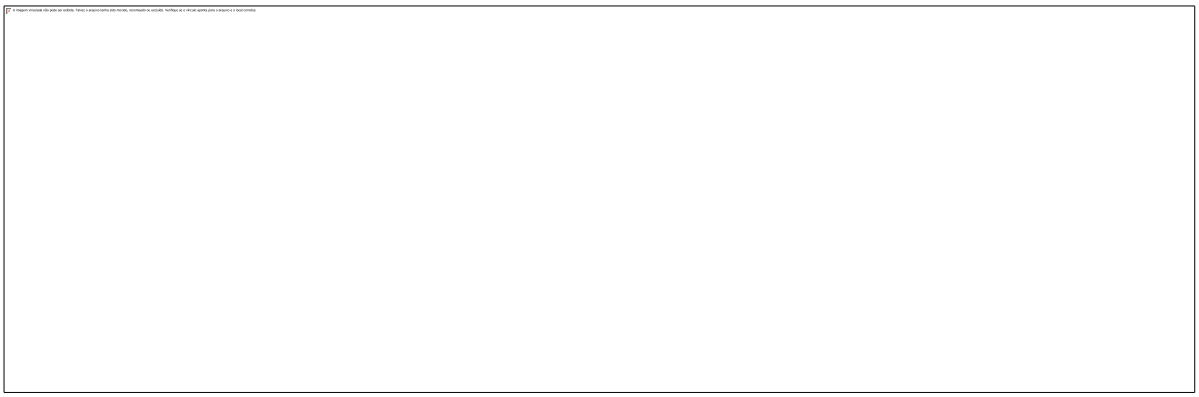


Tabela 2. Dados de RMN 1H dos produtos e pontos de fusão.

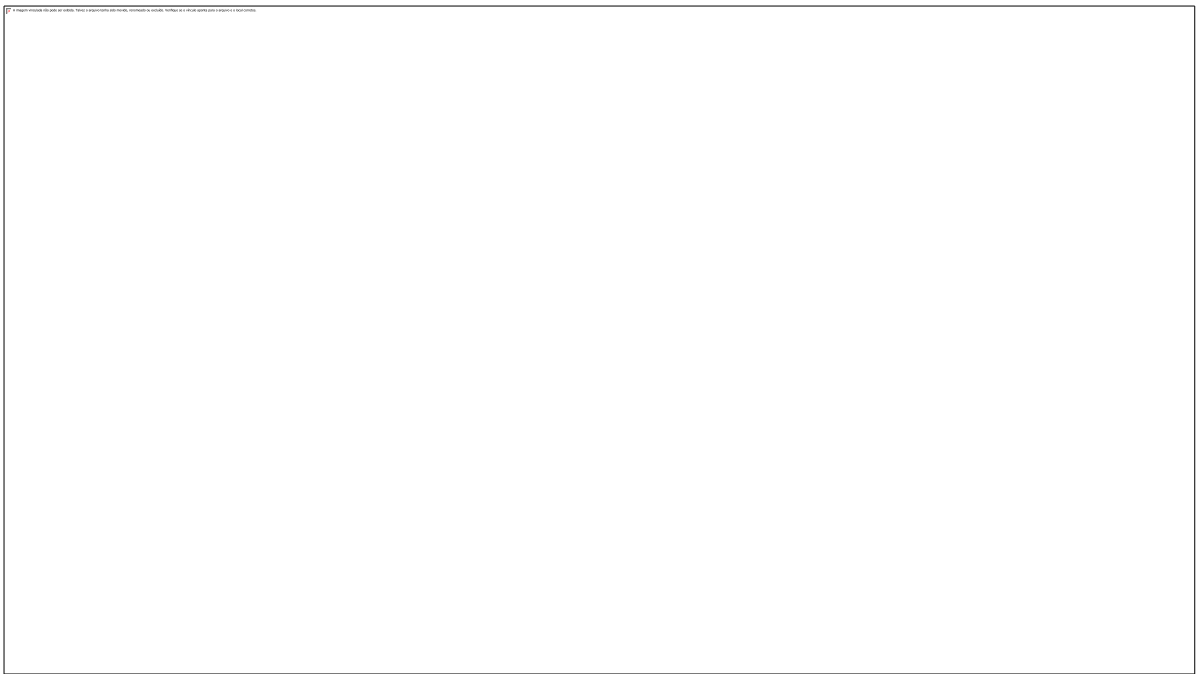


Tabela 3. Resultados de atividade biológica das chalconas frente a linhagens tumorais e fungos leveduriformes.

CÓDIGO: ET0725

AUTOR: FRANCIMARA CLEMENTINO DA SILVA SILVESTRE

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Desenvolviento e validação de algoritmos de autenticidade para identificação automática de bactérias em imagens digitais de amostras clínicas.

Resumo

Candida auris é um fungo que surgiu em 2009 como uma levedura multirresistente e se consolidou como uma ameaça aos serviços de saúde, se disseminando rapidamente por diversos países. Todavia, o surgimento de quatro clados diferentes do fungo em locais distintos alavancou diversas pesquisas sobre estudos filogenéticos. Neste trabalho, apresentamos uma técnica quimiométrica de autenticação de amostras, o algoritmo DD-SIMCA (Data-Driver Soft Independent Modelling of Class Analogy), combinado com a espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR), para a autenticidade dos quatro clados de Candida auris. O Clado I foi utilizado como amostras de treinamento utilizando métodos que alcançaram uma sensibilidade de 100%. As abordagens demostraram ser tecnologias eficazes de baixo custo para autenticação de clados da Candida auris.

Palavras-chave: Palavras-chave: DD-SIMCA, NIR, Candida auris.

TITLE: Estratégia Quimiométrica Baseada em DD-SIMCA e espectroscopia NIR na Autenticação de clados de Candida auris

Abstract

Candida auris is a fungus that emerged in 2009 as a multidrug-resistant yeast and has established itself as a threat to healthcare services, spreading rapidly across several countries. However, the emergence of four distinct Clades of the fungus in different locations spurred various studies on phylogenetic research. In this work, we present a chemometric technique for sample authentication, the DD-SIMCA (Data-Driven Soft Independent Modelling of Class Analogy) algorithm, combined with Near-Infrared (NIR) spectroscopy, for the authentication of the four Candida auris Clades. Clade I was used as training samples, and the methods achieved 100% sensitivity. The approaches proved to be effective, low-cost technologies for the authentication of Candida auris clades.

Keywords: Keywords: DD-SIMCA, NIR, Candida auris.

Introdução

Candida auris tem sido reconhecida como um patógeno fúngico emergente de grande importância clínica e epidemiológica, principalmente devido à sua vinculação com infecções invasivas. O aparecimento quase concomitante de linhagens geneticamente divergentes em distintas regiões do globo conferiu a essa espécie um caráter singular entre as leveduras de interesse médico, uma vez que sua propagação não se restringe à expansão local de uma única linhagem ancestral. Nesse contexto, a diferenciação entre clados assume papel central para a vigilância epidemiológica. (Lockhart et al., 2017). É fundamental destacar que a identificação de Candida auris ainda impõe dificuldades consideráveis em laboratórios clínicos de rotina. A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), que abrange aproximadamente o intervalo de 780 a 2500 nm, detecta absorções de baixa intensidade decorrentes de sobretons e combinações vibracionais de ligações químicas presentes em sistemas biológicos. Por essa razão, os espectros NIR de microrganismos podem veicular informações indiretas acerca da água intracelular e extracelular, de proteínas, lipídios de membrana, polissacarídeos, ácidos nucleicos e constituintes da parede celular. Todavia, essa informação raramente se manifesta em bandas isoladas, dado que ocorre intensa sobreposição espectral, além de interferências decorrentes de espalhamento e de fatores como condições de cultivo, concentração celular, grau de hidratação e protocolo de preparo da amostra. Diante desse panorama, a quimiometria desempenha papel indispensável. Técnicas multivariadas viabilizam a transformação de sinais espectrais de elevada dimensionalidade em modelos aptos a reconhecer padrões, atenuar ruído, identificar amostras atípicas e estimar o grau de pertencimento a determinadas classes. Dentre essas técnicas, o DD-SIMCA sobressai como método de modelagem de uma única classe, cujo princípio fundamental não reside em alocar todas as amostras a uma das categorias pré-definidas, mas sim em estabelecer uma região estatística de aceitação exclusiva para a classe modelada (Kucheryavskiy, 2024). O presente trabalho tem como objetivo examinar criticamente a aplicação da espectroscopia NIR aliada ao DD-SIMCA na autenticação dos clados de Candida auris, abordando os fundamentos espectroscópicos, as estratégias de pré-processamento, a construção e validação dos modelos e vantagens.

Metodologia

Foram utilizadas cepas de referência dos quatro clados de Candida auris. O Clado I (CBS 12766), Clado II (CBS 10913), Clado III (B11221/MYA-5002) e Clado IV (B11244/MYA-5003). Os isolados foram cultivados em ágar Sabouraud Dextrose a 37 °C por 72 h. Para cada clado, foram adquiridos 50 espectros NIR (cinco colônias por placa, 10 placas de cada clado), no intervalo de 900–2600 nm, em espectrômetro Arcspectro FT Rocket, modo reflectância difusa, resolução de 4 cm^{-1}, sem lavagem ou secagem prévia. Os espectros foram pré-processados. O conjunto do Clado I foi particionado em treino (70%) e teste (30%) pelo algoritmo de Kennard-Stone. O modelo DD-SIMCA foi construído com 3 componentes principais (α = 0,05; gamma = 0,01). Todo o tratamento quimiométrico foi executado no MATLAB R2024b com o pacote mdatools.

Resultados e Discussões

A análise detalhada do DD-SIMCA revelou os motivos de sua difusão em procedimentos de autenticação de amostras, abrangendo controle de qualidade, identificação de fraudes em alimentos (Oliveri; Rodionova; Pomerantsev, 2020), inspeção farmacêutica e, mais recentemente, distinção fenotípica de microrganismos. Seu traço conceitual distintivo, a dispensa de representação de todas as classes externas no conjunto de treinamento, mostrou-se adequado a domínios biológicos, nos quais a variabilidade inerente é extensa e de completa caracterização desafiadora. O critério de decisão do DD-SIMCA contrasta essencialmente com o de métodos multiclasse, em lugar de designar rótulos pré-definidos, o algoritmo verifica a conformidade estatística de cada amostra frente à classe modelada. Tal propriedade confere-lhe vantagem prática significativa, uma vez que classificadores multiclasse geralmente apresentam desempenho degradado ao se depararem com categorias ausentes no treinamento, enquanto o DD-SIMCA as descarta por incongruência estatística com a classe de referência. O formalismo matemático do método, assentado na integração da distância dos scores (h) com a distância ortogonal (q) para constituir a distância total (f), atestou a aptidão do algoritmo em detectar tanto flutuações no subespaço dos componentes principais quanto desvios residuais não apreendidos pelo modelo, conferindo-lhe robustez perante distintas fontes de variação. Os parâmetros alfas e gamma regulam o balanço entre sensibilidade e especificidade, com o alfa mais restritivo diminui falsos negativos, porém pode propiciar a aceitação indevida de amostras anômalas, em sentido contrário, restringe essa aceitação. A fixação de alfa = 0,05 e gamma = 0,01, frequente na literatura, promove padronização e comparabilidade entre estudos, conquanto a seleção ótima deva observar as especificidades de cada aplicação. Dentre as limitações apontadas, salientam-se a dependência da eficácia do pré-processamento e a exigência de um conjunto de treinamento que retrate fielmente a variabilidade da classe de referência. Não obstante, a versatilidade conceitual do DD-SIMCA, a dispensa de representação de classes externas, persiste como seu principal diferencial em relação a abordagens convencionais, sobretudo em contextos biológicos marcados por elevada variabilidade e conhecimento parcial.

Conclusão

Este estudo consolidou a compreensão dos alicerces teóricos e matemáticos do DD-SIMCA, bem como das etapas necessárias à sua construção e validação. Sua vantagem principal reside na estratégia de classe única, que elimina a exigência de representar categorias externas no treinamento, tornando-o apropriado a cenários de elevada variabilidade biológica ou instrumental. A avaliação dos parâmetros alfa e gamma e das figuras de mérito do modelo (sensibilidade e especificidade) reiterou a relevância de um delineamento metodológico criterioso. A aplicação experimental de dados espectroscópicos de amostras fúngicas atestou o potencial do DD-SIMCA como instrumento de autenticação em contextos microbiológicos, área em que sua adoção ainda é recente.

Referências

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and detrending of near-infrared diffuse reflectance spectra. Applied

Spectroscopy, New York, v. 43, p. 772–777, 1989. DOI: 10.1366/0003702894202201. BHARGAVA, A. et al. Candida auris: a continuing threat. Microorganisms, Basel, v. 13, p. 652, 2025. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Guidance for detection of Candida auris colonization. Atlanta: CDC, 2024. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Identification of Candida auris. Atlanta: CDC, 2026a. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Laboratory information for Candida auris. Atlanta: CDC, 2026b. CHA, H.; WON, D.; BAHN, Y. S. Signaling pathways governing the pathobiological features and antifungal drug resistance of Candida auris. mBio, Washington, v. 16, e02475-23, 2025. DOI: 10.1128/mbio.02475-23. HAYES, J. F. Candida auris: epidemiology update and a review of strategies to prevent spread. Journal of Clinical Medicine, Basel, v. 13, p. 6675, 2024. DOI: 10.3390/jcm13226675. HSU, C.; YASSIN, M. Diagnostic approaches for Candida auris: a comprehensive review of screening, identification, and susceptibility testing. Microorganisms, Basel, v. 13, p. 1461, 2025. DOI: 10.3390/microorganisms13071461. INÁCIO, M. R. C. et al. Differentiation of Candida auris from other pathogenic yeasts using near-infrared spectroscopy and multivariate analysis: a proof-of-concept study. Frontiers in Microbiology, Lausanne, v. 17, p. 1857107, 2026. DOI: 10.3389/fmicb.2026.1857107. KEIGHLEY, C. et al. Candida auris: diagnostic challenges and emerging opportunities for the clinical microbiology laboratory. Current Fungal Infection Reports, New York, v. 15, p. 116–126, 2021. DOI: 10.1007/s12281-021-00426-y. KUCHERYAVSKIY, S. A comprehensive tutorial on Data-Driven SIMCA: theory and implementation in web. Journal of Chemometrics, Hoboken, v. 38, e3556, 2024. DOI: 10.1002/cem.3556. LOCKHART, S. R. et al. Simultaneous emergence of multidrug-resistant Candida auris on three continents confirmed by whole-genome sequencing and epidemiological analyses. Clinical Infectious Diseases, Oxford, v. 64, p. 134–140, 2017. DOI: 10.1093/cid/ciw691. MELO, C. C. et al. Clade distinction and tracking of clonal spread by Fourier-transform infrared spectroscopy in multicenter Candida (Candidozyma) auris outbreak. Mycoses, Berlin, v. 68, e70085, 2025. DOI: 10.1111/myc.70085. OLIVERI, P.; RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Chemometric tools for food fraud detection: the role of target class in non-targeted analysis. Food Chemistry, Amsterdam, v. 317, p. 126448, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126448. POMERANTSEV, A. L.; RODIONOVA, O. Y. Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA. Journal of Chemometrics, Hoboken, v. 28, p. 429–438, 2014. DOI: 10.1002/cem.2583. RINNAN, Å.; VAN DEN BERG, F.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. TrAC Trends in Analytical Chemistry, Amsterdam, v. 28, p. 1201–1222, 2009. DOI: 10.1016/j.trac.2009.07.007. RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Data-driven version of soft independent modeling of class analogy. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Amsterdam, v. 138, p. 19–26, 2014. DOI: 10.1016/j.chemolab.2014.07.012. RODIONOVA, O. Y. et al. Data-driven version of multiway soft independent modeling of class analogy. Analytical Chemistry, Washington, v. 96, p. 4514–4522, 2024. DOI: 10.1021/acs.analchem.3c05403. RYBAK, J. M.; CUOMO, C. A.; ROGERS, P. D. The molecular and genetic basis of antifungal resistance in Candida auris. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, Washington, v. 66, e0039822, 2022. DOI: 10.1128/aac.00398-22. SATOH, K. et al. Candida auris sp. nov., a novel ascomycetous yeast isolated from the external ear canal of an inpatient in a Japanese hospital. Microbiology and Immunology, Tokyo, v. 53, p. 41–44, 2009. DOI: 10.1111/j.1348-0421.2008.00083.x. SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, Washington, v.

36, p. 1627–1639, 1964. DOI: 10.1021/ac60214a047. SUPHAVILAI, C. et al. Detection and characterisation of a sixth Candida auris clade in Singapore: a genomic and phenotypic study. The Lancet Microbe, London, v. 5, p. 100878, 2024. DOI: 10.1016/S2666-5247(24)00101-0. WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. SIMCA: a method for analyzing chemical data in terms of similarity and analogy. In: KOWALSKI, B. R. (ed.). Chemometrics: Theory and Application. Washington, DC: American Chemical Society, 1977. v. 52, p. 243–282. DOI: 10.1021/bk-1977-0052.ch012. WORKMAN, J.; WEYER, L. Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. 326 p. ISBN 9781439875254. Disponível em: https://doi.org/10.1201/b11894. Acesso em: 14 ago. 2026.

CÓDIGO: ET0726

AUTOR: KAREN BEATRIZ LOPES DA SILVA

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Impressão 3D e Química Analítica: Uma Parceria Inovadora para o Desenvolvimento de Soluções Sustentáveis

Resumo

Avaliar a aplicação da impressão 3D como ferramenta de apoio às atividades desenvolvidas em ambientes laboratoriais e acadêmicos, por meio da calibração dos parâmetros de impressão e da fabricação de peças personalizadas, visando explorar as potencialidades da manufatura aditiva para aplicações no ensino e na rotina de laboratórios de Química.

Palavras-chave: Impressão 3D; FDM; Química Analítica; Aplicações laboratoriais

TITLE: 3D Printing and Analytical Chemistry: An Innovative Partnership for Developing Sustainable Solutions

Abstract

To evaluate the application of 3D printing as a support tool for activities carried out in laboratory and academic environments through the calibration of printing parameters and the fabrication of customized parts, aiming to explore the potential of additive manufacturing for applications in teaching and routine activities in chemistry laboratories.

Keywords: 3D Printing; FDM; Analytical Chemistry; Laboratory Applications

Introdução

A manufatura aditiva, mais conhecida como impressão 3D, tem ampliado suas aplicações em laboratórios de química, tanto no ensino quanto na pesquisa. Suas aplicações abrangem desde suportes, equipamentos laboratoriais e recursos didáticos até reatores personalizados e dispositivos funcionais. Nas ciências analíticas, destaca-se sua utilização em sistemas de separação, microfluídica, imunossensores, biossensores e dispositivos analíticos de baixo custo que integram técnicas eletroquímicas e ópticas (TULLY; MELONI, 2020).

Diferentes técnicas de manufatura aditiva podem ser empregadas. Entre elas, a estereolitografia (SLA) utiliza resinas fotossensíveis curadas por laser ultravioleta, proporcionando alta resolução e bom acabamento superficial (DADDA, 2021; COSTA et al., 2021). O digital light processing (DLP) também utiliza resinas fotopoliméricas, porém solidifica camadas inteiras por meio de um projetor de luz, podendo apresentar maior velocidade de fabricação (HIGGINS et al., 2020; COSTA et al., 2021). A SLS emprega materiais em pó sinterizados por laser, sendo o material não sinterizado utilizado como suporte (OLIVEIRA, 2023), enquanto o material jetting deposita gotas de fotopolímero curadas por radiação ultravioleta, permitindo alta precisão e múltiplos materiais (COSTA et al., 2021).

Dentre essas técnicas, destaca-se a modelagem por deposição fundida (FDM – Fused Deposition Modeling), amplamente utilizada devido ao baixo custo e à facilidade de operação. Nesse processo, um filamento termoplástico é conduzido ao bloco aquecedor (hotend), fundido e extrudado através do bico (nozzle), sendo depositado sucessivamente sobre a mesa de impressão até a formação do objeto tridimensional (DA SILVA et al., 2020; ACIERNO; PATTI, 2023). A qualidade da peça depende de parâmetros como temperatura de extrusão, altura de camada, velocidade, preenchimento e resfriamento, que influenciam a qualidade e as propriedades das peças. A temperatura de extrusão influencia diretamente a viscosidade do material e, quando inadequada, pode favorecer falhas de deposição e stringing, tornando importantes testes de calibração, como torres de temperatura e overhang (ACIERNO; PATTI, 2023; BAKIR; ATIK; ÖZERINÇ, 2021). A Imagem 1 apresenta os principais componentes de uma impressora FDM.

Toda peça impressa tem origem em um modelo digital tridimensional, desenvolvido em softwares CAD, como AutoCAD, Inventor, SolidWorks, Onshape e Blender (MORANDINI; DEL VECHIO, 2020). Após a modelagem, o arquivo é exportado, geralmente em formato STL, e submetido a um software de fatiamento, como o Ultimaker Cura, no qual são definidos os parâmetros de impressão. Ao final, gera-se o arquivo G-code, contendo as instruções de movimentação, temperatura e extrusão interpretadas pela impressora para a construção da peça camada por camada, conforme representado na Imagem 2.

Na tecnologia FDM, os materiais são empregados na forma de filamentos termoplásticos, entre os quais se destacam PLA, ABS e PETG, cujas propriedades mecânicas, térmicas e químicas influenciam as condições de processamento e o desempenho das peças. O ácido polilático (PLA) apresenta ampla utilização devido à facilidade de processamento, baixa contração térmica e boa estabilidade dimensional, além de ser obtido a partir de fontes renováveis. Por essas características, foi selecionado para os testes de calibração e para a fabricação das peças desenvolvidas neste trabalho.

Considerando a versatilidade da tecnologia FDM e sua crescente utilização na área química, este trabalho buscou avaliar a impressão 3D como ferramenta de apoio às atividades laboratoriais e acadêmicas, por meio da calibração dos parâmetros de impressão e da fabricação de peças personalizadas. A experiência adquirida também visa subsidiar aplicações futuras no desenvolvimento de estruturas destinadas à fabricação de sensores e microssensores, ampliando as possibilidades da manufatura aditiva na Química Analítica.

Metodologia

3.1 Equipamentos

Para a execução deste trabalho, foi utilizada a impressora 3D Creality Ender-3 V3 SE, pertencente ao Laboratório Integrado de Soluções Analíticas (LISA) do Instituto de Química. Como matéria-prima, foram empregados filamentos de ácido polilático (PLA) nas cores preto, branco, cinza e azul, sendo as três primeiras da marca 3DFila e a última da 3D Printing Industry Evangelist. A escolha do PLA deve-se à sua ampla utilização em manufatura aditiva, facilidade de processamento e baixo empenamento.

A modelagem e o desenvolvimento dos protótipos foram realizados com auxílio do software Autodesk AutoCAD, versão W.164.0.0 AutoCAD 2026.1.1. Alguns modelos também foram obtidos em repositórios digitais, como o Thingiverse, em formato STL (Stereolithography). Posteriormente, os arquivos foram submetidos ao processo de fatiamento no software Ultimaker Cura, versão 5.11.0, no qual foram definidos os parâmetros de impressão de acordo com as características de cada modelo. Após a impressão, quando necessário, foram realizados procedimentos de pós-processamento, incluindo remoção de suportes, acabamento e polimento com alicates de corte e lixas abrasivas.

3.2 Procedimento Experimental

Inicialmente, foram realizados ensaios de calibração utilizando modelos específicos para avaliar o desempenho da impressora e dos filamentos. Foi empregada uma torre de calibração de temperatura, com variação entre 180 e 225 °C, para determinar a faixa de extrusão mais adequada. Também foram impressos um cubo de calibração XYZ, utilizado para verificar a qualidade da impressão nos três eixos, e uma torre de calibração de ângulo (overhang), destinada à avaliação da capacidade de fabricação de superfícies inclinadas sem a utilização de estruturas de suporte.

A partir dos resultados obtidos nos testes de calibração, foram avaliados e ajustados parâmetros como temperatura de extrusão, velocidade de impressão e altura de camada, buscando melhorar a qualidade das peças e reduzir a ocorrência de defeitos. Para as diferentes impressões, foram utilizadas temperaturas entre 180 e 230 °C e velocidades entre 100 e 185 mm/s, mantendo-se a altura de camada em 0,2 mm e o preenchimento em 100%. A utilização de estruturas de suporte foi definida de acordo com a geometria e necessidade de cada modelo.

Após a etapa de calibração, foram produzidas peças com diferentes finalidades, incluindo peças de xadrez, suporte para micropipetas, chaveiros, modelos moleculares e troféu. A fabricação desses modelos possibilitou avaliar o desempenho da impressão em diferentes geometrias e explorar sua aplicação na produção de acessórios laboratoriais, materiais didáticos e objetos personalizados para atividades acadêmicas.

3.3 Critérios de Avaliação

As peças produzidas foram avaliadas qualitativamente por inspeção visual, considerando a uniformidade das camadas, acabamento superficial, presença de irregularidades e defeitos característicos do processo de impressão. Também foram observadas a adesão entre camadas e a ocorrência de stringing, warping e falhas de deposição que pudessem comprometer a integridade ou funcionalidade dos modelos. A fidelidade geométrica foi analisada qualitativamente, considerando possíveis distorções, perda de detalhes e imperfeições nas geometrias obtidas.

Resultados e Discussões

4.1 Torre de Calibração de Temperatura

Embora tenha sido utilizado o mesmo tipo de material, cada filamento pode apresentar especificações e comportamentos próprios durante a impressão, especialmente em relação à temperatura de processamento. Dessa forma, para determinar a faixa de temperatura mais adequada, foram realizados testes por meio da impressão de uma torre de calibração térmica.

A torre consiste em um modelo tridimensional projetado para promover variações graduais de temperatura ao longo de sua altura, permitindo avaliar comparativamente o desempenho do material. Neste trabalho, foi utilizado um modelo pré-configurado, ajustado no software Ultimaker Cura™. Estabeleceu-se uma variação de temperatura a cada 50 camadas, sendo as 58 camadas iniciais impressas a 225 °C, devido à presença da base do modelo. Posteriormente, a temperatura foi reduzida em intervalos de 5 °C a cada ciclo de 50 camadas, até atingir 180 °C, conforme representado na Imagem 3.

A torre permitiu avaliar qualitativamente aspectos como acabamento superficial, adesão entre camadas, falhas estruturais, formação de imperfeições e fragilidade mecânica. O modelo também possibilitou observar parâmetros como overhang, stringing e bridge. O stringing é caracterizado pela formação de filamentos finos entre diferentes regiões da peça, geralmente devido ao extravasamento de material durante o deslocamento do bico extrusor. Já o bridge corresponde à deposição do filamento sobre um vão livre, sem suporte inferior, cuja qualidade depende da capacidade do material de atravessar essa região e solidificar sem deformações excessivas. Também foi possível avaliar o rounded shape overhang, relacionado à formação de saliências em superfícies curvas ou arredondadas.

A análise das torres produzidas com diferentes filamentos de PLA, apresentadas na Imagem 4, demonstrou a presença de falhas no filamento azul, especialmente na região de bridge, nas temperaturas de 180 e 185 °C, indicando que essas condições não foram adequadas para esse material. No filamento cinza, não foram observados problemas nessa mesma região nas temperaturas mencionadas; entretanto, a temperatura de 215 °C apresentou comprometimento semelhante do bridge. Esses resultados evidenciam que, mesmo entre filamentos de mesma composição, podem ocorrer diferenças de desempenho durante a impressão, tornando necessário o ajuste individual dos parâmetros térmicos.

4.2 Torre de Calibração de Ângulo/Overhang

A torre de calibração de overhang foi utilizada para avaliar a capacidade da impressora de produzir saliências em diferentes ângulos sem a utilização de estruturas de suporte. À medida que o ângulo aumenta, a deposição do filamento torna-se mais difícil devido à menor sustentação fornecida pela camada anterior, podendo ocasionar deformações, superfícies irregulares ou falhas estruturais. Esse comportamento também pode ser influenciado por parâmetros como temperatura, velocidade e resfriamento do material.

A análise da torre produzida com PLA cinza, apresentada na Imagem 5 em vistas frontal (I) e posterior (II), demonstrou boa qualidade de impressão nos menores ângulos

avaliados. O ângulo de 50° foi identificado como o maior ângulo impresso sem defeitos visíveis, apresentando superfície uniforme e adequada sustentação das camadas. Nos ângulos superiores, começaram a ser observadas irregularidades progressivas, especialmente na superfície inferior dos overhangs, mais evidentes na vista posterior da peça. Dessa forma, nas condições avaliadas, 50° representa um limite adequado para a fabricação de superfícies inclinadas sem suporte, enquanto ângulos superiores podem exigir estruturas auxiliares ou modificações nos parâmetros e na orientação do modelo.

4.3 Cubo de Calibração

O cubo de calibração é utilizado para verificar a qualidade e a precisão dimensional da impressão nos eixos X, Y e Z. O modelo empregado possui dimensões nominais de 20 × 20 × 20 mm e possibilita identificar irregularidades relacionadas à movimentação dos eixos, deposição do material e formação das superfícies (CULTS3D, s.d.; 3DLAB, s.d.).

A análise visual do cubo apresentado na Imagem 6 demonstrou boa definição geométrica, com arestas bem formadas e ausência de falhas estruturais evidentes, indicando adequada adesão entre as camadas. As marcações dos eixos X, Y e Z permaneceram visíveis e legíveis, evidenciando boa reprodução dos detalhes. Entretanto, foram observadas marcas de camadas relativamente evidentes nas faces e leve irregularidade na superfície superior, possivelmente relacionada ao fluxo de extrusão ou à configuração das camadas de topo. Pequenas imperfeições nas bordas das letras também foram identificadas, podendo estar associadas à temperatura de impressão ou à retração do material. Apesar dessas ocorrências, não foram observadas deformações que comprometessem significativamente a geometria geral da peça.

4.4 Suporte para Micropipetas

O suporte para micropipetas foi produzido com o objetivo de explorar a aplicação da impressão 3D na fabricação de acessórios personalizados destinados à organização e às atividades rotineiras de laboratório. O modelo utilizado foi desenvolvido para acomodar micropipetas com curvatura padrão, possibilitando seu armazenamento de maneira organizada e adequada.

A análise da peça apresentada na Imagem 7 demonstrou boa definição geométrica e reprodução satisfatória do modelo. A estrutura apresentou estabilidade e pontos de apoio adequados, permitindo o posicionamento e a sustentação das micropipetas. Embora tenham sido observadas marcas superficiais características da deposição sucessiva das camadas, não foram identificadas deformações ou falhas estruturais significativas que comprometessem sua funcionalidade. O resultado demonstra a possibilidade de utilizar a impressão 3D na fabricação de acessórios laboratoriais personalizados, cujas geometrias podem ser modificadas digitalmente de acordo com as necessidades específicas do laboratório.

4.5 Peças de Xadrez

As peças de xadrez foram produzidas com o objetivo de demonstrar o potencial da manufatura aditiva na criação de recursos educacionais de baixo custo. A produção do conjunto também buscou incentivar os estudantes à prática do xadrez, atividade relacionada ao desenvolvimento de habilidades como raciocínio lógico, planejamento estratégico e tomada de decisões.

Conforme observado na Imagem 8, foram reproduzidos diferentes modelos, incluindo peões, torres, cavalos, bispos, damas e reis, em duas cores distintas para composição dos lados do jogo. As peças apresentaram boa definição de suas características geométricas, inclusive nos modelos de maior complexidade, como o cavalo, a dama e o rei. As regiões curvas e os detalhes também foram reproduzidos de maneira satisfatória, sem deformações ou falhas estruturais significativas que comprometessem sua identificação ou utilização.

Apesar da presença de marcas superficiais decorrentes da deposição sucessiva das camadas, o acabamento mostrou-se adequado à finalidade proposta. A fabricação do conjunto demonstrou a capacidade da impressão 3D de reproduzir objetos com diferentes geometrias e níveis de complexidade, além de permitir a personalização quanto à forma, dimensão e cor. Nesse contexto, a tecnologia apresenta potencial para a produção de recursos educacionais adaptados às necessidades de diferentes atividades.

4.6 Chaveiros da Olimpíada de Química

Os chaveiros foram produzidos como material comemorativo para uma Olimpíada de Química, tendo como finalidade representar o evento e proporcionar aos participantes um objeto personalizado relacionado à atividade acadêmica. A fabricação permitiu ainda explorar a utilização da impressão 3D na produção de diferentes unidades de um mesmo modelo, variando-se as combinações de cores.

Os chaveiros apresentados na Imagem 9 possuem formato hexagonal e diferentes combinações de cores, mantendo a mesma geometria básica. Na região central, observa-se a representação de uma tocha em relevo, utilizada como identificação visual do evento. Os detalhes do símbolo foram reproduzidos satisfatoriamente, sem deformações significativas que comprometessem sua identificação. Também foi preservado o orifício destinado à fixação do chaveiro, demonstrando a reprodução adequada de um elemento funcional de pequena dimensão. As superfícies apresentaram marcas características da deposição das camadas, porém sem falhas estruturais relevantes. Dessa forma, os resultados evidenciaram a versatilidade da impressão 3D para a produção de objetos personalizados destinados a eventos e atividades acadêmicas.

4.7 Modelos Moleculares

A impressão 3D também foi utilizada para a fabricação de modelos moleculares com finalidade didática, possibilitando representar tridimensionalmente diferentes geometrias. Os modelos foram produzidos de forma modular, com componentes destinados à representação dos átomos e das ligações, permitindo sua montagem e desmontagem de acordo com a estrutura desejada.

A análise dos modelos apresentados na Imagem 10 demonstrou, de maneira geral, geometria satisfatória e dimensões adequadas para montagem. Entretanto, foram observadas pequenas imperfeições características do processo de impressão. Entre elas, destacou-se a presença da linha de união entre o início e o término das camadas (seam), associada ao ponto em que o bico inicia e encerra cada perímetro durante a deposição do material. Embora visualmente perceptível, essa ocorrência não comprometeu significativamente a utilização dos modelos.

Também foram observados resíduos relacionados à utilização de brim e estruturas de suporte, que necessitaram de remoção após a impressão, além da formação de stringing

em algumas regiões. A orientação das peças durante a impressão mostrou-se importante para a qualidade final, principalmente nas regiões de encaixe, uma vez que irregularidades nessas áreas podem dificultar a montagem. Apesar dessas imperfeições, os modelos apresentaram encaixe e estabilidade adequados à finalidade proposta. A possibilidade de montar diferentes estruturas a partir de componentes impressos demonstra o potencial da impressão 3D para a produção de recursos didáticos personalizados e para a representação espacial de geometrias moleculares.

4.8 Troféu para Evento Acadêmico

O troféu foi produzido para utilização em um evento acadêmico, explorando a aplicação da impressão 3D na fabricação de objetos personalizados destinados a premiações. O modelo completo apresentou aproximadamente 22 cm de altura e, devido às suas dimensões e à complexidade de sua geometria, foi dividido em três partes para impressão: a taça, a estrutura intermediária contendo os elementos decorativos — livros, maçã e engrenagem — e a base.

Após a impressão individual, os três componentes foram unidos por meio de colagem para formar a estrutura completa apresentada na Imagem 11. A segmentação facilitou a fabricação de uma peça de maior dimensão e permitiu adequar o posicionamento dos diferentes componentes durante a impressão. Após a montagem, as regiões de união apresentaram estabilidade suficiente para manter a integridade estrutural do modelo.

A análise visual demonstrou boa reprodução das diferentes geometrias que compõem o troféu, incluindo a taça, as alças e os elementos decorativos da região intermediária. Detalhes como livros, maçã, engrenagem e lápis foram reproduzidos de maneira suficientemente definida para permitir sua identificação, apesar das diferenças de forma e dimensão entre os elementos.

Todas as partes foram originalmente impressas utilizando filamento preto e, posteriormente, submetidas a acabamento por pintura. Diferentes cores foram adicionadas aos elementos decorativos e às regiões de destaque, aumentando o contraste visual e o nível de personalização sem alterar a geometria original da peça. Dessa forma, a fabricação do troféu demonstrou que modelos de maior dimensão e complexidade podem ser segmentados, impressos separadamente e posteriormente montados, além de evidenciar a possibilidade de associar a impressão 3D a técnicas de pós-processamento para obtenção de objetos personalizados.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que a impressão 3D pode ser utilizada como uma ferramenta versátil de apoio em ambientes laboratoriais e acadêmicos. Os testes de calibração permitiram compreender a influência de parâmetros como temperatura de extrusão, velocidade de impressão e geometria da peça sobre a qualidade final dos objetos produzidos. Entre os resultados mais relevantes, destacou-se a determinação de 50° como o limite de overhang com acabamento satisfatório nas condições avaliadas, além da obtenção de peças com boa definição geométrica e funcionalidade adequada às aplicações propostas.

A fabricação do suporte para micropipetas, dos modelos moleculares, das peças de xadrez, dos chaveiros e do troféu evidenciou a possibilidade de empregar a manufatura aditiva em diferentes contextos, desde a organização da rotina laboratorial até a produção de materiais didáticos e objetos personalizados para atividades acadêmicas. Apesar da presença de pequenas imperfeições características do processo FDM, como marcas de deposição, seam e stringing, essas ocorrências não comprometeram de forma significativa a utilização das peças produzidas.

Dessa forma, o trabalho permitiu não apenas avaliar o desempenho da impressão 3D na fabricação de diferentes modelos, mas também desenvolver experiência em modelagem, fatiamento, calibração e pós-processamento. Esses conhecimentos fornecem uma base importante para a continuidade do projeto, especialmente para o desenvolvimento futuro de peças e moldes destinados à fabricação de sensores eletroquímicos de baixo custo, ampliando a aplicação da impressão 3D no campo da Química Analítica

Referências

[1] 3DLAB. Guia e discussões sobre impressão 3D. Disponível em: https://3dlab.com.br/calibrar-sua-impressora-3d/
[2] ACIERNO, D.; PATTI, A. Fused Deposition Modelling (FDM) of Thermoplastic-Based Filaments: Process and Rheological Properties—An Overview. Materials, v. 16, n. 24, p. 7664, 2023. DOI: 10.3390/ma16247664.
[3] BAKIR, A. A.; ATIK, R.; ÖZERINÇ, S. Mechanical properties of thermoplastic parts produced by fused deposition modeling: a review. Rapid Prototyping Journal, v. 27, n. 3, p. 537–561, 2021. DOI: 10.1108/RPJ-03-2020-0061.
[4] COSTA, R. S. et al. 3D printers in dentistry: a review of additive manufacturing techniques. Clinical and Laboratorial Research in Dentistry, São Paulo, v. 1, p. 1–10, 2021. Disponível em: https://revistas.usp.br/clrd/en/article/view/188502
[5] CULTS3D. Cubo de calibração XYZ. Disponível em: https://cults3d.com/pt/modelo-3d/ferramentas/cube-calibration.xyz-viper_3d.
[6] DADDA, H. G. Otimização topológica e manufatura aditiva por estereolitografia aplicada a componentes mecânicos. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/234139/001134855.pdf?sequence=1
[7] DA SILVA, V.; TARTARE, V.; KALINKE, C.; et al. Construção de um suporte ajustável lab-made impresso em 3D para medição de ângulo de contato. Química Nova, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170624.
[8] HIGGINS, J. B. et al. Digital Light Processing in Additive Manufacturing. arXiv preprint, 2020. Disponível em: https://arxiv.org/abs/2012.00496.
[9] MORANDINI, Moisés Miranda; DEL VECHIO, Gustavo Henrique. Impressão 3D, tipos e possibilidades: uma revisão de suas características, processos, usos e tendências. Interface Tecnológica, v. 17, n. 2, p. 67–77, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.31510/infa.v17i2.866.
[10] OLIVEIRA, L. F. Engenharia reversa e impressão 3D: estudo comparativo entre tecnologias de manufatura aditiva. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade de Brasília, Brasília, 2023.
[11] SILVA JÚNIOR, Joadir Humberto da. Fabricação e validação de acessórios para espectroscopia e espectroeletroquímica usando impressão 3D para investigações de

processos dinâmicos interfaciais e de superfícies. 2021. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
[12] TULLY, J.; MELONI, G. N. A Scientist's Guide to Buying a 3D Printer: How to Choose the Right Printer for Your Laboratory. Analytical Chemistry, v. 92, p. 14853–14860, 2020. Disponível em: A Scientist’s Guide to Buying a 3D Printer: How to Choose the Right Printer for Your Laboratory | Analytical Chemistry

Anexos



Imagem 1: Principais componentes da impressora 3D FDM.

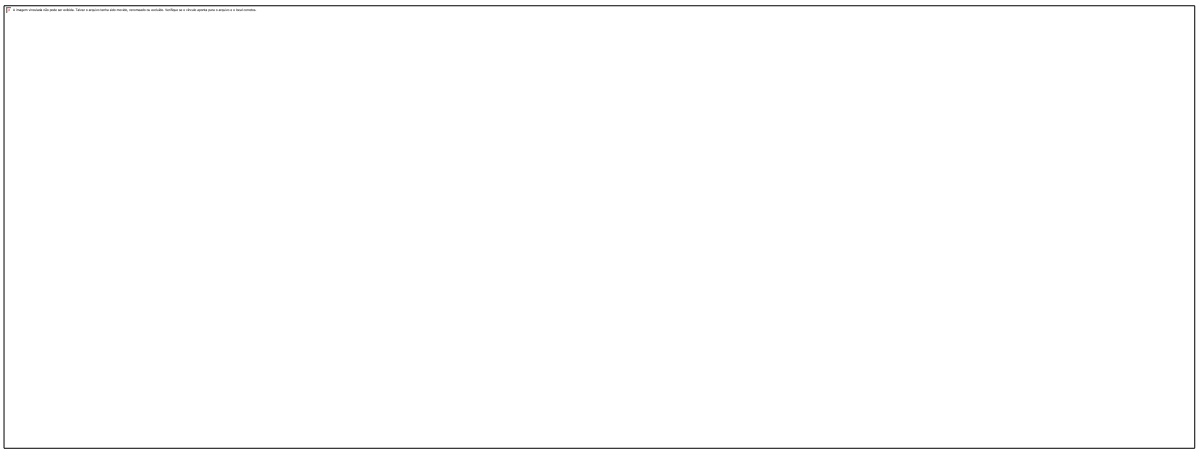


Imagem 2:Representação do processo de impressão 3D FDM.

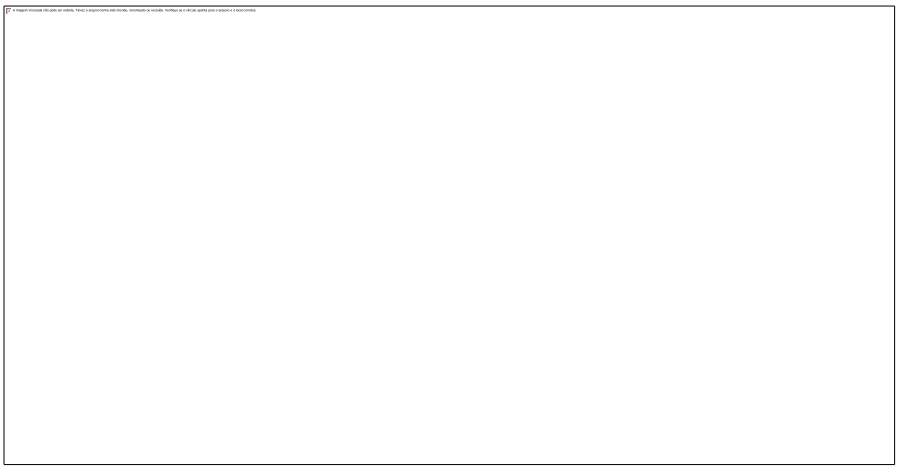


Imagem 3: Representação de 50 camadas da torre de calibração de temperatura.

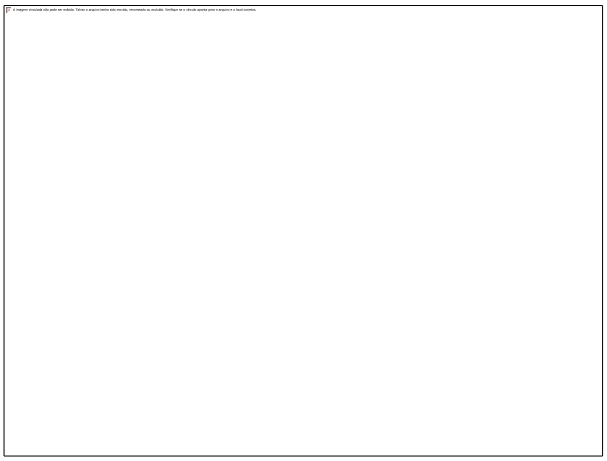


Imagem 4: Torres de calibração impressas com diferentes PLA.

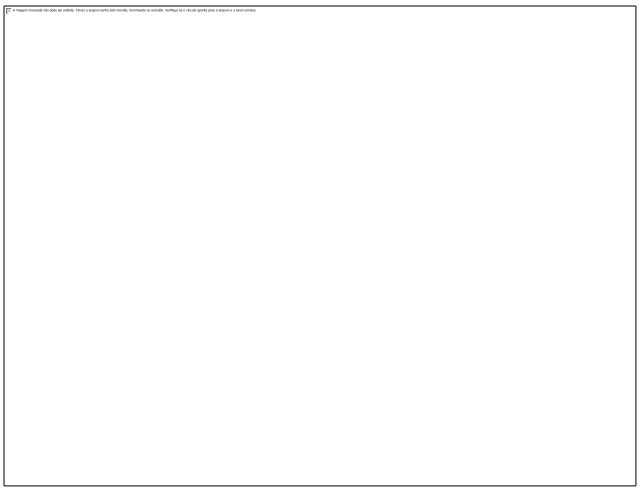


Imagem 5: Torre de calibração de ângulo/overhang com filamento PLA cinza: (I) Vista frontal, (II) Vista posterior



Imagem 6: Cubo de calibração com filamento PLA cinza.

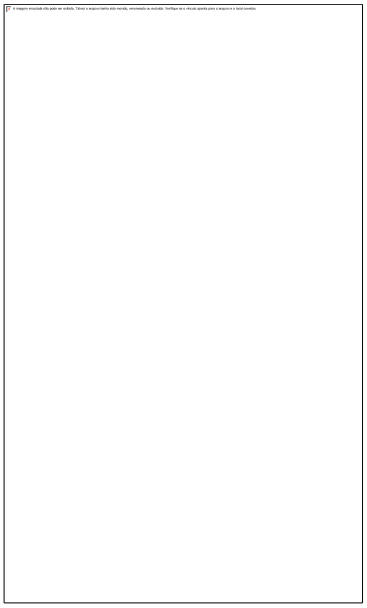


Imagem 7: Suporte para micropipeta com filamento PLA cinza.

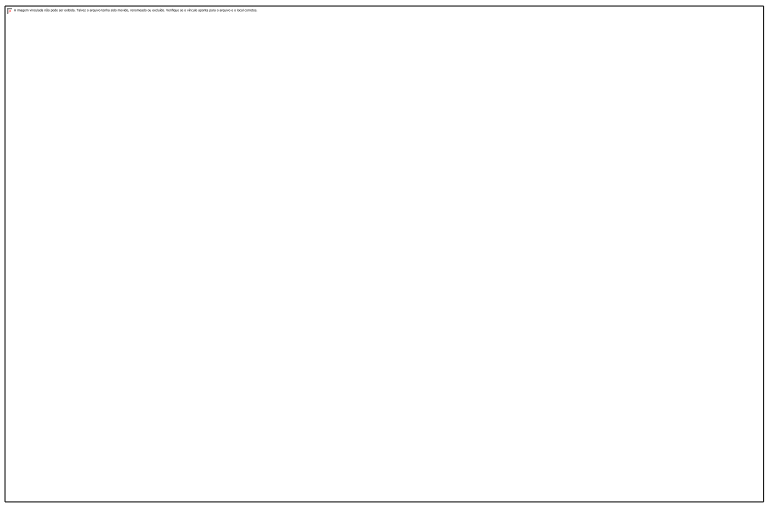


Imagem 8: Conjunto de peças xadrez

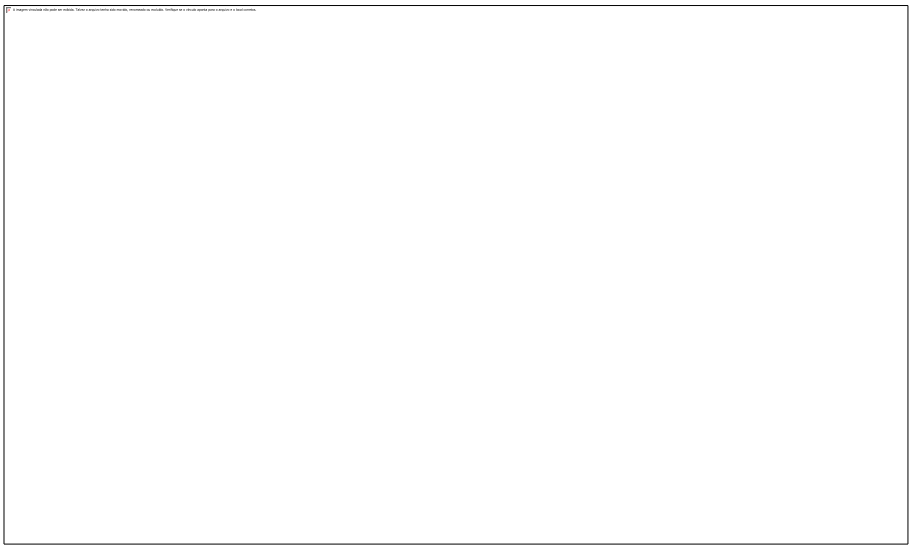


Imagem 9: Chaveiros produzidos para a Olimpíada de Química por impressão 3D.

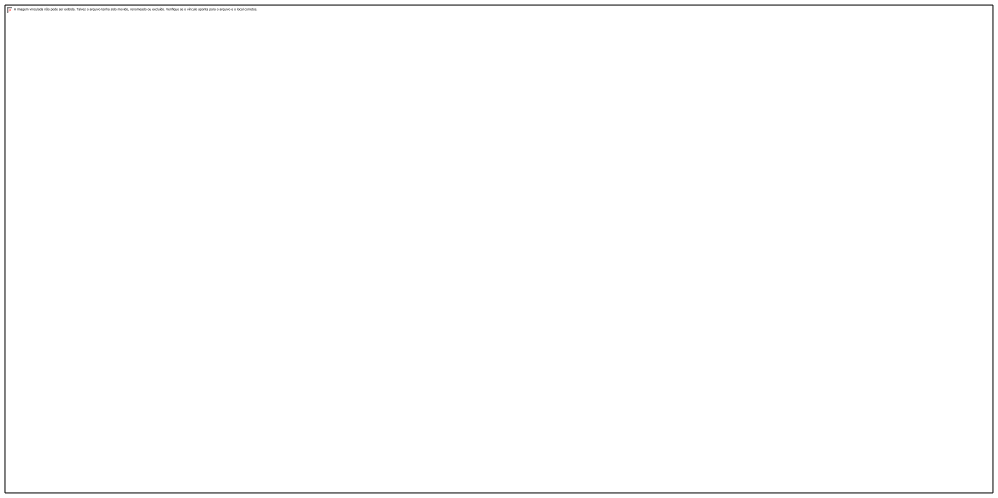


Imagem 10: Modelo molecular com filamento PLA: (I) Estrutura tetraédrica, (II) estrutura octaédrica

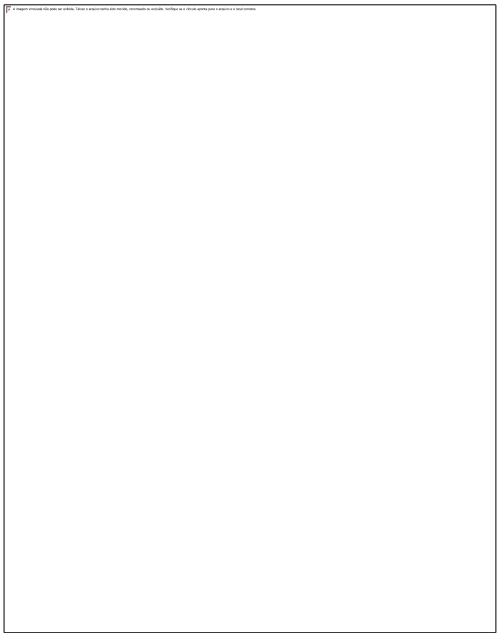


Imagem 11: Troféu produzido por impressão 3D para evento acadêmico.

CÓDIGO: ET0741

AUTOR: JESSICA MARIA DA SILVA PINHEIRO

COAUTOR: CLARA DETULIO MARTINS CAVALCANTE

COAUTOR: MARIA JOSE DE OLIVEIRA PESSOA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Integração genômica e metabolômica na prospecção de metabólitos especializados de Bacillus spp. associados a ambientes impactados por petróleo

Resumo

A resistência antimicrobiana tem impulsionado a busca por novas fontes de moléculas bioativas, destacando microrganismos com elevado potencial biossintético. Este trabalho investigou quatro cepas de *Bacillus* isoladas de ambientes associados ao petróleo por meio da integração entre mineração genômica e metabolômica. Os genomas foram analisados pelas plataformas antiSMASH e BiG-SCAPE, enquanto os extratos obtidos em três meios de cultivo foram avaliados por UHPLC-HRMS/MS e Feature-Based Molecular Networking no GNPS2. Foram comparados 66 BGCs, agrupados em 26 GCFs, das quais quatro foram conservadas entre as quatro cepas, 11 apresentaram distribuição associada a *B. amyloliquefaciens* e nove a *B. paralicheniformis*. A análise metabolômica gerou uma rede com 353 nós e 717 arestas, revelando features compartilhadas entre espécies, sinais associados preferencialmente a determinadas cepas ou meios e influência das condições de cultivo sobre o perfil químico. A integração dos dados destacou candidatos de interesse, incluindo uma feature de *m/z* 1035,7097 compatível com halobacillin e à classe dos lipopeptídeos, cuja identidade requer validação adicional. Os resultados evidenciam a diversidade biossintética das cepas avaliadas e demonstram o potencial da integração genômica-metabolômica para priorizar famílias moleculares e candidatos à caracterização estrutural.

Palavras-chave: Resistência antimicrobiana; Bacillus; metabolômica; mineração genômica

TITLE: Genomic and Metabolomic Integration for the Prospecting of Specialized Metabolites from Bacillus spp. Associated with Petroleum-Impacted Environments

Abstract

Antimicrobial resistance has driven the search for new sources of bioactive molecules, highlighting microorganisms with high biosynthetic potential. This study investigated four *Bacillus* strains isolated from petroleum-associated environments through the integration of genome mining and metabolomics. The genomes were analyzed using the antiSMASH and BiG-SCAPE platforms, while extracts obtained from three culture media were evaluated by UHPLC-HRMS/MS and Feature-Based Molecular Networking on GNPS2. A total of 66 BGCs were compared and grouped into 26 GCFs, of which four were conserved across all four strains, 11 showed a distribution associated with *B. amyloliquefaciens*, and nine with *B. paralicheniformis*. Metabolomic analysis generated a network comprising 353 nodes and 717 edges, revealing features shared between species, signals preferentially associated with specific strains or culture media, and the influence of cultivation conditions on the chemical profile. The integration of the data highlighted candidates of interest, including a feature with m/z 1035.7097, compatible with halobacillin and the lipopeptide class, whose identity requires further validation. The results highlight the biosynthetic diversity of the evaluated strains and demonstrate the potential of genomic–metabolomic integration to prioritize molecular families and candidates for structural characterization.

Keywords: Antimicrobial resistance; Bacillus; metabolomics; genome mining

Introdução

A resistência antimicrobiana (RAM) representa uma das principais ameaças à saúde pública global, comprometendo a eficácia dos antimicrobianos disponíveis e dificultando o tratamento de infecções (MURRAY et al., 2022; HO et al., 2025; NAGHAVI et al., 2024). Nesse cenário, os produtos naturais microbianos constituem uma importante fonte de moléculas bioativas e têm contribuído historicamente para a descoberta de diversos fármacos, incluindo importantes agentes antimicrobianos, como a penicilina (ATANASOV et al., 2021). No entanto, a redução na descoberta de novos antibióticos, associada à crescente disseminação de microrganismos resistentes, evidencia a necessidade de estratégias mais eficientes para a prospecção de novos compostos bioativos (MIETHKE et al., 2021; ATANASOV et al., 2021).

Entre os microrganismos de interesse biotecnológico, bactérias do gênero *Bacillus* destacam-se pela capacidade de produzir uma ampla diversidade de metabólitos secundários com atividades antimicrobianas, antifúngicas e outras aplicações biotecnológicas (MILJAKOVIĆ et al., 2020; IQBAL et al., 2023; ZHANG et al., 2025). Esse potencial está associado à presença de clusters gênicos biossintéticos (Biosynthetic Gene Clusters – BGCs), que codificam vias envolvidas na produção de diferentes classes de metabólitos especializados, como lipopeptídeos, policetídeos (PKs), peptídeos não ribossomais (NRPs), peptídeos ribossomalmente sintetizados e modificados pós-traducionalmente (RiPPs) e sideróforos (IQBAL et al., 2023).

A prospecção tradicional de produtos naturais apresenta limitações relacionadas ao tempo, custo e dificuldade de detecção de metabólitos produzidos apenas em condições específicas de cultivo (ATANASOV et al., 2021; MIETHKE et al., 2021). Dessa forma, abordagens baseadas em informações genômicas, como o genome mining, têm sido utilizadas para explorar o potencial biossintético de microrganismos (VAN DER HOOFT et al., 2020; ZHANG et al., 2021). Ferramentas como o AntiSMASH permitem a identificação e anotação de BGCs (BLIN et al., 2025), enquanto o BiG-SCAPE possibilita o agrupamento desses clusters em famílias de genes biossintéticos (Gene Cluster Families – GCFs), permitindo a comparação do potencial metabólico entre diferentes cepas (DRAISMA et al., 2026).

Abordagens metabolômicas baseadas em cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) podem ser utilizadas para complementar a investigação do potencial biossintético identificado por meio das análises genômicas, sendo possível validar experimentalmente os metabólitos produzidos pelas cepas nas condições de cultivo empregadas. A análise dos dados por meio do Global Natural Products Social Molecular Networking (GNPS) permite organizar espectros de massas semelhantes em famílias moleculares, facilitando a caracterização e a comparação dos perfis químicos entre as diferentes cepas e condições de cultivo. Dessa forma, a integração entre informações genômicas e metabolômicas possibilita uma investigação mais abrangente do potencial biossintético das cepas e dos metabólitos efetivamente detectados experimentalmente (NOTHIAS et al., 2020; VAN DER HOOFT et al., 2020; DELLA SALA et al., 2020).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo investigar o potencial biossintético de cepas de *Bacillus* isoladas de ambientes associados ao petróleo por meio da integração entre mineração genômica e metabolômica. Os BGCs foram identificados pelo antiSMASH e organizados em famílias pelo BiG-SCAPE; paralelamente, os metabólitos produzidos em diferentes condições de cultivo foram analisados por UHPLC-HRMS/MS e Feature-Based Molecular Networking. A integração dessas abordagens buscou relacionar o potencial biossintético codificado nos genomas aos perfis químicos efetivamente observados, permitindo priorizar famílias moleculares e candidatos para caracterização estrutural e futura investigação biotecnológica.

Metodologia

2.1 Origem das cepas

As cepas BG1 (*Bacillus amyloliquefaciens*), BD162 (*Bacillus amyloliquefaciens*), BD129 (*Bacillus paralicheniformis*) e BD165 (*Bacillus paralicheniformis*) foram cedidas pelo Laboratório de Biologia Molecular e Genômica (LBMG–UFRN), juntamente com seus dados genômicos, após identificação por sequenciamento do gene RNAr 16S. BG1 foi isolada de petróleo no estado do Rio de Janeiro, enquanto BD162, BD129 e BD165 foram isoladas de areia contaminada com petróleo no estado do Rio Grande do Norte. Os genomas encontram-se depositados no NCBI sob os acessos SAMN21900522 (BG1), SAMN55078732 (BD162), SAMN55077641 (BD129) e SAMN55080058 (BD165).

2.2 Mineração genômica e análise de Molecular Networking

A prospecção de clusters de genes biossintéticos (BGCs) foi realizada no antiSMASH 8.0.4, empregando o modo relaxed e a comparação com o banco MIBiG por KnownClusterBlast. Os BGCs foram avaliados quanto às classes biossintéticas e à similaridade com clusters caracterizados. Em seguida, foram submetidos ao BiG-SCAPE 2.0, com cutoff de 0,5, para agrupamento em Gene Cluster Families (GCFs) e comparação dos padrões de conservação e diversidade entre as cepas. As redes de similaridade foram visualizadas no Cytoscape 3.10.4 (SHANNON et al., 2003).

Os dados metabolômicos das quatro cepas cultivadas em LB, MH e MRS foram processados no MZmine 4.10.6 (SCHMID et al., 2023) e submetidos ao GNPS para construção de Feature-Based Molecular Networking (FBMN) (NOTHIAS et al., 2020). A abordagem permitiu organizar features com espectros de MS/MS semelhantes em famílias moleculares e comparar sua distribuição entre cepas e condições de cultivo. Os resultados genômicos e metabolômicos foram integrados para investigar possíveis relações entre BGCs/GCFs, famílias moleculares e candidatos de interesse.

2.3 Cultivo e extração

Os isolados, previamente armazenados em solução de glicerol a 50% (v/v) a 4 °C, foram reativados em 15 mL de meio Luria-Bertani (LB) e incubados por aproximadamente 18 h, a 37 °C e 180 rpm. A densidade óptica (OD) foi determinada a 580 nm e os pré-inóculos transferidos para 250 mL dos meios LB, Mueller-Hinton (MH) ou de Man, Rogosa and Sharpe (MRS), em erlenmeyers de 1 L, de modo a obter OD inicial de 0,1. As culturas foram incubadas por 48 h, a 37 °C e 180 rpm, permitindo avaliar a influência do meio sobre o perfil de metabólitos produzidos.

Após o cultivo, as culturas foram centrifugadas a 3.000 rpm por 30 min, e os sobrenadantes filtrados em membranas de 0,22 µm. Os sobrenadantes livres de células foram submetidos à extração líquido-líquido com acetato de etila na proporção 1:1 (v/v), em duas etapas consecutivas. As fases orgânicas foram reunidas e concentradas em evaporador rotativo sob pressão reduzida, com banho a 70 °C. Os extratos brutos foram destinados às análises por UHPLC-HRMS/MS.

2.4 UHPLC-HRMS/MS e processamento dos dados espectrais

Os extratos foram solubilizados em mistura de acetonitrila (ACN, solvente B) e água ultrapura (solvente A), na proporção 1:1 (v/v), e analisados em sistema Waters ACQUITY UPLC acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução Waters Xevo G2-XS QTof. A separação foi realizada em coluna C18, 1,7 µm (2,1 × 150 mm), utilizando água como fase móvel A e acetonitrila como fase móvel B, com fluxo de 0,300 mL/min e corrida de 23 min. O gradiente foi iniciado em 95% A/5% B, passando para 60% A/40% B em 5 min, 50% A/50% B em 10 min e 1% A/99% B em 19 min, condição mantida até 21 min. Em 21,1 min, o sistema retornou a 95% A/5% B, mantidos até 23 min. A ionização foi realizada por eletrospray em modo positivo (ESI+), com aquisição em modo MSe na faixa de m/z 100–2000, energia de colisão de 6 V na função de baixa energia e rampa de 18–50 V na função de alta energia.

Os dados foram convertidos para mzML pelo Waters DATA Convert 4.0.0 e processados no MZmine 4.10.6, incluindo detecção de massas, construção e deconvolução de cromatogramas, associação de espectros MS/MS às features, alinhamento e geração da matriz quantitativa. Para a FBMN no GNPS2, foram utilizados a tabela de quantificação em CSV, os espectros de MS/MS em MGF e os metadados em TSV.

Na construção da rede, foram utilizadas tolerâncias de 0,02 Da para precursor e 0,05 Da para fragmentos, com os filtros Window Filter e Precursor Window Filter ativados; cosine score mínimo de 0,70; pelo menos cinco fragmentos correspondentes; Top-K de 10; e máximo de 100 nós por componente. A busca por análogos foi desativada. Para as bibliotecas espectrais, foram adotados cosine score mínimo de 0,70 e pelo menos cinco fragmentos correspondentes. As correspondências foram interpretadas como anotações putativas.

Os metadados incluíram cepa, espécie, meio de cultivo, condição experimental e tipo de amostra, distinguindo amostras, brancos de meio e brancos de injeção. A rede foi visualizada no GNPS2 Molecular Networking Browser. Como complemento, o arquivo GraphML da FBMN foi integrado em Python à tabela quantitativa do MZmine pela correspondência entre os identificadores dos nós e os row IDs, permitindo comparar as áreas cromatográficas das features entre cepas e meios e verificar sua ocorrência nos controles. A análise foi restrita aos nós presentes na FBMN e utilizada como suporte à priorização de features e à integração com os dados genômicos.

Resultados e Discussões

3.1 Identificação dos clusters de genes biossintéticos por mineração genômica

A análise dos genomas das quatro cepas de *Bacillus* por meio da plataforma antiSMASH revelou um amplo repertório de regiões potencialmente envolvidas na biossíntese de metabólitos especializados (Tabela 1). Todas as cepas apresentaram múltiplas regiões biossintéticas preditas, com destaque para BD162, que apresentou o maior número entre as cepas avaliadas.

Foram observadas diferentes classes biossintéticas (Figura 1), com predominância de sistemas do tipo NRPS, seguidos por terpenos, PKS e RiPPs, além de sistemas híbridos, incluindo NRPS/PKS, NRPS/RiPP, NRPS/betalactona, NRPS/metalóforo, sideróforos, CDPS e fosfonatos. Essa diversidade demonstra que o potencial biossintético das cepas analisadas não está restrito a uma única classe de produtos naturais. A predominância de sistemas do tipo NRPS é particularmente relevante, uma vez que esse repertório biossintético está associado à produção de moléculas estruturalmente diversas, incluindo lipopeptídeos, sideróforos e outros metabólitos bioativos (IQBAL et al., 2023; PUAN et al., 2023; ZHANG et al., 2025).

A análise pelo KnownClusterBlast permitiu ainda comparar as regiões preditas com clusters biossintéticos previamente caracterizados e depositados no banco MIBiG.

Foram observadas associações com sistemas relacionados a metabólitos já descritos para o gênero *Bacillus*, incluindo surfactina, bacillibactina, bacillaene, macrolactina H, difficidina, bacilisina, mersacidina, lichenisina e bacitracina, entre outros.

Essas associações devem ser interpretadas como predições genômicas, e não como confirmação da produção dos respectivos metabólitos. A presença de um BGC indica que a cepa possui o conjunto de genes potencialmente necessário para determinada biossíntese, porém sua expressão e a produção do produto correspondente dependem de fatores regulatórios e das condições de cultivo (VAN DER HOOFT et al., 2020; ZHANG et al., 2025).

Além das regiões associadas a sistemas conhecidos, também foram identificados BGCs com baixa similaridade ou ausência de correspondência significativa com referências disponíveis no MIBiG. Esse resultado é particularmente relevante para a bioprospecção, pois indica a presença de vias biossintéticas ainda pouco representadas entre os clusters experimentalmente caracterizados. Entretanto, a baixa similaridade genômica não permite, isoladamente, afirmar a existência de novos metabólitos, sendo necessária a integração com dados químicos e posteriores etapas de validação experimental (YIN et al., 2023; VAN DER HOOFT et al., 2020).

3.2 Organização dos BGCs em Gene Cluster Families por BiG-SCAPE

Embora a análise pelo antiSMASH permita identificar individualmente as regiões biossintéticas presentes em cada genoma, a comparação direta de dezenas de BGCs dificulta a identificação de padrões de conservação e diferenciação. Dessa forma, os BGCs foram submetidos à análise comparativa utilizando o BiG-SCAPE.

No conjunto empregado nessa análise, 66 BGCs foram comparados e agrupados em 26 Gene Cluster Families (GCFs) utilizando cutoff de 0,5. O agrupamento em GCFs permitiu reunir BGCs biossinteticamente relacionados e avaliar de maneira conjunta sua distribuição entre as quatro cepas.

A rede de similaridade obtida foi posteriormente visualizada no Cytoscape (Figura 2). Nessa representação, cada nó corresponde a um BGC, enquanto as conexões representam relações de similaridade biossintética entre os clusters. A coloração dos nós de acordo com a cepa de origem possibilitou visualizar a composição das diferentes famílias e identificar padrões compartilhados entre os isolados.

A organização em famílias revelou que o potencial biossintético das quatro cepas apresenta simultaneamente um componente compartilhado e outro diferenciado. Das 26 GCFs identificadas, quatro estavam presentes nas quatro cepas, enquanto a maior parte apresentou distribuição restrita a determinados grupos de espécies de isolados.

Esse resultado demonstra que as cepas compartilham um pequeno núcleo de capacidades biossintéticas, mas mantêm ampla diversidade no restante do repertório. A existência de famílias conservadas pode estar relacionada à manutenção de funções biossintéticas importantes para o grupo, potencialmente envolvidas em processos como aquisição de nutrientes, competição microbiana ou adaptação ambiental (IQBAL et al., 2023; YIN et al., 2023). Por outro lado, as famílias não conservadas evidenciam um repertório biossintético mais variável e potencialmente responsável por diferenças

funcionais entre as cepas e espécies analisadas (YIN et al., 2023; VAN DER HOOFT et al., 2020).

3.3 Famílias biossintéticas conservadas entre as quatro cepas

Quatro GCFs, denominadas FAM_00009, FAM_00015, FAM_00021 e FAM_00022, foram identificadas em todas as quatro cepas (Tabela 2). A presença dessas famílias em representantes de *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis* indica a existência de um núcleo biossintético compartilhado entre os isolados analisados.

Entre essas famílias, a FAM_00021 apresentou associação com o sistema biossintético da bacillibactina, um sideróforo envolvido na aquisição de ferro. A conservação dessa capacidade entre as quatro cepas pode ser biologicamente relevante, uma vez que a obtenção de ferro constitui um processo essencial para o crescimento e para a competição microbiana, especialmente em ambientes nos quais esse elemento apresenta baixa biodisponibilidade (IQBAL et al., 2023; AHMED; HOLMSTRÖM, 2014).

Em contraste, as famílias FAM_00009 e FAM_00022, associadas a terpenos, não apresentaram correspondência significativa com referências caracterizadas no MIBiG. Esse resultado indica que, embora essas famílias estejam conservadas entre as cepas, sua possível função biossintética permanece pouco esclarecida.

A FAM_00015, relacionada a um sistema Type III PKS, apresentou apenas aproximadamente 5% de similaridade com a referência mais próxima. Esse baixo valor indica elevada divergência em relação aos BGCs caracterizados disponíveis no banco de referência. Dessa forma, essa família constitui um candidato particularmente interessante para investigação posterior. Contudo, esse resultado não deve ser interpretado como evidência direta de um novo composto, uma vez que a divergência do cluster não permite prever de forma eficaz a estrutura do metabólito produzido.

Assim, um dos aspectos mais relevantes da análise foi observar que a conservação de uma GCF entre as quatro cepas não significa necessariamente que ela corresponda a um sistema biossintético bem caracterizado. Parte do núcleo compartilhado permanece pouco conhecida, reforçando a importância da integração dos resultados genômicos com abordagens metabolômicas.

3.4 Distribuição das GCFs associadas às espécies

Além das quatro famílias conservadas, a análise revelou um padrão marcante de distribuição das GCFs entre as duas espécies avaliadas (Figura 3). Das 26 famílias identificadas, 11 apresentaram distribuição associada às duas cepas de *B. amyloliquefaciens* (BG1 e BD162) e nove apresentaram distribuição associada às duas cepas de *B. paralicheniformis* (BD129 e BD165). Outras duas GCFs apresentaram distribuição mista, não acompanhando claramente a separação entre as duas espécies. Dessa forma, 20 das 26 GCFs apresentaram um padrão de distribuição associado às espécies analisadas. Esse resultado evidencia que, apesar da existência de um pequeno núcleo biossintético compartilhado, a maior parte das famílias apresenta diferenciação entre *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis*.

Entre as famílias observadas no grupo de *B. amyloliquefaciens*, foram identificadas associações com sistemas biossintéticos relacionados a metabólitos como surfactina, bacillaene, macrolactina H, mersacidina, bacilisina e difficidina. A presença de diferentes vias relacionadas a lipopeptídeos, policetídeos e outros produtos naturais reforça a diversidade biossintética dessa espécie dentro do conjunto estudado.

Nas cepas de *B. paralicheniformis*, foram observados sistemas relacionados a metabólitos como lichenisina, bacitracina, ácido pulquerrimínico e schizokinen, evidenciando um repertório distinto daquele observado nas cepas de *B. amyloliquefaciens*.

As duas GCFs de distribuição mista demonstram, entretanto, que nem toda a diversidade biossintética acompanhou estritamente a separação taxonômica. Essas famílias ocorreram em combinações de cepas que não permitiram associá-las exclusivamente a nenhuma das duas espécies, indicando que parte da variabilidade pode ocorrer em nível de isolado.

O padrão predominantemente associado às espécies é um dos principais resultados da análise comparativa. Entretanto, essa interpretação deve ser feita com cautela, uma vez que foram avaliadas apenas duas cepas de cada espécie. Portanto, os resultados indicam uma associação à identidade taxonômica dentro do conjunto estudado, mas não permitem afirmar que essas GCFs sejam características universais de *B. amyloliquefaciens* ou *B. paralicheniformis*. A ampliação do número de genomas analisados será necessária para verificar a robustez desse padrão.

3.5 Caracterização metabolômica por LC-MS/MS e análise por Feature-Based Molecular Networking no GNPS

A análise dos dados de UHPLC-HRMS/MS por Feature-Based Molecular Networking no GNPS permitiu comparar o perfil metabolômico das cepas BG1, BD162, BD129 e BD165 cultivadas nos meios LB, MH e MRS. A rede molecular utilizada para a comparação das condições apresentou 353 nós e 717 arestas, sendo os nós representativos de features definidas por *m/z* e tempo de retenção, enquanto as conexões foram estabelecidas com base na similaridade entre os espectros de fragmentação. Por meio dos metadados, foi possível analisar a contribuição relativa de cada cepa e de cada meio de cultivo para as diferentes features da rede molecular, bem como avaliar a participação dos controles. Os brancos de meio auxiliaram no reconhecimento de sinais associados aos próprios meios de cultivo, enquanto os brancos de injeção foram utilizados para verificar a ocorrência de sinais de fundo possivelmente relacionados aos solventes ou a efeitos de arraste.

A interpretação da rede também considerou os padrões de compartilhamento biossintético previamente observados na análise por BiG-SCAPE, permitindo avaliar se essas relações genômicas também se refletiam nos perfis químicos das cepas em diferentes condições de cultivo. Quando a FBMN foi visualizada de acordo com a espécie, foram observadas tanto features compartilhadas entre *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis* quanto regiões da rede com maior contribuição relativa ou associação exclusiva a uma das espécies (Figura 4). Esse padrão concordou com a organização observada na mineração genômica, indicando que parte das diferenças no repertório biossintético também se reflete no perfil metabolômico. Entretanto, a distribuição

relativa das features variou entre as condições de cultivo, evidenciando que o meio também exerce influência sobre a manifestação desse potencial biossintético no perfil metabolômico das cepas.

A visualização da FBMN de acordo com as condições de cultivo revelou distribuição heterogênea das features entre LB, MH e MRS. Foram observadas famílias moleculares contendo nós compartilhados entre os três meios, bem como regiões da rede com maior contribuição relativa de condições específicas. Além disso, esse padrão não foi uniforme entre as cepas, evidenciando que a influência do meio sobre o perfil metabolômico varia de acordo com o isolado analisado.

Para complementar a análise visual da rede, os atributos dos nós foram integrados às áreas cromatográficas das respectivas features por meio de uma análise automatizada em Python. Essa abordagem permitiu comparar sistematicamente a distribuição dos sinais entre as cepas e os meios de cultivo e avaliar simultaneamente a contribuição dos respectivos brancos de meio e dos brancos de injeção. A análise quantitativa foi restrita às features representadas na FBMN, permitindo caracterizar de forma sistemática os padrões inicialmente observados na rede.

A influência das condições de cultivo também pôde ser observada na organização das famílias moleculares. Enquanto algumas apresentaram features distribuídas entre diferentes cepas e meios, outras exibiram maior contribuição de condições específicas. Entre esses padrões, destacou-se uma região da rede contendo features de elevado *m/z*, incluindo os sinais de *m/z* 1004,6301 e 1048,6432, observados predominantemente em LB para BG1, BD162 e BD129, com contribuição reduzida ou ausente nas demais condições e baixa participação do respectivo branco de meio (Figura 5). A ocorrência de múltiplas features relacionadas apresentando padrão semelhante de distribuição indica uma associação preferencial dessa região da rede com o cultivo em LB.

Por outro lado, algumas features apresentaram distribuição distinta entre as cepas e os meios de cultivo. A feature de *m/z* 1113,7139, em aproximadamente 20,83 min, apresentou maior área em MRS para BD129, enquanto, em BG1, sua maior contribuição foi observada em MH. Já a feature de *m/z* 1135,2067, em aproximadamente 21,01 min, apresentou maior área em LB para BD162, enquanto, em BG1, predominou em MRS. Este último caso é particularmente interessante, uma vez que BG1 e BD162 pertencem à mesma espécie, *Bacillus amyloliquefaciens*, mas apresentaram distribuições distintas entre as condições de cultivo. Esses resultados indicam que a influência do meio não ocorre de forma uniforme entre os isolados e sugerem que o perfil metabolômico observado resulta da interação entre as características individuais de cada cepa e as condições de cultivo.

Entre os sinais de maior interesse para a integração dos dados genômicos e metabolômicos destacou-se a feature de *m/z* 1035,7097 e TR de aproximadamente 18,56 min, que apresentou correspondência espectral putativa com halobacillin-like na busca em biblioteca do GNPS. A comparação entre o espectro experimental e o espectro de referência apresentou similaridade de cosseno de 0,8481 (Figura 6). Considerando a massa exata neutra de 1034,6991 Da, o erro calculado para o íon observado foi de aproximadamente 2,51 ppm, evidenciando boa concordância entre as massas experimental e teórica. A anotação foi considerada putativa e utilizada como candidata prioritária para integração com os resultados da mineração genômica.

A interpretação desse sinal torna-se particularmente relevante quando considerada em conjunto com a mineração genômica. A halobacillin é um lipopeptídeo cíclico relacionado ao grupo das iturinas (TRISCHMAN; JENSEN; FENICAL, 1994); entretanto, lichenysin G15 apresenta a mesma fórmula molecular e massa exata (GRANGEMARD et al., 1999), de modo que esses compostos não podem ser diferenciados apenas com base na massa do íon precursor. Além disso, a análise genômica indicou potencial biossintético relacionado à lichenisina em B. paralicheniformis, incluindo a predição de lichenysin G15 para BD165. A massa exata prevista para lichenysin G15, 1034,6991 Da, é compatível com o íon protonado observado próximo de m/z 1035,710.

Dessa forma, a convergência entre a predição genômica e a detecção da feature de alta massa fornece suporte para a ocorrência de um lipopeptídeo relacionado a essa família em BD165. Contudo, a diferenciação entre halobacillin e lichenysin G15 não pode ser realizada apenas com base na massa do precursor e depende da avaliação detalhada do espectro de MS/MS e de validações adicionais isoméricas.

Outras anotações de interesse incluíram as features atribuídas putativamente a 3-hydroxytridecanoyl glutamine e 3-hydroxytetradecanoyl glutamine. A primeira apresentou *m/z* 359,2538 e TR[CM2] de aproximadamente 7,39 min, com maior contribuição da BD165, além de sinais de menor intensidade em BG1 e BD129 e ausência nos brancos de meio. A segunda, de m/z 373,2684 e TR de aproximadamente 8,63 min, também apresentou maior contribuição da BD165 e ausência nos controles de meio. Essas anotações foram consideradas putativas e utilizadas principalmente para a priorização de features e famílias químicas para análises posteriores.

A avaliação dos controles mostrou-se essencial para a interpretação da rede. Algumas features que apresentavam contribuição elevada em determinadas condições também estavam presentes em intensidades consideráveis nos respectivos brancos de meio. Dessa forma, a predominância de uma condição na representação gráfica não foi utilizada isoladamente como evidência de produção bacteriana. A seleção das features prioritárias considerou conjuntamente sua distribuição entre as amostras, a contribuição dos brancos correspondentes, sua organização em famílias moleculares e, quando disponível, a similaridade com espectros de referência. Os brancos de injeção foram utilizados como uma verificação adicional para identificar sinais possivelmente associados ao sistema analítico.

No conjunto, a FBMN revelou a ocorrência simultânea de famílias moleculares compartilhadas entre cepas e condições, grupos de features associados preferencialmente a determinados meios de cultivo e respostas específicas de determinadas combinações cepa-meio. Esses resultados indicam que o perfil metabolômico observado experimentalmente não depende apenas do potencial biossintético codificado no genoma, mas também das condições utilizadas para o cultivo. A integração entre a mineração genômica e os dados metabolômicos possibilitou, portanto, relacionar o potencial biossintético previsto às famílias e aos sinais detectados experimentalmente, além de priorizar candidatos para etapas posteriores de caracterização estrutural.

Conclusão

A integração entre mineração genômica e metabolômica permitiu relacionar o potencial biossintético codificado nos genomas aos perfis químicos efetivamente observados nas quatro cepas de *Bacillus* associadas a ambientes impactados por petróleo. A análise de 66 BGCs pelo BiG-SCAPE resultou em 26 GCFs, incluindo quatro famílias conservadas entre todas as cepas e 20 famílias com distribuição associada às espécies no conjunto estudado. Esse padrão evidencia simultaneamente um núcleo biossintético compartilhado e ampla diferenciação entre *B. amyloliquefaciens* e *B. paralicheniformis*.

A metabolômica por Feature-Based Molecular Networking complementou a informação genômica ao revelar uma rede com 353 features e demonstrar que o repertório químico detectado depende também das condições de cultivo. A ocorrência de respostas distintas entre cepas e meios, inclusive entre isolados da mesma espécie, reforça que o potencial biossintético previsto no genoma não se manifesta de forma uniforme e que a modulação das condições de cultivo constitui uma etapa relevante para ampliar a prospecção química.

Entre os candidatos priorizados, destacou-se a feature de *m/z* 1035,7097, observada principalmente em BD165-MRS e compatível com lipopeptídeos relacionados a halobacillin e lichenysin G15. A convergência entre a anotação metabolômica e a predição genômica fortalece a priorização desse sinal, mas não permite estabelecer sua identidade estrutural de forma definitiva. Análises direcionadas de MS/MS e validação estrutural serão necessárias para diferenciar os possíveis isômeros.

Em conjunto, os resultados mostram que a integração genômica-metabolômica permite passar da previsão de capacidade biossintética para a seleção racional de alvos químicos concretos. A estratégia empregada reduz o espaço de busca, orienta etapas posteriores de isolamento e caracterização e destaca cepas e condições de cultivo com maior interesse para a investigação de metabólitos especializados com potencial biotecnológico e antimicrobiano.

Referências

AHMED, E.; HOLMSTRÖM, S. J. M. Siderophores in environmental research: roles and applications. Microbial Biotechnology, v. 7, p. 196–208, 2014. DOI: 10.1111/1751-7915.12117.

ATANASOV, A. G. et al. Natural products in drug discovery: advances and opportunities. Nature Reviews Drug Discovery, v. 20, n. 3, p. 200–216, 2021. DOI: 10.1038/s41573-020-00114-z.

BLIN, K. et al. antiSMASH 8.0: extended gene cluster detection capabilities and analyses of chemistry, enzymology, and regulation. Nucleic Acids Research, v. 53, n. W1, p. W32–W38, 2025. DOI: 10.1093/nar/gkaf334.

DELLA SALA, G.; MANGONI, A.; COSTANTINO, V.; TETA, R. Identification of the biosynthetic gene cluster of thermoactinoamides and discovery of new congeners by

integrated genome mining and MS-based molecular networking. Frontiers in Chemistry, v. 8, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00397.

DRAISMA, A. et al. BiG-SCAPE 2.0 and BiG-SLiCE 2.0: scalable, accurate and interactive sequence clustering of metabolic gene clusters. Nature Communications, v. 17, art. 2000, 2026. DOI: 10.1038/s41467-026-68733-5.

GRANGEMARD, I.; BONMATIN, J.-M.; BERNILLON, J.; DAS, B. C.; PEYPOUX, F. Lichenysins G, a novel family of lipopeptide biosurfactants from Bacillus licheniformis IM 1307: production, isolation and structural evaluation by NMR and mass spectrometry. The Journal of Antibiotics, v. 52, n. 4, p. 363–373, 1999. DOI: 10.7164/antibiotics.52.363.

HO, C. S. et al. Antimicrobial resistance: a concise update. The Lancet Microbe, 2024, art. 100947. DOI: 10.1016/j.lanmic.2024.07.010.

IQBAL, S.; BEGUM, F.; RABAAN, A. A.; ALJELDAH, M.; AL SHAMMARI, B. R.; ALAWFI, A.; ALSHENGETI, A.; SULAIMAN, T.; KHAN, A. Classification and multifaceted potential of secondary metabolites produced by Bacillus subtilis group: a comprehensive review. Molecules, v. 28, n. 3, art. 927, 2023. DOI: 10.3390/molecules28030927.

MIETHKE, M. et al. Towards the sustainable discovery and development of new antibiotics. Nature Reviews Chemistry, v. 5, n. 10, p. 726–749, 2021. DOI: 10.1038/s41570-021-00313-1.

MILJAKOVIĆ, D.; MARINKOVIĆ, J.; BALEŠEVIĆ-TUBIĆ, S. The significance of Bacillus spp. in disease suppression and growth promotion of field and vegetable crops. Microorganisms, v. 8, n. 7, art. 1037, 2020. DOI: 10.3390/microorganisms8071037.

MURRAY, C. J. L. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis. The Lancet, v. 399, n. 10325, p. 629–655, 2022. DOI: 10.1016/S0140-6736(21)02724-0.

NAGHAVI, M. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990–2021: a systematic analysis with forecasts to 2050. The Lancet, v. 404, n. 10459, p. 1199–1226, 2024. DOI: 10.1016/S0140-6736(24)01867-1.

NOTHIAS, L.-F. et al. Feature-based molecular networking in the GNPS analysis environment. Nature Methods, v. 17, p. 905–908, 2020. DOI: 10.1038/s41592-020-0933-6.

PUAN, S. L. et al. Antimicrobial peptides from Bacillus spp. and strategies to enhance their yield. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 107, n. 18, p. 5569–5593, 2023. DOI: 10.1007/s00253-023-12651-9.

SCHMID, R. et al. Integrative analysis of multimodal mass spectrometry data in MZmine 3. Nature Biotechnology, v. 41, n. 4, p. 447–449, 2023. DOI: 10.1038/s41587-023-01690-2.

SHANNON, P. et al. Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks. Genome Research, v. 13, n. 11, p. 2498–2504, 2003. DOI: 10.1101/gr.1239303.

TRISCHMAN, J. A.; JENSEN, P. R.; FENICAL, W. Halobacillin: a cytotoxic cyclic acylpeptide of the iturin class produced by a marine Bacillus. Tetrahedron Letters, v. 35, n. 31, p. 5571–5574, 1994. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)77249-2.

VAN DER HOOFT, J. J. J.; MOHIMANI, H.; BAUERMEISTER, A.; DORRESTEIN, P. C.; DUNCAN, K. R.; MEDEMA, M. H. Linking genomics and metabolomics to chart specialized metabolic diversity. Chemical Society Reviews, v. 49, n. 11, p. 3297–3314, 2020. DOI: 10.1039/D0CS00162G.

YIN, Q. J. et al. Species-specificity of the secondary biosynthetic potential in Bacillus. Frontiers in Microbiology, v. 14, 2023. DOI: 10.3389/fmicb.2023.1271418.

ZHANG, H.-W. et al. Application of omics- and multi-omics-based techniques for natural product target discovery. Biomedicine & Pharmacotherapy, v. 141, art. 111833, 2021. DOI: 10.1016/j.biopha.2021.111833.

ZHANG, J. et al. The characterization, biological activities, and potential applications of the antimicrobial peptides derived from Bacillus spp.: a comprehensive review. Probiotics and Antimicrobial Proteins, 2025. DOI: 10.1007/s12602-024-10447-5.

Anexos



Tabela 1. Número de regiões biossintéticas preditas pelo antiSMASH nas cepas analisadas.



Figura 1. Distribuição das classificações biossintéticas associadas às GCFs identificadas pelo BiG-SCAPE nas quatro cepas de Bacillus. As barras representam o número de ocorrências de cada classificação biossintética no conjunto analisado.

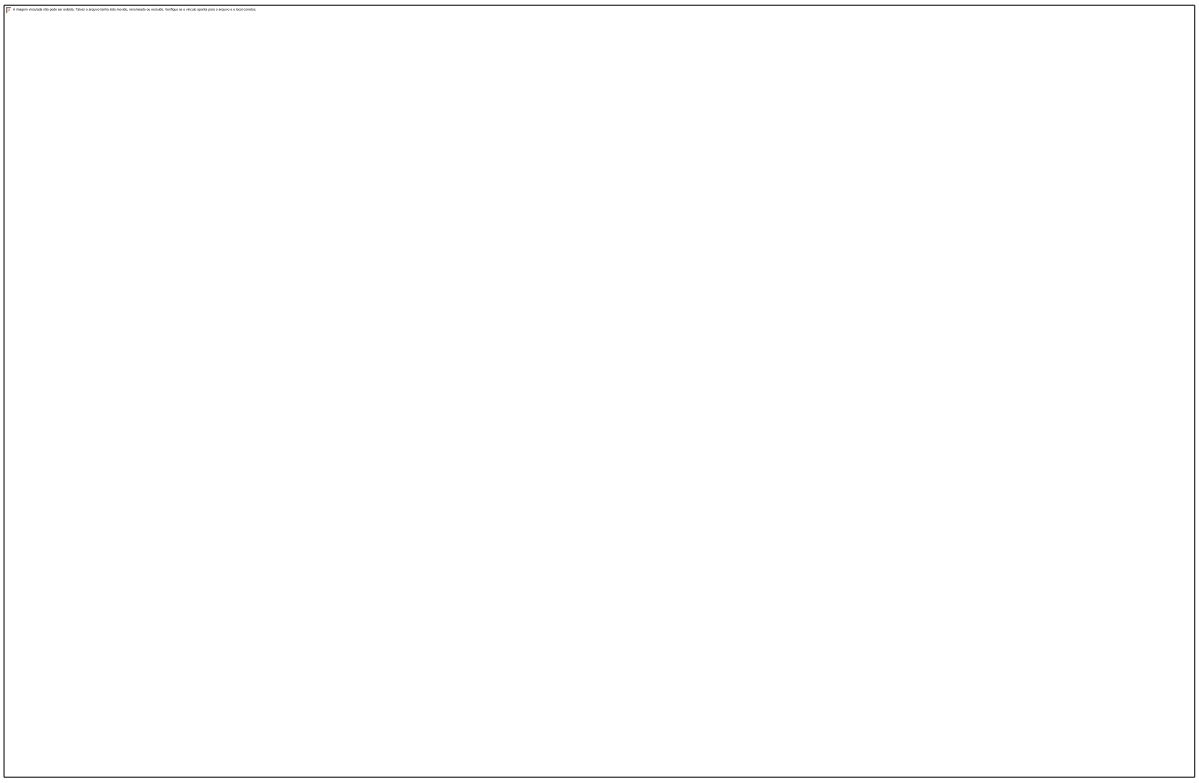


Figura 2. Rede de similaridade dos BGCs construída a partir do BiG-SCAPE e visualizada no Cytoscape.



Tabela 2. GCFs conservadas entre as quatro cepas analisadas.

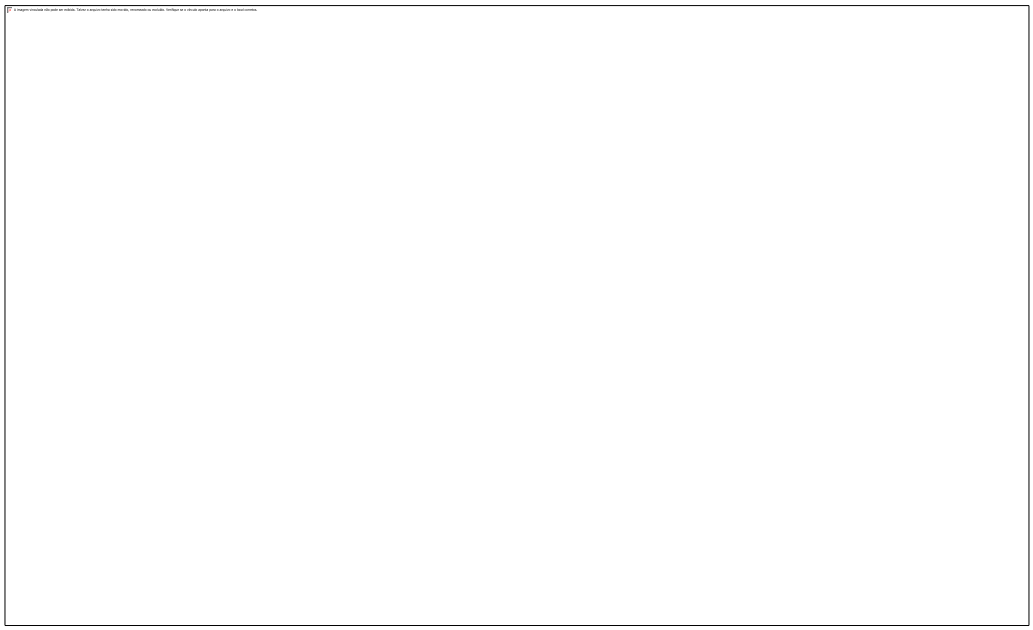


Figura 3. Distribuição das 26 GCFs: 11 associadas a B. amyloliquefaciens, 9 associadas a B. paralicheniformis, 4 conservadas e 2 com distribuição mista.

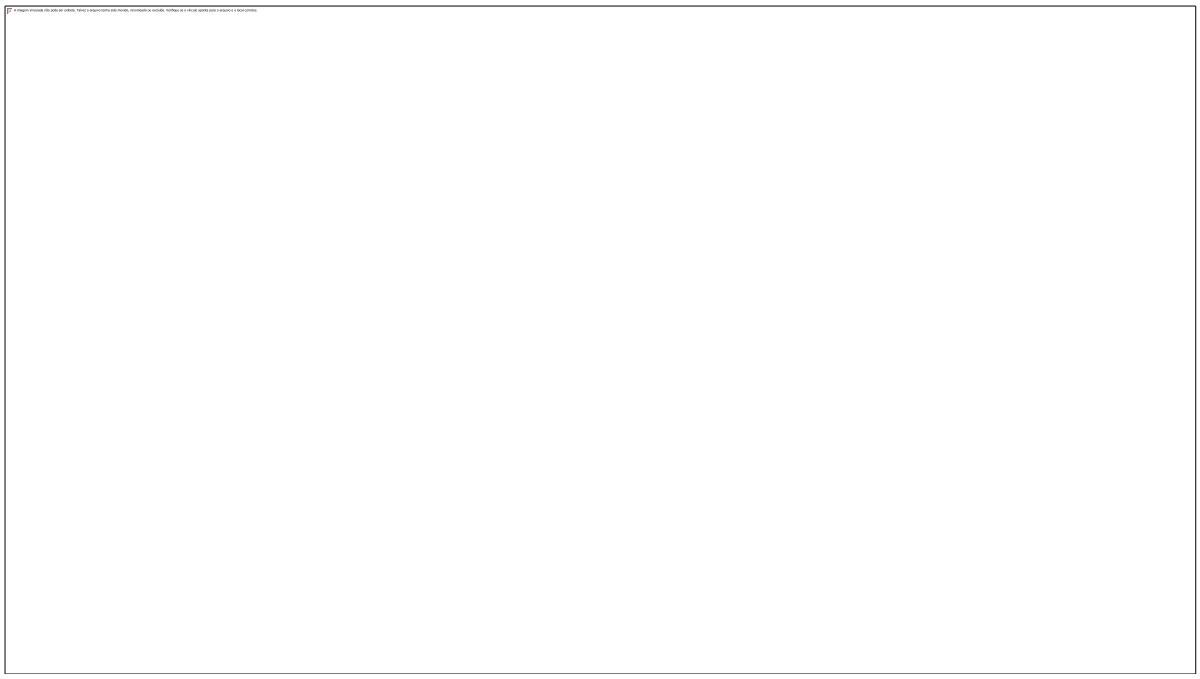


Figura 4. Feature-Based Molecular Networking das cepas de Bacillus visualizada de acordo com a espécie. Cada nó representa uma feature molecular definida por m/z e tempo de retenção, enquanto as conexões indicam similaridade entre os espectros de MS/MS. A



Figura 5. Destaque de uma família molecular da FBMN associada preferencialmente ao cultivo em LB. O painel ampliado evidencia features de elevado m/z, incluindo 1004,6301 e 1048,6432, com maior contribuição de BG1-LB, BD162-LB e BD129-LB e baixa particip



Figura 6. Comparação espectral (mirror match) entre o espectro experimental da feature de m/z 1035,7097 e o espectro de referência anotado como halobacillin-like na biblioteca espectral do GNPS. A comparação apresentou similaridade de cosseno de 0,8481.

CÓDIGO: ET0742

AUTOR: YASMIN CAMARA PEGADO

ORIENTADOR: FRANCISCO ORDELEI NASCIMENTO DA SILVA

TÍTULO: Síntese e caracterização do complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2

Resumo

O desenvolvimento de complexos polipiridínicos de rutênio tem despertado interesse científico devido à sua estabilidade e versatilidade. Este trabalho objetivou sintetizar e caracterizar o complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)$(pzc)_2$]$(PF_6)_2$ onde composto foi analisado por infravermelho (IV), UV-Vis e voltametria cíclica. O espectro de IV evidenciou a coordenação do ácido pirazinocarboxílico, bem como a presença de bipiridina (bpy) e fenantrolina (phen), destacando as bandas do grupo carboxilato em 1639 e 1423 cm^{-1} (estiramentos assimétrico e simétrico do COO^-), vibrações do anel sobrepostas em 1639 cm^{-1} (estiramento C=N), deformações C-H fora do plano em 765 e 721 cm^{-1}, e o estiramento do contra-íon PF_6^- em 842 cm^{-1}. No UV-Vis em metanol, observaram-se transições intraligantes (π→π*) em 226, 264 e 287 nm, com deslocamentos das transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) para 431 e 460 nm em relação ao precursor *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl_2]. Esse deslocamento da MLCT para maior energia reflete o forte caráter π-receptor do pzc, provocando maior desdobramento dos orbitais dπ do rutênio. O voltamograma cíclico exibiu potencial de meia-onda ($E_1/_2$) de 857,5 mV vs Ag/AgCl (par redox $Ru^{3+/2+}$). Esse valor positivo confirma a alta capacidade π-receptora do ligante pzc, que confere deficiência eletrônica ao centro metálico, estabilizando o rutênio reduzido e dificultando a oxidação.

Palavras-chave: Rutênio, ácido pirazinocarboxílico, espectroscopia, voltametria.

TITLE: Synthesis and characterization of cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 complex..

Abstract

The development of ruthenium polypyridyl complexes has aroused scientific interest due to their stability and versatility. This work aimed to synthesize and characterize the *cis*-[Ru(phen)(bpy)$(pzc)_2$]$(PF_6)_2$ complex, which was analyzed by infrared (IR) and UV-Vis spectroscopies, and cyclic voltammetry. The IR spectrum evidenced the coordination of the pyrazinecarboxylic acid, as well as

the presence of bipyridine (bpy) and phenanthroline (phen), highlighting the carboxylate group bands at 1639 and 1423 cm^{-1} (asymmetric and symmetric COO^- stretches), superimposed ring vibrations at 1639 cm^{-1} (C=N stretch), out-of-plane C-H bending at 765 and 721 cm^{-1}, and the stretch of the PF_6^- counterion at 842 cm^{-1}. In the UV-Vis spectrum in methanol, intraligand transitions (π→π*) were observed at 226, 264, and 287 nm, with metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transitions shifting to 431 and 460 nm compared to the *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl_2] precursor. This shift of the MLCT band to higher energy reflects the strong π-acceptor character of pzc, causing greater splitting of the ruthenium dπ orbitals. The cyclic voltammogram exhibited a half-wave potential ($E_1/_2$) of 857.5 mV vs. Ag/AgCl ($Ru^{3+/2+}$ redox couple). This positive value confirms the high π-acceptor capacity of the pzc ligand, which confers an electron deficiency to the metal center, stabilizing the reduced ruthenium and hindering the oxidation process.

Keywords: Ruthenium, pyrazinecarboxylic acid, spectroscopy, voltammetry.

Introdução

As propriedades dos complexos metálicos, como atividade redox e química de coordenação, permitem que os pesquisadores otimizem sua eficácia para fins terapêuticos (ABDOLMALEKI et al., 2024). Consequentemente, químicos bioinorgânicos estão se concentrando em projetos envolvendo complexos metálicos que incorporam ligantes biologicamente ativos (EL-ASMY; AL-HAZMI, 2009).

Nesse contexto, o conhecimento prévio das propriedades químicas e do comportamento biológico do rutênio, obtido a partir da pesquisa direcionada ao desenvolvimento de novos compostos anticancerígenos, levou a um foco crescente na adaptação dos complexos desse metal como agentes antimicrobianos (MUNTEANU; UIVAROSI, 2021).

Ademais, ligantes quelantes como phen e bpy em particular, trazem características interessantes, dentre elas a sua ausência de elétrons no orbital π*, que os torna excelentes aceptores π capazes de estabilizar íons metálicos em estados de oxidação mais baixos. Além disso, devido à presença de orbitais π* de baixa energia do ligante, os complexos metálicos podem ser caracterizados por fortes bandas de absorção de transferência de carga metal-ligante (MLCT) no espectro visível e emissões fluorescentes deslocadas para o vermelho (BENCINI; LIPPOLIS, 2010).

Para somar a esse sistema, o ácido pirazino carboxílico é a forma ativa do pró-fármaco pirazinamida (PZA), um antibiótico usado em combinação com outros medicamentos em regimes de tratamento padrão para infecções por tuberculose (TB) (FONTES et al., 2024).

Dessa forma, combinar o rutênio, os quelantes e o ácido em um único complexo de coordenação é uma estratégia, pois une a estabilidade do metal e dos ligantes

presentes no precursor à forte ação biológica do ácido pirazinocarboxílico, o ligante adicionado.

Metodologia

A síntese do *cis*-[Ru(bpy)(phen)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ se deu através da utilização de 100 mg do complexo de partida *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$] dissolvido em 10 mL de uma solução de etanol/água (1:1) sob aquecimento e agitação. Em seguida foi adicionado 92 mg do ácido pirazinocarboxílico, deixando em sistema reacional de refluxo por 3 horas. Ao final da síntese a solução foi resfriada e adicionou-se hexafluorofosfato de amônio. O precipitado obtido de cor marrom foi filtrado e armazenado em dessecador.

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

Resultados e Discussões

Segundo o espectro obtido na região do infravermelho, foram observadas bandas características do ligante ácido pirazinocarboxílico coordenado ao centro metálico, bem como dos ligantes polipiridínicos. A banda intensa e alargada em 3446 cm^{-1} é atribuída ao estiramento v(O–H) e também a coordenação do ligante pode ser evidenciada pelo desaparecimento da banda em 1727 cm^{-1} (vC=O do ácido livre) e pelo surgimento de um sinal intenso em 1639 cm^{-1}. Esse deslocamento para menor número de onda ocorre devido à desprotonação do ácido para formar o grupo carboxilato (-COO$^-$). Portanto, a banda resultante em 1639 cm^{-1} corresponde à sobreposição do estiramento assimétrico do carboxilato, com os estiramentos v(C=N) dos anéis heterocíclicos, que absorvem na mesma região. A banda em 1423 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do carboxilato, que se apresenta sobreposto aos estiramentos v(C=C) dos anéis aromáticos.

Na região de menor energia, as bandas em 765 e 721 cm^{-1} referem-se às deformações angulares C–H fora do plano, características dos anéis aromáticos da bipiridina e fenantrolina. Por fim, o sinal intenso em 842 cm^{-1} é atribuído ao estiramento, indicando a presença do ânion hexafluorofosfato (PF_6^-) como contra-íon do complexo.

Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em ATR.

Analisando o espectro eletrônico de absorção na região do UV visível do complexo *cis*-[Ru(bpy)(phen)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em metanol (figura 2), foi possível observar o deslocamento das bandas em relação ao precursor *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$] . As bandas em 219 nm, 266 nm e 292 nm sofreram pequenas alterações para 226 nm, 264 nm e 287 nm, referentes às transições intraligantes do tipo (π → π*) dos ligantes bipiridina e fenantrolina, e as bandas em 450 nm e 512 nm deslocaram para 431 nm e 460 nm, atribuídas à transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) do tipo dRuII → *(bpy/phen/pzc).

Figura 2. Espectro eletrônico na região do UV-VIS do complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em metanol.

Com base nos dados apresentados no espectro eletrônico na região do UV-Vis, pode-se observar que a provável coordenação do ácido pirazinocarboxílico ao centro metálico do complexo, ocasionou um deslocamento das banda MLCT em relacão ao complexo de partida *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$], ou seja, a banda foi deslocada para uma região de maior energia, isso pode ser justificado pelo fato do ácido pirazinocarboxílico ser um ligante π receptor forte, no qual provoca um maior desdobramento dos orbitais dπ do rutênio, gerando um aumento de energia nas transferências de carga dos orbitais dπ do rutênio para os orbitais π* da bipiridina e fenantrolina.

O voltamograma cíclico de uma solução contendo o íon complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ é apresentado na Figura 3. É observado um valor do potencial de meia onda para esse complexo ($E_{1/2}$) em 857,5 mV versus Ag/AgCl referente ao par redox $Ru^{3+/2+}$.

Figura 3. Voltamograma cíclico do íon complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$ em NaFTA 0,1Mol.L-1. Potencial aplicado usando eletrodo de carbono vítreo como trabalho, e Ag/AgCl como referência.

O potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) do par redox $Ru^{3+/2+}$ deslocou de 410 mV no precursor *cis*-[Ru(bpy)(phen)Cl$_2$] para 857,5 mV no complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$. Esse aumento ocorre devido à substituição dos cloretos que são π doadores pelo ácido pirazinocarboxílico, que possui alta capacidade π receptora. Essa característica do novo ligante diminui a densidade eletrônica no centro metálico, garantindo maior estabilidade ao rutênio na sua forma reduzida, o Ru(II). Consequentemente, a transferência de elétrons para a oxidação do metal torna-se mais difícil, justificando o valor de potencial mais positivo observado no novo complexo.

Conclusão

Os espectros de infravermelho e UV-Vis evidenciam a coordenação dos ligantes phen, bpy e pzc no íon complexo *cis*-[Ru(phen)(bpy)(pzc)$_2$](PF$_6$)$_2$, fato analisado

pelas suas bandas vibracionais características e pelo deslocamento da banda MLCT para maiores energias. Além disso, a análise eletroquímica revelou um alto potencial de meia-onda ($E_{1/2}$ = 857,5 mV) para o par $Ru^{3+/2+}$, mostrando o forte caráter π-receptor do ligante pzc, que estabiliza o rutênio em seu estado reduzido e dificulta sua oxidação.

Referências

ABDOLMALEKI, S. et al. Riding the metal wave: a review of the latest developments in metal-based anticancer agents. Coordination Chemistry Reviews, v. 501, p. 215579, 2024.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. Coordination Chemistry Reviews, v. 254, n. 17-18, p. 2096-2180, 2010.

EL-ASMY, A. A.; AL-HAZMI, G. A. A. Synthesis and spectral feature of benzophenone-substituted thiosemicarbazones and their Ni(II) and Cu(II) complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 71, n. 5, p. 1885-1890, 2009.

FONTES, F. L. et al. Pyrazinoic acid, the active form of the anti-tuberculosis drug pyrazinamide, and aromatic carboxylic acid analogs are protonophores. Frontiers in Molecular Biosciences, v. 11, fev. 2024.

MUNTEANU, A.-C.; UIVAROSI, V. Ruthenium Complexes in the Fight against Pathogenic Microorganisms: an extensive review. Pharmaceutics, v. 13, n. 6, p. 874, 13 jun. 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

Anexos

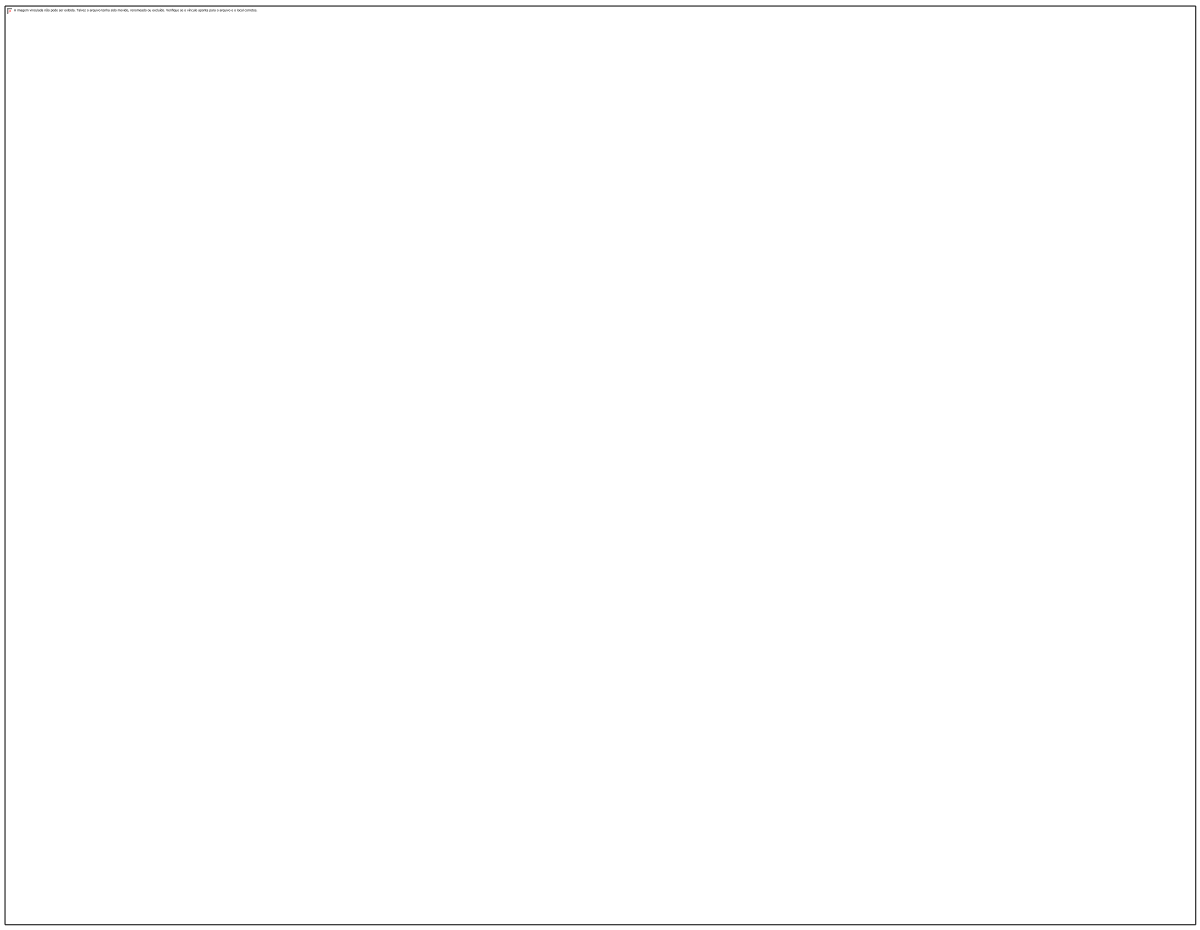


Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 em ATR.



Figura 2. Espectro eletrônico na região do UV-VIS do complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 em metanol.

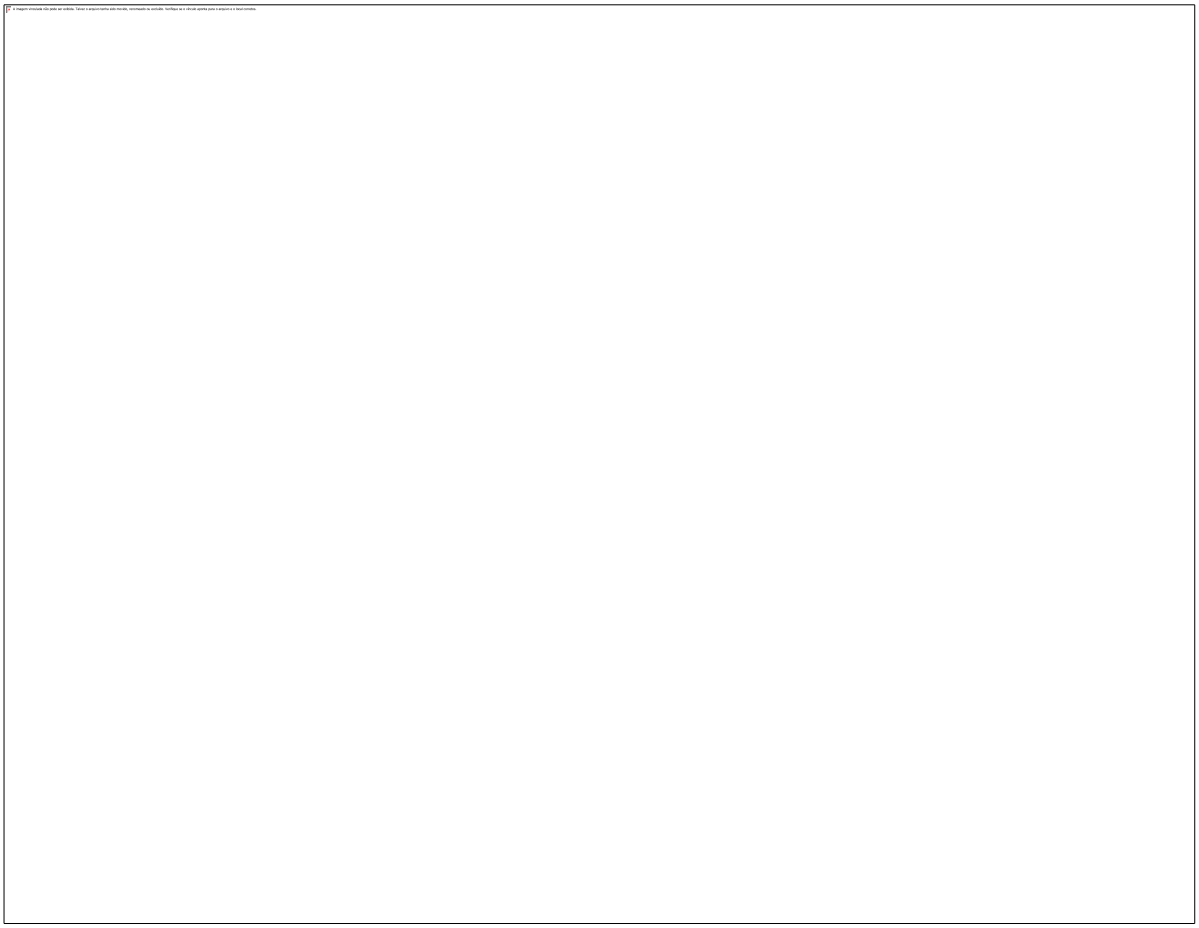


Figura 3. Voltamograma cíclico do íon complexo cis-[Ru(phen)(bpy)(pzc)2](PF6)2 em NaFTA 0,1Mol.L-1. Potencial aplicado usando eletrodo de carbono vítreo como trabalho, e Ag/AgCl como referência.

CÓDIGO: ET0836

AUTOR: JOÃO VICTOR GOMES DE SOUZA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Análise do Desempenho Adsortivo de MCM-41 Decorrente da Areia de Praia Modificada com Prata e Níquel na Dessulfurização Profunda de Diesel

Resumo

Este trabalho propõe o uso da peneira molecular mesoporosa MCM-41, sintetizada a partir de uma fonte renovável e de baixo custo (sílica MP1) e impregnada com prata (Ag) ou níquel (Ni), como alternativa complementar à hidrodessulfurização convencional para a remoção de compostos organossulfurados de combustíveis. As caracterizações físico-químicas atestaram a preservação da estrutura mesoporosa do suporte e a alta dispersão das espécies ativas de prata. Nos testes de dessulfurização, o adsorvente sintetizado que foi modificado com prata a 2%, ($AgNO_3$/MCM-41M) obteve o melhor desempenho, atingindo o estado de equilíbrio em 120 minutos e apresentando uma excelente capacidade máxima de adsorção de 31,25 mg de enxofre por grama de material. Avaliações cinéticas, isotérmicas e termodinâmicas confirmaram que a captura dos contaminantes recalcitrantes é governada pela quimiossorção, via complexação π, e possui natureza endotérmica. Adicionalmente, os ensaios de regeneração comprovaram a elevada estabilidade do material, que manteve sua eficiência de adsorção mesmo após cinco ciclos contínuos de reuso. O adsorvente Ag/MCM-41M consolida-se como uma solução sustentável, viável e altamente eficiente na mitigação de poluentes sulfurados, apresentando grande potencial para aplicações em larga escala.

Palavras-chave: Remoção de enxofre; quimissorção; Sílica MP1; MCM-41

TITLE: Analysis of the Adsorptive Performance of MCM-41 Derived from Beach Sand Modified with Silver and Nickel for Deep Diesel Desulfurization

Abstract

This study proposes the use of the mesoporous molecular sieve MCM-41, synthesized from a low-cost and renewable source (MP1 silica) and impregnated with silver (Ag) or nickel (Ni), as a complementary alternative to conventional hydrodesulfurization for the removal of organosulfur compounds from fuels. Physicochemical characterizations confirmed the preservation of the mesoporous structure of the support and the high dispersion of the active silver species. In the desulfurization tests, the synthesized adsorbent modified with 2% silver ($AgNO_3$/MCM-41M) exhibited the best

performance, reaching equilibrium within 120 minutes and presenting an excellent maximum adsorption capacity of 31.25 mg of sulfur per gram of material. Kinetic, isotherm, and thermodynamic evaluations confirmed that the capture of recalcitrant contaminants is governed by chemisorption through π-complexation and exhibits an endothermic nature. Additionally, regeneration tests demonstrated the high stability of the material, which maintained its adsorption efficiency even after five consecutive reuse cycles. The Ag/MCM-41M adsorbent stands out as a sustainable, feasible, and highly efficient solution for mitigating sulfur-containing pollutants, showing great potential for large-scale applications.

Keywords: Sulfur removal; chemisorption; MP1 silica; MCM-41

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel constitui atualmente um dos principais insumos energéticos para diversos setores de produção e logística. Entretanto, sua combustão está associada à emissão de óxidos de enxofre (SOx) e material particulado, que apresentam impactos negativos tanto para a saúde pública quanto para o meio ambiente. Diante desses efeitos, diferentes países têm adotado legislações ambientais cada vez mais restritivas, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção de combustíveis com ultra-baixo teor de enxofre (STAUFFER; TAT, 2026).

No contexto industrial, a hidrodessulfurização (HDS) constitui a principal tecnologia empregada para a remoção de compostos sulfurados dos combustíveis. Esse processo baseia-se na reação dos compostos contendo enxofre com hidrogênio, sob condições elevadas de temperatura e pressão, promovendo sua conversão principalmente em H_2S. Embora seja eficiente para a remoção de espécies sulfuradas mais reativas, a HDS apresenta limitações frente a compostos aromáticos recalcitrantes, como o dibenzotiofeno e seus derivados, que apresentam elevada resistência ao processo em razão de impedimentos estéricos e da estabilidade das ligações C–S (CASTRO et al., 2024; AL-DEGS et al., 2016). Além disso, as condições operacionais empregadas e a demanda por hidrogênio contribuem para aumentar a complexidade e os custos associados ao processo.

Nesse contexto, a dessulfurização por adsorção tem sido investigada como uma alternativa ou estratégia complementar à HDS, principalmente por possibilitar a remoção de compostos sulfurados sob condições operacionais mais brandas e sem a necessidade de hidrogênio. A eficiência desse processo está relacionada à interação entre as espécies sulfuradas e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, podendo ocorrer por meio de interações de van der Waals, mecanismos ácido-base e, particularmente, pela complexação-π entre centros metálicos e os sistemas aromáticos dos compostos sulfurados. Dessa forma, tanto as características do adsorvente quanto a composição da corrente a ser tratada desempenham papel fundamental na eficiência da dessulfurização (SAHA; VEDACHALAM; DALAI, 2021; MENDIRATTA; ALI, 2020).

Apesar dos resultados promissores obtidos em combustíveis modelo, a aplicação da

dessulfurização por adsorção em diesel real apresenta desafios adicionais. A presença de compostos nitrogenados, aromáticos e outros constituintes da matriz, incluindo aditivos, pode promover a competição pelos sítios ativos do adsorvente e, consequentemente, comprometer sua capacidade de remoção de compostos sulfurados. Assim, a avaliação do desempenho dos materiais diretamente em matrizes reais constitui uma etapa importante para determinar sua eficiência e sua aplicabilidade em condições mais próximas daquelas encontradas em processos industriais (XIAO et al., 2012).

Entre os materiais que apresentam potencial para essa aplicação, a peneira molecular MCM-41 destaca-se por sua elevada área superficial, estrutura mesoporosa ordenada e distribuição relativamente uniforme de poros, características que favorecem o acesso das moléculas aos sítios ativos e o transporte de espécies no interior da estrutura. A incorporação de espécies metálicas à matriz pode ampliar sua interação com compostos organossulfurados, introduzindo centros capazes de favorecer mecanismos de adsorção. Nesse sentido, espécies de metais de transição, como níquel e prata, têm sido investigadas devido à sua capacidade de interagir com compostos sulfurados, especialmente aqueles que apresentam sistemas aromáticos (SENTORUN-SHALABY et al., 2011).

Diante desse cenário, o presente estudo investiga o desempenho dos adsorventes Ag/MCM-41 e Ni/MCM-41 na remoção de compostos sulfurados presentes em diesel real. Busca-se, especificamente, correlacionar a natureza da modificação metálica da matriz mesoporosa com sua capacidade de remoção de enxofre.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes

Foram utilizados ácido acético (CH_3COOH, 99,8%, Proquímicos), ácido clorídrico (HCl, P.A., 37,0%, Proquímicos), água destilada, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98,0%, Vetec), etanol (C_2H_5OH, 95,0%, Queel), hidróxido de sódio (NaOH, P.A., Êxodo), sílica MP1, obtida conforme a patente BR1020140252835, sílica gel 60 (Macherey-Nagel), nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$, 99,999%, Aldrich) e nitrato de prata ($AgNO_3$, 99,8%, Vetec).

2.2 Síntese dos adsorventes

A MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, utilizando sílica MP1 como fonte alternativa de baixo custo e sílica gel 60 como referência. A fonte de sílica e NaOH foram mantidos sob agitação a 60 °C por 2 h, enquanto uma solução de CTMABr foi agitada à temperatura ambiente por 1 h. As soluções foram misturadas em vaso de Teflon sob agitação mecânica por 1 h, formando o gel de síntese. A composição molar foi 1,0 CTMABr : 4,0 SiO_4 : 2,0 NaOH : 200,0 H_2O. O gel foi tratado hidrotermicamente a 100 °C por 96 h, com ajuste do pH para 9,5–10,0 a cada 24 h usando CH_3COOH 30% v/v. O sólido foi filtrado, lavado com solução etanólica de HCl

(2% v/v) e água destilada, seco a 120 °C por 2 h e calcinado a 550 °C, com taxa de 5 °C min^{-1}, por 5 h.

2.3 Impregnação e obtenção dos óxidos

A MCM-41 calcinada foi impregnada via úmida com soluções etanólicas de $AgNO_3$ (0,03 e 0,12 mol L^{-1}; 2 e 8% m/m de Ag^+) e $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,05 e 0,22 mol L^{-1}; 2 e 8% m/m de Ni^{2+}). As misturas foram mantidas em evaporador rotativo a 120 rpm por 1 h à temperatura ambiente e por 3,5 h sob aquecimento progressivo até a evaporação do solvente. Os materiais foram secos a 120 °C por 2 h. Metade de cada material foi mantida como sal, denominando-se $AgNO_3$/MCM-41M e $Ni(NO_3)_2$/MCM-41M. A outra metade foi calcinada a 500 °C por 4 h, com taxa de 10 °C min^{-1}, para decomposição dos precursores e formação das espécies metálicas, obtendo-se Ag_2O/MCM-41M e NiO/MCM-41M.

2.4 Caracterização dos materiais

A caracterização estrutural foi realizada por DRX em equipamento Bruker D2 Phaser, com radiação Cu Kα (λ = 1,5406 Å), 30 kV, 10 mA, filtro de Ni e detector LYNXEYE, nas faixas de 1–10° e 10–90° (2θ). As propriedades texturais foram determinadas por adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em analisador ASAP 2420 (Micromeritics), após desgaseificação a 473 K e 10^{-4} mbar. A distribuição de poros foi obtida pelo método BJH.

A morfologia e estrutura de MCM-41M e $AgNO_3$/MCM-41M foram analisadas por HRTEM em microscópio Philips CM 200 Supertwin-DX4. Análises de STEM com detector HAADF e mapeamento elementar foram realizadas em microscópio Helios Nanolab 650 (FEI), a 200 kV e 200 nA. A composição elementar foi obtida por EDS (EDAX Super-X). A superfície foi investigada por XPS em equipamento Physical Electronics PHI 5700, utilizando Al Kα não monocromática (1486,6 eV; 95,2 W; 15 kV). A energia de ligação foi calibrada pelo pico C 1s em 284,8 eV, e os espectros foram ajustados por funções Gaussianas-Lorentzianas no software Multipak v. 9.6.0.15.

2.5 Ensaios de dessulfurização do diesel real

2.5.1 Testes de adsorção de enxofre

Testes preliminares foram realizados em colunas de leito fixo com fluxo descendente para avaliar a remoção de compostos sulfurados do diesel pela MCM-41 e materiais modificados. Os adsorventes foram previamente secos a 100 °C por 60 h e resfriados em dessecador. Foram utilizadas colunas de vidro de 30 cm × 0,61 cm de diâmetro interno, com leitos de 9,0 cm. Em cada coluna foram adicionados 5,0 mL de diesel real, coletando-se o efluente em alíquotas de 0,3 mL para quantificação do enxofre. A eficiência foi avaliada pela diferença entre os teores de enxofre da alimentação e das frações coletadas, selecionando-se os materiais mais eficientes.

2.5.2 Ensaios cinéticos

A cinética foi avaliada pelo método de banho finito, à temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 0,3 g de adsorvente e 8,0 mL de diesel real com 490,3 ppm de

enxofre. As suspensões foram agitadas a 100 rpm por 15, 30, 60, 120, 360, 480 e 1440 min. Após cada tempo de contato, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por fluorescência ultravioleta para determinação do enxofre residual.

2.5.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados por banho finito, à temperatura ambiente, com aproximadamente 0,3 g de adsorvente e 8,0 mL de diesel real. Foram avaliadas concentrações iniciais de enxofre de 30, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000 mg kg^{-1}. As suspensões foram agitadas a 100 rpm por 24 h em mesa agitadora SL 180/DT (Solab) e centrifugadas a 1000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi analisado por UVF. A capacidade de adsorção (q_e), em mg g^{-1}, foi calculada a partir das concentrações inicial e de equilíbrio. Os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

2.5.4 Quantificação do teor de enxofre

O teor de enxofre antes e após os ensaios foi determinado por espectrometria de fluorescência ultravioleta, utilizando analisador de enxofre total HS Multitek, conforme ASTM D5453. Quando necessário, as amostras foram diluídas com solvente padrão para adequação à faixa de trabalho do equipamento. As determinações foram realizadas em triplicata.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Adsorventes

A difratometria de raios X (DRX) (Figura 1) confirmou a integridade da estrutura mesoporosa hexagonal p6mm típica da MCM-41 (planos 100, 110 e 200) (BECK et al., 1992) combinada à presença de sílica amorfa (halo em 22,8°).

A ausência de reflexões nos materiais $AgNO_3$/MCM-41M e $Ni(NO_3)_2$/MCM-41M indica elevada dispersão e forte interação metálica com o suporte mesoporoso funcionalizado (MENDIRATTA; ALI, 2020), diferentemente das amostras NiO e Ag_2O/MCM-41M, que exibiram os picos cristalinos de suas respectivas fases cúbicas. Análises de fisissorção de N_2 apresentaram isotermas do tipo IV com histerese H3 de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015), atestando uma mesoporosidade uniforme com diâmetros de 23,54–24,82 Å via método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). A impregnação com as espécies não porosas promoveu a redução da área específica e do volume de poros em relação à sílica pura devido à oclusão dos canais, fenômeno mais acentuado no adsorvente Ag_2O/MCM-41M (tamanho máximo de poro reduzido para ~20,20 Å), indicando deposição intraporo.

A análise XPS do suporte MCM-41M (Figura 2a) avaliou a composição e o estado químico da superfície. Em todas as amostras, a energia de ligação do orbital Si 2p em 103,3 eV confirmou a presença característica de silicatos mesoporosos, enquanto o pico único centrado em 532,7 eV correspondeu à fotoemissão O 1s do oxigênio da matriz silicosa.

Para as amostras $AgNO_3$/MCM-41M e Ag2O/MCM-41M (Figuras 2b e 2c) (Figuras 2b e 2c), o XPS exibiu picos Ag $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ em 368,1 e 374,1 eV. Esses valores, intermediários entre os estados de Ag(I) e Ag(0), evidenciam uma forte interação da prata com as espécies de oxigênio do suporte (Ag-Oads, Ag-Olat e grupos silanol). Consequentemente, a prata se estabiliza em um estado parcialmente positivo ($Ag^{\delta+}$, $0 < \delta < 1$), comportamento característico de sua dispersão em matrizes silicosas (PRADHAN et al., 2024).

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do suporte MCM-41M puro (Figuras 3a e 3b) confirmam a sua matriz de poros hexagonais altamente organizada, típica deste material, corroborando os resultados observados por DRX. A amostra $AgNO_3$/MCM-41M foi avaliada por mapeamento STEM-EDX e HRTEM. O perfil de mapeamento elementar (Figuras 3c–e) revelou uma distribuição altamente uniforme das nanopartículas de prata (pontos vermelhos) sobre a matriz de sílica (verde), apresentando apenas aglomerações pontuais. Ademais, a micrografia de HRTEM (Figura 3f) atesta que a mesoestrutura da MCM-41M foi preservada mesmo após a sua modificação com íons Ag^+, evidenciando a elevada estabilidade estrutural do suporte silicoso frente à impregnação metálica (EL-YAZEED et al., 2022).

3.2 Resultados Preliminares de Adsorção de Enxofre

Nos testes preliminares de adsorção, os materiais impregnados com prata ($AgNO_3$/MCM-41), tanto os sintetizados a partir de sílica comercial quanto de sílica MPI, demonstraram forte interação com os compostos organossulfurados via complexação-π (LIU et al., 2022) , alcançando os melhores resultados de dessulfurização do estudo. Destaca-se a viabilidade do adsorvente gerado a partir da sílica de areia de praia (MPI), que apresentou eficiência significativa aliada à vantagem de ser uma fonte alternativa e de baixo custo. Além disso, a concentração de 2% de sais no suporte MCM-41M provou ser a ideal, sendo selecionada para as etapas seguintes por oferecer a melhor relação custo-benefício sem apresentar variação relevante na capacidade de adsorção quando comparada a concentrações maiores (figura 4).

3.3 Estudo Cinético

O estudo cinético (figura 5) revelou que o adsorvente $AgNO_3$/MCM-41M é capaz de promover uma captura rápida dos contaminantes, demonstrando adsorção acelerada nos primeiros 5 minutos de contato e atingindo o estado de equilíbrio em aproximadamente 120 minutos. O excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich sugere a predominância de interações quimiossortivas no processo de adsorção. Esse comportamento indica uma notável afinidade química entre os compostos recalcitrantes de enxofre e os sítios ativos de prata presentes no material poroso (HO; MCKAY, 1999; HUANG et al., 2021).

3.4 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

A avaliação das isotermas de equilíbrio (Tabela 1) reforçou a predominância do mecanismo de quimiossorção, uma vez que os dados de adsorção dos materiais modificados com metais de transição apresentaram o melhor ajuste ao modelo matemático de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010). Sob esta ótica, o adsorvente $AgNO_3$/MCM-41M obteve a maior capacidade máxima de adsorção de toda a pesquisa, alcançando a marca de 31,25 mg de enxofre por grama de material. Este desempenho é excelente, pois representa aproximadamente o dobro da capacidade obtida pelo seu material análogo sintetizado a partir de fontes convencionais de sílica comercial.

3.5 Termodinâmica e Regeneração

Por fim, a avaliação termodinâmica confirmou que a adsorção de enxofre pelo material $AgNO_3$/MCM-41M é um processo de natureza endotérmica. A entalpia positiva de 42,161 kJ mol^{-1} caracteriza o processo como endotérmico e, em conjunto com os resultados cinéticos e de caracterização superficial, é compatível com a contribuição de interações quimiossortivas. Somado a isso, os testes de regeneração (figura 6) comprovaram a sustentabilidade e viabilidade do processo em longo prazo; ao eluir os adsorventes saturados com uma mistura solvente de clorofórmio, hexano e acetona, os materiais apresentaram uma taxa de reutilização altamente satisfatória, mantendo sua eficiência de adsorção após um total de cinco ciclos contínuos.

Conclusão

4 CONCLUSÃO

A síntese do suporte MCM-41M a partir de sílica de areia de praia provou-se viável, preservando sua integridade estrutural típica mesmo após a impregnação metálica. Nos ensaios de dessulfurização do diesel, os materiais modificados com prata superaram significativamente o desempenho daqueles impregnados com níquel. Análises de XPS evidenciaram uma alta dispersão de espécies ativas de prata na superfície da matriz, o que favorece a captura de organossulfurados via complexação π e processos oxidativos. Corroborando essas observações, os estudos cinéticos e termodinâmicos confirmaram a quimiossorção nos sítios de prata como o mecanismo governante do processo. Por conciliar sustentabilidade, baixo custo, alta eficiência contra moléculas recalcitrantes e excelente capacidade de regeneração multicíclica, o adsorvente Ag/MCM-41M consolida-se como uma alternativa prática, promissora e complementar à hidrodessulfurização convencional.

Referências

REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Yahya S.; EL-SHEIKH, Amjad H.; AL BAKAIN, Ramia Z.; NEWMAN, Alan P.; AL-GHOUTI, Mohammad A. Conventional and upcoming sulfur-cleaning technologies for petroleum fuel: a review. Energy Technology, v. 4, n. 6, p. 679–699, 2016. DOI: 10.1002/ente.201500475.

ARORA, S.; SINGH, R.; KHAN, R.; KUNZRU, D.; SIVAKUMAR, S. Challenges and opportunities to design a highly active hydrodesulfurization catalyst: a comprehensive review. Molecular Catalysis, v. 583, 115220, 2025. DOI: 10.1016/j.mcat.2025.115220.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances: I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. DOI: 10.1021/ja01145a126.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992. DOI: 10.1021/ja00053a020.

CASTRO, G.; CRUZ-BORBOLLA, J.; GALVÁN, M.; GUEVARA-GARCÍA, A.; IRETA, J.; MATUS, M. H.; MENESES-VIVEROS, A.; PEREA-RAMÍREZ, L. I.; PESCADOR-ROJAS, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene: a machine learning approach. ChemistryOpen, v. 13, n. 9, e202400062, 2024. DOI: 10.1002/open.202400062.

EL-YAZEED, Wafaa S. Abo; EL-HAKAM, Sohier A.; SALAMA, Reda S.; IBRAHIM, Amr A.; AHMED, Awad I. Ag-PMA supported on MCM-41: surface acidity and catalytic activity. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 102, n. 2, p. 387–399, 2022. DOI: 10.1007/s10971-022-05755-7.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

HUANG, Chengcheng; ZHAO, Zipeng; PING, Enming; ZHANG, Lijuan; ZHOU, Yunshan; QIN, Libo. Combination of coordinatively unsaturated metal sites and silver nano-particles in a Ni-based metal-organic framework for adsorptive desulfurization. Microporous and Mesoporous Materials, v. 323, 111241, 2021. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111241.

LIU, Yang; LIAO, Junjie; CHANG, Liping; BAO, Weiren. Ag modification of SBA-15 and MCM-41 mesoporous materials as sorbents of thiophene. Fuel, v. 311, 122537, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122537.

MENDIRATTA, S.; ALI, A. A. A. Recent advances in functionalized mesoporous silica frameworks for efficient desulfurization of fuels. Nanomaterials, v. 10, n. 6, 1116, 2020. DOI: 10.3390/nano10061116.

PRADHAN, Manas Ranjan; NANDA, Braja B.; SUBHADARSHINI, Asima; PANDA, Lipsa; NANDA, Binita. Enhanced catalytic reductive hydrogenation of an organic dye by Ag decorated graphitic carbon nitride modified MCM-41. RSC Advances, v. 14, n. 2, p. 1072–1081, 2024. DOI: 10.1039/D3RA05608B.

SAHA, Biswajit; VEDACHALAM, Sundaramurthy; DALAI, Ajay K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. Fuel Processing Technology, v. 214, 106685, 2021. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106685.

SENTORUN-SHALABY, Cigdem; SAHA, Shyamal Kumar; MA, Xiaoliang; SONG, Chunshan. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. Applied Catalysis B: Environmental, v. 101, n. 3–4, p. 718–726, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.11.014.

SILVA, J. A. B. Síntese e caracterização de MCM-41 com fonte alternativa de sílica para adsorção de CO_2. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

STAUFFER, C. B.; TAT, J. Toxic effects of sulfur dioxide: a review. Toxics, v. 14, n. 1, p. 100, 2026. DOI: 10.3390/toxics14010100.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

XIAO, Jing; SONG, Chunshan; MA, Xiaoliang; LI, Zhong. Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 8, p. 3436–3443, 2012. DOI: 10.1021/ie202440t.

Anexos



Figura 1 – Caracterizações físico-químicas das amostras: (a) DRX de baixo ângulo; (b) DRX de grande ângulo; (c) Isotermas de fisissorção de N_2; e (d) Distribuição do tamanho de poros (BJH).

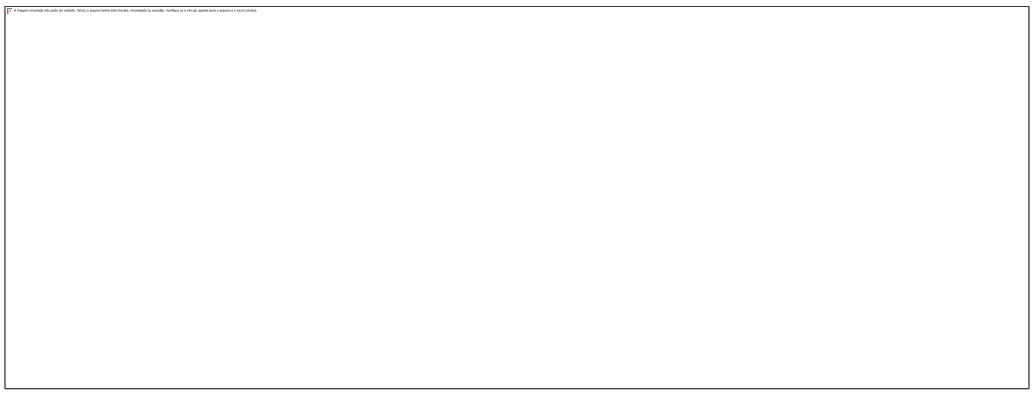


Figura 2 – Análises de XPS das amostras: (a) espectro geral (survey) do MCM-41M; espectros de alta resolução da região Ag 3d para os materiais modificados com (b) $AgNO_3$ e (c) Ag_2O.

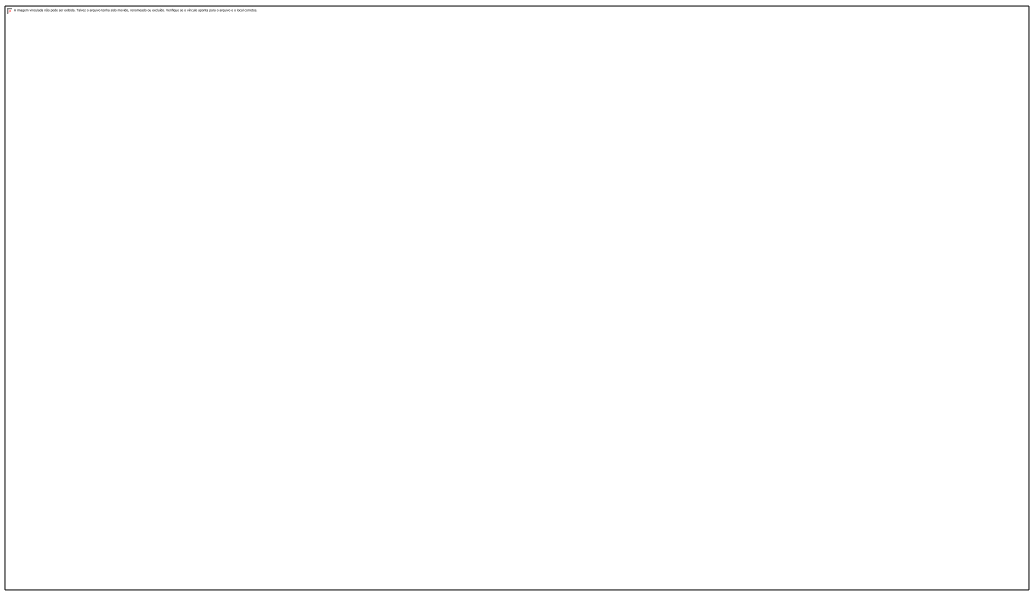


Figura 3 – (a, b) Micrografias de HRTEM da amostra MCM-41M pura; e análises do material $AgNO_3$/MCM-41M por (c) STEM, (d) mapeamento EDX, (e) sobreposição STEM-EDX e (f) HRTEM.

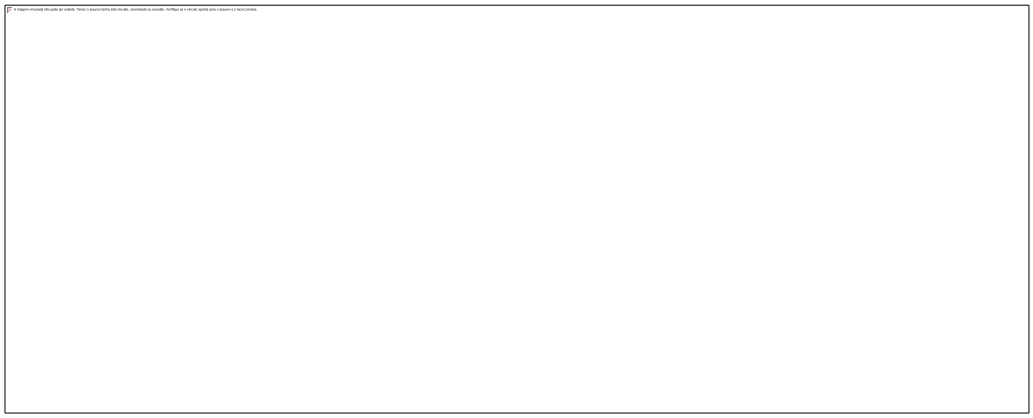


Figura 4 - Abatimento de enxofre pelos adsorventes preparados.



Figura 5 - Gráficos de (a) efeito do tempo de contato, (b) pseudo-primeira ordem, (c) pseudo-segunda ordem, (d) Elovich.

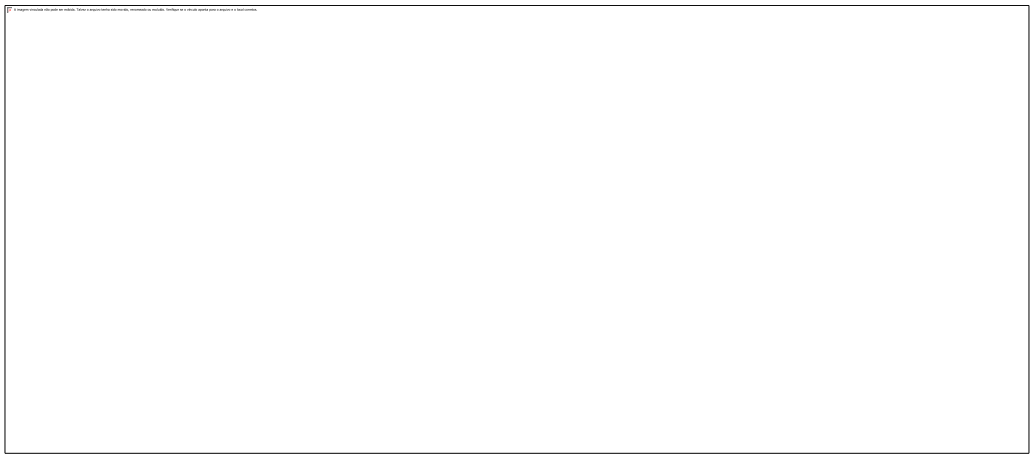


Tabela 1 - Análise de isotermas dos melhores adsorventes

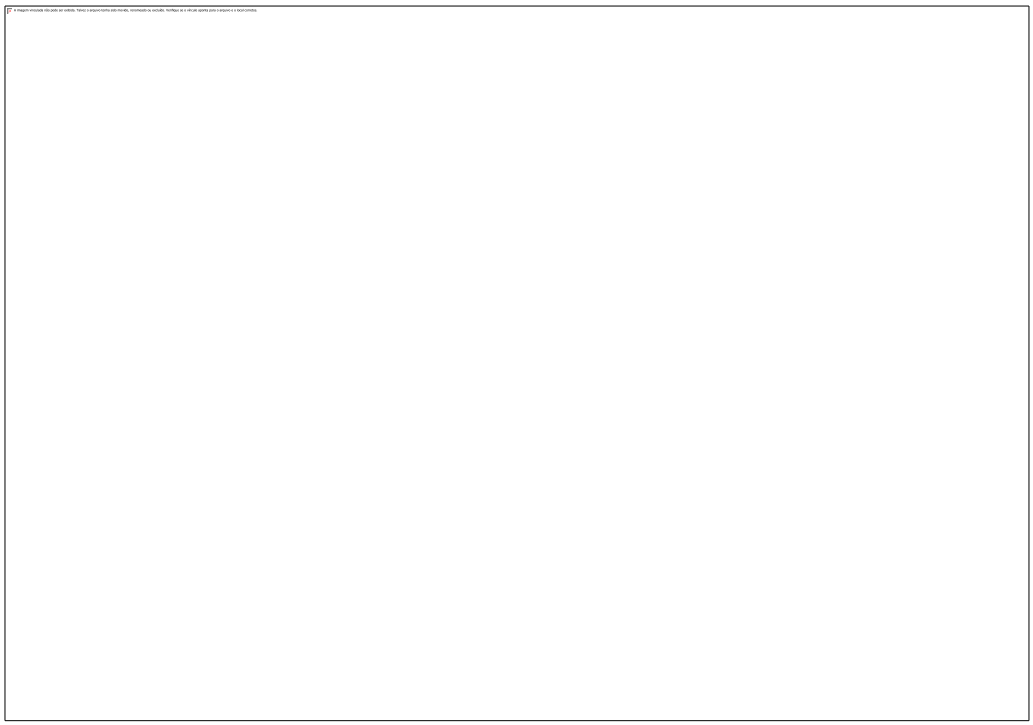


Figura 6 - Resultados da adsorção de enxofre para os materiais regenerados.

CÓDIGO: ET0845

AUTOR: KAIO CERQUEIRA CUNHA

COAUTOR: THIAGO IZIDORO SILVA SANTOS

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: Explorando via Modelagem Molecular Quântica a Reatividade dos Nitrosoarenos com derivado de L-prolina para Avanços na Indústria e Farmácia

Resumo

Este trabalho investigou, por meio de modelagem molecular quântica, a reatividade de nitrosoarenos em reações com um derivado de L-prolina, com o objetivo de compreender os fatores que influenciam sua regioseletividade. Foram realizados cálculos de otimização conformacional utilizando o método semiempírico GFN-xTB, seguidos de cálculos de DFT (M06-2X/6-311G(d,p)) com modelos de solvatação implícita em DMSO para a caracterização dos estados de transição. Os resultados mostraram que, para a forma monomérica do nitrosobenzeno, o ataque C–N apresentou uma barreira energética menor (ΔG‡ = +17,7 kcal/mol) em comparação ao ataque C–O (ΔG‡ = +19,0 kcal/mol), indicando uma preferência cinética pela formação da ligação C–N. Para as formas diméricas, os ataques C–O predominaram, apresentando barreiras significativamente maiores, especialmente na configuração trans (ΔG‡ de até +61,9 kcal/mol), atribuídas a efeitos estéricos e torcionais. Concluiu-se que a reatividade dos nitrosoarenos depende fortemente de sua forma estrutural, sendo os monômeros energeticamente mais favoráveis aos ataques C–N, enquanto os dímeros apresentam preferência relativa pelas vias C–O, embora sejam menos acessíveis termodinamicamente. Esses resultados fornecem informações para o planejamento racional de derivados bioativos, contribuindo para avanços em aplicações industriais e farmacêuticas.

Palavras-chave: Nitrosoarenos; L-prolina; Modelagem molecular; DFT; Regioseletividade.

TITLE: Exploring the Reactivity of Nitrosoarenes with an L-Proline Derivative through Quantum Molecular Modeling for Advances in Industry and Pharmacy

Abstract

This work investigated, through quantum molecular modeling, the reactivity of nitrosoarenes in reactions with an L-proline derivative, aiming to understand the factors that influence their regioselectivity. Conformational optimization calculations were performed using the semi-empirical GFN-xTB method, followed by DFT (M06-2X/6-311G(d,p)) calculations with implicit solvation models in DMSO to characterize transition states. The results showed that, for the monomeric form of nitrosobenzene, the C–N attack exhibited a lower energy barrier (ΔG‡ = +17.7 kcal/mol) compared to the C–O attack (ΔG‡ = +19.0 kcal/mol), indicating a kinetic preference for C–N bond formation. For dimeric forms, C–O attacks predominated, with significantly higher barriers, especially in the trans configuration (ΔG‡ up to +61.9 kcal/mol), attributed to steric and torsional effects. It was concluded that the reactivity of nitrosoarenes strongly depends on their structural form, with monomers being energetically more favorable for C–N attacks, while dimers show relative preference for C–O pathways, although less accessible thermodynamically. These results provide insights for the rational design of bioactive derivatives, contributing to advances in industrial and pharmaceutical applications.

Keywords: Nitrosoarenes; L-proline; Molecular modeling; DFT; Regioselectivity.

Introdução

O grupo funcional nitroso (R-N=O) constitui uma classe de compostos de grande relevância em química orgânica devido à sua reatividade única e versatilidade sintética . Esses compostos podem ser classificados como C-nitroso (nitrosoalcanos), S-nitroso (nitrosotióis), N-nitroso (como nitrosaminas) e O-nitroso (nitritos de alquila), cada um com propriedades distintas .

Os nitrosoarenos, compostos aromáticos contendo o grupo nitroso ligado diretamente a um anel benzênico, apresentam particular interesse devido ao seu comportamento químico singular. Estudos demonstram que esses compostos existem em equilíbrio dinâmico entre formas monoméricas e diméricas, sendo que a forma dimérica geralmente predomina no estado sólido, enquanto a forma monomérica é favorecida em solução diluída ou em temperaturas elevadas. A forma monomérica tipicamente exibe coloração azulada ou esverdeada, enquanto os dímeros são geralmente amarelos pálidos.

Pesquisas indicam que solventes polares tendem a favorecer a dimerização dos nitrosoarenos, um fenômeno inicialmente proposto no final do século XIX, mas cujo mecanismo só foi completamente elucidado na década de 19309. A compreensão desse equilíbrio é fundamental para aplicações sintéticas, uma vez que as formas monomérica e dimérica apresentam reatividades distintas.

Figura 1: Nitrosoareno. Fonte: Elaborado por kaio Cerqueira (2025)

No entanto, reações envolvendo esses grupos ainda intriga os químicos, uma vez que ainda não está definido na literatura. Por o nitrogênio e o oxigênio possuírem diferença em sua eletronegatividade, eles apresentam uma

característica ambivalente10, que permite que ambos ajam como nucleófilos, sendo possível reações envolvendo ataques tanto pelo oxigênio quanto pelo nitrogênio.

Essa característica faz com possa haver formações de produtos majoritário indesejáveis ou subprodutos tóxicos, como as nitrosaminas (presente em conservantes) que são compostos altamente cancerígenos8. Fatores como substrato, solvente, catalisadores e temperatura podem influenciar na regiosseletividade desse grupo, estudar tais fatores podem levar a um melhor entendimento desse composto, possibilitando a formulação de novos compostos.

Métodos computacionais avançados, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) combinada com modelos de solvatação implícita, têm se mostrado valiosos para investigar os fatores que influenciam a regiosseletividade e os mecanismos reacionais envolvendo nitrosoarenos. Essas abordagens teóricas permitem avaliar sistematicamente o impacto de variáveis como natureza do solvente, temperatura e pressão no comportamento desses compostos. Cálculos para a caracterização de estados de transição podem ser efetivos para avaliar esses fatores.

O controle estereosseletivo em reações envolvendo nitrosoarenos é particularmente relevante para a síntese de moléculas bioativas, sendo que ferramentas computacionais podem auxiliar no planejamento racional dessas transformações . A versatilidade do grupo nitroso é evidenciada por suas diversas aplicações, desde a indústria farmacêutica até a agropecuária11.

Metodologia

A espécie a ser estudada consiste na reação do derivado da L-prolina com o nitrosobenzeno solvatado em dimetilsulfóxido (DMSO) por meio da avaliação de estados de transição.

Figura 2: L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

A L-prolina não reage diretamente com o nitroso, então se faz necessário a formação de uma nova espécie formada da reação da L-prolina com um aldeído. A formação do novo composto reage com as formas monoméricas e diméricas do nitrosobenzeno, possibilitando o as etapas iniciais de otimização para o estudo dos estados de transição.

Na esquematização abaixo demonstra resultados obtidos laboratorialmente por Hayashi e Córdova1:

Figura 3: resultados experimentais. Retirado [1]

A reação da L-prolina com o aldeído resulta na espécie capaz de interagir com o nitrosobenzeno, estrutura essa utilizada para os cálculos para os estados de transição da pesquisa.

Figura 4: Derivado de L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Para os cálculos de otimização empregou-se ferramenta computacional XTB para análise conformacional de estruturas, permitindo a adição de quaisquer moléculas a dímeros e agregados, essa ferramenta faz otimizações com o uso do método semi-empírico GFN-xTB utilizando o hamiltoniano GFN-22,5. Inicialmente foram feitas dockings e posteriormente otimizações utilizando o software Crest (Version 3.0.2)3 para a análise de conformações.

A partir de estruturas pré-otimizadas, cálculos de otimização com a DFT (DFT, do inglês Density Functional Theory) feito a partir do programa Gaussian 16(3) foram usados para a verificação de frequências e obtenção de estado de menor energia. Nele foram usados o conjunto de bases 6-311G7 comumente usados para otimizações de expoentes e coeficientes no nível de energia de segunda ordem para os estados fundamentais, juntamente com funções difusas para os orbitais p e d. Empregamos a metodologia do funcional híbrido M06-2X6 do Grupo Truhlar nos cálculos com a DFT, ideal para aplicações envolvendo termoquímica de grupos principais, cinética, interações não covalentes, estado de transição e energias de excitação eletrônica para estados de valência e de Rydberg.

Cálculos de varredura da superfície de energia potencial (PES, do inglês Potential Energy Surface) foram utilizados para mapear a energia em função de uma coordenada de reação, a fim de verificar possíveis chutes para os estados de transição. Após a observação de uma frequência imaginária negativa com os cálculos para estados de transição via DFT, cálculos IRC12 foram feitos para a confirmação do mesmo, onde se faz uma verificação dos caminhos da reação por meio das coordenadas pré estabelecidas do estado de transição.

Os cálculos de otimização foram feitos a partir da utilização das espécies monoméricas e diméricas do nitrobenzeno com o derivado de L-prolina como reagentes representado nas esquematizações a seguir, com as figuras listadas de 5 a 7:

Figura 5: Esquematização 2D da reação do monômero com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Figura 6: Esquematização 2D da reação com o dímero cis e o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Figura 7: Esquematização da reação do dímero trans com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

Como uma etapa adicional da investigação, também foi construído um sistema contendo duas moléculas de nitrosobenzeno e uma molécula do derivado de L-prolina, com o objetivo de avaliar a possível participação cooperativa de uma

segunda molécula de monômero no processo reacional. Para esse sistema, foram investigados caminhos envolvendo a formação da ligação C–O. A geometria do estado de transição foi otimizada em fase gasosa utilizando DFT, seguida de cálculo de frequências para sua caracterização. A identificação de uma única frequência imaginária foi utilizada como critério para caracterização do ponto de sela de primeira ordem. Posteriormente, foi realizada uma tentativa de investigar o efeito do solvente utilizando o modelo SMD para DMSO, tomando como ponto de partida a estrutura do estado de transição obtida em fase gasosa.

Resultados e Discussões

Utilizando os métodos computacionais descritos, foram encontrados caminhos reacionais tanto para a estrutura monomérica e dimérica, uma vez que a para os dímeros, obtivemos mais de de caminho reacional possível para ataques C-O.

Nos resultados para os estados de transição para a configuração monomérica, foram encontrados dois caminhos reacionais, tanto para a formação da ligação C-N (carbono e nitrogênio) e C-O (carbono e oxigênio).

Figura 8: Nitrobenzeno monomérico realizando ataque N-C, enquanto há a transferência do hidrogênio

Figura 9: Nitrobenzeno monomérico realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o nitrogênio

Os cálculos apontaram um caminho reacional menos energético para o ataque C-N (Figura 8),com um G‡ = +17,7 Kcal/mol em comparação ao ataque C-O (Figura 9) que apresentou G‡ = +19,03 . Isso se deve a alta densidade de carga no oxigênio do monômero, que facilita a transferência de próton. Verificamos através do cálculo de HOMO para a confirmação, na Figura 10 foi utilizado o orbital HOMO -2.

Figura 10: Representação do orbital HOMO do monómero

Nos cálculos com as formas diméricas do nitrobenzeno, foram obtidos resultados para as configurações cis e trans, sendo que para a configuração trans foi encontrado tres caminos reacionais.

Figura 11: Nitrobenzeno dimérico na configuração cis realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o oxigênio

Os cálculos para a configuração cis apontaram que o ataque C-O,ocorre com um G = +27,8 kcal/mol (Figura 11). Na configuração dimérica trans observamos caminhos reacionais apenas para ataques C-O.

Figura 12: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o oxigênio

Figura 13: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio

Figura 14: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio

Para os estados de transição associados à configuração trans, foram obtidas barreiras de ΔG‡ = +35,3, +61,8 e +61,9 kcal/mol, respectivamente. Os valores mais elevados em comparação ao dímero cis podem estar relacionados às interações estéricas presentes no sistema, especialmente devido à proximidade dos anéis benzênicos em relação ao derivado de L-prolina.

Além das diferenças energéticas entre as configurações cis e trans, foi observada uma torção angular de aproximadamente 121,3° e 117,7° nos átomos de oxigênio ligados aos nitrogênios do grupo nitroso. Embora essa característica contribua para o aumento da energia do sistema, a torção pode estar relacionada à tendência da estrutura dimérica trans de assumir uma geometria semelhante à configuração cis. Essa organização favorece o caminho em que a transferência de próton ocorre para o oxigênio do grupo nitroso, resultando em uma barreira inferior àquelas observadas nos caminhos em que a transferência ocorre para o nitrogênio.

Como uma etapa adicional da investigação, foi avaliada a possibilidade de participação de uma segunda molécula de nitrobenzeno no processo reacional. Essa hipótese foi considerada devido à utilização de uma concentração de monômero correspondente ao dobro da concentração do derivado de L-prolina no sistema estudado e à possibilidade de que uma segunda molécula pudesse contribuir para a organização das espécies durante a reação, incluindo a orientação da aproximação e a transferência de próton. Para investigar essa possibilidade, foi construído um sistema contendo duas moléculas de nitrobenzeno e uma molécula do derivado de L-prolina, sendo analisado um caminho reacional envolvendo a formação da ligação C–O.

A estrutura correspondente ao estado de transição foi inicialmente otimizada em fase gasosa utilizando o funcional M06-2X e o conjunto de bases 6-311+G(3d,2p). Após a otimização, a estrutura foi submetida a um cálculo de frequência para sua caracterização. Foi observada uma única frequência imaginária, de −466,5 cm^{-1}, indicando a presença de um ponto de sela de primeira ordem. A barreira de energia livre calculada para esse caminho foi de ΔG‡ = +45,81 kcal/mol. A estrutura do estado de transição é apresentada na Figura 15.

Figura 15:Estado de transição proposto para a reação envolvendo duas moléculas de nitrobenzeno e o derivado de L-prolina, com formação da ligação C–O

O valor obtido para o sistema trimolecular é superior às barreiras calculadas anteriormente para os caminhos envolvendo a espécie monomérica, que apresentaram valores de +17,7 kcal/mol para a formação da ligação C–N e +19,03 kcal/mol para a formação da ligação C–O. Dessa forma, o resultado obtido para o sistema contendo duas moléculas de nitrobenzeno não indica uma redução da barreira energética pela presença da segunda molécula. Assim, para a estrutura e o caminho reacional investigados, os resultados não corroboram a hipótese inicial de uma contribuição cooperativa favorável da segunda molécula de nitrobenzeno.

Uma possível interpretação para a elevada barreira observada está relacionada à necessidade de reorganização simultânea das três espécies durante a formação da ligação e a transferência de próton. Entretanto, a partir dos cálculos realizados até o momento, não é possível atribuir a diferença energética a um único fator estrutural ou eletrônico, sendo necessária uma análise adicional da geometria e das interações presentes no estado de transição.

Posteriormente, foi investigado o efeito da solvatação sobre o sistema por meio do modelo SMD utilizando DMSO como solvente. A estrutura do estado de transição previamente caracterizada em fase gasosa foi utilizada como ponto de partida para a otimização em meio solvatado. Entretanto, essa otimização não conduziu a uma estrutura caracterizada como ponto de sela de primeira ordem, sendo observadas duas frequências imaginárias. Dessa forma, o cálculo em meio solvatado não foi considerado conclusivo para a caracterização de um novo estado de transição em DMSO. A investigação do efeito do solvente permanece, portanto, como uma etapa a ser aprofundada.

Conclusão

Os resultados obtidos permitiram identificar diferentes caminhos reacionais para a reação do derivado de L-prolina com as formas monomérica e dimérica do nitrobenzeno. Para a espécie monomérica, o caminho envolvendo a formação da ligação C–N apresentou menor barreira energética, com $\Delta G‡$ = +17,7 kcal/mol, enquanto o caminho C–O apresentou $\Delta G‡$ = +19,03 kcal/mol. Para as espécies diméricas, foram observados caminhos envolvendo a formação da ligação C–O, com barreiras superiores às observadas para o monômero, sendo identificada influência de fatores estéricos e torcionais sobre as estruturas de transição.

A investigação adicional de um sistema contendo duas moléculas de nitrobenzeno e o derivado de L-prolina permitiu a caracterização de um estado de transição em fase gasosa, apresentando uma única frequência imaginária e uma barreira de energia livre de $\Delta G‡$ = +45,81 kcal/mol. O valor obtido foi superior às barreiras encontradas para os sistemas monoméricos e, portanto, não forneceu evidências de uma contribuição cooperativa favorável da segunda molécula para o caminho reacional estudado.

A tentativa de investigar esse sistema em meio solvatado utilizando o modelo SMD para DMSO não permitiu, até o momento, a caracterização conclusiva de um estado de transição de primeira ordem. Dessa forma, os resultados obtidos ampliam a investigação sobre a influência da agregação do nitrobenzeno na reatividade do sistema e indicam a necessidade de estudos adicionais para compreender os fatores estruturais e eletrônicos responsáveis pelas diferenças observadas nas barreiras energéticas.

Referências

[1]Brown, S. P.; Brochu, M. P.; Sinz, C. J.; MacMillan D. W. C. J. Am.

Chem. Soc. 2003, 125, 10808. (b) Zhong, G. Angew. Chem., Int. Ed. 2003,

42, 4247. (c) Hayashi, Y.; Yamaguchi, J.; Hibino, K.; Shoji, M.

Tetrahedron Lett. 2003, 44, 8293. (d) Zhong, G.; Yu, Y. Org. Lett. 2004,

6, 1637.

[2]J. Chem. Theory Comput. 2019, 15, 3, 1652–1671

[3]• P.Pracht, F.Bohle, S.Grimme, PCCP, 2020, 22, 7169-7192.

• S.Grimme, JCTC, 2019, 15, 2847-2862.

• P.Pracht, S.Grimme, C.Bannwarth, F.Bohle, S.Ehlert,

G.Feldmann, J.Gorges, M.Müller, T.Neudecker, C.Plett,

S.Spicher, P.Steinbach, P.Wesołowski, F.Zeller,

J. Chem. Phys., 2024, 160, 114110.

[4]Gaussian 16, Revision C.01,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,

M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone,

G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich,

J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian,

J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young,

F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone,

T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega,

G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,

J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,

T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta,

F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin,

V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,

K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar,

J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi,

J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas,

J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

[5]PLETT, C.; GRIMME, S. Automated and Efficient Generation of General Molecular Aggregate Structures. Angewandte Chemie International Edition, v. 62, n. 4, 17 nov. 2022.

[6]ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theoretical Chemistry Accounts, v. 120, n. 1-3, p. 215–241, 12 jul. 2007.

[7]KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. The Journal of chemical physics, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.

[8]International Agency for Research on Cancer (IARC). Some N-Nitroso Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, v. 17. Lyon: IARC, 1978.

[9]J. N. d. S. Câmara, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Instituto De Química

Progr PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

[10]Y. Miura, H. Ouchi, M. Inai, T. Osawa, F. Yoshimura, J. Kanazawa, M. Uchiyama,

M. Kondo, and T. Kan, “Synthetic Studies on Pactamycin: A Synthesis of

Johnson’s Intermediate,” Organic Letters, vol. 22, no. 9, pp. 3515–3518, 2020.

[11]S. Qiu, R. Liang, Y. Wang, and S. Zhu, “Domino reaction between nitrosoarenes

and ynenones for catalyst-free preparation of indanone-fused

tetrahydroisoxazoles,” Organic Letters, vol. 21, no. 7, pp. 2126–2129, 2019.

[12]Acc. Chem. Res. 1981, 14, 12, 363–368

Anexos

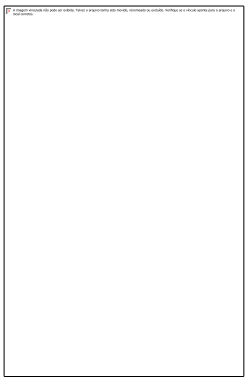


Figura 1: Nitrosoareno. Fonte: Elaborado por kaio Cerqueira (2025)

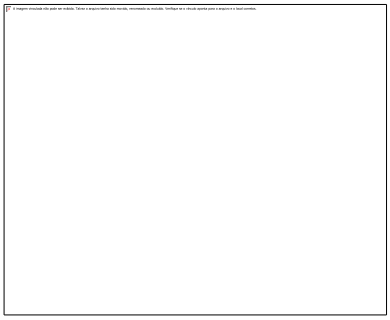


Figura 2: L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 3: resultados experimentais. Retirado [1]

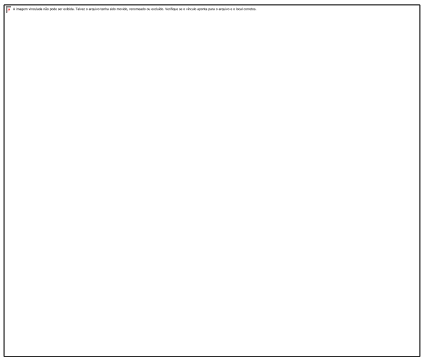


Figura 4: Derivado de L-prolina. Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 5: Esquematização 2D da reação do monômero com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

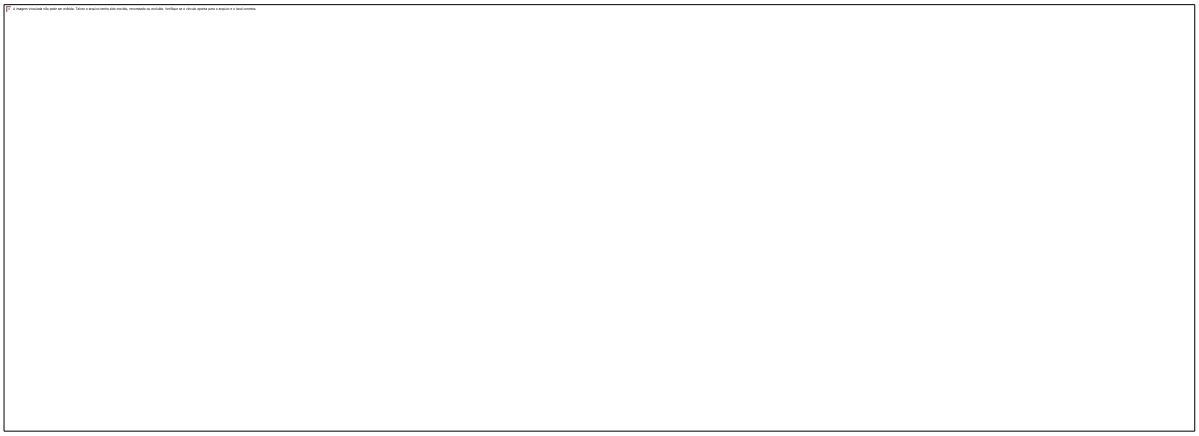


Figura 6: Esquematização 2D da reação com o dímero cis e o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)



Figura 7: Esquematização da reação do dímero trans com o derivado de L-prolina.Fonte: Elaborado por Kaio Cerqueira (2025)

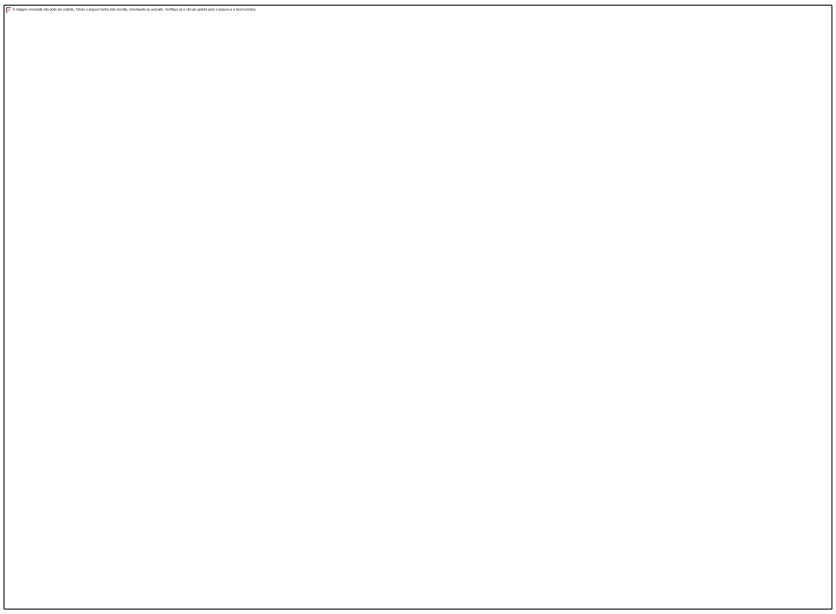


Figura 8: Nitrobenzeno monomérico realizando ataque N-C, enquanto há a transferência do hidrogênio

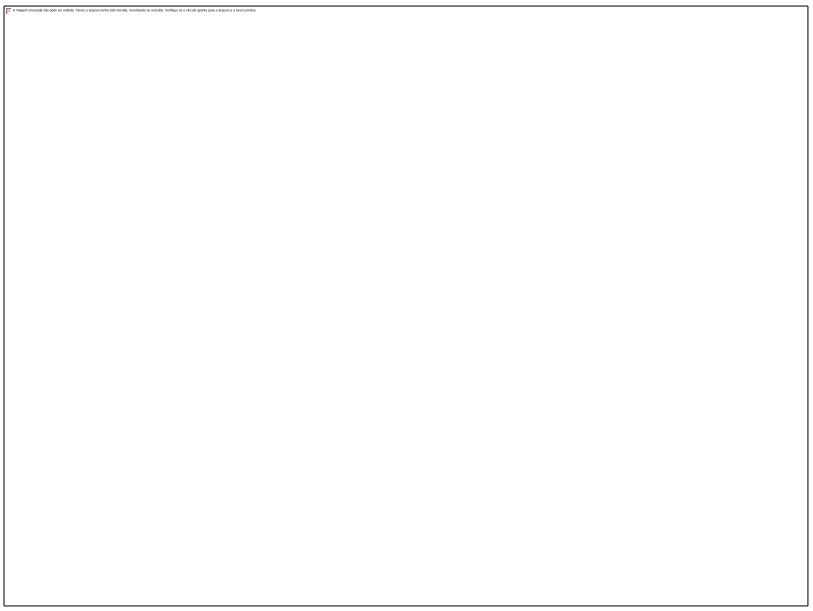


Figura 9: Nitrobenzeno monomérico realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o nitrogênio

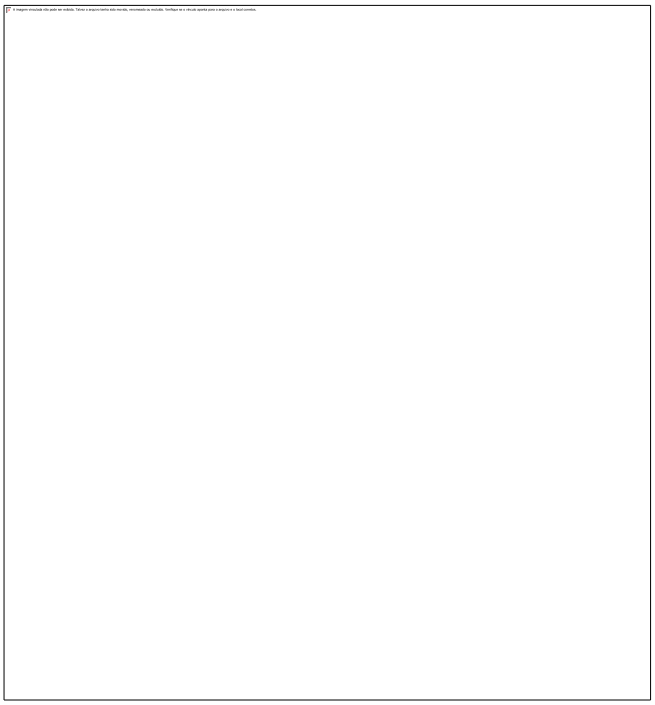


Figura 10: Representação do orbital HOMO do monómero

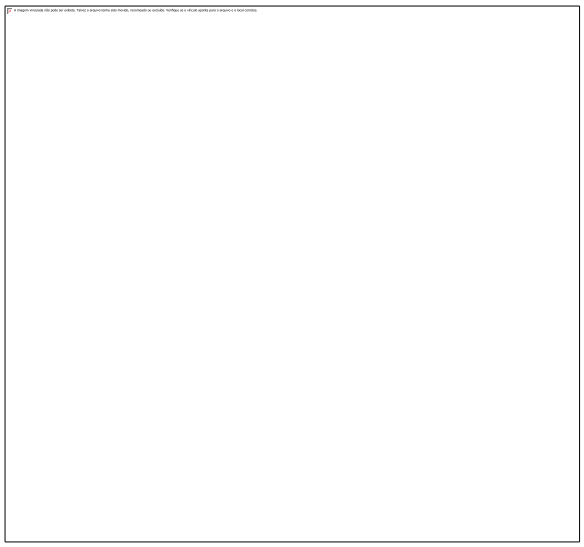


Figura 11: Nitrobenzeno dimérico na configuração cis realizando um ataque O-C, enquanto há transferência do hidrogênio para o oxigênio

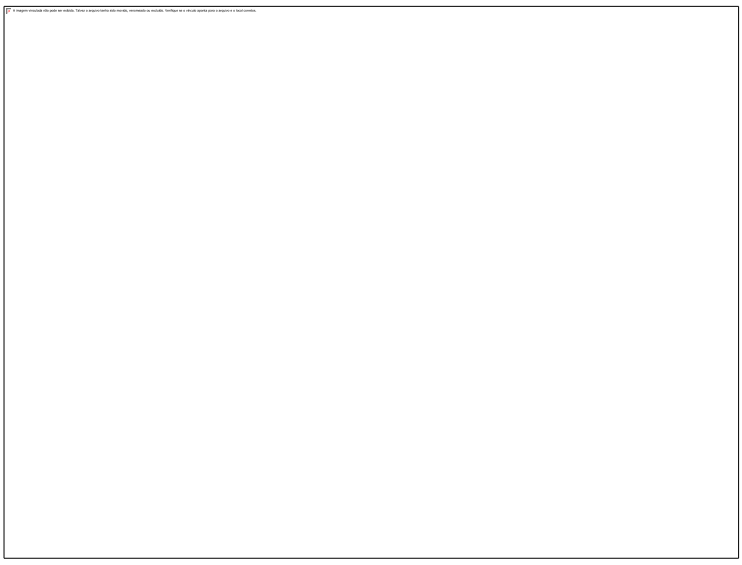


Figura 12: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o oxigênio

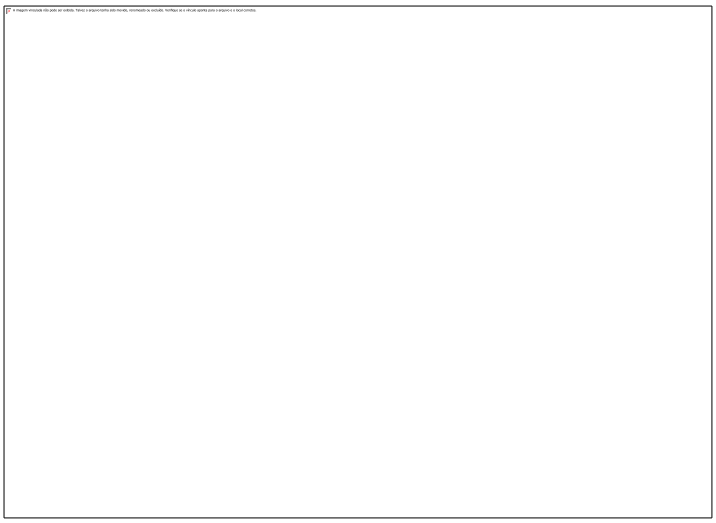


Figura 13: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio

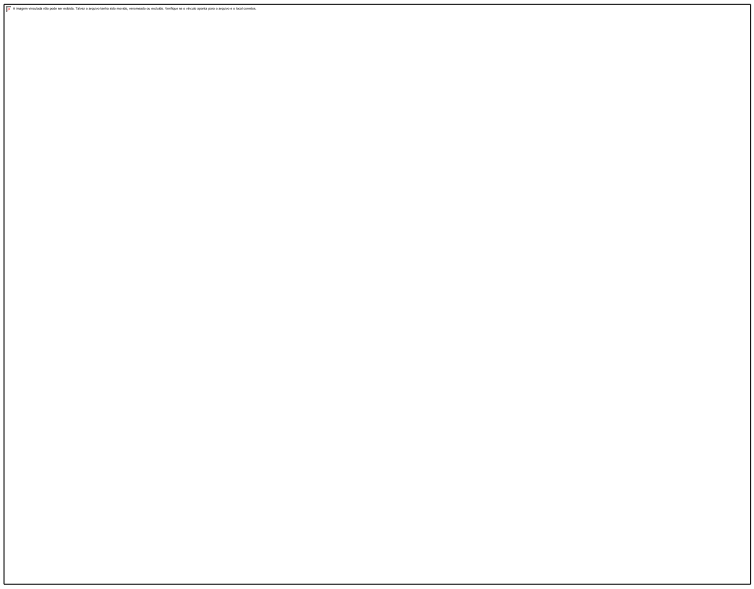


Figura 14: Nitrobenzeno dimérico na configuração trans realizando um ataque O-C enquanto está ocorrendo a transferência de próton para o nitrogênio

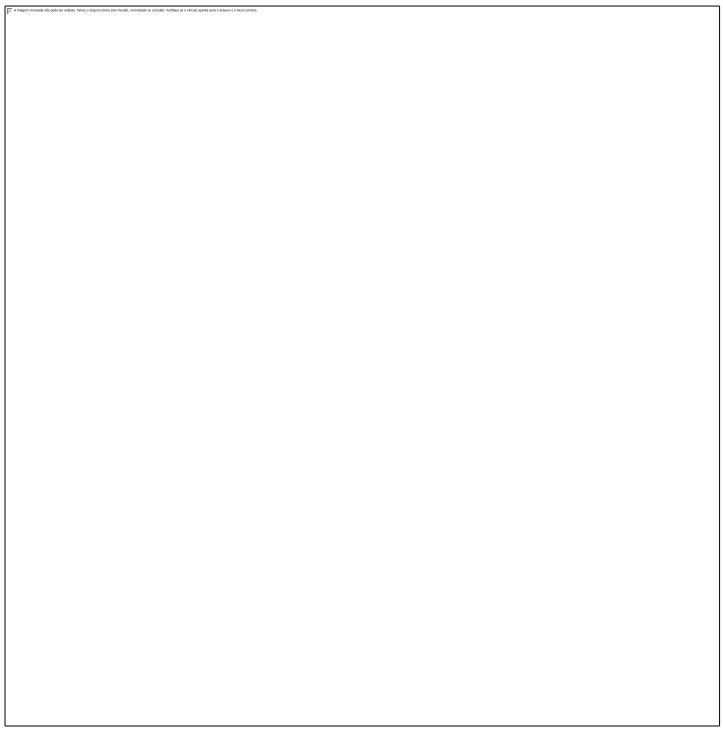


Figura 15:Estado de transição proposto para a reação envolvendo duas moléculas de nitrobenzeno e o derivado de L-prolina, com formação da ligação C–O

CÓDIGO: ET0878

AUTOR: NATALIA VITORIA NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NEVES

TÍTULO: Quantificação não destrutiva de óleo de palma em manteiga da terra por NIR e imagens digitais.

Resumo

A Manteiga de Garrafa é um produto artesanal típico do Nordeste brasileiro, de elevado valor comercial e frequentemente alvo de adulterações por óleos vegetais, prática proibida pela IN SDA nº 30/2001. Este trabalho propôs o uso de imagens digitais e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), associadas à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para detectar e quantificar adulterações por óleo de palma (OP). Foram preparadas 15 amostras em triplicata, com concentrações de OP entre 12 e 40%. As imagens foram obtidas por smartphone e decompostas em canais RGB para extração de parâmetros colorimétricos, enquanto os espectros NIR foram adquiridos na faixa de 1600–2200 nm e submetidos à seleção de variáveis pelo Algoritmo Genético. Os modelos PLS apresentaram elevada capacidade preditiva para ambos os métodos. As regiões espectrais selecionadas, entre 1800–2000 e 2100–2200 nm, estão associadas a grupos C–H e ésteres presentes nos triacilgliceróis, importantes para a identificação de OP nas misturas. O teste t para amostras independentes indicou ausência de diferença estatisticamente significativa entre os métodos. Assim, as imagens digitais e a espectroscopia NIR portátil demonstraram potencial como ferramentas rápidas, robustas e promissoras para a detecção e quantificação de adulterações em Manteiga de Garrafa, contribuindo para a fiscalização da qualidade do produto de forma rápida e *in situ*.

Palavras-chave: Manteiga de Garrafa; NIR; Imagem; Quantificação.

TITLE: Non-destructive quantification of palm oil in "manteiga da terra" using NIR and digital images.

Abstract

“Manteiga de Garrafa” is an artisanal product typical of the Brazilian Northeast; it holds high commercial value and is frequently subject to adulteration with vegetable oils—a practice prohibited by Normative Instruction IN SDA No. 30/2001. This study proposed the use of digital imaging and near-infrared (NIR) spectroscopy, combined with partial least squares (PLS) regression, to detect and quantify adulteration with Palm Oil (PO). Fifteen samples were prepared in triplicate, with PO concentrations ranging from 12% to

40%. Images were captured using a smartphone and decomposed into RGB channels to extract colorimetric parameters, while NIR spectra were acquired in the 1600–2200 nm range and subjected to variable selection via the Genetic Algorithm. The PLS models demonstrated high predictive capability for both methods. The selected spectral regions—1800–2000 nm and 2100–2200 nm—are associated with C–H groups and esters found in triacylglycerols, which are key to identifying PO in the mixtures. An independent-samples t-test indicated no statistically significant difference between the methods. Thus, digital imaging and portable NIR spectroscopy demonstrated potential as rapid, robust, and promising tools for detecting and quantifying adulteration in “Manteiga de Garrafa”, contributing to rapid, in situ product quality monitoring.

Keywords: Manteiga de Garrafa; NIR; Imaging; Quantification.

Introdução

A Manteiga de Garrafa, também conhecida como Manteiga da Terra, é uma variação típica do Nordeste do Brasil, valorizada por seu aroma, sabor e coloração amarelada. Além disso, é um produto alimentar natural e uma das gorduras comestíveis mais caras, sendo assim, a adição de gorduras mais baratas surge, como alternativa para reduzir o preço da manteiga e diminuir o custo de produção sem alterar o valor final (Tibola et. al, 2018), omitindo essa informação ao consumidor, sem a devida declaração no rótulo, o que caracteriza adulteração. Instrução Normativa da Secretária de Defesa Agropecuária (IN SDA) nº 30/2001, divulgada pelo Ministério da Agricultura, referente à produtos alimentícios artesanais, proíbe explicitamente o uso de conservantes, como o sorbato de potássio (C6H7KO2), e de insumos não lácteos, como gorduras e óleos vegetais (tais como soja, coco e palma).

Nesse sentido, a análise de imagens digitais e NIR portátil apresentam-se como estratégias promissoras para aplicações relacionadas ao controle de qualidade e à verificação da autenticidade de produtos alimentícios, sobretudo em ambientes que dispõem de recursos analíticos limitados (J. GOPAL, 2024). Entretanto, a consolidação dessas abordagens ainda requerem estudos de validação mais abrangentes, contemplando diferentes tipos de matrizes alimentares. Além disso, fatores associados à aquisição das imagens, tais como condições de iluminação, balanço de branco, resolução da câmera e características do sensor, podem interferir diretamente no desempenho dos modelos quimiométricos.

Dessa forma, embora a espectroscopia no infravermelho próximo espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e as técnicas de análise de imagens apresentem, individualmente, resultados promissores na autenticação de alimentos, ainda são escassas as investigações que estabelecem uma comparação direta entre essas abordagens para a identificação de adulterações provocadas pela adição de óleos vegetais à manteiga de garrafa. Da mesma forma, são limitados os estudos que avaliam sistematicamente o desempenho analítico dessas técnicas empregando um mesmo conjunto de amostras e estratégias quimiométricas equivalentes. Nesse cenário, os métodos quimiométricos são importantes para o tratamento de dados complexos, sejam eles obtidos por técnicas espectroscópicas ou por imagens digitais. A partir dessas ferramentas, é possível extrair informações relevantes dos dados analisados e utilizá-las na diferenciação das amostras, contribuindo para uma avaliação mais confiável da autenticidade dos alimentos e para a identificação de possíveis adulterações (SAADAT, 2022; SAUZIER, 2021).

Assim, o presente trabalho propõe a aplicação de imagens digitais e da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), associadas à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para a quantificação de adulterações em Manteiga da Terra decorrentes da adição de óleo de palma (OP), visando à identificação e ao mapeamento de amostras adulteradas.

Metodologia

2.1. Produção da manteiga

Para o desenvolvimento da metodologia, foram utilizados três lotes de manteiga pura, adquiridos em uma indústria de produtos artesanais localizada no município de Currais Novos, no Seridó Potiguar, Rio Grande do Norte. Para garantir a confiabilidade, a composição de ácidos graxos da manteiga de garrafa comercial foi determinada por GC-MS, após derivatização em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs), com o objetivo de confirmar sua autenticidade antes da preparação das amostras adulteradas.

A Figura 1 apresenta os cromatogramas obtidos para a amostra pura e para a amostra após a adição dos óleos vegetais, permitindo visualizar as diferenças no perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) decorrentes da adulteração. Na amostra de manteiga de garrafa, observou-se a predominância de ácidos graxos de cadeia longa, com destaque para os ácidos oleico e linoleico, que apresentaram abundância relativa conjunta de 34,01%, seguidos pelos ácidos palmítico (27,32%), esteárico (19,41%) e mirístico (12,60%). A composição obtida apresentou concordância com o perfil característico da gordura láctea, embora tenha sido observado um teor ligeiramente superior de ácido esteárico, o que pode estar relacionado à variabilidade natural da composição da gordura do leite. Dessa forma, a análise por GC-MS foi utilizada como uma caracterização química de referência, contribuindo para a confirmação da autenticidade da amostra de manteiga de garrafa Mundoca e para a verificação de sua adequação como matriz de referência para os ensaios de adulteração. Além disso, as alterações observadas no perfil cromatográfico após a incorporação do óleo de palma evidenciaram modificações na composição de ácidos graxos decorrentes da adulteração. Assim, os resultados obtidos por GC-MS forneceram suporte à procedência e à confiabilidade da amostra utilizada nas análises subsequentes.

Neste estudo, foram preparadas 15 amostras em triplicata, com concentração de óleo de palma entre 12 e 40%, com incrementos de 2%. Após pesagem em balança analítica, as amostras foram aquecidas a 70 ºC sob agitação para homogeneização das amostras e armazenadas em tubos de ensaio cobertos com papel alumínio e mantidos sob temperatura ambiente até o momento das análises realizadas no mesmo dia com o auxílio do Espectrômetro portátil NIR e imagens digitais.

A homogeneização da mistura fez-se necessária, tendo em vista que a manteiga de garrafa apresenta uma fase sólida formada pelo aglomerado da gordura animal e uma parte oleosa que fica na parte de cima do frasco, como mostrado na figura 2. Após a finalização, as amostras foram submetidas aos instrumentos de análise de forma aleatória.

2.2. Aquisição dos Espectros (NIR-FTIR)

Os espectros foram obtidos por um espectrômetro portátil de Infravermelho na região próximo (NIR) e software ARCoptix FT-NIR Rocket spectrometer (ARCoptix S.A., Switzerland). Onde, para cada amostra foram adicionadas três gotas, com uma micropipeta de 100 L, separadamente sob o papel alumínio (do qual foi retirado o background e usado como suporte). De cada tubo foram realizadas leituras com 10 varreduras no modo de absorbância na faixa de 1600 a 2200 nm com a segunda maior detecção de luz no modo high do equipamento.

As medições foram realizadas da Manteiga comercial pura e as adulterações com Óleo de Palma (OP), totalizando 336 espectros obtidos, dos quais foi realizado o espectro médio para cada mistura e tratados na região de interesse. Estes foram unificados em uma única matriz. O preparo e medições foram realizados em triplicata inter-week. Desse modo, os espectros foram pré-processados no MATLAB R2014a com PLS Toolbox 7.9.3, utilizando correção de linha de base, suavização Savitzky-Golay, derivadas, normalização e mean center, visando otimizar os modelos multivariados.

2.3. Aquisição das imagens digitais

As imagens digitais foram captadas utilizando uma câmera de celular da marca Xiaomi, modelo Redmi Note 12 (versão 4G) - o qual possui três câmeras em conjunto contendo um sensor principal de 50 MP, ultrawide de 8 MP e uma câmera macro de 2 MP. O celular foi posicionado em uma posição fixa frente a uma câmara construída com uma caixa de isopor, revestida com uma superfície branca fosca - para evitar reflexos que interfiram no resultado, uma lâmpada com iluminação LED na parte de cima (tampa da caixa) e um suporte para posicionar o tubo de ensaio. As imagens foram processadas no RStudio para extração dos parâmetros colorimétricos (histogramas) correspondentes aos canais RGB e posteriormente modeladas no software MATLAB, usando o Kennard Stone para fazer a divisão dos grupos de Calibração (70%) e previsão (30%), em seguida realizar o Algoritmo dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Resultados e Discussões

A modelagem por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando os dados extraídos das imagens digitais, apresentou coeficiente de determinação na previsão (R^2) de 0,96804 (Figura 3a), indicando elevada capacidade preditiva do modelo. Para os dados espectrais obtidos por NIR, o modelo apresentou R^2 de 0,934189 (Figura 3b), com seleção de variáveis pelo Algoritmo Genético (GA) nas regiões de 1800–2000 nm e 2100–2200 nm. A aplicação do GA possibilitou a seleção das regiões espectrais mais relevantes para a construção do modelo, reduzindo a quantidade de variáveis e minimizando a influência de informações pouco relevantes ou redundantes. As regiões selecionadas estão

associadas a bandas de combinação envolvendo grupos C–H e ésteres presentes nos triacilgliceróis, características relevantes para a identificação de óleo de palma nas misturas (YANG, 2005). Dessa forma, a seleção dessas variáveis reforça a relação entre as informações espectrais e a presença do adulterante nas amostras, contribuindo para a obtenção de um modelo mais simples e interpretável. Para os dados de NIR, a aplicação do Algoritmo Genético permitiu selecionar as variáveis espectrais mais relevantes para a modelagem, reduzindo a dimensionalidade dos dados e favorecendo a obtenção de um modelo com adequada capacidade preditiva, mesmo diante do número limitado de amostras.

A análise dos VIP-scores (Variable Importance in Projection) permitiu identificar as variáveis que apresentaram maior contribuição para a construção do modelo PLS. De modo geral, valores de VIP superiores a 1 são considerados indicativos de variáveis com maior relevância para a explicação da variabilidade dos dados e para a capacidade preditiva do modelo. Para as imagens digitais, observou-se maior contribuição das variáveis associadas ao canal Green, indicando que as informações relacionadas a esse componente de cor foram mais relevantes para a estimativa das concentrações de óleo de palma, evidenciado pela figura 4a. Esse comportamento pode estar relacionado às alterações nas características de coloração da matriz provocadas pela adição do adulterante, permitindo estabelecer uma relação entre a intensidade das componentes RGB e a concentração de óleo de palma. Dessa forma, os VIP-scores contribuíram não apenas para avaliar a importância das variáveis empregadas na modelagem, mas também permitiram identificar quais informações colorimétricas apresentaram maior contribuição para a predição das concentrações de óleo de palma.

A validade e a precisão dos modelos foram avaliadas por meio da Região de Confiança Conjunta Elíptica (EJCR), demonstrado na figura 5. Para ambos os métodos, o ponto ideal permaneceu dentro da região de confiança, indicando ausência de erros sistemáticos significativos e demonstrando a validade dos modelos desenvolvidos.

Por fim, para verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos pelos métodos de NIR e imagens digitais, foi aplicado o teste t para amostras independentes, considerando nível de significância de 5%. O valor de P obtido foi 0,0682, superior a 0,05. Dessa forma, não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os métodos, indicando que ambos apresentam desempenho comparável para a detecção e quantificação das adulterações em Manteiga de Garrafa por óleo de palma.

A comparação dos coeficientes de determinação obtidos para os modelos evidencia que ambos os métodos apresentaram desempenho satisfatório, com maior capacidade preditiva para o modelo baseado em imagens digitais. Esse resultado demonstra que as variações de cor provocadas pela presença de óleo de palma na Manteiga de Garrafa foram suficientes para estabelecer uma relação quantitativa entre os parâmetros colorimétricos e o grau de adulteração. Embora o NIR apresente maior quantidade de informações espectrais, a utilização das imagens digitais mostrou-se uma alternativa eficiente e de menor complexidade instrumental para a avaliação das amostras. Os resultados obtidos demonstram que as duas estratégias analíticas apresentam potencial para aplicações voltadas ao controle de qualidade e à fiscalização de produtos alimentícios. Destaca-se, particularmente, a utilização de imagens digitais, por apresentar baixo custo, facilidade de aquisição e possibilidade de análise rápida das amostras. A

associação das imagens digitais e da quimiometria pode, portanto, representar uma alternativa acessível aos métodos instrumentais convencionais, especialmente em análises preliminares e situações que demandem respostas rápidas.

Conclusão

Conclui-se que as metodologias desenvolvidas neste trabalho empregando as técnicas de imagens digitais e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), aliadas à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), apresentaram elevado potencial para a detecção e quantificação de adulterações em Manteiga de Garrafa por óleo de palma. Os modelos desenvolvidos demonstraram alta capacidade preditiva, as figuras de mérito mostraram-se lineares, exatas, sensíveis e confiáveis nas faixas de concentrações estudadas, e o teste estatístico indicou que não há diferença significativa entre os métodos avaliados, reforçando a confiabilidade da análise por imagens digitais como alternativa ao uso da espectroscopia NIR. Dessa forma, os resultados obtidos demonstram que essas metodologias constituem ferramentas rápidas, não destrutivas e promissoras para o monitoramento in situ da autenticidade e da qualidade da Manteiga de Garrafa, contribuindo para o combate a fraudes alimentares e para a proteção do consumidor e dos vendedores que seguem as normas vigentes.

Referências

AKTAS, Ayse Burcu; TEMUR, Gamze Nur; OKCU, Busra Nur. Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics for chemical property prediction of chemically interesterified lipids with butterfat and vegetable oils during storage. Journal of Molecular Structure, v. 1274, p. 134503, 2023. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134503.

AMARAL, R. B.; LUZ, E. R. Uso de imagens digitais baseadas em smartphone na química analítica: uma revisão em pesquisas realizadas no Brasil. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, [s. l.], v. 16, p. e20241611, nov. 2024.

ARAÚJO GOMES, A. *et al*. Digital image-based chemometrics for food analysis. Food Chemistry, [s. l.], v. 486, 144531, nov. 2024.

BASSBASI, M.; DE LUCA, M.; IOELE, G.; OUSSAMA, A.; RAGNO, G. Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant analysis (PLS-DA) applied to infrared spectroscopy (FTIR) data. Journal of Food Composition and Analysis, v. 33, p. 210-215, 2014.

BEATTIE, J. Renwick *et al*. Multivariate prediction of clarified butter composition using Raman spectroscopy. Lipids, v. 39, n. 9, p. 897-906, 2004.

CHANG, Y. *et al*. Rapid and simultaneous determination of fat and protein contents in butter using rapid evaporative ionization mass spectrometry. Food Control, [s. l.], v. 133, 108617, mar. 2022.

DANKOWSKA, A. *et al*. Determination of butter adulteration by synchronous fluorescence spectroscopy and successive projections algorithm-linear discriminant analysis. International Journal of Food Science & Technology, [s. l.], v. 49, n. 12, p. 2628-2634, dez. 2014.

GARCÍA RAMOS, Jennifer; DE SOUZA JÚNIOR, Roberto Silva; BORGES, Endler Marcel. How Digital images are transforming chemical education: A review of laboratory-based applications. ACS omega, v. 10, n. 30, p. 32651-32672, 2025.

GONZALEZ-ORTEGA, R. *et al*. Detection of butter adulteration with palm stearin and coconut oil by differential scanning calorimetry coupled with chemometric data analysis. Food Control, [s. l.], v. 157, 110165, mar. 2024 (publicado online 2023).

Guimarães, Eloiza, et al. "Aplicação das figuras de mérito multivariadas na validação de metodologias em análises de biocombustíveis empregando espectroscopia no infravermelho médio e PLS." Revista Virtual de Química 7.6 (2015): 2242-2254.

HEUSSEN, Patricia C. M.; JANSSEN, Hans-Gerd; SAMWEL, Irene B. M.; VAN DUYNHOVEN, John P. M. The use of multivariate modelling of near infra-red spectra to predict the butter fat content of spreads. Analytica Chimica Acta, v. 595, n. 1-2, p. 176-181, 2007. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.048.

HOSSEINI, S. F. *et al*. Application of chemometrics based on digital image analysis for simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food samples. Food Chemistry, [s. l.], v. 470, 142619, abr. 2025 (publicado online 2024).

IORDACHE, A.-M. *et al*. Evaluation of the quality of local butters: a new approach based on Raman spectroscopy and supported by chemometrics. Scientific Reports, [s. l.], v. 9, 2019.

J. Gopal, M. Muthu, Handheld portable analytics for food fraud detection, the evolution of next-generation smartphone-based food sensors: The journey, the milestones, the challenges debarring the destination, TrAC - Trends in Analytical Chemistry 171 (2024). https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117504.

KANWAL, Nayab; SIDDIQUI, Amna Jabbar; MUSHARRAF, Syed Ghulam. Unmasking lard oil adulteration in buffalo-ghee (heat-clarified butter) and beef-tallow through 1H NMR based quantification. Journal of Food Composition and Analysis, v. 142, p. 107430, 2025.

KOCA, N.; KOCAOGLU-VURMA, N. A.; HARPER, W. J.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration. Food Chemistry, v. 121, n. 3, p. 778-782, 2010. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.12.083.

POVOLO, Milena; CONTARINI, Giovanna. Comparison of solid-phase microextraction and purge-and-trap methods for the analysis of the volatile fraction of butter. Journal of Chromatography A, v. 985, n. 1-2, p. 117-125, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01395-X.

SALAS-VALERIO, Walter Francisco; AYKAS, Didem P.; HATTA SAKODA, Beatriz A.; LUDENA-URQUIZO, Fanny E.; BALL, Christopher; PLANS, Marçal; RODRIGUEZ-SAONA, Luis. In-field screening of trans-fat levels using mid- and near-infrared spectrometers for butters and margarines commercialized in the Peruvian market. LWT – Food Science and Technology, v. 157, p. 113074, 2022. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.113074.

SUN, Huiyue; LU, Weiying; GAO, Boyan. Non-targeted detection of butter adulteration using pointwise UHPLC-ELSD and UHPLC-UV fingerprints with chemometrics. Food Chemistry, v. 356, p. 129604, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129604.

SAADAT, Saeida *et al*. Ciência forense de alimentos: Técnicas para determinação da autenticidade de produtos alimentícios. Forensic science international , v. 333, p. 111243, 2022.

SAUZIER, Georgina; VAN BRONSWIJK, Wilhelm; LEWIS, Simon W. Quimiometria em ciência forense: abordagens e aplicações. Analyst , v. 146, n. 8, p. 2415-2448, 2021.

TOMASZEWSKA-GRAS, Jolanta. Rapid quantitative determination of butter adulteration with palm oil using the DSC technique. Food Control, v. 60, p. 629-635, 2016.

UYSAL, Reyhan Selin; BOYACI, Ismail Hakki; GENIS, Hüseyin Efe; TAMER, Ugur. Determination of butter adulteration with margarine using Raman spectroscopy. Food Chemistry, v. 141, n. 4, p. 4397-4403, 2013. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.06.061.

WINDARSIH, A. *et al*. The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Authentication of Milk and Milk Products: A Review. International Journal of Food Science, [s. l.], v. 2021, 8853358, 2021.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J.; PARADKAR, M. M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. Food Chemistry, v. 93, n. 1, p. 25-35, 2005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.039.

Anexos



Figura 1- Perfis Cromatográficos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) obtidos de amostras comerciais de manteiga de garrafa e analisados por CG-MS da amostra pura.

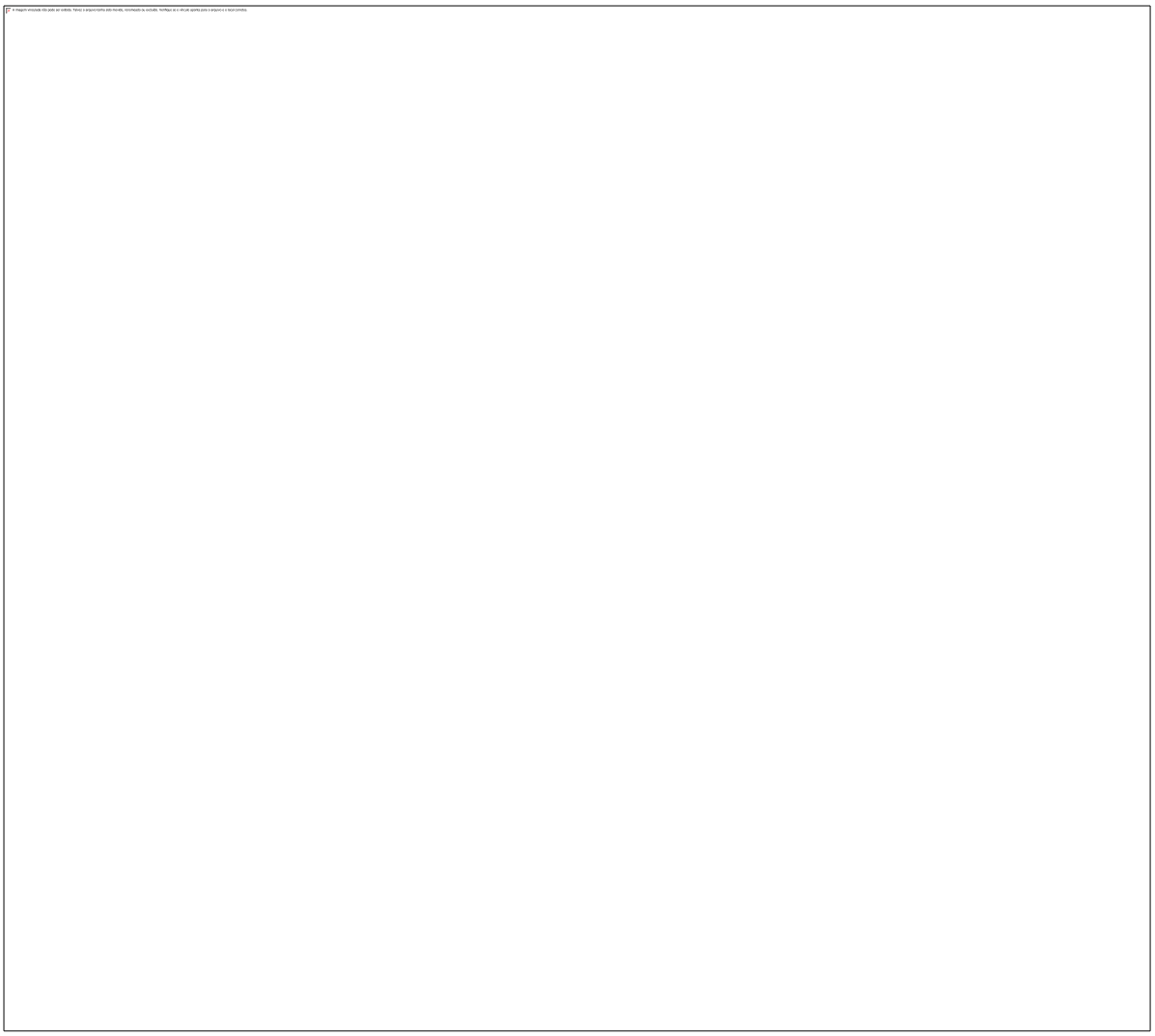


Figura 2- Percurso metodológico resumido.



Figura 3- Regressão linear via PLS para quantificação de óleo de palma: a) Imagens; b) NIR.



Figura 4- VIP Scores dos modelos a) Imagens; b) NIR.

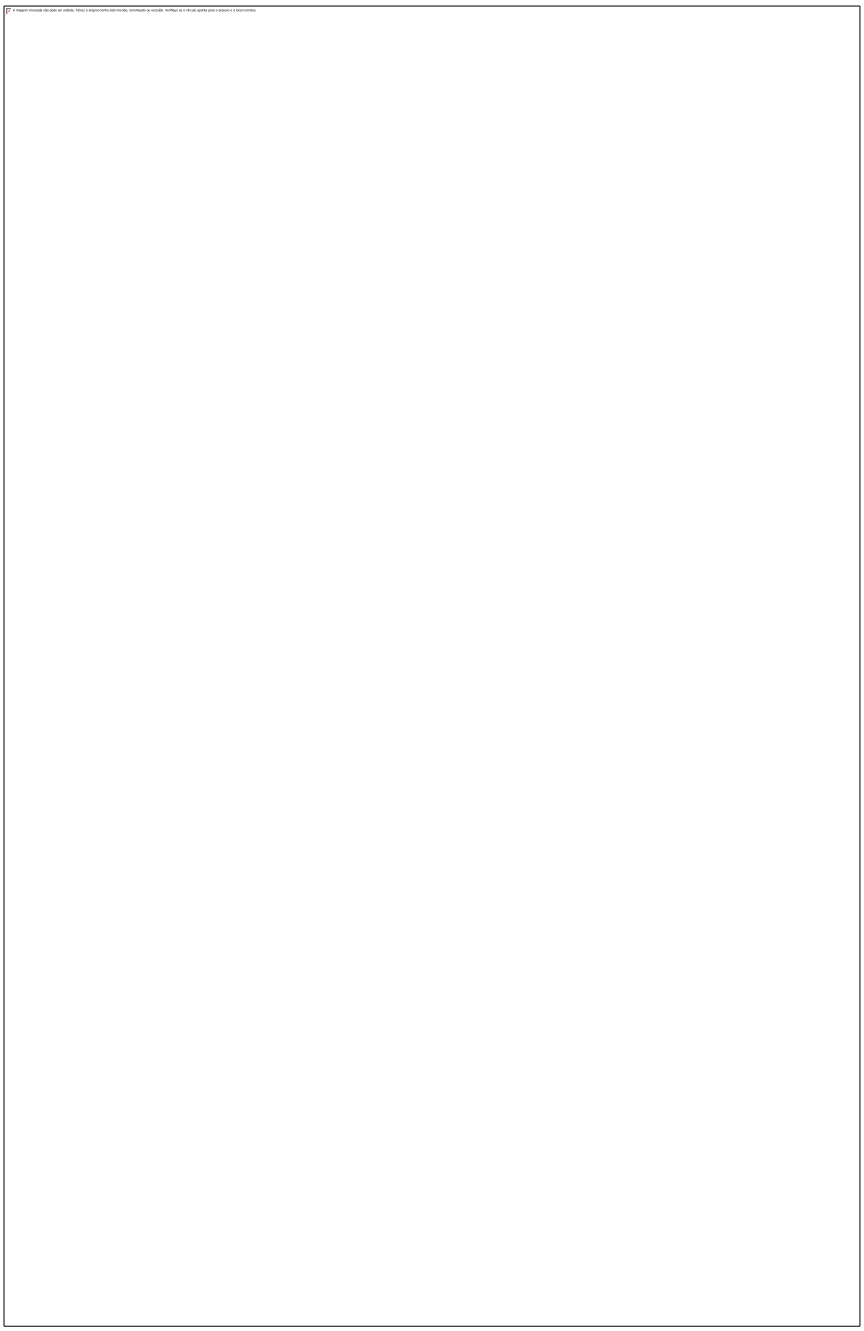


Figura 5- EJCR para os modelos PLS a) Imagens; b) NIR.

CÓDIGO: ET0900

AUTOR: GUSTAVO OLIVEIRA DE PAULA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Avaliação de Processo Inovador na Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea Baseada em Cinzas de Sementes de Adenanthera Pavonina

Resumo

Diante da demanda por novas fontes de energia renovável, o uso de um novo catalisador derivado de uma fonte vegetal, na obtenção de biocombustíveis, é uma estratégia promissora para reduzir a emissão de CO2 e o aquecimento global. Este estudo busca avaliar o potencial das cinzas da semente da árvore Adenanthera pavonina (Tento Vermelho) como um novo catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, sendo uma alternativa mais sustentável de catálise empregados nos métodos atuais. As amostras da semente foram coletadas em diversos pontos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e caracterizadas buscando avaliar suas propriedades físico-químicas para potencial uso como catalisadores na obtenção de biocombustível, a partir do óleo de soja comercial, e os resultados foram favoráveis, com um rendimento mássico médio de 85,9 +/- 1,9% (m/m), com o biodiesel produzido atendendo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), comprovando a aplicabilidade do material em um sistema catalítico.

Palavras-chave: Tento Vermelho. biomassa. biocatálise. biocombustível.

TITLE: Evaluation of an Innovative Process for Biodiesel Production via Heterogeneous Catalysis Based on *Adenanthera pavonina* Seed Ash

Abstract

Given the demand for new renewable energy sources, the use of a novel catalyst derived from a plant source for biofuel production represents a promising strategy to reduce CO2 emissions and global warming. This study evaluates the potential of ash from *Adenanthera pavonina* (red sandalwood tree) seeds as a novel heterogeneous catalyst for biodiesel production, offering a more sustainable alternative to the catalysts used in current methods. Seed samples were collected at various locations across the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) and characterized to assess their physicochemical properties for potential use as catalysts in biofuel production from commercial soybean oil. The results were favorable, showing an average mass yield of 85.9 ± 1.9% (w/w), with the produced biodiesel meeting the specifications of the

National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), thereby demonstrating the material's applicability in a catalytic system.

Keywords: tento vermelho. biomass. biocatalysis. biofuel.

Introdução

A demanda global por energia continua em crescimento acelerado, impulsionada pelo aumento populacional, pela intensificação dos processos de industrialização e pela expansão da urbanização. Historicamente, os combustíveis fósseis desempenharam papel central no desenvolvimento econômico; entretanto, a utilização intensiva dessas fontes tem gerado impactos ambientais significativos, incluindo a elevação das emissões de gases de efeito estufa, a poluição atmosférica, a acidificação dos oceanos e riscos à saúde pública. Nesse cenário, a busca por alternativas renováveis e ambientalmente sustentáveis configura-se como prioridade estratégica, alinhada aos compromissos globais de mitigação das mudanças climáticas e de transição energética (ANP, 2025).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), as fontes renováveis devem responder por aproximadamente 50% da geração elétrica mundial até 2030, enquanto a demanda por combustíveis fósseis apresenta tendência de estabilização nesta década (IEA, 2024). Entre as alternativas renováveis, os biocombustíveis destacam-se como soluções de transição, especialmente o biodiesel, que apresenta vantagens relacionadas à sua natureza renovável, biodegradabilidade e menor impacto ambiental quando comparado ao diesel derivado do petróleo. No Brasil, a trajetória de expansão do biodiesel é expressiva (Agência Brasil, 2025).

A produção nacional atingiu 9 bilhões de litros em 2024, sendo a região centro-oeste e sul as mais produtoras, como mostrado na Figura 1, impulsionada pelo aumento da mistura obrigatória de biodiesel no diesel (B14) e pela implementação de políticas públicas, como o RenovaBio e a Lei do Combustível do Futuro (Lei nº 14.993/24) (Scot Consultoria, 2025). Para 2025, as projeções indicam uma demanda em torno de 9,6 milhões de m³, representando um aumento de 5,9% em relação a 2024 (Notícias Agrícolas, 2025; Safras & Mercado, 2025; Cepea/Abiove, 2025).

Figura 1 - Produção de Biodiesel em 2025 por Região do Brasil

Fonte: reprodução do Painel Dinâmico de Produção do Biodiesel.

Como observado na Figura 2, a síntese de biodiesel ocorre predominantemente por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras processo no qual triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador, originando ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina como subproduto. Trata-se de uma rota tecnológica amplamente consolidada na indústria, reconhecida pela elevada eficiência de conversão, custo baixo e simplicidade operacional, características que justificam sua predominância frente a outras rotas de produção de biocombustíveis (Dalazem et al., 2024).

Figura 2 - Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel

Fonte: Silva; Souza; Almeida (2020)

Entretanto, a eficiência desse processo está fortemente associada ao tipo de catalisador empregado, o que representa um dos maiores desafios para a consolidação desses ésteres alquílicos em larga escala. Catalisadores homogêneos, como hidróxidos de sódio e potássio (Abdullah et al. 2017), embora eficientes, apresentam limitações relacionadas à recuperação, geração de efluentes e custos de purificação do produto. Como alternativa, os catalisadores heterogêneos de baixo custo e origem sustentável têm se intensificado nas pesquisas. Nesse contexto, resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos vêm sendo estudados pela sua disponibilidade e pela presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, capazes de atuar na catálise da transesterificação. Entre esses materiais, destacam-se as sementes da Adenanthera pavonina, conhecida popularmente como Tento Vermelho, uma planta nativa da América Tropical. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial das cinzas da semente como catalisador heterogêneo alternativo na síntese de biodiesel a partir do óleo de soja, considerando aspectos de eficiência reacional, viabilidade sustentável e aplicabilidade industrial.

Metodologia

2.1 Obtenção do Catalisador

A metodologia empregada neste estudo utilizou-se da semente de Adenanthera pavonina, popularmente conhecida como Tento Vermelho. Inicialmente, o resíduo in natura (TVN) foi coletado manualmente e submetido a tratamento térmico para obtenção do catalisador. O processo consistiu na calcinação das sementes em forno mufla, com rampa de aquecimento de 5 ºC/min, até atingir temperaturas entre 800 ºC e 1000 ºC, durante 1 à 4 horas, seguindo uma rampa de aquecimento controlada. Após a calcinação, a cinza resultante foi macerada até a formação de um pó fino, que constituiu o catalisador final (TVC).

Figura 3 - Semente da Adenanthera pavonina (a) Cinzas da Semente da Adenanthera pavonina (b)

Fonte: Autor, 2026

2.2 Caracterização do Catalisador

O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas analíticas. A difração de raios X (DRX) foi realizada em um equipamento Bruker D2Phaser, equipado com detector Lynxeye e radiação de cobre (CuKα, λ = 1,54 Å). A fluorescência de raios X (FRX) foi conduzida em um espectrômetro Bruker S2 Ranger. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador térmico simultâneo e calorímetro TG 209 F3 Tarsus – NETZSCH, sob atmosfera de nitrogênio (20 $mL \cdot min^{-1}$), da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 $°C \cdot min^{-1}$.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em espectrofotômetro IRAffinity-1 (Shimadzu, EUA), no intervalo de 4000 a 700 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1}, com 32 varreduras em temperatura ambiente. A morfologia e composição elementar foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS), utilizando o equipamento Tescan Vega.

2.3 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel formado foi caracterizado por técnicas de análise de densidade à 20 ºC e viscosidade cinemática à 40ºC pelo método ASTM D7042, utilizando um viscodensímetro Anton Paar, modelo SVM 3000. Os resultados de índice de acidez foram obtidos pelo método AOCS Cd 3d-63.

O resultado de Espectroscopia Raman foram obtidos a partir do equipamento Raman da Anton Paar, modelo Cora 5001, com as especificações de comprimento de onda (λ = 785 nm), potência do laser (p = 20 mW), e tempo de exposição da amostra (t = 10000 ms).

2.4 Produção do Biodiesel

2.4.1 Transesterificação

A síntese preliminar do biodiesel utilizou óleo de soja comercial (marca SOYA) como fonte de triglicerídeos e ácidos graxos. O catalisador aplicado foi a amostra TVC, com o objetivo de verificar a viabilidade de conversão do óleo em ésteres metílicos.

As reações foram conduzidas em balão de fundo redondo de três bocas, empregando 20 a 50 g de óleo, metanol e catalisador em proporções relativas à massa da matéria-prima. A razão molar álcool/óleo variou de 15:1 a 21:1, enquanto a quantidade de catalisador correspondeu a 5–10% da massa do óleo (Lima, 2021). O catalisador foi previamente seco em estufa e adicionado ao metanol sob aquecimento e agitação, durante 2 a 4 horas, para formação do metóxido. Em seguida, o óleo de soja foi aquecido entre 60 e 80 ºC, sob agitação constante, e então adicionado ao metóxido, permanecendo em reação por 4 a 8 horas. Após o término, a mistura de ésteres alquílicos foi transferida para funil de decantação, permitindo a separação do biodiesel, da glicerina, do excesso de metanol e dos resíduos de catalisador.

2.4.2 Lavagem e Purificação

A purificação do biodiesel envolveu lavagens sequenciais com soluções aquosas de HCl (0,5%) e NaCl saturado, além de água destilada, visando à remoção do glicerol residual, neutralização de ácidos graxos livres e redução da acidez do produto (Oliveira, 2022). O processo consistiu na adição de 20 mL de solução ao funil de decantação, seguido de agitação e repouso por 30 minutos, considerando a maior densidade do meio aquoso em relação ao biodiesel. O procedimento foi repetido para as soluções de NaCl e para a lavagem final com água destilada.

2.4.3 Secagem e Armazenagem

Na etapa final, o biodiesel foi submetido à secagem conforme norma ASTM D2709. Para tal, adicionou-se 0,1–0,3 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) ao biocombustível, sob agitação por 30 minutos. A mistura foi então filtrada em papel qualitativo, obtendo-se o biodiesel seco. Posteriormente, foi realizado o cálculo do rendimento mássico, e o produto final armazenado em frascos de vidro âmbar hermeticamente fechados, de modo a prevenir contaminações e degradações oxidativas.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta pesquisa contemplam análises relacionadas a amostra in natura (TVN) comparada diretamente ao material final da semente calcinada (TVC), a fim de comparar as transformações físico-químicas do material, além de observar o potencial do catalisador na aplicação da produção do biodiesel.

3.1 Caracterização do Catalisador

3.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios X (XRD) é uma técnica fundamental para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, baseada na interação da radiação X com a rede atômica do sólido, permitindo a determinação precisa do arranjo tridimensional dos átomos em sua estrutura (IUPAC, 2025).

Figura 4 - Difratometria de raios x das amostras TVN (a) e TVC (b)

Fonte: Autor, 2026

Contudo, observa-se na figura 4a a presença de picos em torno de $2\theta \approx 15°$ e 22°, característicos da celulose do tipo I, associados aos planos cristalográficos (1-10) e (200), respectivamente (French, 2020; Xu et al., 2024). Esses picos confirmam que o material é rico em matéria orgânica de natureza lignocelulósica, ainda que envolto por uma fração amorfa significativa. Tal comportamento indica a coexistência de regiões cristalinas e não cristalinas, o que é típico de biomateriais vegetais (Poletto & Ornaghi, 2021). A predominância da fase amorfa reforça a necessidade de tratamento térmico ou químico para remover a matéria orgânica, permitindo o isolamento e a análise mais precisa dos componentes cristalinos presentes no resíduo. Esse perfil difratométrico, portanto, não apenas evidencia a presença de celulose I, mas também demonstra o potencial do material como precursor para aplicações tecnológicas em processos catalíticos e energéticos (Xu et al., 2024; IEA Bioenergy, 2025).

Na figura 4b, os picos característicos do difratograma confirmam a presença de fases inorgânicas formadas ou estabilizadas após a calcinação. Os reflexos atribuídos ao óxido de potássio (K_2O), localizados em 41,50° e 66,53° (200) e (220) (ICSD 060489), indicam a permanência de espécies potássicas cristalinas, mesmo considerando a

possibilidade de volatilização parcial durante o aquecimento. Em paralelo, a presença de CaO é claramente evidenciada pelos picos em 32,2°, 37,4° e 53,9° (111), (200), (220) (ICSD 14922), coerentes com a completa decomposição térmica do carbonato de cálcio, resultando na formação de óxido de cálcio como fase majoritária. O reflexo intenso observado em 42,9° (200), juntamente com os picos em 62,3° e 78,6° (220), (311) (ICSD 9863), é característico do MgO, indicando que os compostos magnésicos presentes na biomassa também foram convertidos para óxido durante o tratamento térmico. Além disso, o pico em 18,1° (001) (ICSD 15471) revela a formação de $Ca(OH)_2$, sugerindo hidratação parcial do CaO durante o resfriamento ou manuseio da amostra, dado o caráter altamente higroscópico desse óxido. A presença de fosfatos de cálcio é confirmada pelos reflexos situados em 30,7°, 34,2° e 53,7° (0210), (214), (10 2 10) (ICSD 923), compatíveis com a fase $Ca_3(PO_4)_2$, termoestável e tipicamente encontrada em cinzas de biomassa contendo fósforo. Esses resultados, em conjunto, demonstram que a calcinação promoveu a conversão dos precursores minerais em óxidos e fosfatos cristalinos bem definidos, os quais constituem as principais fases minerais do material analisado.

3.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para a avaliação da composição química, foi realizado uma análise de espectrometria de fluorescência de raios x na amostra TVN e TVC, como demonstra a Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras TVN e TVC

Componente

TVN

TVC

Potássio (K)

35,32%

12,52%

Cálcio (Ca)

58,92%

62,25%

Magnésio (Mg)

2,38%

16,09%

Fósforo (P)

2,10%

6,02%

Enxofre (S)

0,65%

0,78%

Fonte: Autor, 2026

A análise de Fluorescência de Raios X revelou que o material é constituído majoritariamente pelos componentes Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg), elementos amplamente reconhecidos por sua relevância catalítica em processos de transesterificação. A presença de altas concentrações de cálcio, magnésio e potássio no material calcinado é um indicativo promissor de sua potencial atividade catalítica. Esses elementos básicos podem neutralizar os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, facilitando a reação de transesterificação e a formação de ésteres alquílicos (biodiesel) (Farouk et al., 2025). Além disso, a estrutura porosa e a área superficial elevada, típicas de materiais calcinados, podem contribuir para uma maior eficiência catalítica (Carmo et al., 2024).

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes no catalisador obtido, permitindo uma avaliação mais detalhada de sua composição química superficial. O espectro apresentado (Figura 5) evidencia uma série de bandas características.

Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN (a) e TVC (b).

Fonte: Autor, 2026

Observa-se na figura 5a uma banda larga em torno de 3 400 cm^{-1}, atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (O–H), possivelmente associados tanto à presença de água adsorvida quanto a grupos alcoólicos e fenólicos do material. Essa característica pode favorecer a adsorção de moléculas polares, contribuindo para a eficiência do processo de transesterificação (Kanwal et al., 2025). Na região de 2 920–2 850 cm^{-1}, verificam-se bandas referentes ao estiramento C–H de cadeias alifáticas, indicando a presença de componentes orgânicos residuais. Já a absorção intensa em 1 710 cm^{-1} corresponde ao estiramento da carbonila (C=O), sinalizando a presença de grupos carboxílicos ou ésteres, os quais podem participar de interações importantes durante a catálise. Entre 1 600–1 500 cm^{-1}, é possível identificar absorções associadas a ligações duplas C=C, relacionadas a insaturações presentes na matriz orgânica do resíduo. Na faixa de 1 200–1 100 cm^{-1}, destacam-se bandas de estiramento C–O, típicas de álcoois ou ésteres, reforçando a natureza heterogênea do catalisador. Por fim, absorções em torno de 900–700 cm^{-1} podem ser associadas a vibrações de deformação fora do plano de grupos O–H (Kanwal et al., 2025); (Rosset; Perez-Lopez, 2019).

A identificação dessas funções químicas confirma que o material apresenta uma superfície ativa com grupos polares e apolares, que podem influenciar tanto a adsorção dos reagentes quanto a estabilidade do catalisador. Como destacado por Souza (2025), a presença de grupos como hidroxilas e carbonilas exerce papel relevante no desempenho catalítico de resíduos aplicados na produção de biodiesel, reforçando a importância da análise espectroscópica para compreender a relação entre estrutura química e reatividade (Rosset; Perez-Lopez, 2019).

O espectro de FTIR da amostra de Tento Vermelho calcinada (Figura 5b) apresenta bandas características associadas predominantemente às espécies inorgânicas formadas após o processo de calcinação, compatíveis com sua composição majoritária em Ca, K, Mg e P. A calcinação em alta temperatura promove a decomposição completa dos constituintes orgânicos da biomassa, resultando em um espectro dominado por vibrações de óxidos metálicos e fosfatos.

Observa-se a ausência de bandas típicas de materiais orgânicos, tais como estiramentos C–H (2800–3000 cm^{-1}) e grupos O–H associados à lignocelulose (3200–3600 cm^{-1}), indicando degradação térmica completa da matéria orgânica. Uma leve depressão na região próxima a 3400 cm^{-1} pode estar relacionada à presença residual de grupos O–H adsorvidos fisicamente, comum em materiais inorgânicos porosos. A região entre 1400–1500 cm^{-1} apresenta uma banda intensa, atribuída aos modos vibracionais do carbonato (ν_3 de CO_3^{2-}) (Sow, 2016), frequentemente associado à formação de $CaCO_3$ ou $MgCO_3$ remanescentes ou re-precipitados após a calcinação. A forte absorção observada entre 1000–1100 cm^{-1} é característica de vibrações assimétricas do ânion fosfato (PO_4^{3-}), indicando a presença de fosfatos de cálcio, potássio ou magnésio (Gomes et al., 2020). Bandas adicionais entre 900–950 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento P–O ou M–O–P (M = Ca, Mg, K), típicas de espécies fosfáticas parcialmente cristalinas. Na região abaixo de 700 cm^{-1} são observadas bandas associadas a vibrações de ligação metal–oxigênio (M–O), especialmente Ca–O, Mg–O e K–O (Yemata et al., 2025). Essas bandas largas e intensas são consistentes com a formação de óxidos estáveis após calcinação, reforçando a natureza predominantemente inorgânica do sólido final.

Em conjunto, o espectro FTIR evidencia que a amostra calcinada é composta majoritariamente por óxidos e fosfatos metálicos de Ca, K e Mg, com traços de carbonatos residuais, confirmando a conversão da biomassa original em uma matriz inorgânica rica em minerais, demonstrando coerência entre a composição elementar e os grupos funcionais identificados no espectro de infravermelho.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com de Espectroscopia energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada para avaliar a morfologia do Tento Vermelho em seu estado natural (TVN) e após a calcinação (TVC), conforme a Figura 6. A micrografia da amostra in natura revela uma estrutura celular complexa, amorfa e irregular, formada por células arredondadas e interconectadas. Essa morfologia é típica de materiais vegetais, cuja composição lignocelulósica confere heterogeneidade e porosidade superficial (Kanwal et al., 2025).

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras TVN e TVC

Fonte: Autor; 2026

Após a calcinação, observa-se uma transformação morfológica significativa, com estrutura mais uniforme e cristalina, apresentando formas angulares e facetadas. Esse comportamento está associado à decomposição da matriz orgânica e à reorganização em óxidos metálicos, conforme relatado para resíduos lignocelulósicos calcinados (Alebrahim; Bejan, 2001).

A remoção da matéria orgânica aumenta a estabilidade térmica e expõe os óxidos metálicos, favorecendo a formação de sítios ativos catalíticos, aspecto relevante para processos de conversão energética e catálise heterogênea, como a produção de biodiesel (Kanwal et al., 2025; Alebrahim; Bejan, 2001).

As imagens da Figura 7 apresentam o mapeamento EDS da amostra in natura, indicando baixa presença superficial de metais como cálcio e potássio. Como as reações catalíticas ocorrem na superfície do catalisador (Hutchings, 2021), a matéria orgânica pode dificultar a atuação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes na amostra.

Figura 7 - Mapeamento EDS da amostra TVN

Fonte: Autor, 2026

A amostra TVC apresenta composição mais favorável à reação devido à degradação da matéria orgânica durante o tratamento térmico. Os componentes metálicos ficam mais expostos na superfície, favorecendo a formação de sítios ativos. A Figura 8 evidencia a presença de potássio e, principalmente, cálcio, enquanto o EDS indica a quase completa remoção do carbono. A elevada presença de oxigênio sugere a formação de óxidos metálicos, confirmando a efetividade da calcinação.

Figura 8 - Mapeamento EDS da amostra TVC

Fonte: Autor, 2026

Em geral, os mapeamentos EDS das Figuras 7 e 8 confirmam a presença e dispersão dos elementos nas superfícies das amostras. Assim como na FRX, observa-se predominância de potássio e cálcio.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise Termogravimétrica, mostrada na Figura 9, revela dados importantes para o conhecimento do material.

Figura 9 - Curvas de análise termogravimétrica de TG/DTG da amostra in natura TVN (a) e da amostra calcinada TVC (b)

Fonte: Autor, 2026

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a estabilidade térmica e os eventos de decomposição de materiais, fornecendo informações relevantes sobre a perda de massa em função da temperatura. Conforme

ilustrado na Figura 9, o perfil térmico do material em estudo revela distintos estágios de degradação, correspondentes a processos como perda de umidade, decomposição de grupos orgânicos e degradação da matriz principal. A primeira etapa de perda de massa, geralmente abaixo de 150 °C, está associada à eliminação de água adsorvida e umidade residual, característica comum em materiais de origem natural ou quimicamente modificados (Macheli; Malefane; Jewell, 2025). Entre 200 °C e 400 °C, ocorre a degradação de componentes orgânicos, como cadeias laterais ou grupos funcionais instáveis, representando a principal fração da perda de massa total.

No caso da amostra calcinada TVC, observa-se um evento térmico em torno de 430 °C, possivelmente relacionado à degradação de compostos de potássio e à formação de óxido de potássio (K_2O). Um segundo evento ocorre aproximadamente a 700 °C, característico da decomposição térmica do carbonato de cálcio em óxido de cálcio (CaO). A presença desses elementos é relevante, pois ambos são amplamente utilizados como catalisadores na produção de biodiesel, evidenciando o potencial catalítico do material final (Botti et al., 2020); (Macheli; Malefane; Jewell, 2025).

3.2 Síntese do Biodiesel

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos em um dos ensaios de produção de biodiesel utilizando o catalisador heterogêneo TVC. Após a reação de transesterificação, observou-se a formação de três fases distintas: a fase de ésteres alquílicos (biodiesel), o catalisador sólido e a fase aquosa, constituída principalmente pela glicerina, co-produto da reação (Aderibigbe et al., 2021). A identificação da glicerina é fundamental, pois confirma que ocorreu a conversão dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal em ésteres metílicos, evidenciando a formação do biodiesel (Cunha et al., 2024). Este fenômeno é consistente com os mecanismos clássicos de transesterificação, nos quais a presença de um catalisador adequado favorece a quebra das ligações éster-glicerol, promovendo simultaneamente a geração de glicerina como co-produto (Santos; Santos; Souza, 2023).

Figura 10 - Síntese de biodiesel utilizando o catalisador TVC

Fonte: Autor, 2026

O rendimento mássico médio obtido foi de 85,9 ± 1,9% (m/m) em relação à massa inicial de óleo, valor considerado satisfatório para esta etapa de desenvolvimento de um catalisador experimental, como destaca Rodrigues et al. (2024). Este resultado indica que uma parcela significativa dos triglicerídeos foi efetivamente transformada em biodiesel, embora ainda haja espaço para otimização, considerando fatores como razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação e quantidade de catalisador empregado (Marques; Moraes; Pinto, 2017). Durante todos os ensaios, o pH do meio permaneceu constante em torno de 7, configurando um ambiente neutro, condição alinhada às recomendações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a produção segura e eficiente de biodiesel (Mandora et al., 2016).

É importante destacar que o catalisador heterogêneo TVC, por apresentar grupos ativos capazes de interagir com os triglicerídeos, atua promovendo uma transesterificação mais seletiva e minimizando a formação de subprodutos indesejados (Ruatpuia; Halder; Rokhum, 2022). No entanto, a eficiência completa do catalisador depende de múltiplas

variáveis, incluindo a dispersão da fase sólida, a interação superfície-subscrita, a estabilidade térmica e química durante a reação, bem como a regeneração após ciclos de uso (Gomes; Barañano; Guimarães, 2023). Por isso, trabalhos futuros devem focar em estudos cinéticos detalhados, variação de parâmetros operacionais e análise de reusabilidade do catalisador, a fim de maximizar a conversão de triglicerídeos e o rendimento final de biodiesel (Burmana et al., 2024).

3.3 Caracterização do Biodiesel

3.3.1 Densidade e Viscosidade

Com o objetivo de comprovar a formação do biodiesel, foram realizadas análises de viscosidade cinemática, massa específica e índice de acidez do óleo utilizado como matéria-prima e do biodiesel obtido. Os resultados apresentados na Tabela 2 evidenciam alterações nessas propriedades após a transesterificação, confirmando a conversão do óleo em biodiesel (Camargo; Manea; Oliveira, 2024; ANP, 2023).

Tabela 2 - Análises de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo de soja e do BD-TVC comparados a especificação vigente da ANP.

Fonte: autor, 2026

Em relação às especificações da resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023 para biodiesel (B100), os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que a massa específica e a viscosidade cinemática do biodiesel atendem aos limites estabelecidos pela regulamentação vigente. Além disso, os valores de índice de acidez do óleo e do biodiesel constituem um importante parâmetro para avaliar a qualidade da matéria-prima e a eficiência do processo de produção. Em conjunto, esses resultados confirmam a obtenção de um biodiesel com propriedades físico-químicas compatíveis com os requisitos da ANP.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman (figura 11) obtidos para as amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de soja utilizando hidróxido de potássio (BD-KOH) e o catalisador proposto (BD-TVC), sob excitação em 785 nm, potência de 20 mW e tempo de integração de 10 000 ms, apresentam perfis espectrais típicos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), confirmando a formação de biodiesel em ambos os sistemas catalíticos. Em ambas as amostras observa-se a presença de bandas intensas na região entre 1400 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}, atribuídas às vibrações de deformação dos grupos CH_2 e CH_3, características das cadeias alifáticas longas dos ésteres graxos. A manutenção dessas bandas, sem deslocamentos significativos, indica que a estrutura hidrocarbonada do biodiesel é preservada independentemente do catalisador empregado (Su et al., 2023).

Figura 11 - Espectroscopia Raman do biodiesel BD-KOH e BD-TVC.

Fonte: autor, 2026

A banda localizada em torno de 1650 cm^{-1}, associada ao estiramento C=C, é observada nos dois espectros e está relacionada à presença de insaturações provenientes dos ácidos graxos do óleo de soja. A similaridade espectral nessa região sugere que o catalisador alternativo não promove alterações estruturais indesejáveis, como hidrogenação e isomerização das duplas ligações, mantendo a composição típica do biodiesel vegetal (Firdous et al., 2016). Destaca-se ainda a presença bem definida da banda entre 1700 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}, atribuída ao estiramento do grupo C=O da função éster, considerada um dos principais marcadores espectrais para a identificação de biodiesel por espectroscopia Raman. A intensidade dessa banda em ambas as amostras confirma de forma inequívoca a ocorrência da reação de transesterificação dos triglicerídeos em ésteres metílicos (Miranda et al., 2024; Firdous et al., 2016). Comparativamente, o biodiesel obtido com o catalisador proposto (BD-TVC) apresenta intensidades relativas ligeiramente superiores em algumas bandas características, especialmente nas regiões associadas às vibrações C=C e C=O, sem alteração das posições espectrais. Essas variações de intensidade indicam diferenças no grau de conversão ou na organização molecular da matriz formada, sem comprometer a identidade química do biodiesel produzido (Su et al., 2023).

Conclusão

4 CONCLUSÃO

A cinza derivada da semente do Tento Vermelho (Adenanthera pavonina) demonstrou ser um catalisador heterogêneo altamente promissor para a reação de transesterificação na síntese de biodiesel utilizando óleo de soja como fonte triglicerídica. Em alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 da ONU, esta pesquisa propõe uma alternativa inovadora e ambientalmente amigável para o setor de biocombustíveis, valorizando resíduos vegetais locais e otimizando os processos catalíticos.

As técnicas de caracterização físico-química (FRX, DRX, FTIR e MEV/EDS) evidenciaram que o tratamento térmico por calcinação promoveu a degradação da matriz orgânica lignocelulósica amorfa, expondo uma superfície rica em óxidos e fosfatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com destaque para o cálcio, o potássio e o magnésio. Esses elementos configuram os sítios ativos essenciais para a eficiência da catálise heterogênea.

Os ensaios de síntese comprovaram a viabilidade do processo, alcançando um rendimento mássico médio satisfatório de 85,9 ± 1,9% (m/m) e a coprodução bem-sucedida de glicerina. As análises de densidade, viscosidade e espectroscopia Raman confirmaram a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), cujas propriedades físico-químicas atenderam às especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O rigor técnico e a inovação tecnológica deste projeto renderam o depósito de uma patente (protocolo nº BR 10 2026 014219 0), atestando o seu caráter inédito e o alto potencial de aplicação industrial.

Por fim, como continuação desta pesquisa, serão realizados o estudo detalhado do reuso e da estabilidade do catalisador, bem como a investigação da cinética da reação de transesterificação, visando a maximização do processo e sua aplicação sustentável.

Referências

Abdurrojaq, N.; Decitasari, R. D.; Aisyah, L.; Nur, A.; Faturrahman; Bahtiar, S.; Sujarwati, W.; Wibowo, C. S.; Anggarani, R.; Maymuchar. Perbandingan uji densidade utilizando o método ASTM D1298 com ASTM D4052 na biodiesel baseado em óleo de palma. Lembaran Publicação de Petróleo e Gás, v. 55, n. 1, p. 47-55, abril 2021. e-ISSN: 2598-0300, ISSN: 2089-3396.

Abdullah, Sharifah Hanis Yasmin Sayid et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 70, p. 1040-1051, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008.

Aderibigbe, F. A.; Shiru, S.; Saka, H. B.; Amosa, M. K.; Mustapha, S. I.; Alhassan, M. I.; Adejumo, A. L.; Abdulraheem, M.; Owolabi, R. U. Heterogeneous catalysis of second generation oil for biodiesel production: A review. ChemBioEng Reviews, v. 8, n. 2, p. 78–89, 2021. DOI: 10.1002/cben.202000035.

Agência Brasil. Produção de biodiesel cresce em 20 anos e chega a 77 bilhões de litros. 2025. Disponível em: https://agenciabrasil.ebc.com.br/meio-ambiente/noticia/2025-01/producao-de-biodiesel-cresce-em-20-anos-e-chega-a-77-bilhoes-de-litros.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023. Diário Oficial da União, 5 abr. 2023. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao. Acesso em: 04/09/2025

Alagumalai, A.; Mahian, O.; Hollmann, F.; Zhang, W. Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: a critical review. Science of the Total Environment, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144856.

Alebrahim, A.; Bejan, A. Thermodynamic optimization of heat-transfer equipment configuration in an environmental control system. International Journal of Energy Research, v. 25, p. 1127-1150, 2001. DOI: 10.1002/er.743.

Alvarenga, B. M.; Soares, M. A. Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. Revista Ceres, v. 57, n. 6, p. 721-729, 2010. DOI: https://doi.org/10.1590/S0034-737X2010000600004.

Binhweela, F.; Ahmad, M. I.; Shakir, M. A. Utilization of residual lipids for biodiesel: optimization and thermodynamics investigation of beef tallow transesterification. International Journal of Green Energy, 2025. DOI: https://doi.org/10.1080/15435075.2025.2508474.

Botti, R. F.; Innocentini, M. D. M.; Faleiros, T. A.; Mello, M. F.; Flumignan, D. L.; Santos, L. K.; Franchin, G.; Colombo, P. Biodiesel processing using sodium and potassium geopolymer powders as heterogeneous catalysts. Molecules, v. 25, n. 12, p. 2839, 2020. DOI: 10.3390/molecules25122839.

Buasri, A.; Chaiyut, N.; Loryuenyong, V.; Worawanitchaphong, P.; Trongyong, S. Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. Scientific World Journal, 2013. DOI: 10.1155/2013/460923.

Burmana, A. D.; Tambun, R.; Haryanto, B.; Sarah, M.; Alexander, V. Reusability of Amberlyst CM-4 catalyst through continuous methanol washing with nitrogen gas in biodiesel production using lauric acid as feedstock. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 10, 2024. p. 100928. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100928.

Camargo, M. A. C.; Manea, G. K. B.; de Oliveira, E. C. Design of experiments for evaluating the relevance of change in test method for kinematic viscosity of opaque oils. Metrology 2024, v. 4, p. 15–23. https://doi.org/10.3390/metrology4010002.

Carmo, J.V.C.; Nogueira, J.; Bertoldo, G.M.; Clemente, F.E.; Oliveira, A.C.; Campos, A.F.; Duarte, G.C.S.; Tehuacanero-Cuapa, S.; Jiménez-Jiménez, J.; RodríguezCastellón, E. Porous Nanostructured Catalysts Based on Silicates and Their Surface Functionality: Effects of Silica Source and Metal Added in Glycerol Valorization. Catalysts 2024, 14, 526. https://doi.org/10.3390/ catal14080526.

Cernoch, M.; Hájek, M.; Skopal, F. Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil. Bioresource Technology, v. 101, p. 7397–7401, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.003.

Cunha, I. M. F.; Gonçalves, C. R.; Freitas, K. C.; Almeida, N. G.; Olegário Baldo. Obtenção do catalisador heterogêneo gliceróxido de potássio a partir do aproveitamento da glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel. Revista Observatorio de la Economia Latinoamericana, v. 22, n. 10, p. 01-15, 2024. DOI: 10.55905/oelv22n10-260.

Cunha, I. M. F.; Xisto, G. R.; Itokagi, D. M. Parâmetros reacionais para obtenção do biodiesel etílico de óleo de soja à temperatura ambiente. OELV, v. 21, n. 10, p. 094, 2023. DOI: https://doi.org/10.55905/oelv21n10-094.

Dalazem, L. G.; Borba, C. E.; Ribeiro, C.; Musial, C.; Uchoa Sobrinho, T. Síntese de catalisador heterogêneo à base de vidro verde e cascas de ovo residual para aplicação na reação de transesterificação. ConResSol, v. 8, n. 25, p. IV-019, 2024. DOI: https://doi.org/10.55449/conresol.8.25.IV-019.

Farouk, Sabah Mohamed; Tayeb, Aghareed M.; Abdel-Hamid, Shereen M. S.; Osman,

Randa M.; Mustafa, Hassan M. M. Enhanced performance and reduced emissions in compression-ignition engine fueled with biodiesel blends synthesized via CaO and MgO nano catalysts.BMC Chemistry, v. 19, art. 241, 2025. https://doi.org/10.1186/s13065-025-01604-0.

Firdous, S. et al. Optical characterization of pure vegetable oils and their biodiesels using Raman spectroscopy. Laser Physics, v. 26, n. 4, p. 046001, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1054-660X/26/4/046001.

French, A. D. Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. Cellulose, v. 27, p. 5445–5448, 2020. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03172-z.

Gomes, M. A.; Barañano, A. G.; Guimarães, D. Óxido de cálcio oriundo de concha como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel: uma revisão. In: XXVII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XXIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação e XIII Encontro de Iniciação à Docência - Universidade do Vale do Paraíba, 2023. DOI: 10.18066/inic0951.231.

Hutchings, G. J. Understanding reaction mechanisms in heterogeneously catalysed reactions. Faraday Discussions, v. 229, p. 9–34, 2021. DOI: https://doi.org/10.1039/d1fd00023c.

Istadi, I.; Mabruro, U.; Kalimantini, B. A.; Buchori, L.; Anggoro, D. D. Reusability and stability tests of calcium oxide based catalyst (K2O/CaO-ZnO) for transesterification of soybean oil to biodiesel. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, v. 11, n. 1, p. 34-39, 2016. DOI: 10.9767/bcrec.11.1.413.34-39.

Kate, A.; Sahu, L. K.; Pandey, J.; Mishra, M.; Sharma, P. K. Green catalysis for chemical transformation: the need for the sustainable development. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, v. 5, p. 100248, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100248.

Kanwal, H.; Anwar, F.; Tanvir, A.; Mumtaz, M. W. Optimization of trimetallic Cu–Cr–Ca nanoparticle-catalyzed transesterification of amla (Phyllanthus emblica L.) seed oil: analytical characterization and fuel properties of biodiesel. RSC Adv., v. 15, p. 13838, 2025. DOI: 10.1039/d5ra00098j.

Lessa do Nascimento, T.; Maciel, M. A. M.; Bertini, L. M.; Rios, M. A. de S. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (Glycine max) a partir de parâmetros físico-químicos. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 3, p. 218-230, 2020. DOI: https://doi.org/10.34117/bjdv6n3-218.

Restante de referências: https://docs.google.com/document/d/1I-aP6Frjsjfa0pgXlCfsaRp_33QRtJu4fBFGjDmUmu8/edit?usp=sharing

Anexos

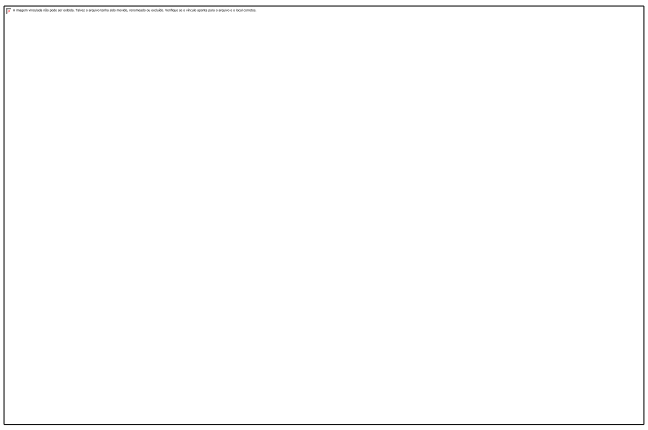


Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras TVN e TVC

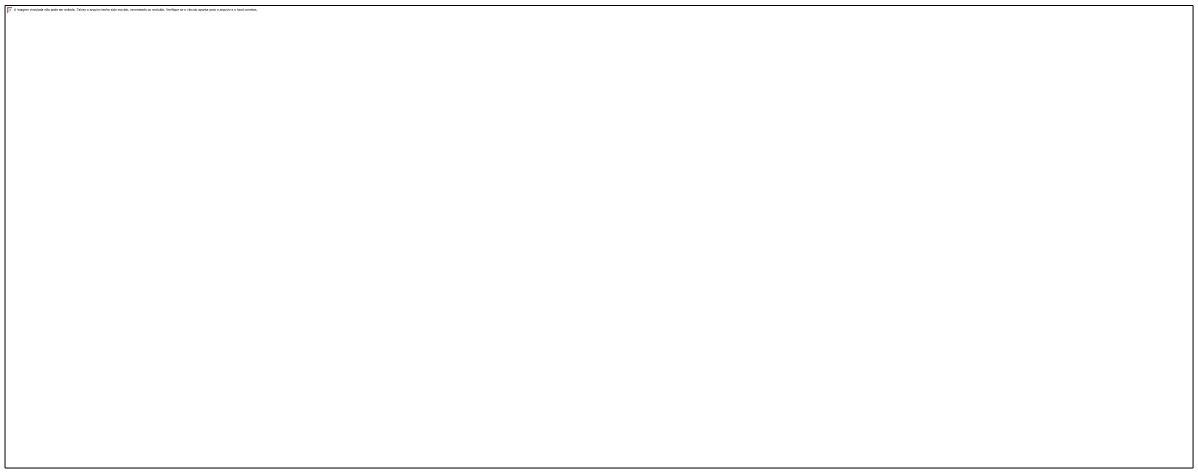


Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN (a) e TVC (b).

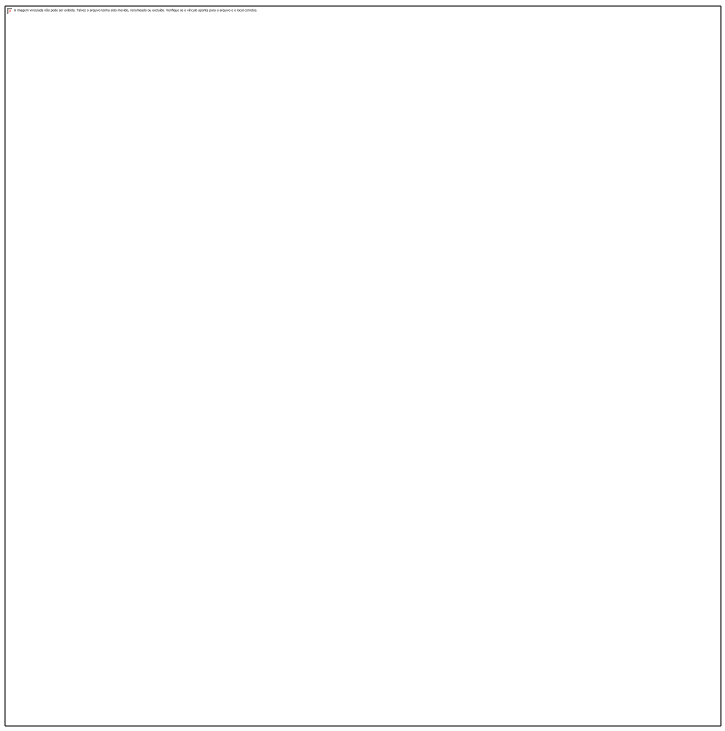


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras TVN e TVC

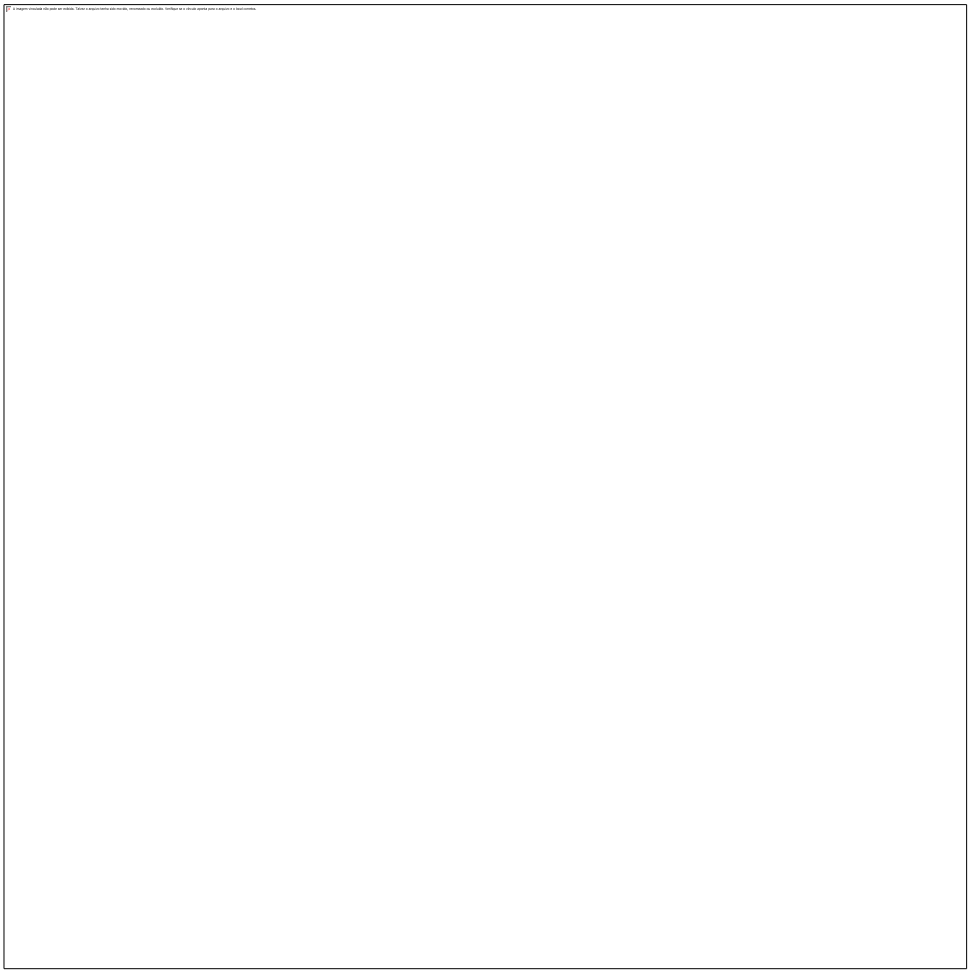


Figura 7 - Mapeamento EDS da amostra TVN

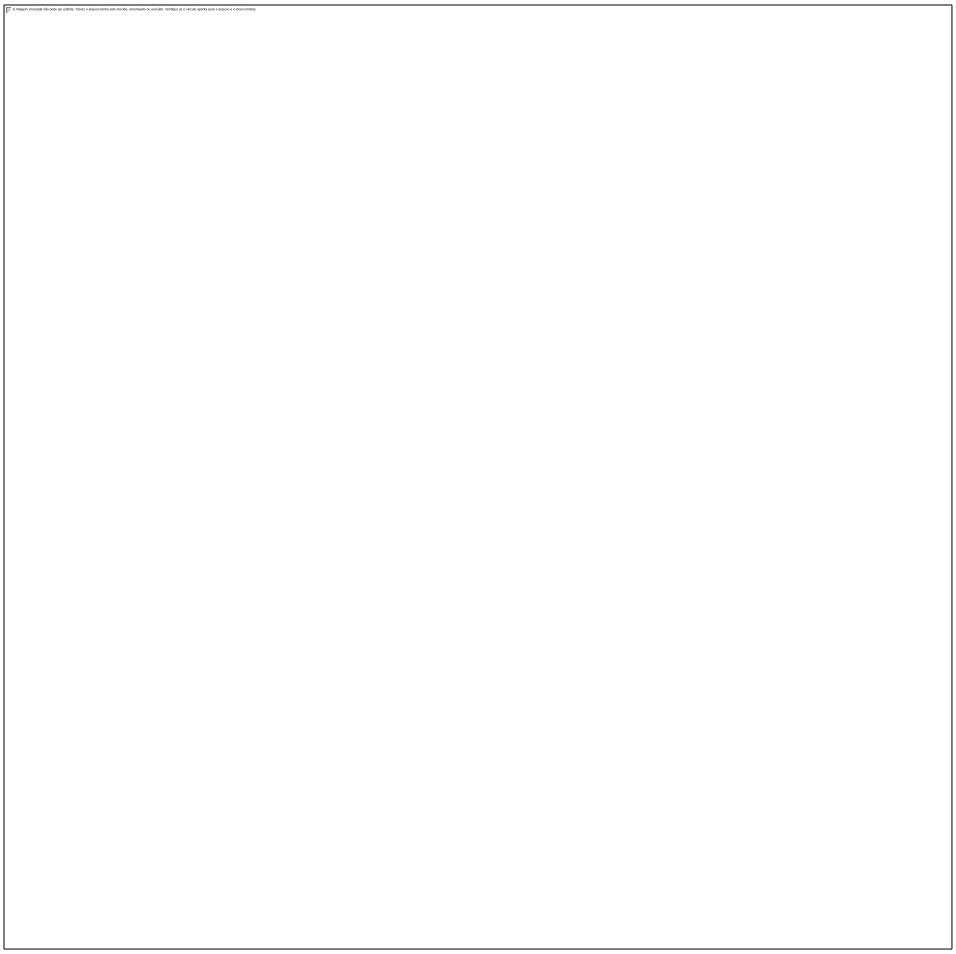


Figura 8 - Mapeamento EDS da amostra TVC

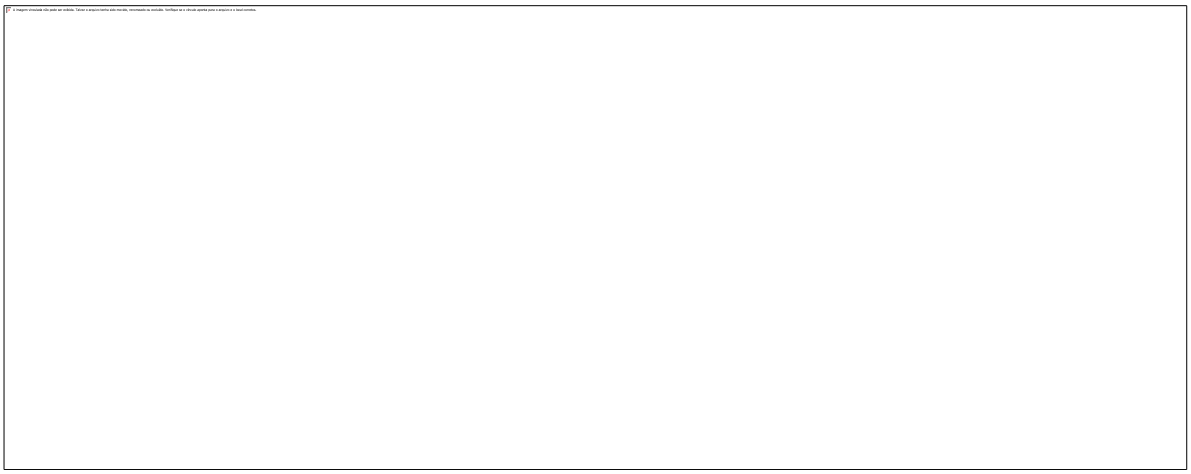


Figura 9 - Curvas de análise termogravimétrica de TG/DTG da amostra in natura TVN (a) e da amostra calcinada TVC (b)

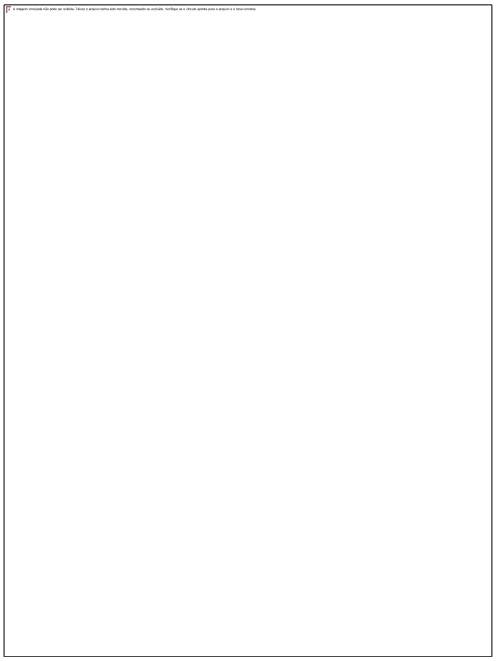


Figura 10 - Síntese de biodiesel utilizando o catalisador TVC

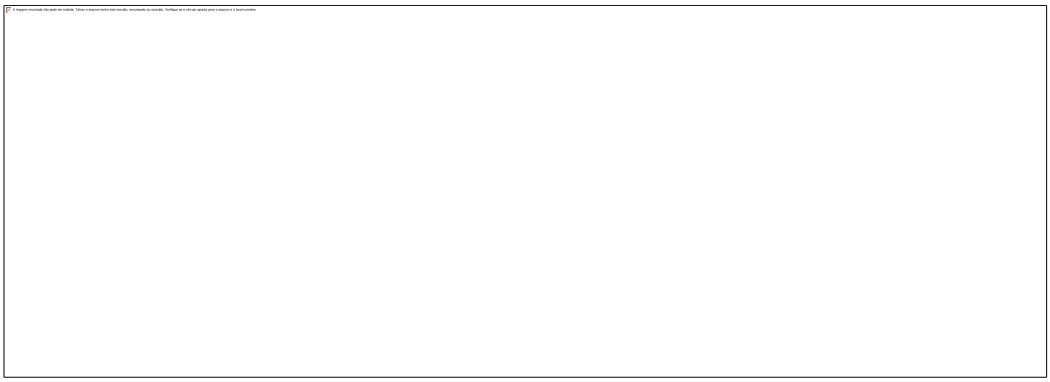


Tabela 2 - Análises de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo de soja e do BD-TVC comparados a especificação vigente da ANP.

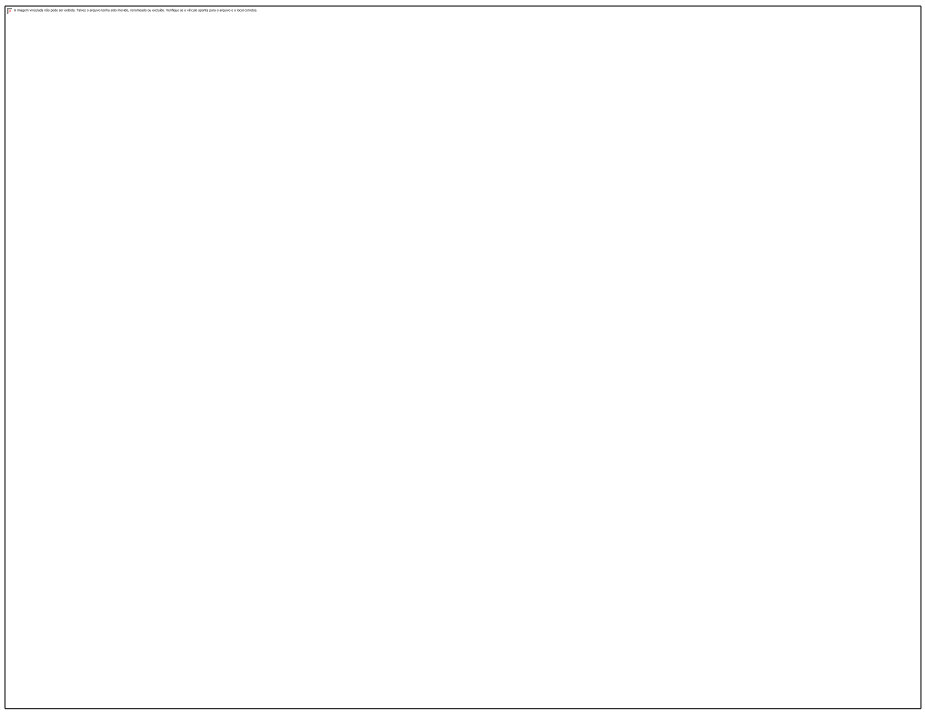
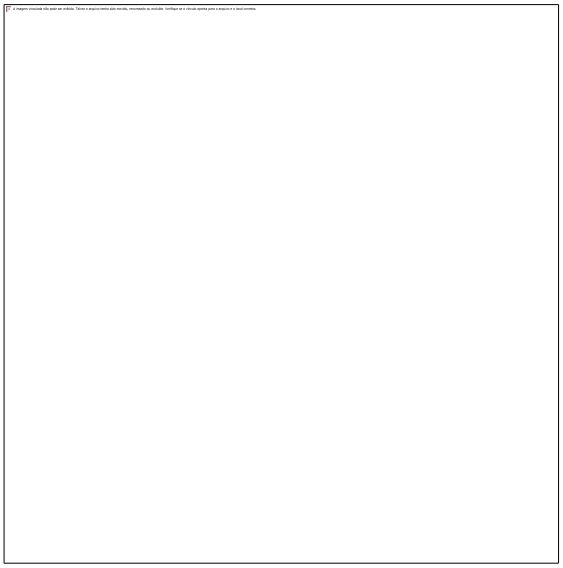


Figura 11 - Espectroscopia Raman do biodiesel BD-KOH e BD-TVC.



ODS

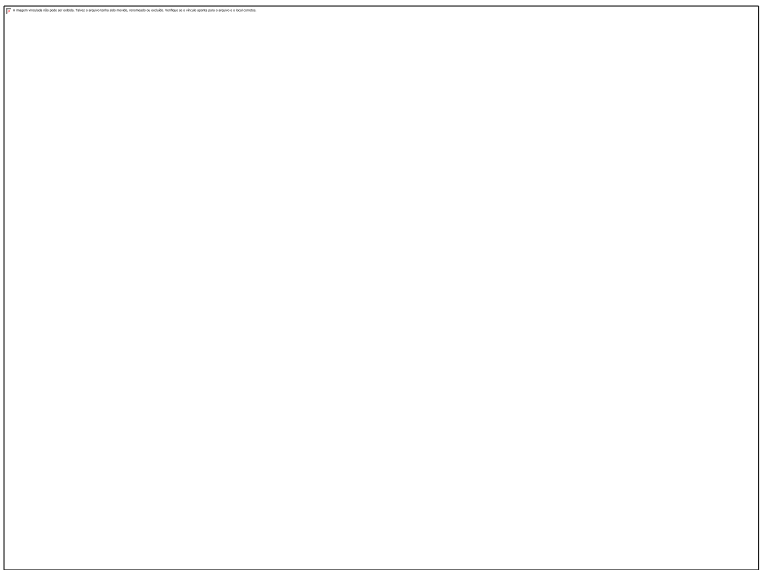


Figura 1 - Produção de Biodiesel em 2025 por Região do Brasil

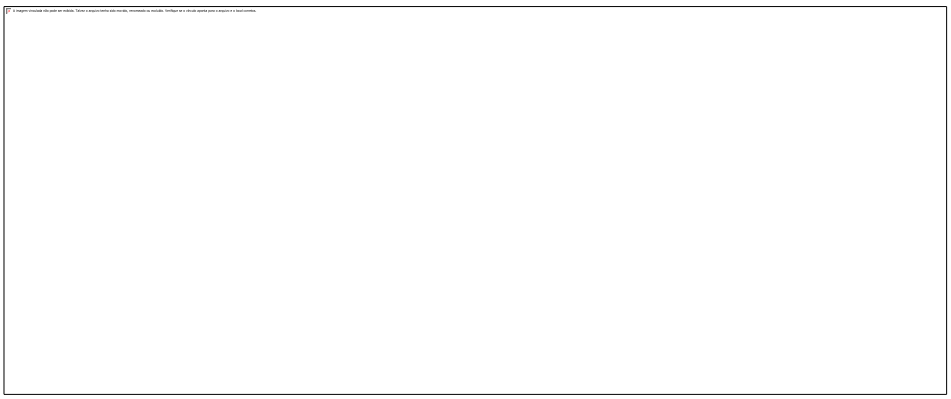


Figura 2 - Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel



Figura 4 - Difratometria de raios x das amostras TVN (a) e TVC (b)

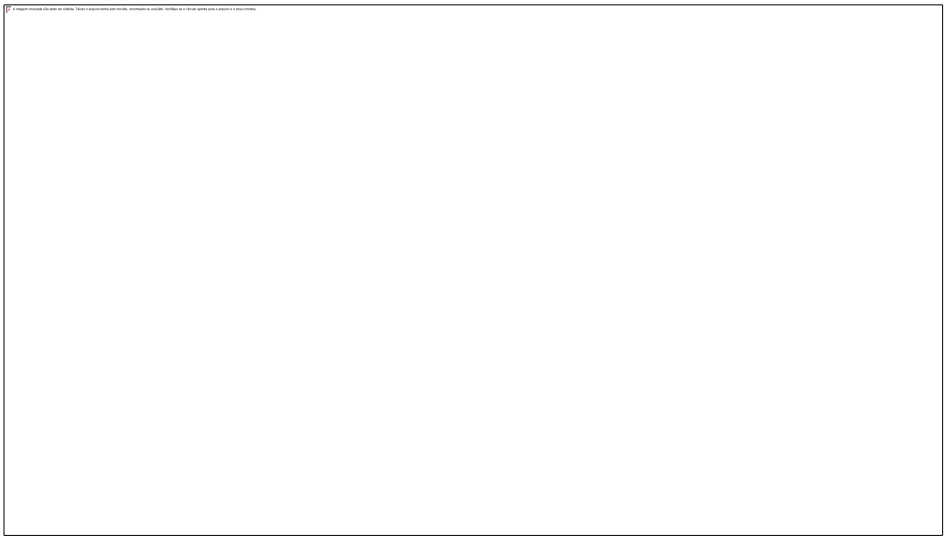


Figura 3 - Semente da Adenanthera pavonina (a) Cinzas da Semente da Adenanthera pavonina (b)

CÓDIGO: ET0906

AUTOR: MARIA RITA DA SILVA SIQUEIRA

COAUTOR: JOHNATAN DE OLIVEIRA SOARES

ORIENTADOR: FERNANDO JOSÉ VOLPI EUSÉBIO DE OLIVEIRA

TÍTULO: Sílica mesoporosa do tipo SBA-15 como suporte para catalisadores de Cu, Zn e Zr

Resumo

Este trabalho visa a síntese, modificação e caracterização da sílica mesoporosa SBA-15 como suporte inorgânico para catalisadores multimetálicos de Cu, Zn e Zr. A matriz SBA-15 foi obtida via rota sol-gel/hidrotérmica empregando o copolímero tribloco P123 e TEOS como precursor de silício, seguida de calcinação a 550ºC para a remoção do direcionador e geração da estrutura porosa ordenada. O sistema 20%Cu/10%Zn/SBA-15 foi preparado utilizando os nitratos precursores sob razões estequiométricas controladas. As propriedades estruturais, texturais e a dispersão das nanopartículas metálicas na rede inorgânica serão avaliadas por adsorção de N2, DRX, FRX, MEV e FTIR. O controle da porosidade e a forte interação metal-suporte entre as fases de Cu e ZnO visam maximizar a densidade de defeitos superficiais e a acessibilidade reacional, preparando as amostras para ensaios catalíticos.

Palavras-chave: SBA-15. Cobre e Zinco.

TITLE: SBA-15 type mesoporous silica as a support for Cu, Zn, and Zr catalysts

Abstract

This study aims at the synthesis, modification, and characterization of SBA-15 mesoporous silica as an inorganic support for Cu, Zn, and Zr multimetallic catalysts. The SBA-15 matrix was obtained via sol-gel/hydrothermal route employing P123 triblock copolymer and TEOS as the silicon precursor, followed by calcination at 550ºC for template removal and generation of an ordered porous structure. The 20%Cu/10%Zn/SBA-15 system was prepared using precursor nitrates under controlled stoichiometric ratios via Deposition-Precipitation (DP) and Incipient Wetness (IW) impregnation methods. Structural and textural properties, as well as the dispersion of

metallic nanoparticles in the inorganic framework, will be evaluated by N2 physisorption, XRD, XRF, SEM, and FTIR. The control of porosity and the strong metal-support interaction (SMSI) between Cu and ZnO phases aim to maximize surface defect density and reaction accessibility, preparing the samples for catalytic tests.

Keywords: SBA-15. Copper and Zinc.

Introdução

Devido à necessidade de catalisadores heterogêneos altamente ativos e seletivos, em sistemas baseados em Cu e Zn, a migração de espécies de ZnO para a superfície de nanopartículas de Cu ricas em defeitos favorece o fenômeno de forte interação metal-suporte (SMSI). Essa sinergia, associada à presença de sítios ativos expostos e elevada dispersão, melhora a eficiência do processo e minimiza reações paralelas indesejadas.

A eficácia do catalisador depende criticamente das propriedades do suporte inorgânico. Peneiras moleculares e matrizes mesoporosas à base de sílica, como a SBA-15, destacam-se por sua elevada área superficial específica, arranjo estrutural de poros ordenado e homogêneo, além de alta estabilidade térmica, química e mecânica. A rede de canais mesoporosos da SBA-15 atua prevenindo a sinterização das nanopartículas metálicas e reduzindo limitações difusionais dos reagentes e produtos. A incorporação de promotores como o zircônio (Zr) busca aumentar ainda mais a estabilidade térmica e a dispersão da fase ativa.

Este trabalho tem como objetivo a síntese, a modificação química e a caracterização físico-química da sílica mesoporosa SBA-15 incorporada com os metais Cu, Zn e Zr pelos métodos de precipitação por deposição (PD) e ponto úmido (PU). O estudo abrange a avaliação das propriedades texturais e estruturais dos materiais visando selecionar as amostras mais promissoras para posterior aplicação em testes catalíticos.

Metodologia

1. Síntese do Suporte Mesoporoso SBA-15

A síntese da sílica mesoporosa SBA-15 foi realizada via rota sol-gel assistida por tratamento hidrotérmico em meio ácido. Como agente direcionador de estrutura, utilizou-se o copolímero tribloco Pluronic P123 PEO20-PPO70-PEO20, e como fonte de silício, o tetraetilortossilicato (TEOS).

Em um procedimento típico, o polímero P123 foi completamente dissolvido em uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl 2,0 mol.L-1) sob agitação magnética contínua mantida a 40ºC. Após a solubilização e formação das micelas (aproximadamente 1 hora), adicionou-se o TEOS à mistura turva. A suspensão mantida sob agitação foi transferida para um reator do tipo autoclave de Teflon revestido em aço inoxidável e submetida a tratamento hidrotérmico estático em estufa a 100ºC durante 24 horas. O sólido branco resultante foi separado por filtração a vácuo, lavado com etanol e água

destilada, e seco. A remoção do direcionador orgânico P123 para liberação dos mesoporos ordenados foi conduzida por calcinação a 550ºC durante 5 horas, sob rampa de aquecimento de 1ºC min-1 sob fluxo de ar.

2. Impregnação e Funcionalização Metálica

A incorporação das nanopartículas metálicas de Cu, Zn e Zr na matriz de SBA-15 é avaliada por meio das metodologias de Precipitação por Deposição (PD) e Ponto Úmido (PU).

Para o método de Precipitação por Deposição (PD) do sistema 20%Cu/10%Zn, preparou-se uma solução aquosa contendo os sais nitratos precursores: 5,8 g de nitrato de cobre e 3,5 g de nitrato de zinco dissolvidos em 112 mL de água destilada. Paralelamente, 13,4 g de ureia (quantidade correspondente a um excesso de cinco vezes a quantidade estequiométrica necessária para a precipitação total dos cátions) foram dissolvidos em 112 mL de água destilada. As duas soluções foram misturadas à temperatura ambiente e, em seguida, adicionaram-se 5,0 g da sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada. A temperatura do sistema reacional foi elevada a 90ºC sob agitação constante, promovendo a decomposição térmica lenta e homogênea da ureia ao longo de 7 horas para a nucleação e deposição das espécies metálicas na superfície do suporte. Ao término do tempo reacional, o material foi filtrado, seco em estufa entre 60ºC e 80ºC por 12 horas e calcinado sob fluxo de ar a 450ºC por 4 horas para a conversão dos precursores nas respectivas fases ativas.

3. Caracterização Físico-Química das Amostras

As propriedades texturais, estruturais e morfológicas do suporte puro e dos catalisadores impregnados serão investigadas por meio de um conjunto abrangente de técnicas analíticas:

Propriedades Texturais: Determinadas por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N2) a 77 K (métodos BET e BJH) para obtenção da área superficial específica, volume total e diâmetro médio de poros.

Estrutura Cristalina e Identificação de Fases: Analisadas por Difração de Raios X (DRX) a baixo ângulo (2θ entre 0,5º e 5º) para avaliar a periodicidade da mesoestrutura hexagonal, e a alto ângulo (2θ entre 10º e 70º) para identificação dos óxidos de Cu, Zn e Zr.

Composição e Espectroscopia: Quantificação elementar por Fluorescência de Raios X (FRX); caracterização das ligações e grupos silanóis por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Morfologia: Avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4. Triagem e Preparação para Ensaios Catalíticos

Com base nos dados estruturais e na dispersão da fase ativa, as amostras mais promissoras serão selecionadas e encaminhadas para ensaios reacionais em microrreator de leito fixo.

Resultados e Discussões

A avaliação das etapas sintéticas e de caracterização planejadas para a sílica mesoporosa SBA-15 e para os catalisadores multimetálicos (Cu/Zn/Zr) permite correlacionar os aspectos estruturais dos materiais com o seu desempenho catalítico.

1. Formação e Estrutura da Sílica SBA-15

A rota sol-gel combinada ao tratamento hidrotérmico em meio ácido promove a automontagem direcionada por micelas do copolímero tribloco Pluronic P123. Durante a adição do TEOS, ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor silicioso ao redor dos domínios hidrofílicos de óxido de etileno (PEO) do surfactante, consolidando as paredes inorgânicas de sílica amorfa.

O tratamento hidrotérmico a 100ºC por 24 h garante o amadurecimento e o espessamento das paredes dos poros, conferindo elevada estabilidade térmica e mecânica à matriz. A etapa subsequente de calcinação a 550ºC (rampa de 1ºC min-1) assegura a degradação e remoção completa do direcionador orgânico sem promover o colapso estrutural. A integridade do arranjo hexagonal ordenado de poros (grupo espacial P6mm) é confirmada por DRX a baixo ângulo, mediante os picos de reflexão nos planos (100), (110) e (200). Espera-se obter isotermas de adsorção/dessorção de N2 do Tipo IV-a com laço de histerese Tipo H1, características de canais cilíndricos uniformes com área superficial específica elevada e diâmetro médio de poros entre 6 e 8 nm.

2. Incorporação Metálica via Precipitação por Deposição (PD) e Ponto Úmido (PU)

O método de Precipitação por Deposição (PD) homogênea empregando ureia a 90ºC apresenta vantagens significativas em relação à impregnação convencional. A decomposição térmica controlada da ureia gera íons hidróxido (OH-) e amônia (NH3) de forma homogênea no meio aquoso, promovendo a elevação gradual e uniforme do pH:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + 2OH^- + CO_2$$

Essa elevação homogênea do pH evita picos locais de supersaturação, favorecendo a nucleação heterogênea e a deposição de nanopartículas de Cu e Zn diretamente sobre a superfície e no interior dos mesoporos da SBA-15, inibindo a precipitação massiva na solução livre. Complementarmente, a introdução do zircônio via impregnação a Ponto Úmido (PU) visa modular a acidez do suporte.

A calcinação a 450ºC converte os compostos precipitados nas fases óxidas correspondentes (CuO, ZnO e ZrO2). Nos difratogramas de DRX a alto ângulo, a elevada dispersão das fases metálicas é evidenciada pelo alargamento ou atenuação dos picos de reflexão característicos. A preservação do sinal de baixo ângulo confirma que a ordem mesoporosa da SBA-15 permanece intacta após a funcionalização.

3. Interação Metal-Suporte e Sinergia Catalítica

A coexistência de cobre, zinco e zircônio em escala nanométrica estimula o surgimento do efeito de Forte Interação Metal-Suporte (SMSI). Sob condições redutoras in situ, espécies de ZnO migram parcialmente sobre a superfície das nanopartículas de Cu0, estabilizando sítios metálicos com alta densidade de defeitos superficiais. Essa interface Cu-ZnO constitui a fase verdadeiramente ativa para a adsorção e ativação dos intermediários reacionais.

A adição do Zr atua como promotor estrutural e eletrônico, aumentando a acidez superficial moderada, aprimorando a dispersão do cobre e prevenindo a sinterização térmica da fase ativa. A elevada área superficial da SBA-15 garante que essas interfaces reativas permaneçam acessíveis, otimizando o rendimento.

Conclusão

A rota sintética sol-gel assistida por tratamento hidrotérmico e calcinação a 550ºC demonstrou-se eficaz para a obtenção da sílica mesoporosa SBA-15, gerando uma matriz inorgânica ordenada, de alta estabilidade e com propriedades texturais adequadas para ancoragem metálica.

A combinação dos métodos de Precipitação por Deposição (PD) e Ponto Úmido (PU) para a incorporação do sistema multimetálico (Cu/Zn/Zr) mostrou-se promissora para superar as limitações das metodologias convencionais. Essa estratégia favorece a nucleação homogênea e a alta dispersão de nanopartículas no suporte, maximizando a interface reativa Cu-ZnO responsável pelos efeitos de forte interação metal-suporte (SMSI) e inibindo a desativação por sinterização.

O conjunto de caracterizações físico-químicas em andamento (N2, DRX, FRX, MEV e FTIR) permitirá correlacionar rigorosamente os parâmetros estruturais, texturais e composicionais dos materiais fabricados. A triagem com base nesses dados direcionará a seleção das amostras com melhor desempenho potencial para os ensaios de conversão catalítica em microreator de leito fixo, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis.

Referências

ATIYAHA, N. A.; ALBAYATI, T. M.; ATIYA, M. A. Molecular structures and applications of SBA-15 mesoporous materials. Journal of Molecular Structure, v. 1260, art. 132879, 2022.

GARCIA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Catalytic performance analysis of Cu/ZnO catalysts supported on mesoporous silicas. Catalysis Today, v. 215, p. 152-160, 2013.

GUPTA, R.; GUPTA, S. K.; PATHAK, D. D. Porous materials for catalytic applications and environmental remediation. Microporous and Mesoporous Materials, v. 288, art. 109577, 2019.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York: John Wiley & Sons, 1979.

KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Synthesis of mesoporous silicas with tailored structure. Chemical Communications, v. 17, p. 2136-2137, 2003.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, v. 359, p. 710-712, 1992.

MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Synthesis and application of supported nanoparticle catalysts. Chemical Reviews, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.

SILVA, J. B. G.; RIGOTI, E.; PERGHER, S. Material characterization and synthesis of porous silicas. Results in Materials, v. 9, art. 100162, 2021.

SILVEIRA, F.; PETRY, C. F.; POZEBON, D.; PERGHER, S. B.; DETONI, C.; STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. Catalytic applications of transition metals supported on mesoporous matrices. Applied Catalysis A: General, v. 333, p. 96-103, 2007.

SOUZA, I. M. S.; BORRREGO-SANCHEZ, A.; RIGOTI, E.; SAINZ-DÍAZ, I.; VISERAS, C.; PERGHER, S. B. C. Porous silicas for advanced functional applications. Microporous and Mesoporous Materials, v. 321, art. 111152, 2021.

ZANDER, S.; KUNKES, E. L.; SCHUSTER, M. E.; SCHUMANN, J.; WEINBERG, G.; TESCHNER, D.; JACOBSEN, N.; SCHLÖGL, R.; BEHRENS, M. The role of the defect structure of Cu in particulate Cu/ZnO catalysts. Angewandte Chemie International Edition, v. 52, p. 6536-6540, 2013.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

CÓDIGO: ET0945

AUTOR: MARIA EDUARDA PEREIRA MENDES

ORIENTADOR: LUIZ ALBERTO DA SILVA JUNIOR

TÍTULO: CONCEPÇÕES DE PROFESSORES/AS DE QUÍMICA DA CIDADE DO NATAL/RN SOBRE DIVERSIDADE DE GÊNERO E RAÇA

Resumo

Este trabalho analisa como professores/as de Química da educação básica de Natal/RN concebem e incorporam temas de diversidade, gênero e raça em suas práticas docentes . Parte-se do diagnóstico de que essas temáticas ainda ocupam lugar secundário no ensino de Química, em um contexto de formação insuficiente e currículo historicamente centrado em referências brancas e masculinas .Trata-se de uma pesquisa qualitativa, exploratória e descritiva, desenvolvida por meio de questionário eletrônico com questões abertas e fechadas, aplicado a docentes de Química da 1ª DIREC do Rio Grande do Norte . A análise considerou as respostas de 23 professores/as e foi conduzida com base na Análise de Conteúdo, com apoio de IA no agrupamento inicial das respostas .Os resultados indicam concepções heterogêneas, com predomínio de entendimentos associados à inclusão e respeito às diferenças, mas com lacunas significativas de repertório teórico e pedagógico . Uma parcela minoritária articulou diversidade à descolonização do pensamento científico, enquanto outras respostas revelaram desconhecimento da temática .Quanto ao uso de referências de cientistas negros/as, 12 docentes declararam nunca utilizá-las, 9 relataram uso raro e apenas 2 uso frequente . Conclui-se que o ensino de Química demanda abordagens mais contextualizadas, antirracistas e sensíveis às diferenças, sustentadas pelo fortalecimento da formação inicial e continuada de professores/as.

Palavras-chave: Ensino de química, diversidade, professores de química,inclusão

TITLE: PERCEPTIONS OF CHEMISTRY TEACHERS IN THE CITY OF NATAL, RIO GRANDE DO NORTE, REGARDING GENDER AND RACE DIVERSITY

Abstract

This study analyzes how chemistry teachers in K-12 education in Natal, Rio Grande do Norte, conceive of and incorporate themes of diversity, gender, and race into their teaching practices. It is based on the observation that these themes still play a secondary

role in chemistry education, within a context of insufficient teacher training and a curriculum historically centered on white and male references. This is a qualitative, exploratory, and descriptive study conducted using an online questionnaire with open-ended and closed-ended questions, administered to chemistry teachers in the 1st DIREC of Rio Grande do Norte. The analysis considered the responses of 23 teachers and was conducted using content analysis, with AI support for the initial grouping of responses. The results indicate heterogeneous conceptions, with a predominance of understandings associated with inclusion and respect for differences, but with significant gaps in theoretical and pedagogical knowledge. A minority linked diversity to the decolonization of scientific thought, while other responses revealed a lack of knowledge on the subject. Regarding the use of references to Black scientists, 12 teachers stated they never used them, 9 reported rare use, and only 2 reported frequent use. It is concluded that chemistry education requires more contextualized, anti-racist, and difference-sensitive approaches, supported by the strengthening of teachers' initial and continuing education.

Keywords: Chemistry education, diversity, chemistry teachers, inclusion

Introdução

A diversidade de gênero e raça ainda ocupa um lugar secundário no ensino de Química, apesar de a escola ser composta por sujeitos marcados por diferentes experiências sociais, culturais e identitárias. No campo da formação docente, estudos apontam que futuros professores de Química tendem a reconhecer a importância da inclusão, mas ainda apresentam uma compreensão restrita do tema, frequentemente associada apenas a deficiências, além de demonstrarem incertezas no repertório teórico e prático para traduzir o debate sobre diversidade em ações pedagógicas concretas (Naumann; Markic, 2025).

No ensino de Química, esse cenário se agrava quando a disciplina é tratada de forma conteudista, centrada na transmissão e na memorização de fórmulas. Essa perspectiva reforça visões de ciência como neutra, universal e descontextualizada (Siso Pavón; Sánchez Soto; Cuéllar Fernández, 2019), desconsiderando que o conhecimento científico é produzido em contextos sociais marcados por relações de poder e por processos históricos de exclusão (Karpudewan, 2024).

Além disso, o currículo tradicional de Química historicamente privilegia referências brancas e masculinas. Conforme discutido por (Ståhl; Hussénius, 2016) e por (Andersson, 2016) , esse ensino é concebido dentro de uma "caixa epistemológica" rígida. O consequente apagamento de mulheres, pessoas negras e indígenas não se reduz a uma simples lacuna de representação; trata-se de um elemento que, segundo (Howell et al., 2023), limita o senso de pertencimento dos estudantes, ao mesmo tempo em que perpetua a hegemonia eurocêntrica nos currículos de formação docente (Torres; Lima; Alves, 2025).

No que se refere à preparação docente, destacam-se relatos de formação insuficiente. Esse diagnóstico converge com o estudo de (Torres; Lima; Alves, 2025,) e com os

achados de (Naumann; Markic, 2025), que defendem a necessidade de reformular a formação inicial e continuada de professores de Química para integrar a diversidade de forma transversal ao currículo. Nesse sentido, investigar as concepções de professores/as de Química da cidade do Natal/RN sobre diversidade de gênero e raça torna-se relevante para compreender como essas temáticas são mobilizadas ou silenciadas no contexto escolar, bem como para problematizar limites formativos e defender práticas pedagógicas mais críticas, inclusivas e socialmente referenciadas.

Diante desse cenário, este artigo tem como objetivo geral analisar de que modo as temáticas de diversidade, gênero e raça são concebidas e incorporadas às concepções de professores/as de Química da educação básica da cidade do Natal/RN.

Metodologia

Este trabalho insere-se em uma pesquisa qualitativa, de abordagem exploratória e descritiva (Gil, 1999), desenvolvida no âmbito de um projeto de Iniciação Científica e vinculada ao plano de trabalho intitulado "Formação de professores de química para a diversidade: questões de gênero, história e cultura afro-brasileira e inclusão". Em sua fundamentação inicial, a investigação contou com uma etapa de revisão bibliográfica realizada nas bases de dados SciELO e Web of Science, na qual se utilizaram os descritores "Ensino de Química", "inclusão", "diversidade" e "professores de Química", combinados por operadores booleanos (AND/OR) para mapear a produção científica relevante sobre o tema.

Para este recorte específico, analisamos parte dos dados produzidos em campo a partir da aplicação de um questionário eletrônico estruturado via Google Forms, encaminhado pelo Sistema Eletrônico de Informações (SEI) a todas as escolas de ensino médio pertencentes à 1ª Diretoria Regional de Educação e Cultura (DIREC) do Estado do Rio Grande do Norte (RN). O instrumento foi constituído por questões abertas e fechadas voltadas a identificar o perfil dos participantes, bem como a mapear a frequência, os limites e as estratégias de articulação entre os conteúdos químicos e as temáticas de gênero, sexualidade, raça e diversidade no planejamento didático.

A análise ora apresentada centra-se nas respostas de 23 professores e professoras, sendo conduzida sob os pressupostos teóricos da Análise de Conteúdo (Bardin, 1977). Adicionalmente, o processamento dos dados qualitativos contou com o auxílio de ferramentas de Inteligência Artificial (IA), empregadas especificamente na fase de agrupamento inicial das respostas e na pré-categorização dos relatos dos participantes.

Resultados e Discussões

A análise dos dados produzidos junto a 23 professores/as de Química da cidade de Natal-RN possibilitou compreender de que modo as temáticas de diversidade, gênero e

raça são concebidas e incorporadas às práticas docentes no contexto local. Os resultados foram organizados em categorias analíticas que revelam, de um lado, lacunas na formação inicial e, de outro, concepções primárias sobre tais temáticas.

Educação para a diversidade

Investigou-se a compreensão dos participantes sobre o conceito de Educação para a Diversidade a partir da Questão: "O que você sabe ou imagina que seja educação para diversidade?". As respostas dos sujeitos foram agrupadas nas quatro categorias a seguir:

1) Inclusão e respeito às diferenças e minorias: Esta categoria agrega o maior volume de participantes. Para esses sujeitos, a educação para a diversidade é associada ao acolhimento de grupos historicamente marginalizados. Essa perspectiva é sintetizada pela definição trazida por P22, que a caracteriza como o ato de "respeitar a diversidade e incluir todos no contexto da sala de aula".

2) Diversidade cultural e descolonização do pensamento: Nesta categoria, que engloba uma parcela minoritária das respostas (4 sujeitos), esses participantes ultrapassam a ideia de mera tolerância social e articulam a diversidade a uma profunda crítica da própria ciência. Essa necessidade de desconstruir o eurocentrismo no ensino de Ciências encontra respaldo direto na literatura. Autores como (Gonçalves 2026) e (Veras, 2021) apontam que, para superar uma visão de ciência predominantemente européia, branca e masculina, é indispensável debater o racismo e a diversidade na formação de professores. No entanto, o estudo de (Torres, Lima e Alves 2025) sobre as licenciaturas em Ciências no Rio Grande do Norte revela que a temática étnico-racial ainda ocupa um lugar secundário nos currículos acadêmicos. Esse gargalo na formação inicial ajuda a compreender o porquê de visões críticas ainda serem uma exceção no grupo de docentes de Química pesquisado.

3) Aspectos didáticos e metodológicos: A terceira categoria reúne visões pautadas nos aspectos didáticos e metodológicos. Nesses relatos, a educação para a diversidade é pensada como a implementação de estratégias pedagógicas, práticas de ensino e organização do planejamento curricular, como defende P4: “Metodologias que incluam assustos relacionada a gênero e aborde temáticas contra a discriminação”.

4) Desconhecimento das temáticas: Por fim, a quarta categoria evidencia um expressivo desconhecimento da temática: “Ainda não parei para pensar nesse tema” (P18). Essa lacuna reforça os achados de Pia-Harmer e Anton (2024), demonstrando que a competência em diversidade não ocorre espontaneamente, exigindo um planejamento intencional e reflexivo na licenciatura para evitar que lacunas curriculares resultem em profissionais inseguros diante das demandas sociais da escola.

Diversidade de cientistas negros/as e outras minorias

Para identificar como os docentes percebem as questões étnico-raciais, foram feitas duas perguntas: “ao planejar minhas aulas eu utilizo a contribuição de químicos/as negros/as ou outros grupos marginalizados?” e “em caso positivo, indique exemplos desse uso”. Sobre a utilização de autores/as negros/as, 12 disseram nunca utilizar, 9 afirmaram usar raramente e apenas 2 apontaram utilizar frequentemente. Esse resultado representa um quadro já denunciado por autores do movimento negro, como Barbara Carine no

contexto do ensino de química, sobre o apagamento das contribuições de cientistas fora do pensamento colonial, branco e eurocentrado.

Nas respostas discursivas, foram identificados três eixos: neutralidade científica, autoria negra feminina e desconhecimento da temática. A visão de Neutralidade Científica foi identificada na resposta de P10: "Pra dizer a verdade, desconheço a etnia dos autores que eu sigo. Eu analiso o conteúdo científico sem preconceitos ou preferências fenotípicas dos autores". Esse posicionamento reflete como a neutralidade no ensino de Química ainda é algo comum na sala de aula, espaço em que a produção científica é concebida como uma área na qual não se trabalha com marcadores sociais de raça e gênero. Como alertam Gonçalves et al. 2026, essa pretensa neutralidade opera, na prática, como um mecanismo invisível que perpetua a hegemonia eurocêntrica, branca e masculina, sustentando a colonialidade do saber ao ignorar que a ciência é uma construção social cenário em que o professor apenas transmite o conteúdo, sem incentivar o senso crítico dos estudantes.

A autoria negra feminina se destacou na resposta de P13 ao citar a obra de Barbara Carine. A professora faz um trabalho de divulgação científica nas redes sociais e é uma das principais referências de Ensino de Química Antirracista no Brasil. Contudo, seu nome ser o único citado entre 23 professores reforça como essa temática ainda é emergente no ensino de química e reforça a necessidade de mais políticas públicas e formações continuadas para que professores e professoras de Química adotem práticas de ensino alinhadas com a diversidade e com as questões étnico-raciais.

Conclusão

Os resultados desta pesquisa evidenciaram que as concepções de professores/as de Química da educação básica sobre gênero e raça configuram-se de modo heterogêneo, combinando compreensões pautadas na inclusão e no respeito às diferenças com lacunas significativas de repertório teórico e pedagógico (Torres; Lima; Alves, 2025). Tendo em vista que a maioria dos participantes associa a educação à diversidade apenas ao acolhimento de grupos marginalizados, foram poucos os docentes que articularam essas discussões a uma crítica mais ampla ao eurocentrismo e à descolonização do pensamento científico (Gonçalves, 2026).As evidências reunidas reiteram a urgência de abordagens contextualizadas, antirracistas e sensíveis às diferenças, sustentadas pela valorização de cientistas de grupos marginalizados e pela problematização do caráter social do conhecimento (Andersson, 2016).

Referências

PIA HARMER, Sandra; ANTON, Michael. Using service learning to foster diversity competency of pre-service chemistry teachers at the University of Vienna. 2024. DOI:https://doi.org/10.4995/HEAd24.2024.17164. Acesso em: 17 jul. 2026

TORRES, Rusiane da Silva; LIMA, Izabel Cristina Leite de; ALVES, Sandra Maria Campos. A abordagem das questões étnico-raciais nos currículos das licenciaturas em Ciências da Natureza do IFRN. Educ. Form., v. 10, p. e15029, 1 dez. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.25053/redufor.v10.e15029. Acesso em: 15 jul. 2026.

VERAS, Renata et al. A inserção da educação para as relações étnico-raciais nos cursos de licenciatura da UFBA. New Trends in Qualitative Research, v. 7, 2021 Disponível em:https://publi.ludomedia.org/index.php/ntqr/article/download/320/323/608. Acesso em: 15 jul. 2026.

GONÇALVES, Fábio Peres et al. A PROBLEMATIZAÇÃO DO RACISMO NO ENSINO E NA FORMAÇÃO DE DOCENTES DE QUÍMICA. Química Nova, v. 49, 2026. Disponível em: https://doi.org/10.21577/0100-4042.20260015. Acesso em: 15 jul. 2026.

FAUSTINO, Gustavo Augusto Assis et al. Professores/as per(formando) gênero: corporeidades, hormônios e a Educação em Ciências/Química. Química Nova, v. 47, n. 5, p. 1-12, e-20240006, 2024. DOI: 10.21577/0100-4042.20240006. Disponível em:https://doi.org/10.21577/0100-4042.20240006. Acesso em: 15 jul. 2026.

HOWELL, Lesley A. et al. Highlighting the Contributions of Minoritized Chemists in the Chemistry Curriculum. Journal of Chemical Education, 17 out. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00771. Acesso em: 24 jul. 2026

HOLLÄNDER, Monika; MELLE, Insa. ChemDive – a classroom planning tool for infusing Universal Design for Learning. Chemistry Teacher International, 25 jul. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1515/cti-2022-0039. Acesso em: 17 jul. 2026.

EASA, Enas; BLONDER, Ron. The development of an instrument for measuring teachers' and students' beliefs about differentiated instruction and teaching in heterogeneous chemistry classrooms. Chemistry Teacher International, 11 jul. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1515/cti-2023-0005. Acesso em: 17 jul. 2026.

BLONDER, Ron; FELDMAN-MAGGOR, Yael. AI for chemistry teaching: responsible AI and ethical considerations. Chemistry Teacher International, 16 out. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1515/cti-2024-0014. Acesso em: 17 jul. 2026.

ANDERSSON, Kristina. Chemistry for whom? Gender awareness in teaching and learning chemistry. Cultural Studies of Science Education, v. 12, n. 2, p. 425-433, 19 nov. 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11422-016-9790-0. Acesso em: 25 jul. 2026.

SISO PAVÓN, Zenahir; SÁNCHEZ SOTO, Iván; CUÉLLAR FERNÁNDEZ, Luigi. Una experiencia de aprendizaje en formación continua de profesores de química fundamentada en naturaleza de la ciencia y tecnología. Góndola, enseñanza y aprendizaje de las ciencias, v. 14, n. 2, p. 229-252, 31 jul. 2019. Disponível em:https://doi.org/10.14483/23464712.13441. Acesso em: 28 jul. 2026.

HÜFNER, Sybille et al. Context-based science education to promote diversity-equity-inclusion – a systematic literature review on the understanding of context in science

education. Studies in Science Education, p. 1-41, 8 out. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1080/03057267.2025.2563946. Acesso em: 28 jul. 2026.

NAUMANN, Laura; MARKIC, Silvija. Enhancing Diversity and Inclusion in Science Teacher Education: Insights from a Diagnostic Study. Journal of Chemical Education, 16 out. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5c00776. Acesso em: 29 jul. 2026.

KARPUDEWAN, Mageswary. Uniting through green chemistry lab a inclusive, responsive pedagogical approach. Experiences from Malaysia. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 37, p. 101394, fev. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101394. Acesso em: 29 jul. 2026.

STÅHL, Marie; HUSSÉNIUS, Anita. Chemistry inside an epistemological community box! Discursive exclusions and inclusions in Swedish National tests in Chemistry. Cultural Studies of Science Education, v. 12, n. 2, p. 395-423, 15 abr. 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11422-016-9730-z. Acesso em: 29 jul. 2026.

CÓDIGO: ET0981

AUTOR: KLARITA FERNANDA DE LIMA BRITO

COAUTOR: ARYANDSON DA SILVA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Síntese e Modificação de Nanozeólita RHO para Captura de CO_2

Resumo

A captura e separação de CO2 utilizando materiais adsorventes tem despertado interesse devido à necessidade de processos mais eficientes e seletivos para o tratamento de correntes gasosas. Diante disso, o objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar a nanozeólita RHO, analisando o efeito da troca catiônica com sódio em relação às suas propriedades estruturais e de adsorção de CO2. A nanozeólita foi sintetizada por meio de um processo hidrotérmico a partir de precursores de aluminossilicato, seguido de um tratamento de troca catiônica com solução de NaCl. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e isotermas de adsorção de CO2 a 25 °C, tanto antes quanto depois da troca. Os resultados do DRX mostraram que uma estrutura cristalina característica da zeólita RHO foi preservada após uma troca catiônica, sem a formação de novas fases cristalinas. No entanto, foram observadas mudanças nas intensidades relativas aos reflexos, relacionadas à alteração na distribuição das cátions na estrutura. Nas análises de adsorção, a amostra que passou pela troca com Na^+ mostrou uma maior quantidade de CO2 adsorvido, especialmente na região de baixas pressões. Isso evidencia um aumento na camada entre o adsorvido e a estrutura zeolítica. Assim, os resultados mostram que modificar a composição catiônica é uma estratégia relevante para melhorar as propriedades de adsorção da nanozeólita RHO, destacando seu potencial em capturar e separar CO2 no futuro.

Palavras-chave: Nanozeólita RHO. Adsorção de CO2. Troca catiônica. Separação de gases.

TITLE: Synthesis and modification of RHO nanozeolite for CO_2 capture

Abstract

The capture and separation of CO2 using adsorbent materials has attracted interest due to the need for more efficient and selective processes for treating gas streams. Given this, the objective of this study was to synthesize and

characterize the RHO nanozeolite, analyzing the effect of cation exchange with sodium on its structural and CO2 adsorption properties. The nanozeolite was synthesized via a hydrothermal process from aluminosilicate precursors, followed by cation exchange treatment with a NaCl solution. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and CO2 adsorption isotherms at 25 °C, both before and after the exchange. The XRD results showed that a crystalline structure characteristic of the RHO zeolite was preserved after cation exchange, without the formation of new crystalline phases. However, changes in the relative intensities of the peaks were observed, related to the alteration in the distribution of cations within the structure. In the adsorption analyses, the sample that underwent exchange with Na^+ showed a higher amount of adsorbed CO2, especially in the low-pressure region. This indicates an increase in the layer between the adsorbate and the zeolite structure. Thus, the results show that modifying the cationic composition is a relevant strategy for improving the adsorption properties of RHO nanozeolite, highlighting its potential for capturing and separating CO2 in the future.

Keywords: RHO nanozeolite. CO2 adsorption. Cation exchange. Gas separation.

Introdução

O uso de materiais porosos na separação de gases tem sido amplamente estudado em função da demanda por processos que sejam mais eficientes e seletivos. Entre as aplicações de maior interesse está a separação do dióxido de carbono (CO2), uma vez que esse gás está presente em diferentes correntes industriais e sua remoção pode ser necessária tanto para a purificação de gases quanto para sua posterior utilização ou armazenamento. Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias de captura e separação mais eficientes demanda materiais adsorventes que consigam apresentar alta seletividade pelo CO2 (DA SILVA et al., 2022; CHOI et al., 2009).

A capacidade de uma zeólita atuar como adsorvente está diretamente relacionada às características de sua estrutura e à interação entre o material e as moléculas adsorvidas. O tamanho e a forma dos poros, a composição química do material, a presença de cátions que compensam a carga, assim como a quantidade de alumínio que se incorpora à rede, são fatores que podem alterar consideravelmente o comportamento de adsorção (RUTHVEN, 1984; LOWENSTEIN, 1954).

Nesse contexto, o desenvolvimento de zeólitas em escala nanométrica, pode ser uma alternativa promissora para elevar o desempenho desses materiais. As nanozeólitas apresentam dimensões de cristal reduzidas, o que pode resultar em trajetórias de difusão mais curtas para as moléculas e uma maior acessibilidade à superfície dos cristais. Ademais, essa mudança pode alterar características ligadas à transferência de massa e à interação entre o adsorvente e o adsorvato, tornando o controle da dimensão dos cristais um aspecto importante no desenvolvimento desses materiais (MINTOVA et al., 2013).

Dentre as diversas zeólitas conhecidas, a RHO se destaca por suas propriedades, tornando-a uma excelente opção para separação e adsorção. Sua arquitetura resulta em uma rede microporosa com uma estrutura única, apresentando uma considerável flexibilidade estrutural, com a capacidade de alterar a geometria de seus poros em resposta à composição química, à presença de cátions extraestruturais, à temperatura e à interação com moléculas que se adsorvem (CLATWORTHY et al., 2022; CLATWORTHY et al., 2023).

A RHO apresenta ainda um comportamento interessante na adsorção de moléculas pequenas, especialmente de CO2. A interação entre as moléculas adsorvidas e os cátions pode controlar a entrada dessas moléculas nos microporos, um mecanismo chamado trapdoor, no qual os cátions podem bloquear ou permitir a passagem de determinadas moléculas dependendo da interação molécula-cátion e das condições do sistema. Esse mecanismo contribui para a elevada seletividade apresentada pela RHO em determinados processos de separação de gases. (PALOMINO et al., 2012)

Com isso, o presente trabalho se dedica à síntese da nanozeólita RHO com características controladas, buscando ilustrar o processo de formação do material e suas principais características estruturais, como um primeiro passo para investigações futuras sobre suas propriedades de adsorção e aplicação na separação de gases.

Metodologia

Para a síntese foram utilizados aluminato de sódio (NaAlO2), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de césio (50%), sílica coloidal (LUDOX AS-40), silicato de sódio (Na2SiO3) e água deionizada.

Inicialmente, 0,518 g de aluminato de sódio foram dissolvidos em 2,120 g de água deionizada sob agitação rápida, em um frasco de polipropileno de 60 mL. Em seguida, foram adicionados 1,780 g de NaOH e 0,388 g de solução aquosa de CsOH. A mistura permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 1 h, sendo posteriormente submetida a aquecimento estático a 60 °C durante 30 min. Após o aquecimento, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sob agitação rápida.

Na sequência, foram adicionados, gota a gota e sob agitação rápida, 4,770 g de sílica coloidal. A suspensão coloidal de aluminossilicato resultante permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 48 h, correspondendo à primeira etapa de envelhecimento.

À segunda etapa, foi preparada uma mistura contendo 1,855 g de silicato de sódio e 0,270 g de NaOH, aquecida a 60 °C para favorecer a solubilização e posteriormente resfriada. Após o primeiro período de envelhecimento, foram adicionados à suspensão mais 4,770 g adicional de sílica coloidal e a solução de

silicato de sódio/NaOH, ambos de forma gradual e sob agitação rápida, mantendo-se o sistema sob agitação por mais 24 h.

A etapa de cristalização foi realizada por tratamento hidrotérmico em frasco de polipropileno de 60 mL, aquecido a 90 °C durante 2 h, sem agitação. Após a cristalização, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e o sólido obtido foi separado por centrifugação. O material foi lavado sucessivamente com água destilada ou Milli-Q, utilizando centrifugação a 20.000 rpm por 20 min. Finalmente, o sólido foi seco a 60 °C durante aproximadamente 16 h. O procedimento apresenta rendimento de aproximadamente 1,2 g de produto, considerando a água adsorvida.

Depois da síntese e da recuperação do material, as zeólitas foram submetidas a uma troca catiônica com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 0,1 mol·L-1. No procedimento, a zeólita foi misturada à solução de NaCl na proporção de 1 g de zeólita para 50 mL de solução, em um balão apropriado para o refluxo. O sistema foi mantido em refluxo com banho de óleo a 80 °C por 16 h.

O sólido foi retirado da solução por filtração a vácuo e lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem ficasse neutro. Depois, o material foi levado para secar em estufa, onde ficou a 60 °C durante a noite. Depois de secas, as amostras foram empregadas nas etapas seguintes de caracterização.

A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, permitindo monitorar a dissolução das fases silicosas e aluminossilicatadas da amostra, bem como confirmar a formação da nanozeólita RHO nas etapas de síntese. Essa técnica é fundamental para avaliar a cristalinidade, pureza e estrutura do material, distinguindo entre fases zeolíticas e fases indesejadas. As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação CuKα (λ=1,54Å), filtros de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, passo de 0,02°, tempo de aquisição de 0,1 s e detector Lynxeye.

Foi realizada uma avaliação da capacidade de adsorção de CO2 dos materiais sintetizados por fisissorção de gases a 25 °C, empregando um sistema Micromeritics ASAP 2050. Os materiais foram desgaseificados a 200 °C por 10h e então submetidos à análise de adsorção por variação de pressão, as isotermas de adsorção foram determinadas a partir da variação de pressão observada, realizadas entre 5 a 7446 mmHg.

Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra os difratogramas da nanozeólita RHO antes e depois do processo de troca catiônica com Na^+.

Pode-se observar que as duas amostras exibem padrões de difração muito semelhantes, com os picos principais localizados bem próximos uns dos outros, sugerindo que a estrutura cristalina característica da nanozeólita RHO foi preservada durante o processo de troca química. Sem o surgimento evidente de novos picos relacionados, a fases cristalinas diferentes indicam que a incorporação de Na+ ocorreu sem causar uma mudança significativa na estrutura zeolítica. Esse comportamento reflete a natureza da RHO, em que a estrutura tem a capacidade de acomodação de diversos cátions extraestruturais sem a necessidade de alterar sua rede cristalina. (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007; LAPSHIN; GOLUBEVA, 2013)

Embora os difratogramas sejam semelhantes, algumas mudanças nas intensidades relativas são observadas após a troca catiônica. No padrão da amostra NANO RHO Na, o reflexo próximo a 8,5° apresenta elevada intensidade, enquanto as reflexões entre 25 e 32°, possuem relações de intensidade diferentes se comparadas à NANO RHO. Essas alterações podem ser vistas como uma modificação na distribuição da densidade eletrônica na estrutura, resultante da mudança na natureza, quantidade ou localização dos cátions extraestruturais. (CLATWORTHY et al., 2022; CLATWORTHY et al., 2023)

Nas zeólitas, os cátions que compensam a carga ficam nas cavidades e perto das janelas de acesso aos poros. Como os cátions contribuem para o espalhamento dos raios X, a introdução ou redistribuição de Na^+ pode alterar os fatores de estrutura de determinados planos cristalográficos e, consequentemente, modificar as intensidades relativas das reflexões, mesmo quando a topologia principal permanece preservada. Essas observações mostram que a natureza e a distribuição da composição catiônica estão associadas ao nível de distorção estrutural do material. (GUO et al., 2019)

As isotermas de adsorção da nanozeólita RHO, antes e após a troca catiônica com sódio, aparecem na Figura 2, identificadas, respectivamente, como NANO RHO e NANO RHO Na. Em ambas as amostras, nota-se um aumento significativo da quantidade adsorvida na região de baixa pressão, que depois se torna um crescimento mais gradual em toda a faixa de pressão estudada. Esse comportamento sugere que grande parte da adsorção acontece, nos primeiros momentos, nos sítios de maior afinidade e nos microporos mais facilmente acessíveis. Com a pressão crescente, a ocupação dos últimos sítios disponíveis e o preenchimento gradual do volume poroso mantêm a adsorção em andamento.

Na área de baixas pressões, essa diferença se torna mais evidente. A amostra NANO RHO Na demonstra um aumento significativo na quantidade adsorvida nos primeiros pontos da isoterma, alcançando cerca de 1,0 mmol·g-1 em uma pressão considerada baixa e aproximando-se de 1,5 mmol·g-1 ao redor de 1000 mmHg. Em contrapartida, a NANO RHO original demonstra um aumento inicial menos acentuado, atingindo cerca de 0,7 a 0,8 mmol·g-1 na mesma faixa de pressão. Esse comportamento indica que a presença dos cátions Na+ favoreceu a interação entre o CO2 e a superfície interna da zeólita, resultando em uma maior afinidade pelo adsorvato em condições de baixa pressão.

Esse resultado pode ser relacionado diretamente à função dos cátions extraestruturais das zeólitas. A troca dos cátions que estavam presentes inicialmente na RHO por Na+ modifica o ambiente eletrostático no interior dos microporos, o que pode afetar tanto a interação entre o CO2 e a estrutura quanto a acessibilidade das moléculas às cavidades da zeólita. Como o CO2 apresenta momento quadrupolar, sua interação com regiões de maior densidade de carga e com os cátions presentes na estrutura pode favorecer sua adsorção. Dessa forma, a alteração na natureza dos cátions pode levar a uma modificação expressiva na afinidade do material pelo CO2. (PALOMINO et al., 2012; COUDERT; KOHEN, 2017)

A diferença observada entre as duas amostras evidencia, então, a importância do controle da composição catiônica da nanozeólita RHO. A natureza, quantidade e localização dos cátions presentes em suas cavidades podem modificar suas propriedades de adsorção. Estudos com nano RHO também demonstram que alterações no conteúdo de cátions extraestruturais podem modificar a flexibilidade da estrutura e o acesso das moléculas às cavidades, sendo esse controle uma estratégia importante para ajustar o desempenho do material. (CLATWORTHY et al., 2022; CLATWORTHY et al., 2023)

Conclusão

O melhor desempenho apresentado pela NANO RHO Na pode estar relacionado às mudanças no ambiente eletrostático no interior dos microporos, já que o CO2 apresenta momento quadrupolar, suas moléculas podem interagir com os cátions presentes na estrutura e com os átomos de oxigênio da zeólita, favorecendo sua retenção. A presença e a redistribuição dos íons Na^+ também podem alterar as condições de acesso às cavidades da zeólita, influenciando a entrada e a difusão das moléculas de CO2 pelos microporos.

Dessa forma, os resultados indicam que a troca catiônica com sódio é uma estratégia promissora para melhorar a capacidade de adsorção da nanozeólita RHO, sem causar alterações significativas em sua estrutura cristalina. A manutenção do padrão de difração, juntamente com o aumento da quantidade de CO2 adsorvida, reforça a influência da composição catiônica sobre o comportamento adsortivo do material. Assim, a NANO RHO Na apresenta resultados promissores para futuras aplicações em processos de captura e separação de CO2.

Referências

DA SILVA, Hiran M. S.; DUBEUX JÚNIOR, José C. B.; SILVEIRA, Maria L.; LIRA JUNIOR, Mario A.; CARDOSO, Abmael S.; VENDRAMINI, João M. B.

Greenhouse gas mitigation and carbon sequestration potential in humid grassland ecosystems in Brazil: A review. Journal of Environmental Management, v. 323, p. 116269, 2022.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. ChemSusChem, v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.

LOWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. American Mineralogist, v. 39, n. 1-2, p. 92-96, 1954.

MINTOVA, S. et al. Nanosized zeolites: Quo Vadis? Chemical Society Reviews, v. 42, n. 2, p. 504-519, 2013.

CLATWORTHY, E. B. et al. Visualizing the Flexibility of RHO Nanozeolite: Experiment and Modeling. Journal of the American Chemical Society (JACS), v. 145, n. 28, p. 15313-15323, 2023.

CLATWORTHY, E. B. et al. Engineering RHO Nanozeolite: Controlling the Particle Morphology, Al and Cation Content, Stability, and Flexibility. ACS Applied Energy Materials, v. 5, n. 5, p. 6032-6042, 2022.

PALOMINO, M. et al. Zeolite RHO as a selective adsorbent for CO2 separation. Chemical Communications, v. 48, n. 15, p. 2110-2112, 2012.

COUDERT, F. X.; KOHEN, D. Molecular insight into CO2 "trapdoor" adsorption in zeolite Na-RHO. Chemistry of Materials, v. 29, n. 6, p. 2724-2730, 2017.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

LAPSHIN, A. E.; GOLUBEVA, O. Y. Distribution of extra-estruturais cations and water molecules in synthetic high-silica (Na, Cs)-rho-zeolite. Glass Physics and Chemistry, v. 39, p. 420-424, 2013.

GUO, Xin; WU, Lili; CORBIN, David R.; NAVROTSKY, Alexandra. Thermochemistry of formation of ion exchanged zeolite RHO. Microporous and Mesoporous Materials, v. 274, p. 373–378, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.003.

Anexos

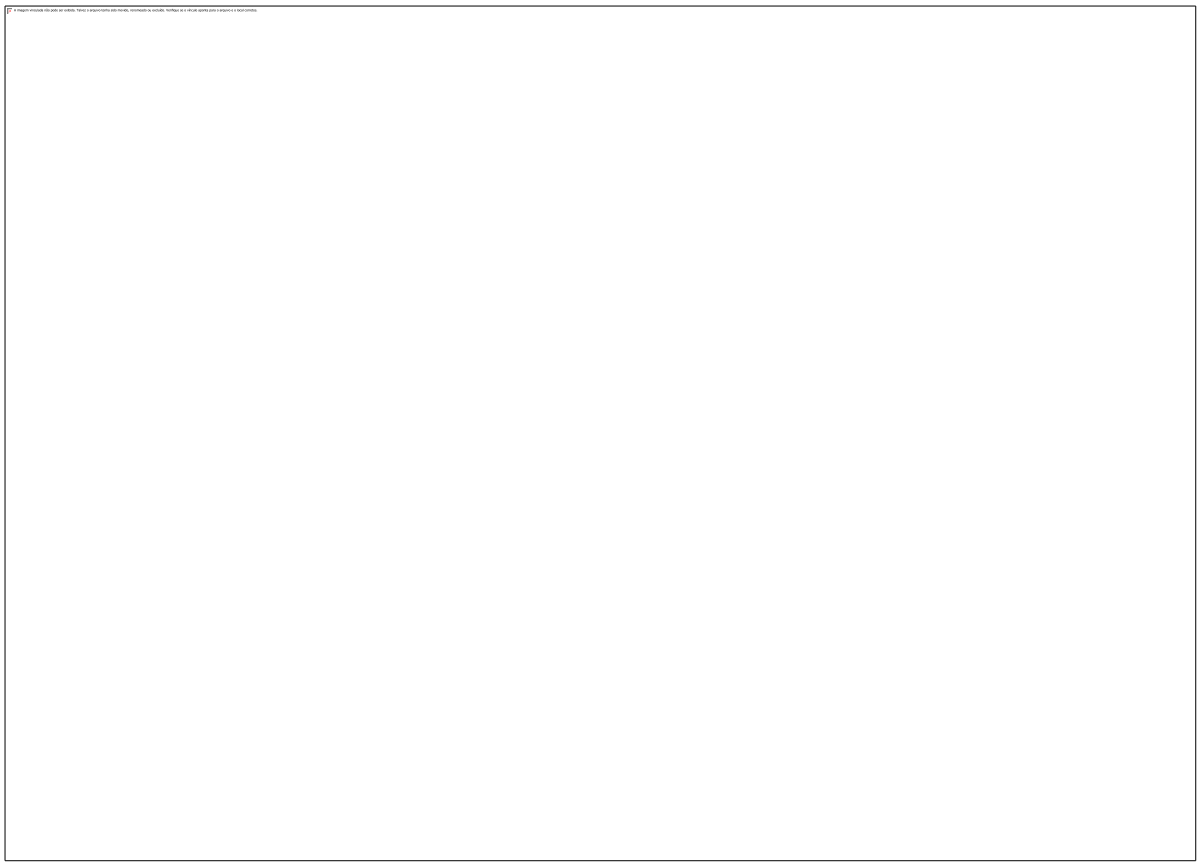


Figura 1 - Difratogramas de raios X (DRX) da nanozeólita RHO original e da nanozeólita RHO após troca catiônica com Na+.

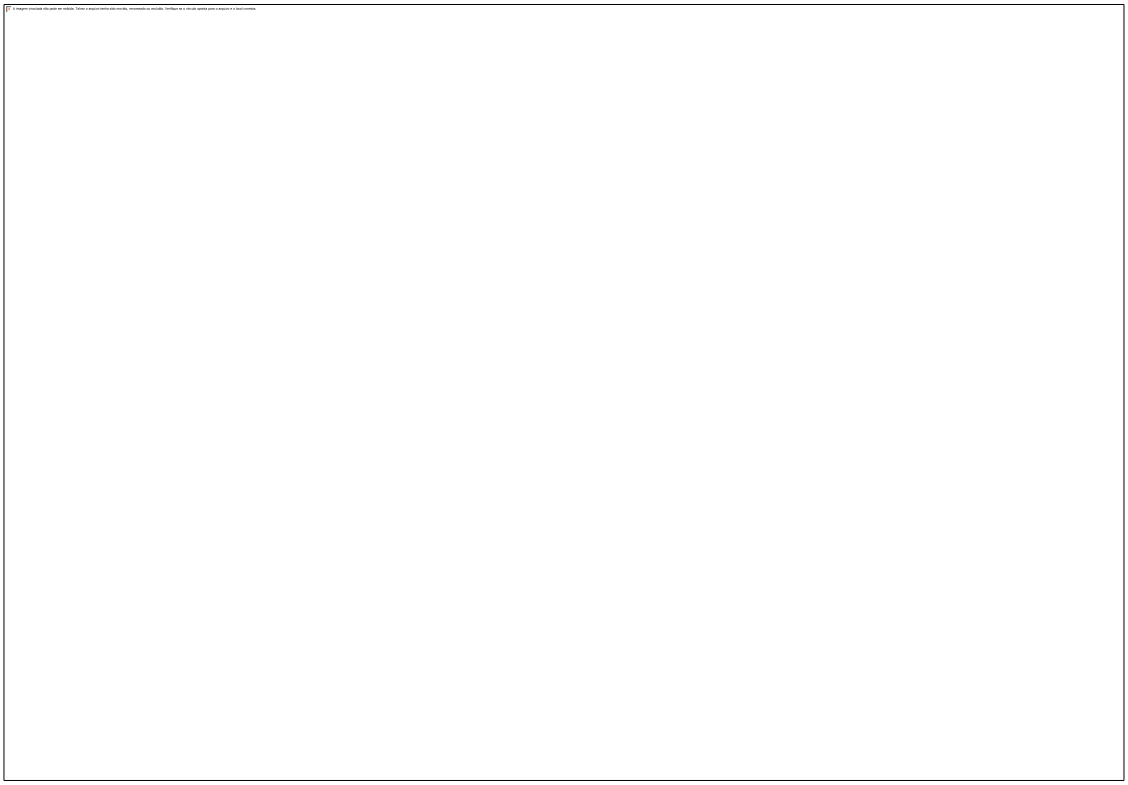


Figura 2 - Isotermas de adsorção da nanozeólita RHO original e da nanozeólita RHO submetida à troca catiônica com sódio.

CÓDIGO: ET0994

AUTOR: ANA LETICIA PEIXOTO TARGINO BEZERRA

COAUTOR: FRANCISCO EMANUEL DA SILVA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SBA-15 COM DIFERENTES MORFOLOGIAS VISANDO FUTURA INCORPORAÇÃO EM BIONANOCOMPÓSITOS À BASE DE PECTINA

Resumo

O desenvolvimento de bionanocompósitos leves, porosos e sustentáveis tem despertado grande interesse tecnológico. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a sílica mesoporosa SBA-15 em diferentes morfologias (fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste) e avaliar preliminarmente sua incorporação em espumas à base de pectina. As sílicas foram sintetizadas variando-se a temperatura, tempo e velocidade de agitação, sendo caracterizadas por DRX, MEV e fisissorção de N2. Os resultados confirmaram a formação da estrutura mesoporosa hexagonal para todas as condições. Todas as morfologias apresentaram o ordenamento estrutural caracterisitco de SBA-15. A amostra grão de arroz exibiu a maior área superficial específica (805 $m^2\ g^{-1}$). A amostra haste destacou-se pelo maior diâmetro médio de poros (7,3 nm) e volume total (1,27 $cm^3\ g^{-1}$). Com base nesses resultados, as sílicas em fibra e grão de arroz foram selecionadas para compor os bionanocompósitos. As espumas foram preparadas via liofilização, as matrizes espumadas obtidas apresentaram aspecto físico macroscópico homogêneo, atestando a viabilidade da incorporação da SBA-15. Conclui-se que o controle reacional permite modular as propriedades da SBA-15 e que a sua associação à pectina resulta em materiais inovadores e alinhados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 9 e 12).

Palavras-chave: Bionanocompósitos. Pectina. SBA-15. Morfologia. Espumas.

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SBA-15 WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES AIMING AT FUTURE INCORPORATION INTO PECTIN-BASED BIONANOCOMPOSITES

Abstract

The development of lightweight, porous, and sustainable bionanocomposites has attracted considerable technological interest. This study aims to synthesize and characterize mesoporous silica SBA-15 with different morphologies (fiber, hexagonal prism, rice grain, and rod) and to preliminarily evaluate its incorporation into pectin-based foams. The silica samples were synthesized by varying the temperature, time, and stirring rate, and were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 physisorption. The results confirmed the formation of the hexagonal mesoporous structure under all conditions. All morphologies exhibited the characteristic structural ordering of SBA-15. The rice grain sample showed the highest specific surface area (805 $m^2\ g^{-1}$). The rod sample stood out for its largest average pore diameter (7.3 nm) and total pore volume (1.27 $cm^3\ g^{-1}$). Based on these results, the fiber and rice grain silica samples were selected for incorporation into the bionanocomposites. The foams were prepared by freeze-drying, and the resulting foamed matrices exhibited a homogeneous macroscopic appearance, demonstrating the feasibility of SBA-15 incorporation. It is concluded that reaction control allows the properties of SBA-15 to be tailored and that its association with pectin results in innovative materials aligned with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs 9 and 12).

Keywords: Bionanocomposites. Pectin. SBA-15. Morphology. Foams.

Introdução

O desenvolvimento de materiais leves, porosos e produzidos a partir de matérias-primas renováveis tem despertado interesse em diferentes áreas da ciência e da tecnologia. Nesse contexto, os bionanocompósitos destacam-se por associarem matrizes poliméricas de origem natural a materiais inorgânicos nanoestruturados. Essa combinação permite reunir, em um mesmo sistema, características provenientes de seus diferentes componentes, possibilitando alterações na estrutura, na porosidade e na estabilidade do material final (Azmana et al., 2021; Hasan et al., 2020).

A pectina é um heteropolissacarídeo complexo que constitui até 35% das paredes celulares das plantas dicotiledôneas, sendo extraída comercialmente da casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã. Sua biodegradabilidade, capacidade de gelificação e habilidade de formar soluções viscosas e redes tridimensionais validam o seu uso em espumas, filmes e aerogéis. As espumas à base de pectina podem apresentar baixa densidade e uma estrutura celular porosa, embora suas propriedades dependam das condições de preparação e da interação da matriz com os materiais incorporados (Chandel et al., 2022).

A adição de partículas inorgânicas constitui uma estratégia para modificar a organização da matriz e a morfologia das espumas. A incorporação dessas partículas pode influenciar a formação dos poros, a ocorrência de aglomerados e a estabilidade da estrutura. O material obtido passa a ser classificado como bionanocompósito quando uma matriz de origem biológica é combinada com uma fase inorgânica nanoestruturada (Alcântara et al., 2023).

Entre os materiais com potencial para essa finalidade encontra-se a SBA-15, uma sílica mesoporosa ordenada constituída por canais distribuídos em arranjo hexagonal bidimensional, pertencente ao grupo de simetria p6mm, com morfologia tradicional em

fibras ordenadas. A SBA-15 também apresenta microporos interligando seus canais e paredes de sílica, que contribuem para sua estabilidade térmica e mecânica (Verma et al., 2020).

As condições empregadas durante a síntese podem influenciar tanto a organização interna dos canais quanto a morfologia externa das partículas de SBA-15. O controle de parâmetros como temperatura, tempo e velocidade de agitação possibilita a obtenção de partículas com diferentes formatos, incluindo fibras, prisma hexagonal, grão de arroz e haste (Da Silva et al., 2024). Essas variações morfológicas podem estar associadas a diferenças no ordenamento estrutural, na área superficial específica, no volume e no diâmetro dos poros, características importantes para a seleção do material conforme a aplicação pretendida (Muñoz et al., 2025).

A incorporação da SBA-15 em espumas à base de pectina permite a obtenção de bionanocompósitos que associam uma matriz biopolimérica a uma fase inorgânica mesoporosa (Nešić et al., 2014). Como as diferentes morfologias de SBA-15 apresentam características estruturais e texturais distintas, sua incorporação pode resultar em diferenças na distribuição das partículas e na organização da estrutura celular das espumas.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a SBA-15 com morfologias de fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste, bem como avaliar preliminarmente a incorporação das amostras em fibra e grão de arroz em bionanocompósitos espumados à base de pectina. A escolha dessas duas morfologias considerou um bom ordenamento estrutural, como observado para a amostra em fibra (morfologia padrão para este material) e a maior área superficial específica apresentada pela amostra em grãos de arroz. Ao valorizar matérias-primas renováveis para a formulação de materiais avançados e ecoeficientes, o presente estudo alinha-se diretamente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030, contribuindo para o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e para o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis).

Metodologia

Materiais:

Para a síntese das sílicas mesoporosas SBA-15, utilizou-se o copolímero tribloco Pluronic® P123 (massa molar média de ~5800 g/mol) como agente direcionador de estrutura; tetraetilortossilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) como precursor de sílica; ácido clorídrico P.A. (HCl, 37% m/m, Sigma-Aldrich) para a acidificação do meio; e água destilada. Na síntese dos bionanocompósitos, empregaram-se pectina cítrica (Dinâmica) SBA-15 como carga de reforço e água destilada.

Síntese das SBA-15

Foram produzidas quatro amostras de SBA-15, com as seguintes morfologias esperadas, de fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste. Em todas as sínteses, foram mantidas as quantidades de reagentes, variando-se apenas a temperatura, o tempo e a velocidade de agitação após a adição do TEOS, descritos na tabela 01. Inicialmente, 23,4 g de polímero P123 foram adicionados a um béquer de corpo longo. Em seguida, acrescentaram-se 606,8 g de água destilada e 146,4 g de ácido clorídrico. A mistura foi mantida sob agitação mecânica durante aproximadamente 30 minutos, na temperatura correspondente à morfologia desejada, para promover a dissolução do copolímero e o equilíbrio térmico do sistema. Posteriormente, 50 g de TEOS foram adicionados sem interrupção da agitação. As misturas permaneceram em condições estáticas durante 24 h nas respectivas temperaturas de síntese. Em seguida, foram submetidas a tratamento hidrotérmico estático a 100°C por mais 24 h. Ao final desse periodo, os materiais foram filtrados e lavados até atingir pH próximo de 7. Após a secagem, as amostras foram calcinadas com taxa de aquecimento de $2°C \cdot min^{-1}$ até 600°C, permanecendo nessa temperatura durante seis horas para remoção do Pluronic P123.

Tabela 1 – Condições empregadas na síntese das SBA-15 com diferentes morfologias.

Seleção das amostras para incorporação.

As SBA-15 com morfologia de fibra e grão de arroz foram selecionadas para os ensaios preliminares de incorporação em espumas à base de pectina. A SBA-15 em formato de fibra foi escolhida por apresentar bom ordenamento estrutural, evidenciado pela presença e definição das reflexões correspondentes aos planos (100), (110) e (200), além de apresentar morfologia padrão para este tipo de material. A SBA-15 em grão de arroz foi selecionada por apresentar a maior área superficial entre as amostras obtidas, com uma morfologia alternativa afim de comparar o impacto das mudanças da forma da partícula na incorporação ao bionanocompósito.

Síntese dos bionanocompósitos

Foram preparadas três formulações de espumas à base de pectina: a ESP-Branco, espuma constituída pela matriz de pectina, sem adição de SBA-15, utilizada como controle; ESP-SBA-FB, espuma de pectina contendo SBA-15 com morfologia de fibra e ESP-SBA-GA, espuma de pectina contendo SBA-15 com morfologia de grão de arroz. Para a preparação das espumas, fixou-se um volume total de 80 mL de água destilada para todas as formulações. Na amostra controle (ESP-Branco), 1 g de pectina foi dissolvido diretamente nos 80 mL de água, mantendo-se o sistema sob agitação até a sua completa dissolução. Para as formulações bionanocompósitas (ESP-SBA-FB e ESP-SBA-GA), o volume de água foi fracionado, 1 g de pectina foi dissolvido em 50 mL de água destilada e, paralelamente, 0,05 g da respectiva sílica SBA-15 foi disperso nos 30 mL restantes. Após a dissolução completa do polímero, a dispersão de sílica foi vertida na solução de pectina e o sistema foi homogeneizado. Após a mistura dos componentes, os sistemas permaneceram na mesa agitadora a 260 rpm durante 48 h. Em seguida, as amostras foram congeladas em um freezer por 24 h e, posteriormente submetidas à liofilização a -20°C por 120 h.

Caracterização:

Os materiais obtidos foram caracterizados de acordo com sua natureza e com os objetivos de cada etapa do estudo. As amostras de SBA-15 foram avaliadas quanto à organização estrutural, às propriedades texturais e à morfologia das partículas. Já as espumas à base de pectina foram analisadas quanto ao aspecto macroscópico e à morfologia da estrutura celular, permitindo comparar a matriz sem reforço com os bionanocompósitos contendo SBA-15 em fibra e grão de arroz.

A organização estrutural das amostras de SBA-15 foi avaliada por difração de raios X (DRX) em baixo ângulo, utilizando difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com detector LynxEye e radiação CuKα ($\lambda = 1{,}54$ Å). O equipamento foi operado com corrente de 10 mA e tensão de 30 kV, no intervalo de 2θ entre 0,5° e 5°, com passo de 0,02°. Essa análise foi empregada para verificar a formação e o grau de organização da estrutura mesoporosa característica da SBA-15.

As propriedades texturais das SBA-15 foram determinadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 150 °C durante 2 h. A área superficial específica foi calculada pelo método BET, os parâmetros relacionados à microporosidade foram determinados pelo método t-plot; e a distribuição do diâmetro de poros foi obtida pelo método BJH.

A morfologia das partículas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando microscópio TESCAN MIRA 4, operado com tensão de aceleração de 5 kV. As micrografias foram empregadas para avaliar o formato, a uniformidade, o tamanho aparente e o grau de agregação das partículas obtidas nas diferentes condições de síntese.

Resultados e Discussões

Caracterização das SBA-15

As micrografias obtidas por MEV, apresentadas na Figura 1, evidenciam o impacto das condições de síntese na estrutura externa da SBA-15. Observa-se que a variação de parâmetros como temperatura, velocidade e tempo de agitação induziu alterações significativas no formato, nas dimensões e no grau de aglomeração das partículas.

Figura 1 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de SBA-15 com morfologias de: (A) fibra, (B) prisma hexagonal, (C) grão de arroz e (D) haste

As micrografias de MEV confirmam a obtenção das diferentes morfologias de SBA-15. A amostra de fibra (Figura 1A) apresentou partículas alongadas e agrupadas em feixes. A amostra hexagonal (Figura 1B) exibiu partículas com faces e contornos geométricos bem definidos. Na morfologia grão de arroz (Figura 1C), observaram-se partículas menores, arredondadas e aglomeradas. Já a amostra em forma de haste (Figura 1D) apresentou estruturas finas, alongadas e organizadas paralelamente. Essas diferenças evidenciam a influência das condições de síntese sobre o crescimento e a organização das partículas de

SBA-15, morfologias semelhantes às descritas por Da Silva et al. (2024) e Lee et al. (2010).

Os difratogramas de raios X (Figura 2) das SBA-15 com morfologias fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste apresentaram reflexão na região de baixo ângulo atribuído ao plano (100), característica da estrutura mesoporosa hexagonal da SBA-15 (Jun et al.,2000). Esse resultado confirma que as diferentes condições empregadas possibilitaram a formação de estruturas mesoporosas característica do material.

Figura 2 – Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 com morfologias de fibra, grão de arroz, haste e prisma hexagonal.

A amostra com morfologia de fibra apresentou a reflexão correspondente ao plano (100) mais intensa e definida, acompanhada pelas reflexões secundárias atribuídas aos planos (110) e (200). A identificação dessas três reflexões evidencia maior ordenamento estrutural a longa distância quando comparada às demais amostras. A amostras de SBA-15 com morfologias de prisma hexagonal e grão de arroz também apresentaram claramente a reflexão do plano (100), embora as reflexões secundárias tenham apresentado menor intensidade. Para a amostra com morfologia de haste, observou-se deslocamento da reflexão para menores valores de 2θ. Esse comportamento indica aumento da distância interplanar e do parâmetro de rede mesoporosa e está de acordo com os resultados obtidos, que apresentou maior diâmetro e volume total de poros.

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e as distribuições do diâmetro de poros das amostras de SBA-15. Todas as amostras exibiram isotermas do Tipo IV, características de materiais mesoporosos, acompanhadas por ciclos de histerese associados ao fenômeno de condensação capilar no interior dos poros. O formato estreito dos ciclos é compatível com histerese do Tipo H1, geralmente relacionada a sistemas de poros cilíndricos com distribuição uniforme (Thommes et al., 2015).

Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de poros.

A etapa de condensação capilar da amostra com morfologia de haste ocorreu em pressões relativas mais elevadas quando comparada às demais amostras. Esse deslocamento indica a presença de poros maiores, o que é confirmado pela distribuição de tamanho de poros e pelo diâmetro médio de 7,3 nm. Por sua vez, as amostras de fibra, prisma hexagonal e grão de arroz apresentaram diâmetro médio de 6,1 nm.

Os parâmetros texturais apresentados na Tabela 2 demonstram que todas as amostras possuem elevada área superficiais específicas, variando entre 716 e 805 $m^2\ g^{-1}$. A mostra com morfologia de grão de arroz apresentou a maior área superficial específica, de 805 $m^2\ g^{-1}$, seguida pelas amostras de haste, prisma hexagonal e fibra com valores de 779, 733 e 716 $m^2\ g^{-1}$, respectivamente.

Tabela 2 – Parâmetros texturais das amostras de SBA-15 sintetizadas com diferentes morfologias.

SBET – área específica calculada pelo método BET; S0 – área superficial externa determinada usando método t-plot; V0 – volume de microporos calculado usando

métodos t-plot; VT – volume total de poros calculado a p/p° = 0,98. Dp – Diâmetro de poro calculado pelo método BJH dessorção.

O volume total de poros variou de 0,91 a 1,27 $cm^3\ g^{-1}$, as amostras com morfologias hexagonal e de fibra apresentaram valores próximos, de 0,91 e 0,92 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente. A amostra de grão de arroz apresentou volume de 1,04 $cm^3\ g^{-1}$, enquanto a amostra de haste alcançou o maior valor, de 1,27 $cm^3\ g^{-1}$. O maior volume total de poros da amostra de haste está associado ao seu maior diâmetro médio, indicando uma estrutura porosa mais espaçosa. Os volumes de microporos variaram entre 0,05 e 0,07 $cm^3\ g^{-1}$, valores significativamente inferiores aos volumes totais de poros, confirmando a predominância de mesoporosidade. A amostra de grão de arroz apresentou o maior volume de microporos de 0,07 $cm^3\ g^{-1}$, enquanto as amostras de fibra e haste apresentaram 0,05 $cm^3\ g^{-1}$.

Os resultados obtidos seguem a mesma tendência observada por Da Silva et al. (2024), em que a morfologia de grão de arroz apresentou maior área superficial específica, enquanto a morfologia de haste se destacou pelo maior diâmetro de poros. Isso demonstra que as modificações das condições de síntese não alteram apenas a forma externa das partículas, mas também afetam a acessibilidade, o volume e as dimensões dos canais mesoporosos.

De forma geral, a amostra de grão de arroz mostrou-se mais favorável por apresentar maior área superficial, enquanto a amostra de haste exibiu o maior volume total e maior diâmetro de poros. Essas características podem influenciar diretamente a infiltração da solução precursora de carbono durante a síntese das réplicas de CMK-3.

Caracterização das Espumas

Foram obtidas três estruturas de espuma, uma composta somente pela matriz de pectina, utilizada como controle, e duas contendo SBA-15 nas morfologias de fibra e grão de arroz, selecionadas devido aos bons resultados nas análises texturais. A Figura 4 apresenta as espumas, nota-se que todas adquiriram um aspecto físico macroscópico semelhante, resultado esperado, visto que a carga inorgânica foi adicionada em pequena proporção para melhorar as propriedades estruturais da matriz polimérica.

Figura 4 – Aspecto visual macroscópico das espumas de pectina liofilizadas: controle (ESP-Branco) e bionanocompósitos (ESP-SBA-FB e ESP-SBA-GA).

Nesse estágio, as diferenças macroscópicas devem ser interpretadas de maneira qualitativa. Como ainda não foram realizados ensaios de densidade, resistência mecânica ou outras propriedades funcionais, não é possível atribuir maior desempenho a uma das formulações baseando-se apenas na aparência visual.

Conclusão

Foram sintetizadas SBA-15 com morfologias de fibra, prisma hexagonal, grão de arroz e haste por meio da variação da temperatura, velocidade e tempo de agitação. A análise por DRX confirmou a formação da estrutura mesoporosa característica da SBA-15 em todas as condições avaliadas, demonstrando que as alterações empregadas permitiram modificar as características dos materiais sem comprometer a organização da estrutura mesoporosa.

A amostra em fibra apresentou bom ordenamento estrutural, evidenciado pela presença e maior definição das reflexões correspondentes aos planos (100), (110) e (200). A SBA-15 em grão de arroz apresentou a maior área superficial específica, com 805 $m^2\ g^{-1}$, enquanto a amostra em haste se destacou pelo maior volume total e maior diâmetro de poros.

Com base nos resultados estruturais e texturais, as SBA-15 em fibra e grão de arroz foram selecionadas para incorporação em matrizes espumadas à base de pectina. Foram produzidas três formulações: uma espuma de pectina sem reforço, utilizada como controle, e duas espumas contendo, respectivamente, SBA-15 em fibra e grão de arroz.

Os resultados demonstram a viabilidade da incorporação de SBA-15 em espumas de pectina e indicam que a utilização de diferentes morfologias da sílica pode estar associada a alterações na estrutura celular dos materiais. Entretanto, devido ao caráter preliminar desta etapa, não é possível estabelecer, apenas a partir das análises morfológicas, qual formulação apresenta melhor desempenho.

Como continuidade do estudo, recomenda-se a reprodução das sínteses, a avaliação quantitativa da estrutura porosa e a realização de caracterizações complementares, tais como ensaio de densidade, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e análise textural das próprias espumas. Esses ensaios permitirão compreender de forma mais ampla a influência da SBA-15 e de sua morfologia sobre o comportamento final dos bionanocompósitos.

Referências

Alcântara, A. C. S., González-Alfaro, Y., Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., & Aranda, P. (2023). Magnetite-sepiolite nanoarchitectonics for improving zein-based bionanocomposite foams. Dalton Transactions, 52, 16951-16962.

Azmana, M., Mahmood, S., Hilles, A. R., Rahman, A., Arifin, M. A. B., & Ahmed, S. (2021). A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications. International Journal of Biological Macromolecules, 185, 832-848.

Chandel, V., Biswas, D., Roy, S., Vaidya, D., Verma, A., & Gupta, A. (2022). Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications. Foods, 11, 2683.https://doi.org/10.3390/foods11172683

Hasan, K. M. F., Horváth, P. G., & Alpár, T. (2020). Potential natural fiber polymeric nanobiocomposites: a review. Polymers, 12(5), 1072.

Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., ... & Terasaki, O. (2000). Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. Journal of the American Chemical Society, 122(43), 10712-10713.

Lee, H. I., Kim, J. H., Stucky, G. D., Shi, Y., Pak, C., & Kim, J. M. (2010). Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. Journal of Materials Chemistry, 20(39), 8483-8487.https://doi.org/10.1039/c0jm00820f

Muñoz, M., Flores, D., Morillo, G., Narváez, R., Marcilla, A., & Rosero, M. (2025). Comprehensive review of SBA-15 mesoporous silica: Functionalization strategies, diffusion mechanisms, and emerging applications. Sustainable Chemistry, 6, 42.https://doi.org/10.3390/suschem6040042

Silva, F. E. d., Rigoti, E., Mello, M. I. S. d., & Pergher, S. B. C. (2024). Tuning textural properties by changing the morphology of SBA-15 mesoporous materials. Materials, 17(12), 2827.https://doi.org/10.3390/ma17122827

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9-10), 1051-1069.

Verma, P., Kuwahara, Y., Mori, K., Raja, R., & Yamashita, H. (2020). Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. Nanoscale, 12(21), 11333-11363.

Anexos

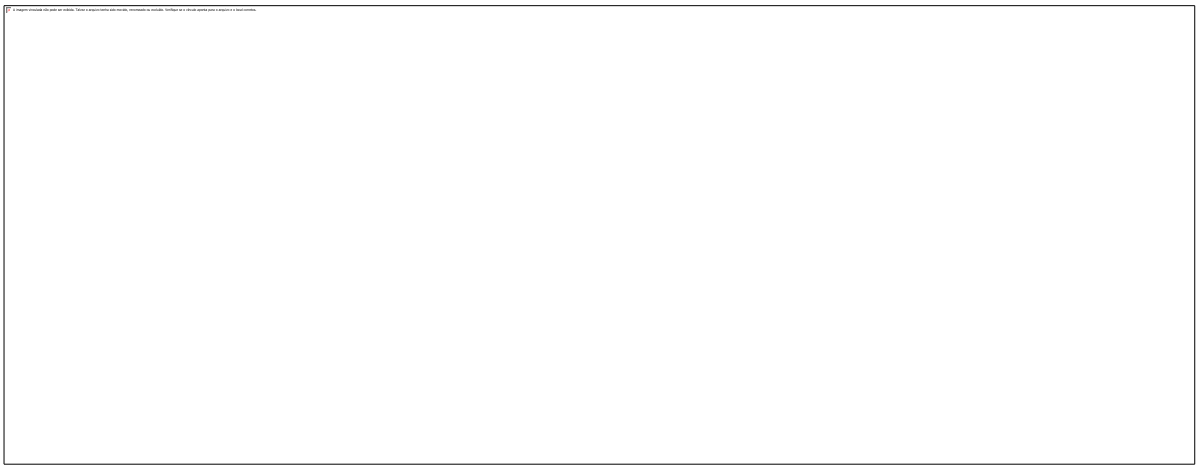


Tabela 1 – Condições empregadas na síntese das SBA-15 com diferentes morfologias.

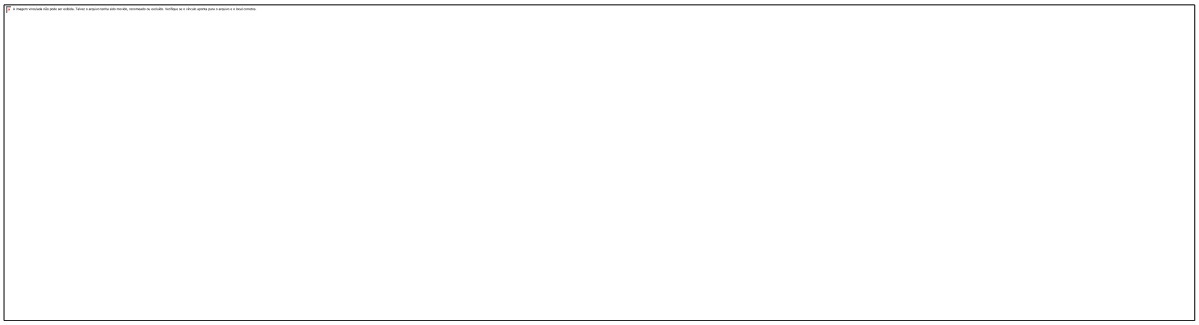


Figura 1 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de SBA-15 com morfologias de: (A) fibra, (B) prisma hexagonal, (C) grão de arroz e (D) haste.

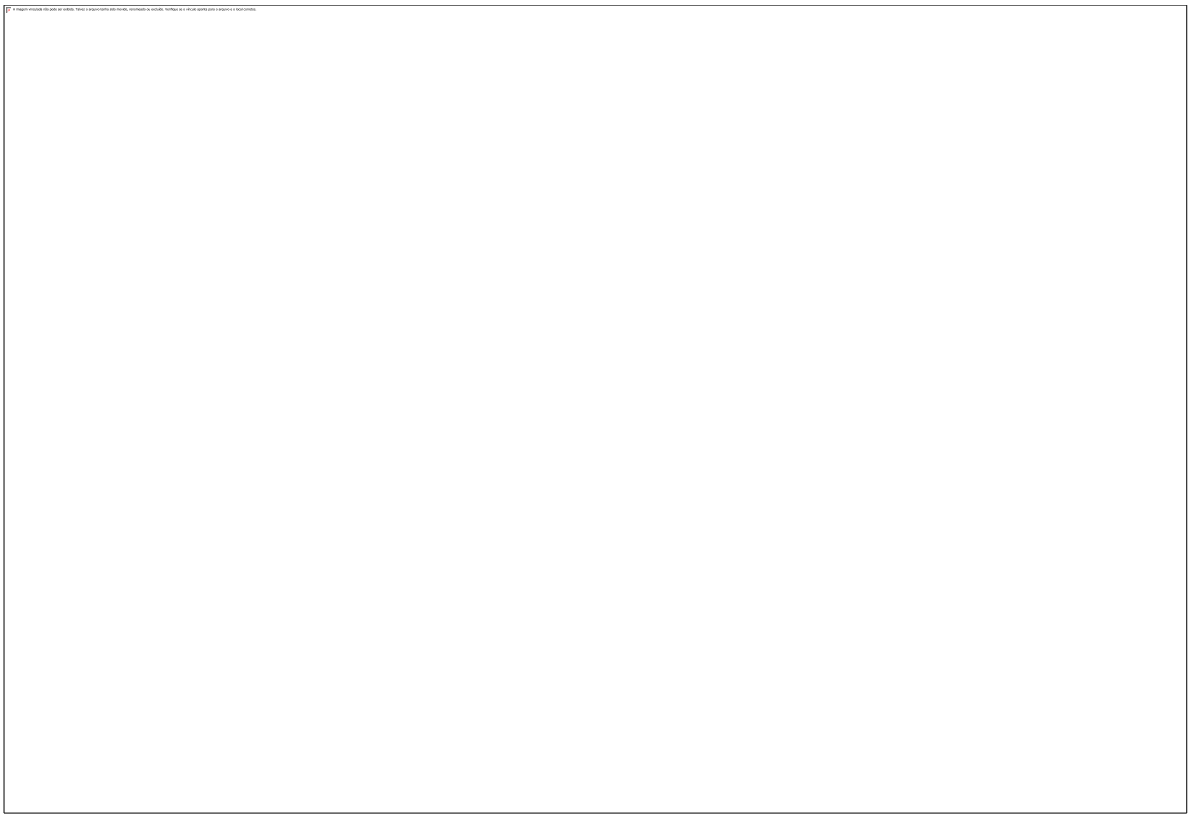


Figura 2 – Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 com morfologias de fibra, grão de arroz, haste e prisma hexagonal.



Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de poros.

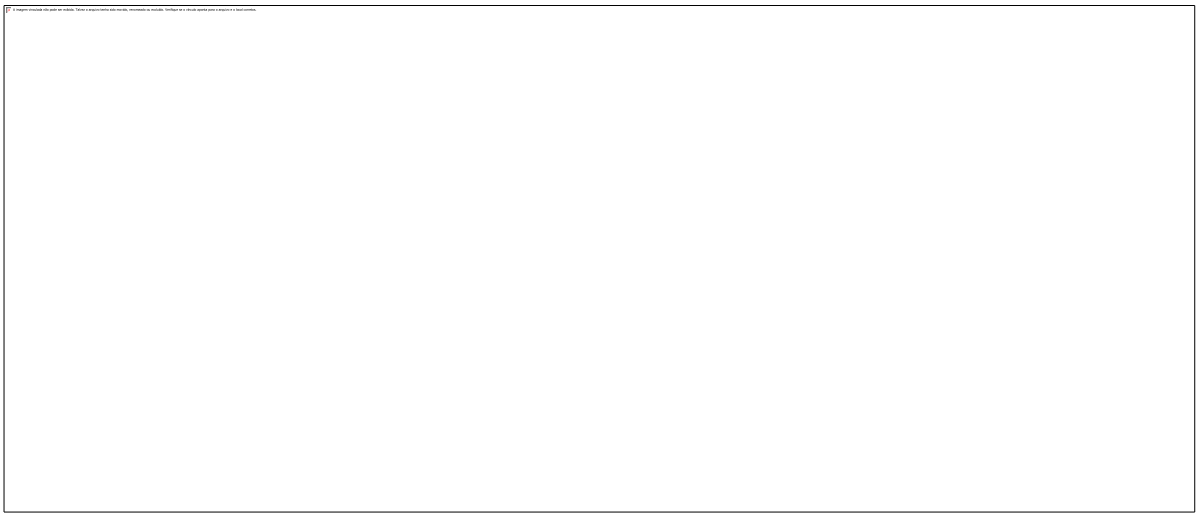


Tabela 2 – Parâmetros texturais das amostras de SBA-15 sintetizadas com diferentes morfologias.



Figura 4 – Aspecto visual macroscópico das espumas de pectina liofilizadas: controle (ESP-Branco) e bionanocompósitos (ESP-SBA-FB e ESP-SBA-GA).

CÓDIGO: ET1059

AUTOR: PEDRO VICTOR CASTRO DE SÁ PAIVA

COAUTOR: MARCOS ANTÔNIO DO NASCIMENTO JÚNIOR

COAUTOR: THEOGYNA RAYURE RODRIGUES TEIXEIRA DA COSTA

COAUTOR: WESLEY EULÁLIO CABRAL CAVALCANTI

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Síntese e avaliação catalítica de materiais Nb_2O_5–SiO_2 modificados com vanádio na conversão do glicerol em acroleína.

Resumo

A valorização do glicerol, coproduto da indústria do biodiesel, representa uma alternativa promissora para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como a acroleína. Neste trabalho, foram avaliados catalisadores Nb_2O_5–SiO_2 modificados com diferentes teores nominais de vanádio na conversão catalítica do glicerol. A matriz, composta por 15% de Nb_2O_5 e 85% de SiO_2, foi preparada pelo método Pechini e posteriormente modificada por impregnação, originando os materiais 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20. A análise por difração de raios X indicou caráter predominantemente amorfo para 15NbSiV5 e 15NbSiV10, enquanto o 15NbSiV20 apresentou maior organização estrutural. Nos ensaios em atmosfera de N_2, o 15NbSiV10 apresentou o melhor equilíbrio entre atividade, estabilidade e formação de acroleína, mantendo conversão próxima ou superior a 90% durante 300 min e alcançando 59,98% de seletividade para acroleína ao final do ensaio. Em ar sintético, esse material manteve 100% de conversão durante 600 min, com seletividade média para acroleína de aproximadamente 50%. Também foi avaliado um sistema em duplo leito BPO_4/15NbSiV10, que manteve conversão completa durante 300 min e elevou a seletividade para acroleína de 64,24% para um máximo de 81,86%, permanecendo em 80,09% ao final do ensaio. De modo geral, os resultados mostram que o teor de vanádio e a configuração catalítica influenciam o desempenho e a distribuição dos produtos.

Palavras-chave: Glicerol. Acroleína. Vanádio. Catálise heterogênea. Duplo leito.

TITLE: Synthesis and Catalytic Evaluation of Vanadium-Modified Nb_2O_5–SiO_2 Materials for Glycerol Conversion to Acrolein

Abstract

Glycerol valorization, as a coproduct of the biodiesel industry, represents a promising route for obtaining higher-value products such as acrolein. In this work, Nb_2O_5–SiO_2 catalysts modified with different nominal vanadium contents were evaluated for the catalytic conversion of glycerol. The matrix, composed of 15% Nb_2O_5 and 85% SiO_2, was prepared by the Pechini method and subsequently modified by impregnation, yielding the materials 15NbSiV5, 15NbSiV10, and 15NbSiV20. X-ray diffraction analysis indicated a predominantly amorphous character for 15NbSiV5 and 15NbSiV10, whereas 15NbSiV20 showed a higher degree of structural ordering. Under N_2 atmosphere, 15NbSiV10 exhibited the best balance between activity, stability, and acrolein formation, maintaining glycerol conversion close to or above 90% over 300 min and reaching 59.98% acrolein selectivity at the end of the test. Under synthetic air, this material maintained 100% conversion for 600 min, with an average acrolein selectivity of approximately 50%. A BPO_4/15NbSiV10 dual-bed system was also evaluated, maintaining complete conversion for 300 min and increasing acrolein selectivity from 64.24% to a maximum of 81.86%, remaining at 80.09% at the end of the experiment. Overall, the results show that both vanadium content and catalytic configuration significantly influence catalyst performance and product distribution during glycerol conversion.

Keywords: Glycerol. Acrolein. Vanadium. Heterogeneous catalysis. Dual bed.

Introdução

A expansão da produção de biodiesel tem aumentado a disponibilidade de glicerol como coproduto, tornando seu aproveitamento uma questão relevante para a cadeia produtiva dos biocombustíveis. Nesse contexto, o desenvolvimento de rotas capazes de transformar o glicerol em compostos de maior valor agregado representa uma alternativa de interesse econômico e tecnológico. Entre os produtos que podem ser obtidos a partir dessa matéria-prima, destaca-se a acroleína, importante intermediário empregado na indústria química para a produção de diferentes compostos e materiais.

A conversão do glicerol em acroleína ocorre principalmente por reações de desidratação catalisadas por sítios ácidos. Dessa forma, características como natureza, força e distribuição dos sítios ativos exercem influência direta sobre a atividade e a seletividade do processo. Além disso, a elevada reatividade do glicerol e dos intermediários formados pode favorecer rotas paralelas e a formação de diferentes produtos, tornando a composição e a estabilidade dos materiais catalíticos fatores importantes para o desempenho da reação.

Materiais à base de óxido de nióbio apresentam interesse para a conversão do glicerol devido às suas propriedades ácidas e à possibilidade de modificação de suas características superficiais e estruturais. A associação da nióbia com sílica pode contribuir para a dispersão das espécies presentes no material, enquanto a incorporação de vanádio acrescenta uma nova variável de composição e pode conferir características redox ao sistema. Assim, a utilização de diferentes teores de vanádio permite investigar como a composição influencia a organização estrutural, a atividade catalítica e a distribuição dos produtos formados.

A atmosfera reacional também constitui um parâmetro relevante. Em condições inertes, é possível avaliar predominantemente o comportamento do material na conversão do glicerol sem a presença de oxigênio molecular, enquanto a utilização de uma atmosfera oxidante pode modificar as rotas reacionais e a distribuição dos produtos. A comparação entre essas condições fornece informações importantes sobre o comportamento dos catalisadores contendo vanádio e permite avaliar sua estabilidade ao longo do tempo de reação.

Além da composição do material, a disposição das diferentes funções catalíticas no sistema reacional pode representar outra estratégia para direcionar a conversão do glicerol. O fosfato de boro, BPO_4, apresenta caráter ácido e atividade para reações de desidratação, sendo particularmente interessante para a formação de acroleína. Nesse sentido, uma configuração em duplo leito, na qual diferentes materiais são dispostos sequencialmente no reator, permite avaliar se a combinação espacial dessas funções modifica o desempenho catalítico e a distribuição dos produtos.

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo preparar materiais Nb_2O_5–SiO_2 modificados com diferentes teores nominais de vanádio, denominados 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20, e avaliar seu desempenho na conversão catalítica do glicerol. Os materiais foram comparados quanto às características estruturais observadas por difração de raios X, à conversão do glicerol e à seletividade para os produtos formados. A partir dessa avaliação, o 15NbSiV10 foi selecionado para estudos adicionais em atmosfera de ar sintético. Adicionalmente, foi investigada uma configuração catalítica em duplo leito constituída por BPO_4 e 15NbSiV10, com ênfase na estabilidade do sistema, na seletividade e no rendimento de acroleína.

Metodologia

A matriz Nb_2O_5/SiO_2 utilizada neste trabalho foi obtida a partir de metodologia previamente desenvolvida no Laboratório de Peneiras Moleculares, LABPEMOL, baseada no método dos precursores poliméricos de Pechini. O material apresenta composição nominal de 15% em massa de Nb_2O_5 e 85% de SiO_2, sendo denominado 15NbSi500 em referência ao teor de nióbia e à temperatura final de calcinação.

Para a síntese da matriz, ácido cítrico foi inicialmente dissolvido em 50 mL de água ultrapura. Em seguida, adicionou-se tetraetilortossilicato, TEOS, como precursor de silício, seguido da adição de oxalato de nióbio e amônio, utilizado como precursor de nióbio. A razão molar entre ácido cítrico e TEOS foi de 3:1. A mistura permaneceu sob agitação magnética a 60 °C durante 60 min e, posteriormente, foi adicionado etilenoglicol, empregando-se razão molar etilenoglicol:ácido cítrico de 2:3. O sistema foi submetido à poliesterificação até a formação de uma resina polimérica. O material obtido foi submetido a pré-tratamento térmico a 250 °C durante 120 min e, posteriormente, calcinado a 500 °C por 120 min, sob atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}.

A modificação da matriz 15NbSi500 com vanádio constituiu a etapa específica de preparação dos materiais deste trabalho. Para cada síntese, utilizou-se 1,0 g da matriz, sendo a quantidade de precursor calculada de acordo com o teor nominal de vanádio desejado. O metavanadato de amônio, NH_4VO_3, foi empregado como precursor de vanádio e inicialmente dissolvido em água sob agitação e aquecimento a

aproximadamente 60 °C. Após completa dissolução do precursor, a matriz 15NbSi500 foi adicionada ao sistema, que permaneceu sob aquecimento e agitação até a evaporação da água e obtenção do sólido seco. Os materiais foram posteriormente calcinados a 470 °C durante 3 h, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. Foram obtidos os catalisadores denominados 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20, correspondentes aos diferentes teores nominais de vanádio incorporados.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, DRX, com o objetivo de avaliar alterações estruturais decorrentes da incorporação de vanádio. As análises foram realizadas utilizando radiação Cu Kα, tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. Os difratogramas obtidos em alto ângulo foram utilizados para comparar o grau de organização estrutural dos materiais e verificar o aparecimento de reflexões associadas às fases cristalinas presentes.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em fase gasosa, em microrreator de leito fixo operado à pressão atmosférica e à temperatura de 350 °C. Foi utilizada uma solução aquosa de glicerol a 10% em massa, alimentada ao sistema por bomba de seringa. Os produtos formados durante a reação foram condensados e coletados em intervalos de 60 min para posterior análise cromatográfica.

Inicialmente, os materiais 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20 foram avaliados sob atmosfera de N_2 durante 300 min, com o objetivo de investigar a influência do teor de vanádio sobre a conversão do glicerol e a distribuição dos produtos formados. A partir desses ensaios, o 15NbSiV10 apresentou o melhor desempenho global e foi selecionado para investigações adicionais.

Posteriormente, o 15NbSiV10 foi avaliado sob atmosfera de ar sintético, mantendo-se a temperatura de reação em 350 °C e as demais condições experimentais. O ensaio foi conduzido durante 600 min, com coletas realizadas a cada 60 min, permitindo avaliar o comportamento do material ao longo do tempo de reação.

Também foi investigada uma configuração catalítica em duplo leito, constituída por 200 mg de BPO_4 na região superior e 200 mg de 15NbSiV10 na região inferior do reator. Dessa forma, a corrente reacional atravessou inicialmente o leito contendo BPO_4 e, posteriormente, o material 15NbSiV10. O experimento foi conduzido sob atmosfera de ar sintético a 350 °C durante 300 min, com coletas realizadas em intervalos de 60 min.

Os produtos líquidos condensados foram analisados por cromatografia gasosa equipada com detector de ionização em chama, GC-FID. A partir dos resultados cromatográficos foram determinadas a conversão do glicerol e as seletividades dos produtos identificados, entre eles acroleína, acetaldeído, acetol, ácido acético e álcool alílico. O rendimento de acroleína foi determinado a partir da relação entre a conversão do glicerol e a seletividade para esse produto.

Resultados e Discussões

A incorporação de diferentes teores de vanádio à matriz 15NbSi500 promoveu alterações no comportamento estrutural e catalítico dos materiais. A análise por difração de raios X mostrou que os materiais 15NbSiV5 e 15NbSiV10 apresentaram perfis predominantemente amorfos, caracterizados principalmente por contribuições largas e ausência de reflexões estreitas de elevada intensidade. Em contraste, o 15NbSiV20 apresentou reflexões mais definidas, indicando maior grau de organização estrutural e

presença de domínios cristalinos com ordem de longo alcance.

O aumento da definição das reflexões no 15NbSiV20 evidencia que a elevação do teor nominal de vanádio interfere na estrutura do sólido. Para os materiais com menores teores, é possível que as espécies contendo vanádio estejam presentes em domínios menores ou estruturalmente desordenados, resultando em baixa contribuição ao padrão de difração. Entretanto, essa interpretação deve ser tratada como hipótese, pois a ausência de reflexões cristalinas não permite determinar diretamente a dispersão ou a natureza das espécies de vanádio. Da mesma forma, as reflexões observadas para o 15NbSiV20 não foram atribuídas de maneira conclusiva a uma fase específica apenas com base nos dados de DRX disponíveis.

A comparação entre os resultados estruturais e catalíticos mostrou que o aumento da organização cristalina não foi acompanhado por melhoria do desempenho na conversão do glicerol. Nos ensaios realizados sob atmosfera de N_2 durante 300 min, diferenças expressivas foram observadas entre os três teores de vanádio. O 15NbSiV5 apresentou conversão inicial de 99,95%, porém sofreu perda progressiva de atividade, atingindo 76,32% em 180 min e 44,35% em 240 min. No último ponto experimental, a conversão foi de 51,55%. Dessa forma, embora o material tenha apresentado elevada atividade inicial, sua capacidade de converter o glicerol não foi mantida durante o período avaliado.

O 15NbSiV20 apresentou comportamento semelhante quanto à perda de atividade. Sua conversão diminuiu de 93,58% em 60 min para 67,59% em 120 min, permanecendo em 66,03 e 61,37% em 180 e 240 min, respectivamente, e atingindo apenas 44,36% ao final de 300 min. A redução acentuada da conversão observada para 15NbSiV5 e 15NbSiV20 é compatível com a ocorrência de desativação durante o ensaio. Entretanto, os dados disponíveis não permitem estabelecer o mecanismo responsável por essa perda de atividade, sendo necessárias caracterizações dos materiais após a reação para avaliar possíveis alterações superficiais ou estruturais.

O comportamento do 15NbSiV10 foi significativamente diferente. O material apresentou 99,99% de conversão em 60 min e, após uma redução inicial, manteve-se em uma faixa relativamente estreita ao longo do restante do ensaio, com conversões de 91,93, 91,03, 89,98 e 92,59% em 120, 180, 240 e 300 min, respectivamente. A conversão média do 15NbSiV10 foi de aproximadamente 93,10%, superior às médias obtidas para 15NbSiV5 e 15NbSiV20, de aproximadamente 72,99 e 66,58%, respectivamente. Esses resultados evidenciam maior manutenção da atividade para a composição intermediária de vanádio.

Diferenças também foram observadas na seletividade para acroleína. Para o 15NbSiV5, a seletividade variou entre 41,31 e 51,26%, apresentando média de aproximadamente 46,36%. O 15NbSiV20 apresentou média de 48,38%, alcançando máximo de 55,54% em 240 min, porém esse valor ocorreu quando a conversão do glicerol já havia diminuído para 61,37%. O 15NbSiV10, por sua vez, apresentou seletividade de 47,10% em 60 min e 45,23% em 120 min, seguida de aumento para 51,85, 59,22 e 59,98% em 180, 240 e 300 min, respectivamente. Sua seletividade média para acroleína foi de aproximadamente 52,67%, a maior entre os três materiais avaliados.

A análise conjunta da conversão e da seletividade torna-se particularmente importante, uma vez que valores elevados de seletividade podem ocorrer simultaneamente a baixas conversões. Nesse sentido, o rendimento de acroleína permitiu comparar de forma mais representativa o desempenho global dos materiais. O 15NbSiV5 apresentou rendimento de 42,06% no início do ensaio, diminuindo para 24,90% em 300 min, com média de aproximadamente 33,21%. Para o 15NbSiV20, o rendimento passou de 41,60 para 20,17%, apresentando média próxima de 32,06%. Em contraste, o 15NbSiV10 apresentou rendimentos de 47,09, 41,58, 47,20, 53,28 e 55,53% ao longo dos 300 min, resultando

em média de aproximadamente 48,94%. Assim, embora os três materiais tenham apresentado seletividades relevantes para acroleína, o 15NbSiV10 foi o único capaz de combinar elevada conversão, maior estabilidade e aumento do rendimento de acroleína ao longo do ensaio.

A distribuição dos produtos secundários também variou com o teor de vanádio. Entre eles, destaca-se o álcool alílico, cuja seletividade média foi de aproximadamente 12,91% para o 15NbSiV5, 5,69% para o 15NbSiV10 e 18,05% para o 15NbSiV20. A formação mais expressiva de álcool alílico para o material contendo maior teor de vanádio demonstra que a alteração da composição não afetou apenas a conversão global, mas também o direcionamento das rotas reacionais. Entretanto, a relação entre essa distribuição e a natureza específica dos sítios superficiais não pode ser determinada a partir das caracterizações realizadas neste trabalho.

Os resultados obtidos em N_2 demonstram, portanto, que a maximização do teor de vanádio não levou ao melhor desempenho catalítico. Apesar da maior organização estrutural observada por DRX para o 15NbSiV20, esse material apresentou forte redução de conversão durante a reação. Por outro lado, o 15NbSiV10, que manteve caráter predominantemente amorfo, apresentou maior estabilidade, maior seletividade média para acroleína e, principalmente, maior rendimento desse produto. Essa comparação justificou a seleção do 15NbSiV10 para os ensaios subsequentes.

Após sua seleção, o 15NbSiV10 foi avaliado sob atmosfera de ar sintético durante 600 min. Nessas condições, a conversão do glicerol permaneceu em 100% durante todo o período experimental, não sendo observada perda mensurável da capacidade global do material de converter o reagente ao longo das dez horas de reação. A acroleína permaneceu como principal produto, com seletividades variando entre 42,87 e 57,79% e valor médio de aproximadamente 50,27%.

Embora a conversão tenha permanecido constante, a seletividade para acroleína apresentou oscilações ao longo do ensaio, evidenciando que a manutenção da atividade global não implica necessariamente estabilidade na distribuição dos produtos. Além da acroleína, foram detectados principalmente acetaldeído, álcool alílico e ácido acético, com seletividades médias de aproximadamente 25,57, 16,01 e 8,15%, respectivamente. O acetol não foi detectado significativamente durante esse experimento. Dessa forma, diferentes rotas permaneceram competitivas mesmo com conversão integral do glicerol.

A comparação com o ensaio em N_2 mostra que a alteração da atmosfera reacional modificou o comportamento do 15NbSiV10. Em N_2, o material terminou o ensaio de 300 min com 92,59% de conversão e 59,98% de seletividade para acroleína. Em ar sintético, a conversão foi mantida em 100% durante 600 min, enquanto a seletividade para acroleína apresentou média próxima de 50%. Assim, a presença de oxigênio favoreceu a manutenção da conversão completa nas condições avaliadas, mas não resultou em aumento da seletividade média para acroleína. Os resultados indicam que a atmosfera exerce influência sobre a distribuição dos produtos e sobre a estabilidade da atividade catalítica, sem permitir, contudo, estabelecer de forma isolada quais etapas mecanísticas foram modificadas.

Buscando aumentar o direcionamento da reação para a formação de acroleína, foi posteriormente avaliada uma configuração catalítica em duplo leito, contendo BPO_4 na região superior e 15NbSiV10 na região inferior do reator. O experimento foi realizado em ar sintético durante 300 min. A conversão do glicerol permaneceu em 100% durante todo o período avaliado, enquanto a seletividade para acroleína apresentou aumento progressivo nas primeiras horas de reação. Os valores observados foram de 64,24% em 60 min, 73,43% em 120 min, 78,37% em 180 min e 81,86% em 240 min. Ao final de 300 min, a seletividade permaneceu elevada, em 80,09%, resultando em média de

aproximadamente 75,60%.

A comparação direta com o 15NbSiV10 isolado sob ar sintético evidencia uma alteração significativa no direcionamento da reação. Considerando as cinco primeiras horas de ambos os experimentos, a seletividade média para acroleína aumentou de aproximadamente 50,04% para o 15NbSiV10 isolado para 75,60% no sistema BPO_4/15NbSiV10. Em 60 min, por exemplo, a seletividade passou de 43,75 para 64,24%, enquanto em 240 min aumentou de 52,07 para 81,86%. Em 300 min, os valores foram de 51,63% para o material isolado e 80,09% para o duplo leito.

A configuração em duplo leito também modificou significativamente a formação dos demais produtos. A seletividade para acetaldeído diminuiu de 27,38% em 60 min para 16,72% em 300 min, enquanto o ácido acético passou de 7,47 para aproximadamente 3,20%. O álcool alílico, que apresentou formação significativa durante o ensaio do 15NbSiV10 isolado em ar sintético, não foi detectado no sistema em duplo leito. Esse comportamento demonstra que a introdução do BPO_4 antes do 15NbSiV10 alterou de maneira expressiva a distribuição dos produtos, favorecendo a participação relativa da acroleína.

A elevada seletividade observada no duplo leito pode estar associada ao caráter ácido do BPO_4 e à sua capacidade de favorecer a etapa de desidratação do glicerol. Entretanto, os resultados obtidos não permitem determinar quantitativamente a contribuição individual de cada leito. Dessa forma, não é possível afirmar que exista um efeito sinérgico entre BPO_4 e 15NbSiV10 apenas com base no experimento realizado. Também não é possível atribuir a melhoria exclusivamente a um dos materiais sem um conjunto completo de experimentos controle conduzidos sob condições diretamente comparáveis. É um dos grandes objetivos na continuidade do trabalho. Ainda assim, a resposta do sistema em duplo leito é relevante do ponto de vista catalítico. A combinação manteve conversão integral durante os 300 min avaliados e apresentou seletividade para acroleína superior àquela observada para o 15NbSiV10 isolado em todos os tempos diretamente comparáveis, além de reduzir a participação de acetaldeído e ácido acético e suprimir a formação detectável de álcool alílico. Considerando que a conversão foi de 100%, o rendimento de acroleína no duplo leito acompanhou diretamente os valores de seletividade, alcançando máximo próximo de 81,86%.

De maneira geral, os resultados evidenciam que o desempenho dos materiais não está relacionado simplesmente ao aumento do teor nominal de vanádio. A composição intermediária, 15NbSiV10, apresentou o melhor equilíbrio entre atividade, estabilidade e direcionamento para acroleína em atmosfera de N_2, apesar do caráter estrutural predominantemente amorfo observado por DRX. Sua posterior avaliação em ar sintético demonstrou elevada estabilidade de conversão durante 600 min. Finalmente, a utilização do sistema BPO_4/15NbSiV10 em duplo leito promoveu alteração expressiva na distribuição dos produtos e elevou a seletividade para acroleína até aproximadamente 82%. Em conjunto, esses resultados demonstram que tanto a composição do catalisador quanto a atmosfera e a organização sequencial dos materiais no reator exercem influência importante sobre a conversão do glicerol e o direcionamento dos produtos formados.

Conclusão

Os resultados mostraram que a incorporação de diferentes teores de vanádio à matriz Nb_2O_5/SiO_2 influenciou as características estruturais e o desempenho catalítico dos materiais na conversão do glicerol. Os difratogramas indicaram caráter predominantemente amorfo para 15NbSiV5 e 15NbSiV10, enquanto o 15NbSiV20 apresentou reflexões mais definidas, evidenciando maior organização estrutural. Entretanto, essa maior organização não esteve associada a melhor desempenho catalítico, mostrando que o aumento do teor de vanádio não promoveu melhoria linear da atividade.

Nos ensaios em atmosfera de N_2, o 15NbSiV10 apresentou o melhor equilíbrio entre atividade, estabilidade e formação de acroleína. Enquanto 15NbSiV5 e 15NbSiV20 apresentaram perdas acentuadas de conversão ao longo de 300 min, encerrando os ensaios com 51,55 e 44,36% de conversão, respectivamente, o 15NbSiV10 manteve 92,59% ao final do mesmo período. Além disso, apresentou a maior seletividade média para acroleína, de aproximadamente 52,67%, alcançando 59,98% em 300 min. O rendimento de acroleína reforçou esse comportamento, atingindo 55,53% ao final do ensaio para o 15NbSiV10, frente a 24,90% para 15NbSiV5 e 20,17% para 15NbSiV20.

A avaliação do 15NbSiV10 em ar sintético confirmou sua elevada atividade, mantendo 100% de conversão do glicerol durante 600 min. A acroleína permaneceu como principal produto, com seletividade média de aproximadamente 50%, embora acetaldeído, álcool alílico e ácido acético também tenham sido formados, evidenciando rotas reacionais competitivas.

A configuração em duplo leito BPO_4/15NbSiV10 promoveu alteração expressiva na distribuição dos produtos. A conversão permaneceu em 100% durante os 300 min avaliados, enquanto a seletividade para acroleína aumentou de 64,24% para um máximo de 81,86%, mantendo-se em 80,09% ao final do ensaio. Houve ainda redução da formação de acetaldeído e ácido acético, enquanto o álcool alílico não foi detectado. Em comparação com o 15NbSiV10 isolado sob condições equivalentes, o duplo leito apresentou maior direcionamento da reação para a formação de acroleína

Embora o desempenho do sistema em duplo leito tenha sido superior, os resultados não permitem atribuir essa melhoria a um efeito sinérgico entre BPO_4 e 15NbSiV10 nem determinar isoladamente a contribuição de cada leito. Ensaios controle e caracterizações complementares serão necessários para esclarecer essas relações.

De forma geral, o trabalho evidencia que a composição intermediária de vanádio apresentou o desempenho mais favorável e que a atmosfera reacional e a organização sequencial dos materiais no reator também influenciam a conversão do glicerol e a seletividade para acroleína. Os resultados fornecem uma base promissora para o desenvolvimento de sistemas catalíticos destinados à valorização do glicerol proveniente da cadeia produtiva do biodiesel, a serem aprofundados ao longo da pesquisa.

Referências

BARBOSA, F. F.; BRAGA, T. P. Catalytic conversion of glycerol to acetol and acrolein using metal oxides: surface reactions, prospects and challenges. ChemCatChem, v. 15, n. 2, e202200950, 2023. DOI: 10.1002/cctc.202200950.

BARBOSA, F. F.; LOIOLA, A. R.; PERGHER, S. B. C.; BRAGA, T. P. Challenges, prospects and comprehensive evolution of zeolite-based materials for the catalytic conversion of glycerol: a review. Catalysis Today, v. 444, 114998, 2025. DOI: 10.1016/j.cattod.2024.114998.

LIU, R.; WANG, T.; LIU, C.; JIN, Y. Highly selective and stable CsPW/Nb_2O_5 catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. Chinese Journal of Catalysis, v. 34, n. 12, p. 2174–2182, 2013. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60666-4.

LOPES, A. M. S.; NASCIMENTO JÚNIOR, M. A.; VALENTINI, A.; PERGHER, S. B. C.; BRAGA, T. P. Conversion of blonde glycerin to acrolein using Nb_2O_5/SiO_2 catalysts synthesized by the Pechini method. Catalysis Today, v. 451, 115228, 2025. DOI: 10.1016/j.cattod.2025.115228.

MASSA, M.; ANDERSSON, A.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al_2O_3-, SiO_2-, and TiO_2-supported Nb- and W-oxide catalysts. Journal of Catalysis, v. 307, p. 170–184, 2013. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.07.022.

POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 492, p. 243–251, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.049.

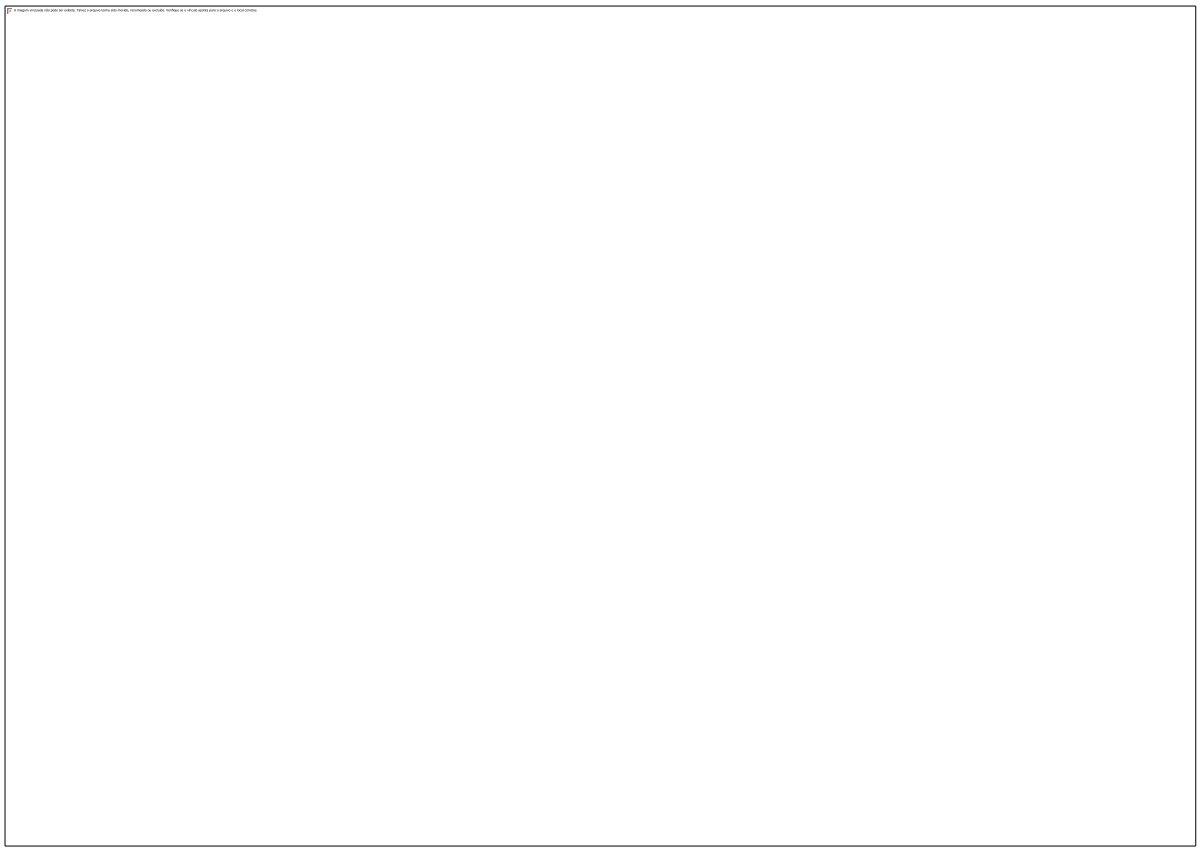
STAWICKA, K.; TREJDA, M.; ZIOLEK, M. Insight into active centers and anti-coke behavior of niobium-containing SBA-15 for glycerol dehydration. Catalysts, v. 11, n. 4, 488, 2021. DOI: 10.3390/catal11040488.

SU, C. et al. Highly efficient dehydration of polyols: in-situ Brønsted acid from boron phosphate catalyst. Chemical Engineering Journal, v. 483, 149273, 2024. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149273.

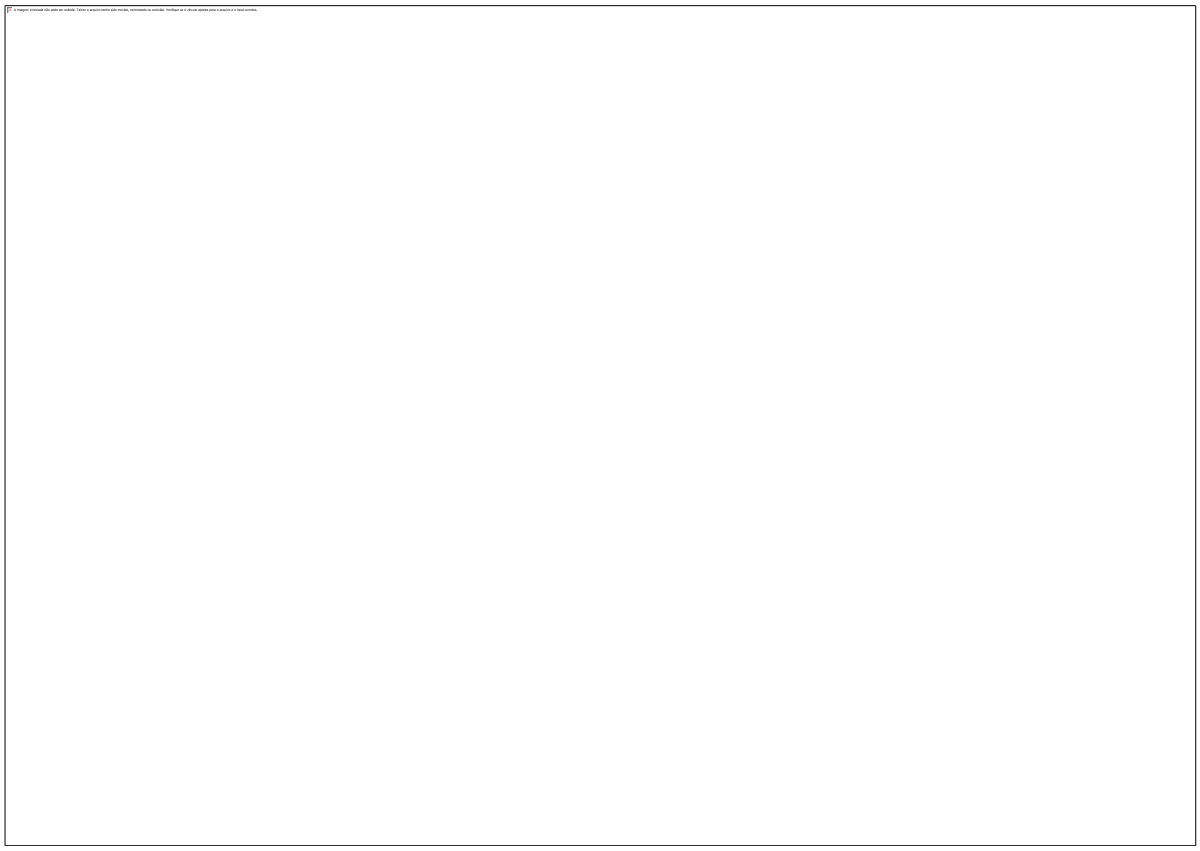
TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 40, p. 28–59, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.168.

ZHANG, H. et al. Combining structure design and surface modification of BPO_4 solid acid catalyst to boost the anti-coking performance in dehydration reaction of glycerol. Applied Catalysis A: General, v. 670, 119553, 2024. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119553.

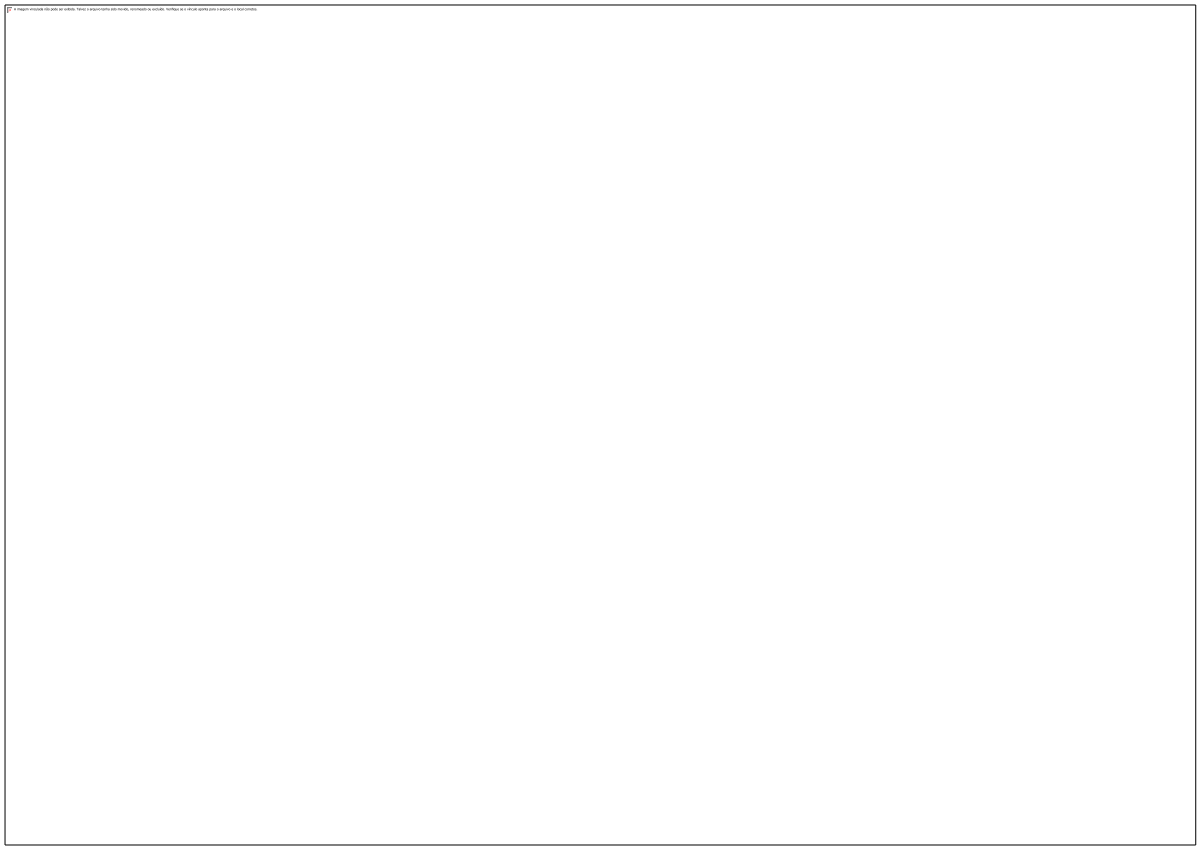
Anexos



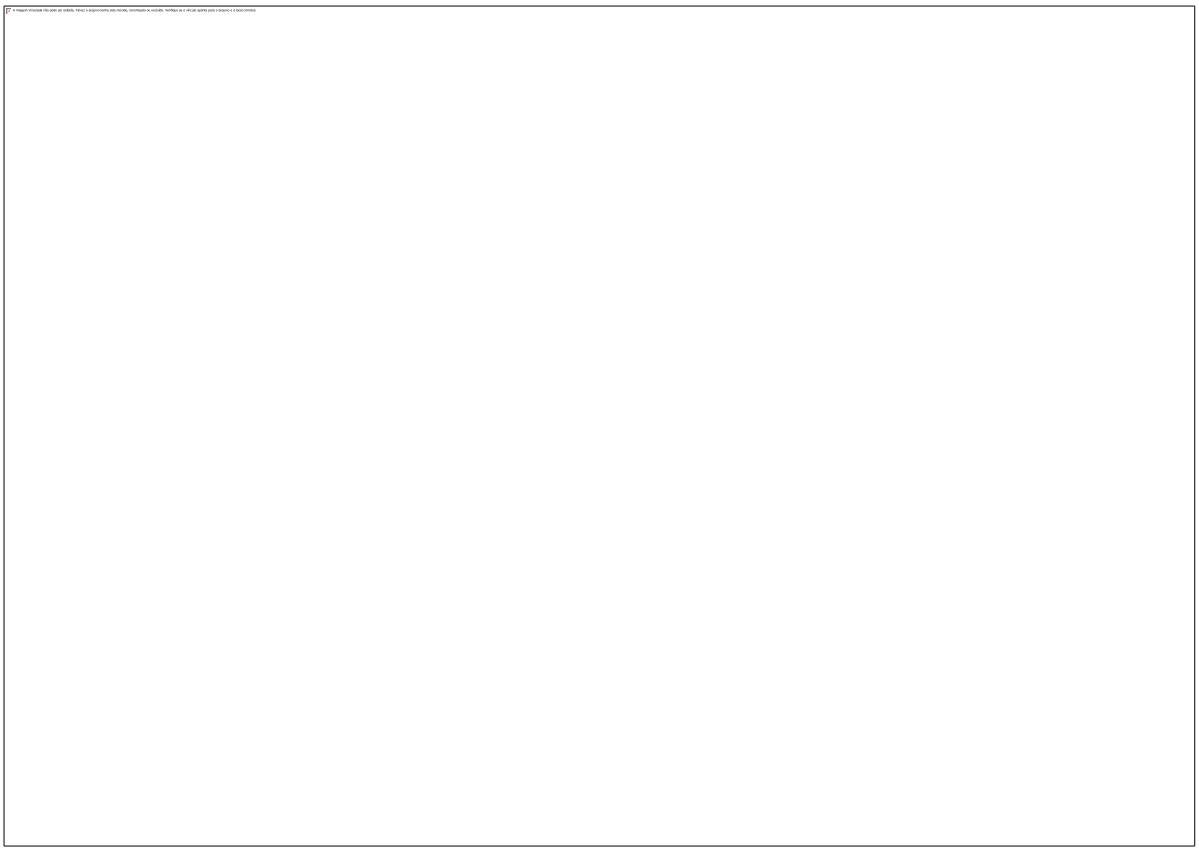
Conversão e seletividade dos produtos em NbV10 sob ar sintético.



Conversão e seletividade para acroleína em duplo leito BPO4NbV10 em Ar.



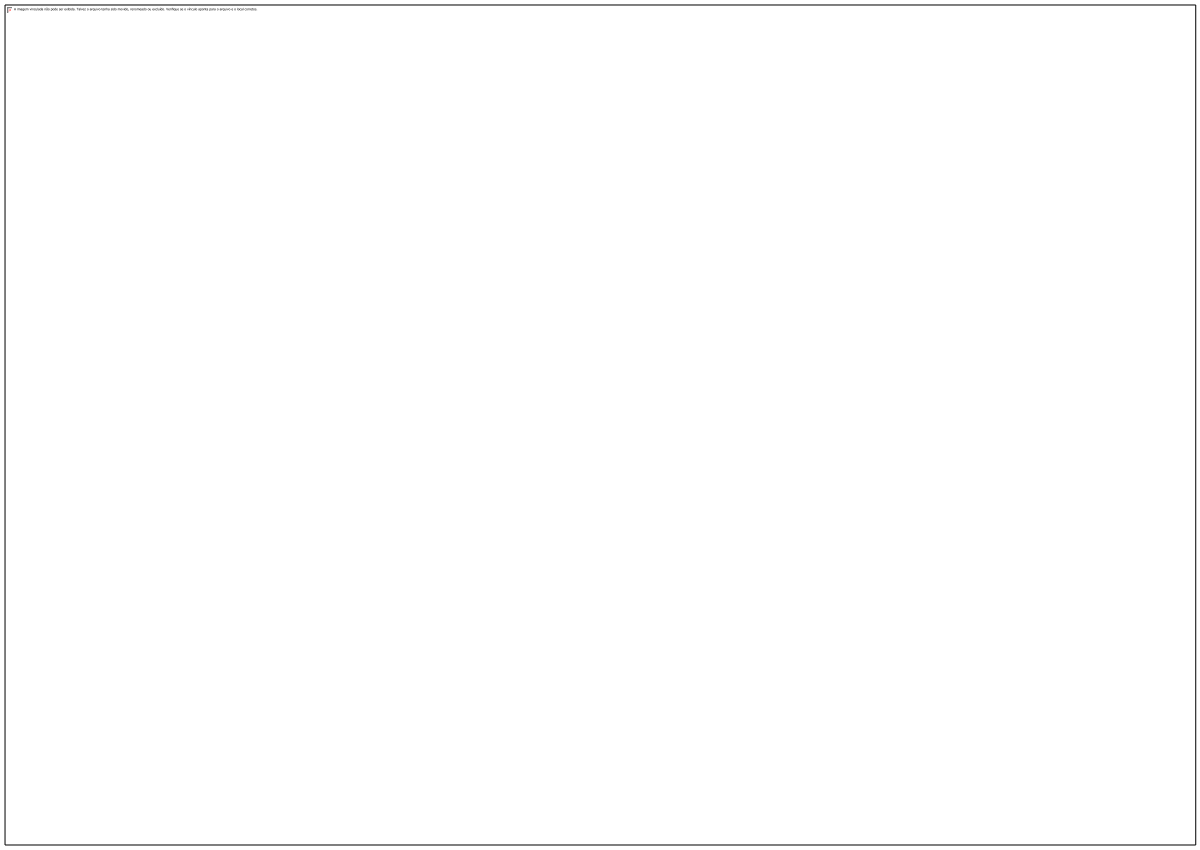
Conversão e seletividade para acroleína em N2.



Rendimento de Acroleína em N2.



Difratogramas de raios X dos materiais 15NbSiV5, 15NbSiV10 e 15NbSiV20.



Difratograma de raios X do fosfato de boro (BPO4).

CÓDIGO: ET1074

AUTOR: IVANEIDE MARIA DA SILVA BARBOSA

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Potencial de taninos cationizados de espécies florestais da Caatinga na floculação de cultivo de microalgas

Resumo

Dentre as alternativas energéticas aos combustíveis fósseis, as fontes renováveis têm se destacado como opções mais sustentáveis, devido ao menor impacto ambiental associado à sua utilização. Nesse cenário, as microalgas têm se destacado devido ao seu elevado potencial em aplicações biotecnológicas, especialmente na produção de biocombustíveis, produtos de valor agregado e compostos de interesse industrial. Entre os métodos disponíveis, a floculação destaca-se pela viabilidade econômica. Nesse contexto, os taninos de origem vegetal têm sido investigados como agentes floculantes naturais, favorecendo a agregação das células microalgais. A modificação estrutural dos taninos por meio da cationização pode aumentar sua eficiência como floculantes devido à incorporação de cargas catiônicas à molécula, favorecendo a desestabilização e a neutralização de partículas em suspensão com cargas negativas. Diante desse cenário, o presente estudo teve como objetivo avaliar o uso de taninos cationizados de três espécies vegetais da Caatinga na floculação de microalgas, buscando contribuir para o desenvolvimento de uma alternativa de origem vegetal e ambientalmente sustentável para a recuperação da biomassa microalgal. As análises de floculação demostraram que os taninos cationizados das espécies estudadas proporcionaram a redução da turbidez e absorbância durante as etapas. Ao final do ensaio, todos os tratamentos exibiram turbidez residual muito baixa.

Palavras-chave: taninos; espécies florestais; Caatinga; floculação; microalgas.

TITLE: Potential of Cationized Tannins from Caatinga Forest Species for the Flocculation of Microalgal Cultures

Abstract

Among the energy alternatives to fossil fuels, renewable sources have emerged as more sustainable options due to their lower environmental impact. In this context, microalgae have gained prominence because of their high potential for biotechnological applications, particularly in the production of biofuels, value-added products, and compounds of industrial interest. Among the available methods, flocculation stands out for its economic viability. In this context, plant-derived tannins have been investigated as natural

flocculating agents, promoting the aggregation of microalgal cells. The structural modification of tannins through cationization can enhance their flocculating efficiency by incorporating cationic charges into the molecules, promoting the destabilization and neutralization of suspended particles with negative charges. Therefore, this study aimed to evaluate the use of cationized tannins from three Caatinga plant species for microalgal flocculation, contributing to the development of a plant-based and environmentally sustainable alternative for microalgal biomass recovery. Flocculation analyses demonstrated that the cationized tannins from the studied species reduced turbidity and absorbance throughout the experimental stages. At the end of the assay, all treatments exhibited very low residual turbidity.

Keywords: tannins; forest species; Caatinga, flocculation; microalgae.

Introdução

Dentre as alternativas energéticas aos combustíveis fósseis, as fontes renováveis têm se destacado como opções mais sustentáveis, devido ao menor impacto ambiental associado à sua utilização. Nesse cenário, as microalgas têm se destacado devido ao seu elevado potencial em aplicações biotecnológicas, especialmente na produção de biocombustíveis, produtos de valor agregado e compostos de interesse industrial (MUTANDA et al., 2020). A elevada eficiência no processo de fotossíntese e a capacidade de capturar CO_2 tornam as microalgas uma opção estratégica para a redução dos impactos ambientais e das mudanças climáticas (KLINTHONG et al., 2015).

As microalgas apresentam ampla capacidade de adaptação ecológica e bioquímica, possibilitando sua utilização em setores como alimentação, agricultura, indústria farmacêutica, tratamento de efluentes e produção energética. Além disso, possuem potencial lipídico e outros metabólitos de interesse na biotecnologia e na obtenção de biocombustíveis (MUTANDA et al., 2020). Entre os métodos disponíveis, a floculação destaca-se pela viabilidade econômica (RUGGERI et al., 2021. Entretanto, o pequeno tamanho das células microalgais e a baixa concentração da biomassa podem dificultar sua separação, tornando necessária a utilização de métodos que favoreçam a agregação das células. A floculação promove a formação de flocos e, posteriormente, a separação da biomassa (RUGGERI et al., 2021).

Entre os agentes utilizados nesse processo estão os coagulantes químicos, como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, além dos polímeros sintéticos. Apesar de sua eficiência, tem aumentado a busca por alternativas sustentáveis e de origem renovável, devido aos impactos ambientais associados ao uso de determinados produtos inorgânicos (RUGGERI et al., 2021). Nesse contexto, os taninos de origem vegetal têm sido investigados como agentes floculantes naturais, favorecendo a agregação das células microalgais e apresentando potencial de aplicação associado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 7, 12 e 13 (ANJOS et al., 2022; SOUZA et al., 2024). A Caatinga apresenta diversidade de espécies vegetais adaptadas às condições do semiárido, muitas das quais possuem compostos fenólicos secundários, como os taninos, (PENNINGTON et al., 2009), associados a importantes funções ecológicas, como defesa contra herbivoria e interação com outros organismos (BARBEHENN; CONSTABEL, 2011). Além dessas funções, as propriedades químicas dos taninos favorecem sua aplicação nos processos de coagulação e floculação (ANJOS et al., 2022; AZEVEDO et

al., 2024). Entre as espécies investigadas como fontes desses compostos, destacam-se o angico-vermelho (Anadenanthera colubrina (Vell.) Brenan), a jurema-preta (Mimosa tenuiflora) e o cajueiro (Anacardium occidentale).

Estudos demonstram o potencial dessas espécies em processos de tratamento e clarificação, evidenciando a aplicabilidade dos taninos como agentes floculantes (ANJOS et al., 2022; SOUZA et al., 2024; AZEVEDO et al., 2024). A modificação estrutural dos taninos por meio da cationização pode aumentar sua eficiência como floculantes devido à incorporação de cargas catiônicas à molécula, favorecendo a desestabilização e a neutralização de partículas em suspensão com cargas negativas (KONRATH; FAVA, 2006). Essa característica é particularmente promissora para a recuperação de biomassa microalgal, uma vez que as células apresentam, em geral, superfície com carga elétrica negativa, o que influencia sua agregação e a eficiência do processo de floculação (RUGGERI et al., 2021).

Diante desse cenário, o presente estudo teve como objetivo avaliar o uso de taninos cationizados de três espécies vegetais da Caatinga na floculação de microalgas, buscando contribuir para o desenvolvimento de uma alternativa de origem vegetal e ambientalmente sustentável para a recuperação da biomassa microalgal.

Metodologia

2.1 Extração de taninos

O procedimento experimental foi realizado conforme metodologia descrita por Souza et al. (2024). Foi realizada a extração de taninos das cascas do angico (Anadenanthera colubrina), Jurema-preta (Mimosa tenuiflora) e do cajueiro (Anacardium occidentale), espécies nativas do Brasil, com distribuição no bioma Caatinga. As extrações foram feitas no LAPFLONM- Laboratório de Produtos Florestais Não Madeireiros, situado na Escola Agrícola de Jundiaí.

A extração foi realizada com as cascas moídas em água destilada na proporção 1:10 (30 g de biomassa para 300 mL de água), em banho-maria a 70 °C, durante 3 h. Depois, o material foi filtrado em peneira de 200 mesh, sendo a fração líquida armazenada. O processo foi repetido, resultando em uma proporção final de 1:20. Em seguida, o extrato foi submetido à secagem em estufa a 60 °C por 48 h, sendo posteriormente macerado. A cationização dos extratos foi realizada conforme o protocolo descrito por Konrath e Fava (2006), por meio da reação de Mannich, em três etapas.

Esse procedimento é realizado para que ocorra interação de carga positiva com as partículas negativas. 2.2 Testes de floculação de microalgas As microalgas foram cultivadas no Laboratório de Bioenergia, Captura e Conversão de CO_2 (LABEC), da Escola Agrícola de Jundiaí. O cultivo foi realizado em fotobiorreatores com capacidade de 30 L, sob fotoperíodo natural, temperatura média entre 30 e 32 °C e agitação constante por meio de injeção de ar com minicompressores. Os ensaios de floculação foram conduzidos com a cultura de microalgas, utilizando concentrações de taninos de 0,01 g L^{-1} (Tratamento 1), 0,05 g L^{-1} (Tratamento 2) e 0,1 g L^{-1} (Tratamento 3).

Os tratamentos foram todos realizados em triplicata, empregando-se equipamento do tipo Jar Test. Adicionalmente, foi incluído um tratamento controle (Tratamento 0), utilizando

floculante comercial catiônico na concentração de 0,01 g L^{-1}. Os ensaios foram conduzidos com etapa de agitação rápida por 5 min (150 rpm), seguida de agitação lenta por 15 min (50 rpm). Após cada etapa, realizou-se repouso de 5 min para determinação de pH (pHmetro AKSO/PhBasic), turbidez (turbidímetro Akrom/KR2000) e a absorbância em espectrofotômetro (Kasuaki/IL-592), no comprimento de onda de 620nm. Ao final do processo, as amostras permaneceram em repouso por 15 min, sendo novamente realizadas as medidas dos parâmetros citados.

A análise estatística foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA), utilizando o software BioEstat 5.3. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se nível de significância adequado.

Resultados e Discussões

As análises de floculação demostraram que os taninos cationizados das espécies estudadas proporcionaram a redução da turbidez e absorbância durante as etapas (Figura 1). Ao final do ensaio, todos os tratamentos exibiram turbidez residual muito baixa. A absorbância acompanhou esse padrão, com valores mais altos no início e redução contínua ao longo do processo, atingindo valores próximos de zero no término da floculação. Além disso, quando comparados ao tratamento controle que tinha floculante comercial, os taninos das espécies apresentaram valores próximos, demostrando desempenho satisfatório.

Figura 1. Avaliação de absorbância e turbidez em teste de floculação de microalgas utilizando taninos cationizados de tanino de Angico vermelho (a), jurema preta (b) e cajueiro (c). Fig.1a Fonte: SOUZA et al., 2026. Fig. 1b Fonte: SOUZA et al., 2026. Fig. 1c F
Fonte: SOUZA et al., 2026.

A avaliação do pH após os ensaios de floculação (Tabela 1) mostrou que os taninos provenientes de angico, jurema e cajueiro exerceram pouca influência sobre essa variável. Os valores obtidos permaneceram na faixa de 8,0 a 9,4, caracterizando condições próximas à neutralidade, com tendência levemente alcalina, e sem alterações relevantes em comparação ao pH inicial. Esse comportamento sugere que a utilização dos coagulantes à base de taninos não provocou modificações significativas na estabilidade química da água. A manutenção do pH dentro de uma faixa relativamente estreita constitui um aspecto favorável à utilização desses materiais em processos de floculação.

Além disso, conforme estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, a água destinada ao consumo humano deve apresentar valores de pH entre 6,0 e 9,0, intervalo definido com o objetivo de assegurar sua qualidade para consumo e minimizar possíveis efeitos sobre os sistemas de distribuição. Nos ensaios conduzidos com taninos como agentes alternativos para o tratamento de água, os valores de pH obtidos permaneceram, de modo geral, dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. A avaliação do pH após os ensaios de floculação (Tabela 1) mostrou que os taninos provenientes de angico, jurema e cajueiro exerceram pouca influência sobre essa variável.

Os valores obtidos permaneceram na faixa de 8,0 a 9,4, caracterizando condições próximas à neutralidade, com tendência levemente alcalina, e sem alterações relevantes

em comparação ao pH inicial. Esse comportamento sugere que a utilização dos coagulantes à base de taninos não provocou modificações significativas na estabilidade química da água. A manutenção do pH dentro de uma faixa relativamente estreita constitui um aspecto favorável à utilização desses materiais em processos de floculação. Além disso, conforme estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, a água destinada ao consumo humano deve apresentar valores de pH entre 6,0 e 9,0, intervalo definido com o objetivo de assegurar sua qualidade para consumo e minimizar possíveis efeitos sobre os sistemas de distribuição.

Nos ensaios conduzidos com taninos como agentes alternativos para o tratamento de água, os valores de pH obtidos permaneceram, de modo geral, dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

Tabela 1.
Valor de pH em teste de floculação de microalgas com taninos cationizados de Angico vermelho, jurema preta e cajueiro.
*Valores seguidos da mesma letra na mesma linha não diferem estatisticamente ($p<0,01$).
Fonte: SOUZA et al., 2026.

Os dados de absorbância apresentados na Tabela 2 demonstraram comportamentos distintos entre as espécies estudadas. Para o angico, embora os menores valores iniciais tenham sido observados no tratamento controle (T0), ao término dos ensaios, os tratamentos T2 e T3 apresentaram as menores absorbâncias. Esse resultado sugere maior capacidade de floculação da espécie quando submetida a concentrações mais elevadas de taninos. Tendência semelhante foi observada para o cajueiro, cujos tratamentos T2 e T3 também resultaram em menores valores de absorbância ao final do experimento, indicando maior eficiência na remoção de partículas sob condições de maior concentração do agente floculante.

Em contrapartida, os tratamentos com jurema não apresentaram variações expressivas entre si, sendo essa espécie uma das que registraram os maiores valores de absorbância entre os materiais avaliados.

Tabela 2. Valor de absorbância em teste de floculação de microalgas com taninos cationizados de de Angico vermelho, jurema preta e cajueiro.
*Letras minúsculas correspondem a comparação de médias entre os tratamentos, valores iguais na mesma linha não diferem estatisticamente. Letras maiúsculas correspondem a comparação de médias entre as espécies, valores iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ($p<0,01$).
Fonte: SOUZA et al., 2026.

Os resultados obtidos reforçam a relevância da utilização de taninos cationizados provenientes de espécies florestais da Caatinga como alternativa renovável aos floculantes convencionais empregados na recuperação de biomassa microalgal. A redução expressiva da turbidez e da absorbância observada para as três espécies, especialmente nos tratamentos com angico e cajueiro, associada à relativa estabilidade do pH durante o processo, demonstra que esses materiais apresentam características promissoras para aplicações em sistemas de cultivo de microalgas, embora o desempenho tenha variado conforme a espécie e a concentração utilizada.

Essa variabilidade evidencia a necessidade de estudos voltados à otimização das condições de extração, cationização e dosagem, bem como à investigação da composição

química dos taninos e de sua relação com a eficiência de floculação. Do ponto de vista da sustentabilidade, o aproveitamento de recursos vegetais e, potencialmente, de resíduos da cadeia florestal e agroindustrial para a produção desses biofloculantes pode contribuir para a substituição ou redução do uso de insumos químicos de origem não renovável, agregando valor a recursos disponíveis no semiárido.

Conclusão

Os taninos cationizados obtidos de espécies florestais apresentaram expressivo potencial como floculantes de origem natural, alcançando eficiência semelhante à de produtos comerciais, sobretudo nos tratamentos com maiores concentrações de taninos provenientes do angico e do cajueiro. Além da capacidade de promover a remoção da biomassa, esses compostos se destacam pela manutenção da estabilidade do pH e pelo menor impacto ambiental associado ao seu uso.

É importante ressaltar que os resultados deste estudo foram publicados nos anais do VIII CONEFLOR - Congresso nordestino de engenharia florestal, que aconteceu em 2025 na cidade de Maceió, como também foi publicado como Capítulo do livro “Tendências e inovações em ciência, tecnologia e engenharia - volume II” (https://doi.org/10.29327/5828857).

Referências

ANJOS, B. F.; AZEVÊDO, T. K. B.; SILVA, B. R. F.; BRAGA, R. M.; PIMENTA, A. S.; ANDRADE, F. A. F. Tannins from cashew tree (Anacardium occidentale) bark as a flocculant for water clarification. Ambiente e Água, Taubaté, v. 17, n. 3, p. 1–12, 2022.

AZEVEDO, H. B. B.; SOUZA, D. S.; PAIVA, K. L. B.; NASCIMENTO, P. E. P.; AZEVEDO, T. K. B.; BRAGA, R. M. Viabilidade dos taninos de angico vermelho para o tratamento de efluentes. Agropecuária Científica no Semiárido, v. 20, n. 1, p. 1–5, 2024.

BARBEHENN, R. V.; CONSTABEL, C. P. Tannins in plant–herbivore interactions. Phytochemistry, v. 72, p. 1551–1565, 2011.

FREIRE, Ageu da Silva Monteiro et al. POTENCIAL DE TANINOS CATIONIZADOS DE ANGICO VERMELHO NA FLOCULAÇÃO DE CULTIVO DE MICROALGAS. In: VIII CONGRESSO NORDESTINO DE ENGENHARIA FLORESTAL & WORKSHOP NACIONAL SOBRE INOVAÇÃO FLORESTAL - Maceió, 2025. Disponível em: <https://doity.com.br/anais/viiiconeflor/trabalho/455816>. Acesso em: 30/07/2026 às 09:15

KLINTHONG, W.; YANG, Y.-H.; HUANG, C.-H.; TAN, C.-S. A review: microalgae and their applications in CO_2 capture and renewable energy. Aerosol and Air Quality Research, v. 15, n. 2, p. 712–742, 2015. DOI: 10.4209/aaqr.2014.11.0299.

KONRATH, R. A.; FAVA, F. J. Processo de preparação de um agente floculante à base de extrato vegetal. BR n. PI 0500471-3 A, 2006.

MUTANDA, T.; NAIDOO, D.; BWAPWA, J. K.; ANANDRAJ, A. Biotechnological applications of microalgal oleaginous compounds: current trends on microalgal bioprocessing of products. Frontiers in Energy Research, v. 8, art. 598803, 2020. DOI: 10.3389/fenrg.2020.598803.

OLIVEIRA, Grazielle Melo de et al. POTENCIAL DE TANINOS DE Mimosa tenuiflora (Willd.) Poir. COMO FLOCULANTE DE MICROALGAS. In: VIII CONGRESSO NORDESTINO DE ENGENHARIA FLORESTAL & WORKSHOP NACIONAL SOBRE INOVAÇÃO FLORESTAL - Maceió, 2025. Disponível em: <https://doity.com.br/anais/viiiconeflor/trabalho/455993>. Acesso em: 30/07/2026 às 09:17

PENNINGTON, R. T.; LAVIN, M.; OLIVEIRA-FILHO, A. T. Woody plant diversity, evolution, and ecology in the tropics: perspectives from seasonally dry tropical forests. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, v. 40, p. 437–457, 2009. DOI: 10.1146/annurev.ecolsys.110308.120327.

RUGGERI, M. V. R.; GODOY, R. F. B.; ARROYO, P. A.; TREVISAN, E. Evaluation of natural flocculant efficiency in the harvest of microalgae Monoraphidium contortum. SN Applied Sciences, v. 3, n. 6, art. 627, 2021. DOI: 10.1007/s42452-021-04614-4.

SOUZA, D. S.; SILVA, E. C. A.; NASCIMENTO, P. E. P.; PAIVA, K. L. B.; SILVA, P. L. A.; SILVA, L. C.; PIMENTA, A. S.; AZEVÊDO, T. K. B. Floculante natural à base de casca de Mimosa tenuiflora: eficiência e sustentabilidade no tratamento da água. In: Tópicos Especiais em Engenharia Florestal. v. 2. Editora Científica Digital, p. 82–93, 2024.

SOUZA, D. S. et al. Floculação de microalgas com taninos cationizados de espécies florestais. In: SOUSA, D. B. P. Tendências e inovações em ciência, tecnologia e engenharia - volume II. 2. ed. São Luís: i-EDUCAM, 2026. p. 82–93. DOI: 10.29327/5828857.

Anexos

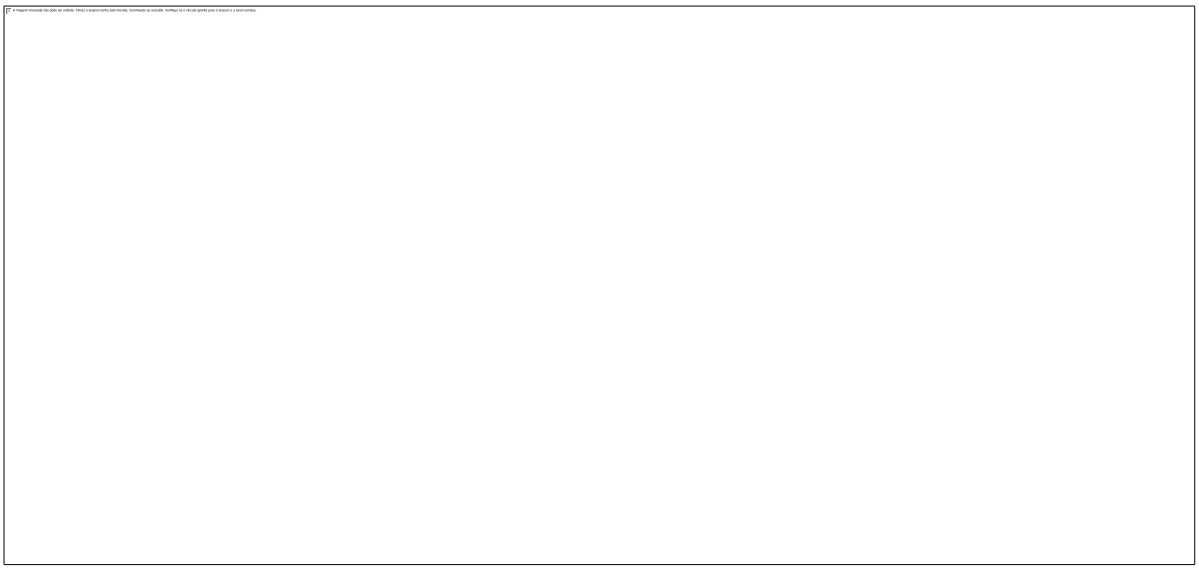


Imagem 1 Angico



Imagem 2 Jurema-preta

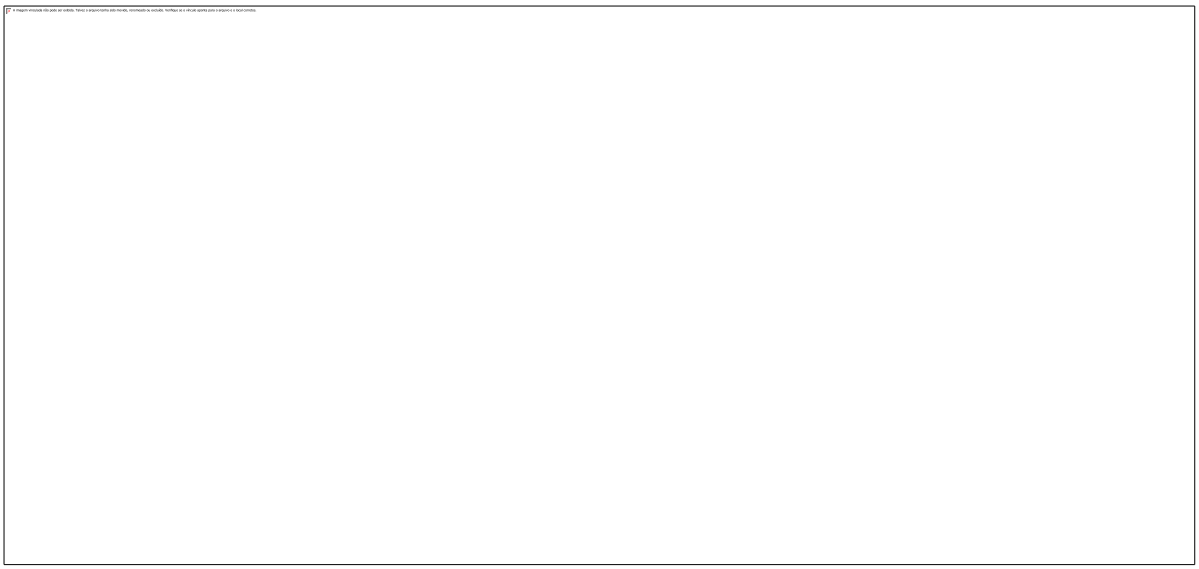


Imagem 3 Cajueiro



Tabela1



Tabela 2

CÓDIGO: ET1084

AUTOR: YURE GABRIEL SOARES DE PAIVA

ORIENTADOR: DANIEL DE LIMA PONTES

TÍTULO: Síntese e investigação estrutural de novos complexos de cobalto com ácido kójico destinado a potencial aplicação biológica

Resumo

Complexos de cobalto aliados a ligantes biologicamente ativos tem despertado interesse quanto a seu potencial uso como fármacos no tratamento de doenças como o câncer. Nesse sentido foram realizadas a síntese e caracterizações de complexos como [Co(ka)2] - CK2, [Co(phen)(ka)2] - CPK2, [Co(phen)2ka](PF6)2 - CP2K, onde o resultado de cristalografia de raio X confirma a estrutura do complexo CP2K, evidenciando uma geometria octaédrica pouco distorcida para este complexo. O espectro vibracional de infravermelho evidenciou a coordenação dos ligantes de interesse ao cobalto nos complexos, em virtude das vibrações de estiramentos referentes as ligações C-H 3048, 3066 e 3106 cm-1, C=O 1615, 1606 e 1585 cm-1 e C=C 1559, 1556 e 1520 cm-1 para os complexos CK2, CPK2 e CP2K respectivamente, além da C=N 1431 cm-1 no complexo CPK2. Os resultados dos espectros eletrônicos de ultravioleta visível também comprovaram a coordenação dos ligantes, ao observar as transições IL π-π* em 275 e 269 nm, além das transições d – d em 406 e 471 nm, para o CPK2 e CP2K respectivamente, referente ao cobalto. Ademais, o estudo eletroquímico dos compostos CPK2 e CP2K exibiu o perfil redox do metal nestes complexos, apresentando potencial de meia-onda iguais a 131,5 e 135,5 mV respectivamente.

Palavras-chave: cobalto, fenantrolina, ácido kójico, raios X.

TITLE: Synthesis and structural investigation of new cobalt complexes with kojic acid intended for potential biological application.

Abstract

Cobalt complexes combined with biologically active ligands have sparked interest regarding their potential use as drugs in the treatment of diseases such as cancer. In this sense, the synthesis and characterization of complexes such as [Co(ka)2] - CK2, [Co(phen)(ka)2] - CPK2, [Co(phen)2ka](PF6)2 - CP2K were carried out, where the X-ray crystallography result confirms the structure of the CP2K complex, evidencing a slightly distorted octahedral geometry for this complex. The infrared vibrational spectrum evidenced the coordination of the ligands of interest to the cobalt in the complexes, due to the stretching vibrations related to the C-H bonds at 3048, 3066, and 3106 cm-1, C=O

at 1615, 1606, and 1585 cm-1, and C=C at 1559, 1556, and 1520 cm-1 for the CK2, CPK2, and CP2K complexes respectively, in addition to C=N at 1431 cm-1 in the CPK2 complex. The results of the ultraviolet-visible electronic spectra also proved the coordination of the ligands by observing the IL π-π* transitions at 275 and 269 nm, in addition to the d–d transitions at 406 and 471 nm, for CPK2 and CP2K respectively, referring to the cobalt. Furthermore, the electrochemical study of the CPK2 and CP2K compounds exhibited the redox profile of the metal in these complexes, presenting half-wave potentials equal to 131.5 and 135.5 mV respectively

Keywords: cobalt, phenanthroline, kojic acid, X-rays.

Introdução

A química de coordenação é a área que estuda compostos originados a partir de ligações covalentes coordenadas entre centros metálicos e ligantes. Os ligantes, por sua vez, podem ser espécies atômicas ou moleculares que apresentem pelo menos um par de elétrons não ligante. Os compostos provenientes deste grupo são usualmente denominados de compostos de coordenação ou complexos (GARY L. MIESSLER; PAUL J. FISCHER; DONALD A. TARR, 2014).

A descoberta das propriedades antitumorais da cisplatina, [Pt(NH3)2Cl2] em 1965 é um marco na aplicação de compostos de coordenação na quimioterapia do câncer o que mobilizou o desenvolvimento de novos metalofármacos cada vez mais acessíveis e com menos efeitos colaterais (Bergamo et al., 2012). A atividade antitumoral deste composto está relacionada a sua interação com o DNA.

De uma forma geral a interação de compostos de coordenação com a estrutura do DNA pode ocorrer de duas maneiras, através de ligação covalente direta ou de forma não covalente. O modo covalente é, por exemplo, o mecanismo de ação da cisplatina, onde os íons cloretos da esfera de coordenação do metal são substituídos pelas bases nitrogenadas presentes na estrutura do DNA, impedindo assim a sua replicação. Já o modo não covalente é uma rota onde a utilização de complexos com ligantes heterocíclicos aromáticos, atuam como espécies intercalantes entre as bases nitrogenadas, mantendo consequentemente o centro metálico próximo ao DNA e promovendo assim a clivagem desta biomolécula através de processos oxidativos ou hidrolíticos (KOMOR; BARTON, 2013; KUMAR; KAUSHAL; AWASTHI, 2023).

O centro metálico de estudo utilizado neste trabalho é o cobalto. Este metal possui uma variedade de estados de oxidação, variando desde Co(-I) a Co(V), contudo os estados de oxidação mais estáveis para este elemento são Co(II) e Co(III). A preferência estrutural deste átomo ao se coordenar à ligantes é a formação de uma geometria octaédrica, muito embora existam complexos com este metal que possuem geometrias tetraédricas ou bipiramidais trigonais. (COTTON et al., 1999).

O cobalto desempenha um papel biológico importante, sendo encontrado na estrutura da vitamina B12, atuando como um cofator nas reações de rearranjo e transferência de metila. (Haghshenas et al., 2020). Um dos métodos explorados na ação destes complexos de cobalto está no uso de ligantes com características planares que possuam simetria e tamanho favorável a uma maior afinidade de interação por intercalação com os pares de

bases nitrogenadas do DNA (Wang et al., 2004). Neste sentido, escolheu-se utilizar o ligante polipiridínico planar 1,10-fenantrolina (phen), estrutura apresentada na Figura 1, como ligante auxiliar nos compostos desenvolvidos neste trabalho.

O ácido kójico (HKa), 5-hidroxi-2-hidroximetil-gama-pirona (Figura 1), é uma molécula com caráter ácido em razão da presença do grupo hidroxila no anel heterocíclico. O ácido kójico possui aplicações farmacológicas atuando como inibidor da enzima tirosinase, na biossíntese de melanina, assim sendo um ótimo agente no tratamento de hiperpigmentação e melasma. Adicionalmente o ácido kójico possui atividades antimicrobianas e antifúngicas (Annan et al., 2019).

Diante do exposto o objetivo do trabalho consiste na síntese e caracterização de novos complexos de cobalto(II) e cobalto(III) com os ligantes 1,10-fenantrolina e ácido kójico com fórmulas [Co(ka)2], [Co(phen)ka2] e [Co(phen)2ka](PF6)2, identificados respectivamente como CK2, CPK2 e CP2K (Figura 1). No composto CK2 a esfera de coordenação do metal é composta apenas por íons kójico. Já no composto CPK2 é adicionada uma molécula de phen à estrutura e no CP2K tem-se a presença de dois ligantes fenantrolina e apenas um íon kójico ligados covalentemente ao metal. Assim, busca-se avaliar a influência do número destes ligantes em suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de forma a possibilitar uma futura correlação com resultados antitumorais.

Metodologia

Procedimento de síntese

O composto foi sintetizado a partir de adaptações no procedimento desenvolvido no próprio laboratório (LIMA, 2022).

Síntese do complexo [Co(ka)2] - CK2.

O composto foi preparado a partir da reação entre cloreto de cobalto e ácido kójico em meio aquoso com pH = 8 e em uma proporção molar 1:2. O sistema foi submetido a agitação e refluxo durante um período de 30 minutos, onde foi possível observar a formação de um precipitado de coloração amarela clara. O precipitado formado foi então filtrado e seco, resultando em um rendimento de 53%.

Síntese do complexo [Co(phen)(ka)2] - CP2K.

O composto foi preparado a partir da reação entre o complexo precursor [Co(phen)Cl2] e ácido kójico em meio aquoso, pH = 8, utilizando uma proporção molar de 1:2. Posteriormente o sistema foi submetido a refluxo e agitação por 4h. Após este período, o sólido formado de cor laranja foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada gelada. Rendimento obtido: 74%.

Síntese do complexo [Co(phen)(ka)2](PF6)2 – CP2K.

O composto foi preparado a partir da reação o precursor [Co(phen)2Cl2]Cl e ácido kójico em meio aquoso, pH = 8, em uma proporção molar 1:1. O sistema permaneceu em refluxo e sob agitação por 3h, sendo observada a mudança de cor da solução de violeta para marrom. Foi realizada então a adição de hexafluorfosfato de amônio. O sólido de cor amarela foi então filtrado a vácuo e mantido em dessecador. Rendimento: 63,4%.

Equipamentos

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no estado sólido por reflectância total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR.

Espectroscopia Eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível (Uv-Vis) foram obtidos na temperatura ambiente em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com posterior leitura em espectrofotômetros UV-Vis Shimadzu, modelo UV-1800, da Central Analítica do IQ-UFRN.

Difração de Raios-X monocristal.

A caracterização cristalográfica foi realizada em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD, utilizando radiação de Mo Ka (λ = 0.71073 Å). Os dados coletados foram obtidos a partir do programa COLLECT (Enraf-Nonius,1997-2000. COLLECT. Nonius BV. Delft, The Netherlands).

Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato EPSILON Basi - Bioanalytical Systems, utilizando uma célula eletroquímica contendo, o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl(saturado), e platina como eletrodo auxiliar. Solução de 0,1 mol L-1 de KCl, pH= 7,0 foi utilizado como eletrólito suporte. O eletrólito foi degaseificado com gás argônio previamente as análises.

Resultados e Discussões

Difração de raios x de monocristal do complexo CP2K.

Os dados cristalográficos de raios X de monocristal do complexo sintetizado [Co(phen)2(ka)](PF6)2, figura 2 do anexo, confirma a formação de um complexo com geometria octaédrica pouco distorcida. Também foi possível observar a coordenação dos dois ligantes 1,10-fenantrolina ao cobalto(III) de forma bidentada, com comprimento de

ligação médio igual a 1,945 Å (Co-N(1) = 1,947 Å; Co-N(2) = 1,936 Å; Co-N(3) = 1,946 Å e Co-N(4) = 1,952 Å)

A figura ORTEP (Figura 2) também confirma a coordenação do íon kójico coordenado de forma bidentada via oxigênio do grupo enolato e carbonila, originando um anel de cinco átomos com o Co(III). Os valores de comprimentos de ligação referentes às ligações Co-O(3) e Co-O(4) correspondem a 1,899 e 1,900 Å, respectivamente. Há uma leve diferença entre a ligação do metal à carbonila e ao grupo enolato, sendo a ligação com o oxigênio da carbonila um pouco maior, uma vez que o oxigênio carbonílico já está realizando uma dupla ligação com o carbono, diminuindo a disponibilidade de interação desta ligação com o metal. A ligação com o oxigênio do enolato por sua vez, se torna mais forte devido a carga real do grupo o que consequentemente aumenta a interação com o metal. Tal comportamento é observado em complexos com ligante kójico (Annan et al., 2019; Nurchi et al., 2010). Vale destacar que distância das ligações Co-O é consideravelmente menor que a distância das ligações Co-N, está diferença é justificada pela diferença entre o tamanho dos átomos de oxigênio comparado ao oxigênio.

A ligação C(4)-O(4) referente ao grupo carbonila exibiu um valor de comprimento de ligação de 1,306 Å, esse valor é consideravelmente maior que o reportado por Lokaj e colaboradores (1991) para o ácido kójico livre, que possui um comprimento de ligação igual a 1,244 Å. Esse efeito é dado em decorrência do compartilhamento de densidade eletrônica com o metal, que diminui o caráter π da ligação C=O aumentando desta forma o comprimento da ligação. Já a ligação C(5)-O(3) do grupo enolato diminuiu de tamanho em comparação ao ácido kójico livre, variando de 1,347 a 1,336 Å coordenado ao metal, indicando, desta forma, que a coordenação resultou no aumento de densidade eletrônica entre o átomo de oxigênio e carbono.

Avaliando as ligações do anel da pirona, as ligações C(5)-C(6) e C(3)-C(2) exibiram valores de comprimento de ligação de 1,354 e 1,343 Å, respectivamente. A ligação C(5)-C(6) aumentou em comprimento comparada ao ligante livre, variando de 1,337 para 1,354 Å. Tal efeito pode ser explicado pelo compartilhamento de densidade eletrônica com o oxigênio do enolato coordenado ao metal, o que por sua vez enfraquece a ligação.

A Figura 3 revela as interações intermoleculares do tipo empilhamento π–π entre os ligantes fenantrolina na estrutura dos complexos. Este tipo de interação desempenha um papel fundamental na estabilização de processos de intercalação com o DNA (LIU; SADLER, 2011).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de infravermelho dos compostos CK2, CPK2 e CP2K apresentaram as principais bandas características da presença do ligante ácido kójico coordenado ao metal, bem como as bandas referentes a fenantrolina presente na esfera de coordenação dos complexos CPK2 e CP2K. Segundo Annan et al. (2019) o ácido kójico possui uma banda em 3271 e 3178 cm-1 referente ao modo vibracional ν(O-H) da hidroxila enólica do ácido kójico livre. Analisando o espectro dos complexos em uma região de maior energia, figura 4 do anexo, esse estiramento não está presente, uma vez que a molécula de ácido kójico teve o hidrogênio enólico abstraído ao se coordenar ao metal.

O espectro nesta região também apresentou bandas em 3048, 3066 e 3106 cm-1 para os complexos CK2, CPK2 e CP2K respectivamente. Estes valores são característicos da frequência de estiramento (ν) C-H, o aumento de energia dos valores de estiramento pode estar associado com a coordenação do ligante π receptor fenantrolina nos compostos CPK2 e CP2K, desta forma tornando a ligação C-H mais rígida aumentando sua energia de vibração.

Avaliando o espectro em uma região de menor energia, figura 5 do anexo, foi observado bandas de deformação axial característicos da ligação C=O em 1615, 1606 e 1585 cm-1 e o ν(C=C) em 1559, 1556 e 1520 cm-1 para os complexos CK2, CPK2 e CP2K respectivamente. A diminuição de energia dos valores de estiramento, quando comparado com o Hka livre (Annan et al., 2019), está associada com o compartilhamento de densidade eletrônica do grupo cetona com o centro metálico, diminuído o caráter π da ligação C=O, este deslocamento é acentuado pelo efeito de retrodoação para a fenantrolina coordenada ao metal nos complexos CPK2 e CP2K. Tal efeito condiz com os dados obtidos na cristalografia de raios X do complexo CP2K.

Adicionalmente o espectro do complexo CP2K apresentou uma banda em 1431 cm-1 atribuída ao ν(C=N) sendo um indicativo da presença de fenantrolina coordenada ao metal, tal estiramento não é observado no espectro do complexo CPK2 uma vez que está banda foi sobreposta.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos CK2 e CPK2 foram obtidos em DMSO. Não foi possível obter o espectro eletrônico do complexo CK2 em virtude da sua baixa solubilidade. Os espectros dos complexos, figura 6 do anexo, apresentaram uma banda intraligante em 275 nm (ε = 5,8.104 L.mol-1.cm-1) e 269 nm (ε = 3,8.104 L.mol-1.cm-1). Estas bandas são atribuídas às transições π–π* da fenantrolina, contudo está região coincide com a transição π–π* do grupo C=O presente no ácido kójico resultando em sua sobreposição.

A diferença de comprimento de onda entre os dois complexos pode estar associado com o compartilhamento mais acentuado de densidade eletrônica do complexo CP2K em comparação com o complexo CPK2, uma vez que possui um maior estado de oxidação e uma maior quantidade de fenantrolina na esfera de coordenação, desta forma diminuindo o gap de energia para promover esse tipo de transição eletrônica no complexo CP2K. Esse efeito corrobora com os resultados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho, bem como complementa o resultado de difração de raios X. A banda em 322 nm (ε = 7,6.103 L.mol-1.cm-1) no complexo CP2K está associada a transição n-π* do grupo C=O, está banda não aparece no complexo CP2K uma vez que o solvente utilizado a deslocou sendo sobreposta a banda em 275 nm no espectro (Song et al., 2019).

Analisando uma região de menor energia é possível notar bandas com baixo valor de absortividade molar típicas de transições do tipo d-d para os complexos CPK2 e CP2K referentes ao metal central em 406 nm (ε = 1,5.103 L.mol-1.cm-1) e 471 nm (ε = 1,3.103 L.mol-1.cm-1) respectivamente. A variação para maior energia mostra que a inserção de mais de um ligante fenantrolina não provoca um maior desdobramento de energia nos

orbitais d do metal. Isso pode ser justificado pela diferença no estado de oxidação do cobalto nos complexos.

Eletroquímica

A voltametria cíclica dos complexos CPK2 e CP2K foi obtida na faixa de 700 a -200 mV, com velocidade de varredura de 100 mV.s-1 e em eletrólito KCl 0,1M, pH 7. Em virtude da solubilidade não foi possível realizar a análise do complexo CK2. Os voltamogramas dos complexos CPK2 e CP2K, Figura 7 do anexo, apresentaram um processo redox reversível com potencial de meia-onda referente ao par redox CoII/III 131,5 (CPK2) e 135,5 mV (CP2K). A diferença de potencial está associada com o número de ligantes fenantrolina presentes na esfera de coordenação do complexo CP2K, que por possuir dois ligante de natureza π receptora, confere a este complexo uma maior deficiência eletrônica no átomo central quando comparado ao complexo CPK2 que possui apenas uma fenantrolina em sua estrutura. A diferença de potencial poderia, inclusive ser incrementada com a redução do cobalto(III) para cobalto(II).

A voltametria de pulso diferencial dos complexos CPK2 e CP2K, figura 8 no anexo, obtida no sentido catódico na faixa de 700 a -200 mV os picos catódicos podem ser observados em 173 mV e 132 mV, respectivamente,. Evidenciando nesta técnica uma maior diferença de potencial entre os complexos quando da avaliação do potencial de redução ao invés da análise de do potencial de meia-onda obtida pela técnica de voltametria cíclica. Novamente, esta diferença de potencial, $\Delta Ec = 41$ mV, confirma que é possível modular o potencial eletroquímico dos compostos com base na variação do número de ligantes fenantrolina e íon kójico na estrutura dos complexos.

Como apontado por Schafer e Buettner (2001), o ambiente redox intracelular compreende uma faixa de potencial de -240 a -170 mV caracterizando-o como um ambiente redutor. O potencial dos complexos confere a eles a possibilidade de serem empregados como agentes redox no meio intracelular, levando a possibilidade de avaliar a atividade destes complexos em meio biológico.

Conclusão

Os resultados de difração de raio X de monocristal confirmou a estrutura do complexo proposto CP2K. A análise de infravermelho dos complexos mostrou as principais bandas referentes a molécula de kójico (C=O, C=C) e fenantrolina (C=N) coordenados ao cobalto nos compostos.

A espectroscopia na região do ultravioleta mostrou as principais transições intraligantes em 275 nm para o CP2K e 268 e 322 nm para o CPK2 associadas as transições do íon kójico e fenantrolina coordenado ao metal. Além da presença das bandas d-d em 406 e 471 nm para os complexos CPK2 e CP2K respectivamente.

O estudo eletroquímico dos complexos evidenciou o efeito da variação do potencial com a variação do número e natureza de ligantes fenantrolina e o estado de oxidação do metal na estrutura.

Como perspectivas futuras deste trabalho pretende-se: determinar o coeficiente de partição octanol-água, permitindo investigar o caráter hidrofóbico dos compostos, obter espectros e voltamogramas do composto CoK2 em solução e investigar a atividade citotóxica frente a células tumorais.

Referências

ANNAN, Neveen A. et al. DNA interaction and anticancer evaluation of new zinc(II), ruthenium(II), rhodium(III), palladium(II), silver(I) and platinum(II) complexes based on kojic acid; X-ray crystal structure of [Ag(ka)(PPh3)]·H2O. Inorganica Chimica Acta, v. 487, p. 433–447, 1 mar. 2019.

BERGAMO, A. et al. Approaching tumour therapy beyond platinum drugs: Status of the art and perspectives of ruthenium drug candidates. Journal of Inorganic BiochemistryElsevier Inc., , 2012.

F. ALBERT COTTON et al. Advanced Inorganic Chemistry. 6. ed. New York: [S.n.].

GARY L.MIESSLER; PAUL J. FISCHER; DONALD A. TARR. Química inorgânica. 5a edição ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

HAGHSHENAS, Hamed et al. AMBER Force Field Parameters for Cobalt-Containing Biological Systems: A Systematic Derivation Study. Journal of Physical Chemistry B, v. 124, n. 5, p. 777–787, 6 fev. 2020.

KOMOR, Alexis C.; BARTON, Jacqueline K. The path for metal complexes to a DNA target. Chemical Communications, v. 49, n. 35, p. 3617–3630, 4 abr. 2013.

KUMAR, Nitesh; KAUSHAL, Raj; AWASTHI, Pamita. Non-covalent binding studies of transition metal complexes with DNA: A review. Journal of Molecular StructureElsevier B.V., , 15 set. 2023.

LIMA, Beatriz Azevedo Galvão de. Desenvolvimento de complexos fenantrolínicos de manganês, cobalto e zinco com ácido kójico: síntese, estudo espectroscópico e eletroquímico. 2022. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

LIU, Hong-Ke; SADLER, Peter J. Metal complexes as DNA intercalators. Accounts of Chemical Research, v. 44, n. 4, p. 349–359, 2011.

LOKAJ, BY J.; KORE, B.; UHER, M. Structure of Kojic AcidActa Cryst. [S.l.: S.n.].

NURCHI, Valeria Marina et al. Iron(III) and aluminum(III) complexes with hydroxypyrone ligands aimed to design kojic acid derivatives with new perspectives. Journal of Inorganic Biochemistry, v. 104, n. 5, p. 560–569, maio 2010.

SCHAFER, Freya Q.; BUETTNER, Garry R. Review Article REDOX ENVIRONMENT OF THE CELL AS VIEWED THROUGH THE REDOX STATE OF THE GLUTATHIONE DISULFIDE/GLUTATHIONE COUPLE. [S.l.: S.n.].

SONG, Lin et al. Synthesis, antimicrobial, moisture absorption and retention activities of kojic acid-grafted konjac glucomannan oligosaccharides. Polymers, v. 11, n. 12, 1 dez. 2019.

WANG, Xiang Li et al. DNA interactions of cobalt(III) mixed-polypyridyl complexes containing asymmetric ligands. Journal of Inorganic Biochemistry, v. 98, n. 6, p. 1143–1150, jun. 2004.

Anexos

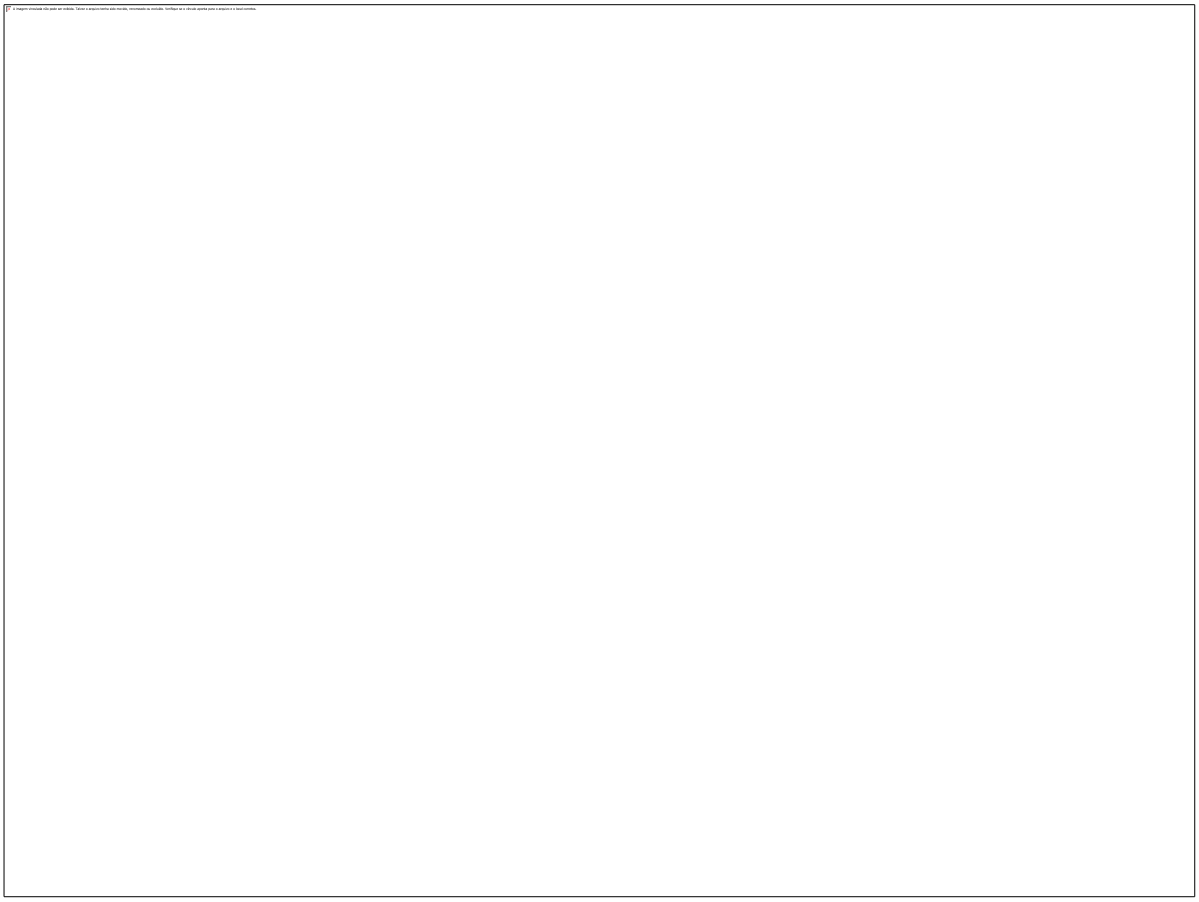


Figura 2 - ORTEP do complexo [Co(phen)2ka]2+ com 30% de probabilidade e identificação dos átomos. Os átomos de hidrogênio e os íons (PF6)- foram omitidos para facilitar a visualização da estrutura.

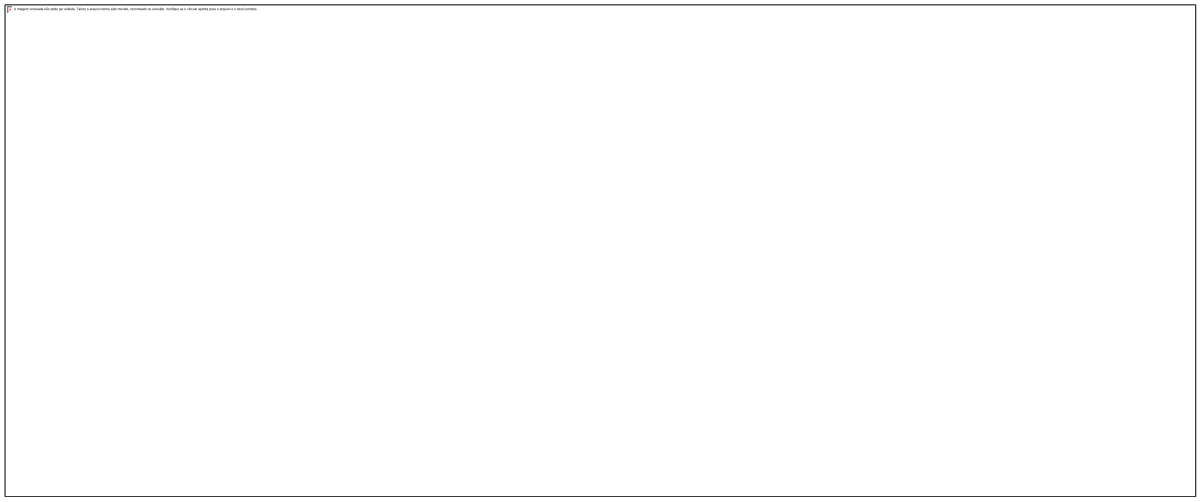


Figura 3- Representação da estrutura cristalina do complexo [Co(phen)2ka]2+. Interações de empilhamento pi representadas pelas linhas pontilhadas vermelhas. Os átomos de hidrogênio e os íons (PF6)- foram omitidos para facilitar a visualização da estrutura

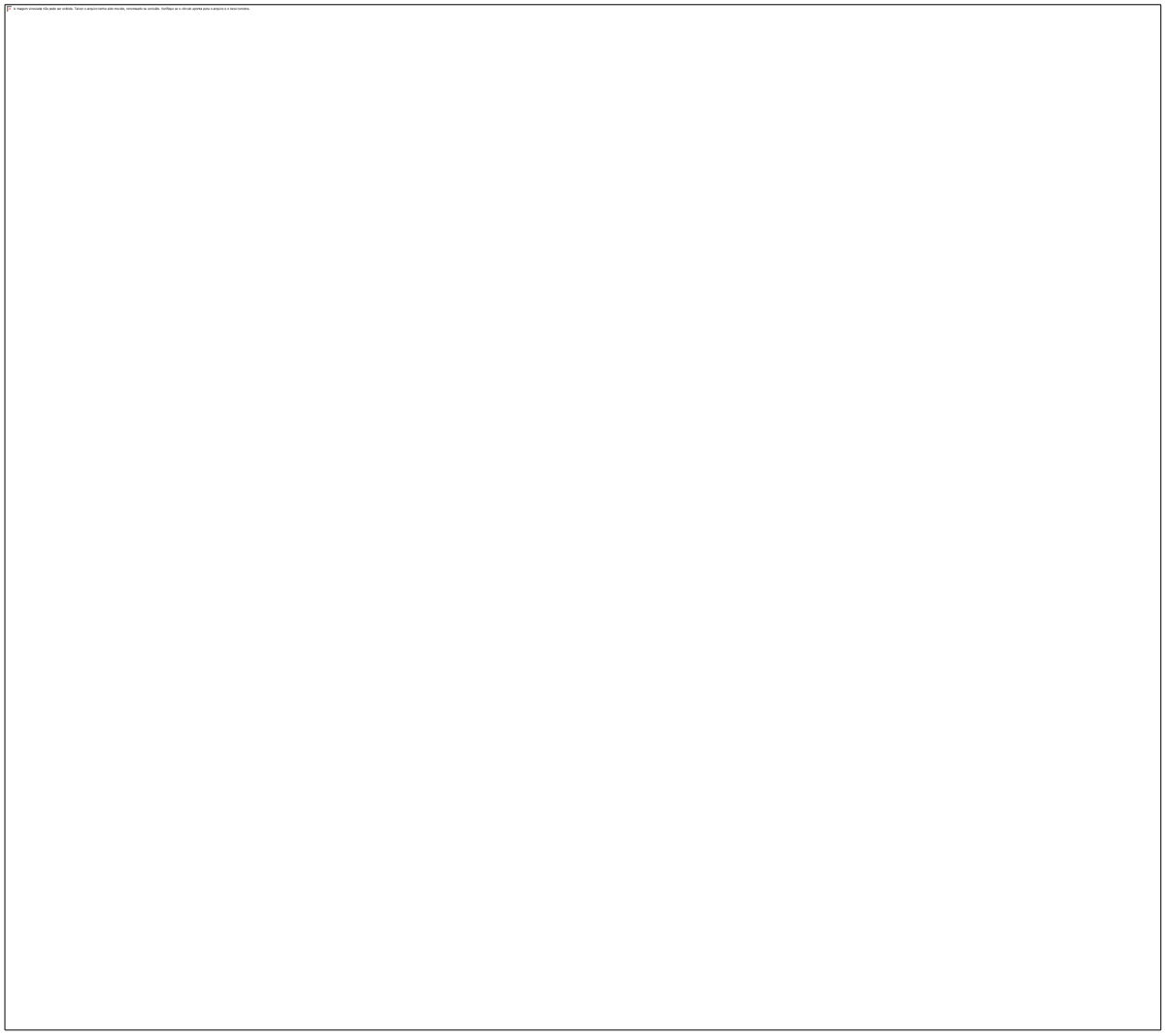


Figura 4 – Espectros vibracionais de infravermelho dos compostos CK2 (preto), CPK2 (vermelho) e CP2K (azul), na região de 3500 a 1700 cm-1.

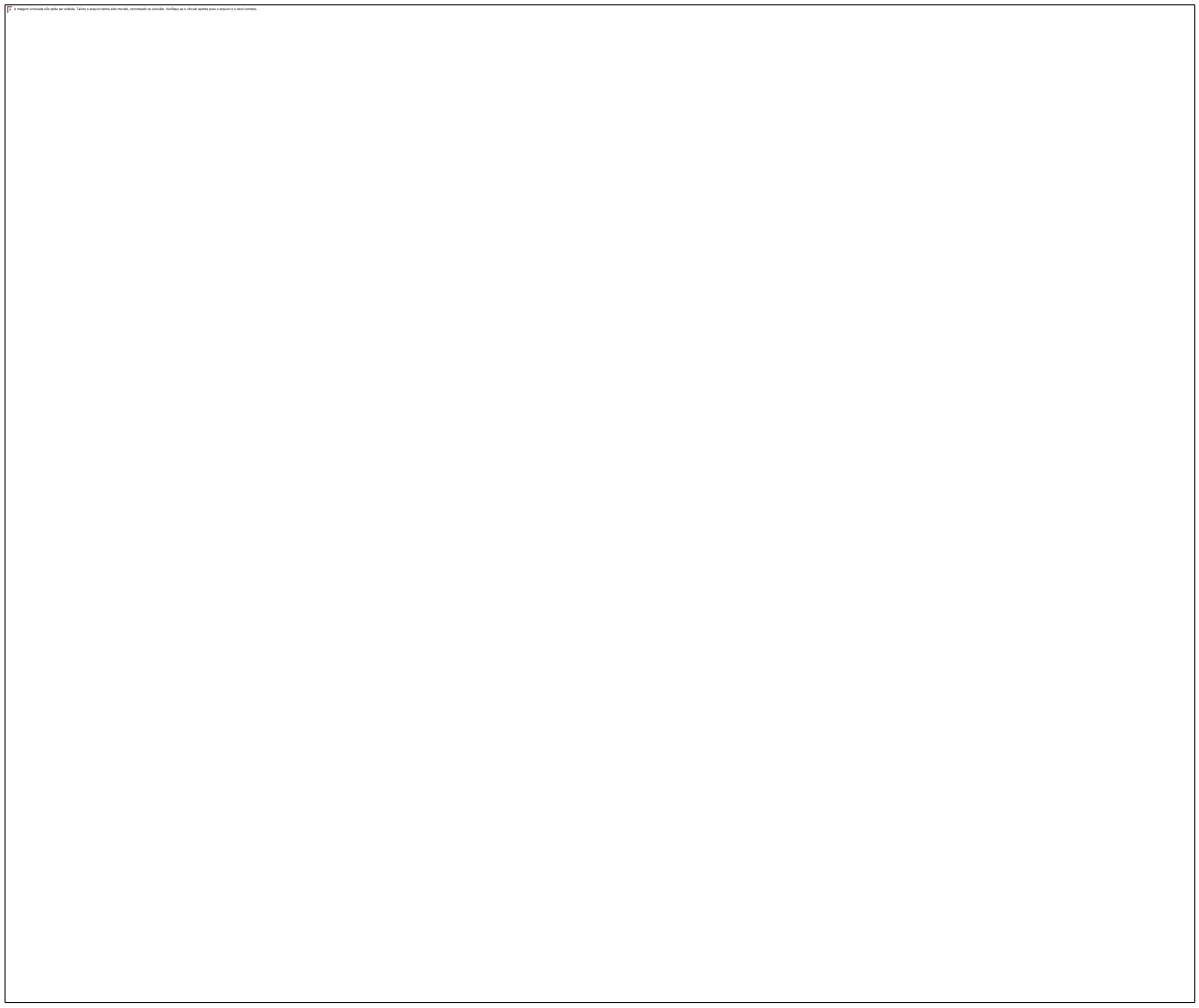


Figura 5 – Espectros vibracionais de infravermelho dos compostos CK2 (preto), CPK2 (vermelho) e CP2K (azul), na região de 1700 a 900 cm-1.



Figura 6 – Espectros eletrônicos de ultravioleta visível em DMSO dos complexos CP2K (vemelho) e CP2K (preto), na região de 260 a 600 nm.



Figura 7 - Voltamograma cíclico dos complexos CPK2 (vermelho) e CP2K (preto) na faixa de -200 a 700 mV, em eletrólito KCL pH 7, velocidade de 100 mV.s-1.



Figura 8 - Voltametria de pulso diferencial dos complexos CPK2 (vermelho) e CP2K (preto) na faixa de -200 a 700 mV, em eletrólito KCL pH 7.



Figura 1 - Estrutura química dos compostos fenantrolina (phen), ácido kójico (Hka), [Co(ka)2] (CK2), [Co(phen)(ka)2] (CPK2) e [Co(phen)2ka](PF6)2 (CP2K).

CÓDIGO: ET1092

AUTOR: DAYNARA ALVES DA SILVA SOUSA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Valorização de Resíduos Agroindustriais para a Produção de Celulose e Carboximetilcelulose a partir de Casca de Jaca e Sabugo de Milho.

Resumo

A valorização de resíduos agroindustriais constitui uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais sustentáveis e de maior valor agregado. Neste trabalho, foram avaliadas rotas para a obtenção de celulose a partir de duas biomassas lignocelulósicas, casca de jaca e sabugo de milho, utilizando pré-tratamento com peróxido alcalino, seguido da síntese de carboximetilcelulose (CMC). O pré-tratamento foi realizado utilizando solução de H_2O_2 em meio alcalino, sob aquecimento e agitação constante. Os resultados indicaram rendimentos de 52,0% para a celulose obtida da casca de jaca e 74,45% para a celulose obtida do sabugo de milho, demonstrando que a metodologia apresentou efeito positivo e eficiência para ambas as biomassas. As celuloses obtidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TG/DTG), apresentando comportamento térmico compatível com materiais celulósicos descritos na literatura. Posteriormente, foram realizadas sínteses de CMC e avaliação de sua solubilidade e comportamento térmico. Os resultados evidenciam o potencial das biomassas estudadas como matérias-primas para a obtenção de materiais celulósicos de valor agregado, contribuindo para o aproveitamento de resíduos agroindustriais e para o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis.

Palavras-chave: Resíduos; Biomassa lignocelulósica; Celulose; Carboximetilcelulose

TITLE: Valorization of Agro-industrial Residues for the Production of Cellulose and Carboxymethylcellulose from Jackfruit Peel and Corn Cobs.

Abstract

The valorization of agroindustrial residues is a promising strategy for the development of sustainable and value-added materials. In this study, routes for cellulose production from two lignocellulosic biomasses, jackfruit peel and corn cob, were evaluated using an alkaline peroxide pretreatment, followed by the synthesis of carboxymethylcellulose (CMC). The pretreatment was performed using an H_2O_2 solution under alkaline conditions, heating, and constant stirring. The results showed yields of 52.0% for cellulose obtained from jackfruit peel and 74.45% for cellulose obtained from corn cob,

demonstrating that the methodology had a positive effect and was effective for both biomasses. The obtained celluloses were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTG), showing thermal behavior compatible with cellulosic materials reported in the literature. Subsequently, CMC synthesis was performed, along with the evaluation of its solubility and thermal behavior. The results demonstrate the potential of the investigated biomasses as raw materials for the production of value-added cellulosic materials, contributing to the valorization of agroindustrial residues and the development of more sustainable alternatives.

Keywords: residues; Lignocellulosic biomass; Cellulose; Carboxymethylcellulose.

Introdução

A consciência sobre a finitude dos recursos naturais do planeta, traz consigo a necessidade da mudança do raciocínio convencional. Nesse contexto, a geração de novos produtos a partir dos resíduos, utilizando-os como forma de matéria-prima é uma contribuição para que esses materiais sejam inseridos no ciclo produtivo (Cohen; Ayres, 2024), sendo uma das vertentes mais importantes a transformação de resíduos agroindustriais em insumos (Bezerra, 2025). Estruturalmente, esses resíduos lignocelulósicos apresentam alta concentração de celulose, hemicelulose e lignina (Sousa et al. 2026).A modificação química de polissacarídeos naturais, como celulose e hemicelulose, tornou-se um elemento central na ciência de materiais verdes,visando obter materiais sustentáveis e de alto desempenho no conceito de biorrefinaria (Moura et al. 2025).

O conceito de biorrefinaria baseia-se no aproveitamento integral de biomassas e resíduos agroindustriais para a geração de produtos de alto valor agregado. Nesse contexto, os resíduos de commodities se destacam pela sua abundância, disponibilidade e acessibilidade a baixo custo, apresentando potencial para impactar positivamente o setor agroeconômico ao maximizar o aproveitamento de matérias-primas renováveis e gerar incentivo para a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias (Yaashikaa et al., 2022; Wagh et al., 2024).

A celulose é o componente principal desses resíduos lignocelulósicos, caracterizando-se como um polímero cuja unidade de repetição é o dissacarídeo celobiose, e não a glicose, como em outros biopolímeros. Essa estrutura singular, aliada a uma densa rede de ligações de hidrogênio (tanto intramoleculares quanto intermoleculares), confere à celulose uma notável estabilidade e resistência à degradação (Isikgor; Becer, 2015). A celulose é um material funcionalizável, o que resulta em diversos derivados, especialmente os éteres e ésteres. Estes são empregados nas indústrias alimentícia, farmacêutica e tecnológica (nanotecnologia) devido às suas propriedades, como: solubilidade em meio aquoso, baixa cristalinidade, estabilidade química e fotoquímica, capacidade de ligação de hidrogênio, elevadas temperaturas de transição vítrea (em comparação com outros polímeros naturais) e baixa toxicidade (Estevam, 2022).

A síntese de derivados de celulose ocorre predominantemente em meio heterogêneo na indústria, como a síntese industrial de ésteres celulósicos que baseado-se historicamente em sistemas aquosos de fase heterogênea, necessários devido à insolubilidade inerente

da celulose em solventes convencionais (He et al., 2023). Contudo, devido à falta de solventes de celulose excelentes, os ésteres de celulose comerciais são atualmente sintetizados por métodos heterogêneos, os quais não conseguem controlar bem o processo de reação, sendo desvantajosos para a esterificação da celulose e apresentando baixo grau de substituição (Zhang et al. 2022). Diante dessas limitações, torna-se evidente a necessidade de desenvolver e aprimorar rotas de derivatização mais eficientes e controláveis. A CMC (carboximetilcelulose) é um dos éteres de celulose mais utilizados atualmente como aditivo em diversos produtos por características interessantes como não-toxicidade, boa solubilidade em meio aquoso e alta estabilidade térmica. Há uma infinidade de outros compostos que podem ser obtidos a partir da modificação da celulose, utilizando outras rotas (Evaristo et al. 2023).

Neste contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de rotas sustentáveis para a extração de celulose a partir de duas fontes de biomassas lignocelulósicas, casca da jaca(Artocarpus heterophyllus) e o sabugo do milho(Zea mays) visando identificar aquelas com maior potencial para a obtenção de celulose de qualidade, bem como a síntese de derivados celulósicos de alto valor agregado. Entre os principais derivados investigados destacam-se a carboximetilcelulose (CMC), selecionada pela sua ampla aplicabilidade tecnológica e relevância.

Metodologia

2.1. Reagentes
Nesse procedimento experimental, foram utilizados os seguintes reagentes: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de sódio (NaOH), álcool etílico, ácido acético glacial, ácido monocloroacético e isopropanol.
2.2. Procedimento Experimental
2.2.1 Preparação das biomassas
As matérias-primas foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 100 °C por 24h. Após secas, as amostras foram trituradas em um moinho de facas e peneiradas, até serem obtidos grãos de tamanhos entre 25 e 50 mesh. O processo de preparação e de pré-tratamentoutilizados no processo de extração da celulose estão mostrados na figura 1.
2.2.2 Tratamento das biomassas
A fim de extrair frações celulósicas, cada uma das biomassas in natura, previamente preparada, foi submetida ao pré-tratamento peróxido-alcalino (PA). Os rendimentos obtidos nos pré-tratamentos foram calculados através da Equação: (enumerar equação) $Rendimento$ (%) = ($m2$ /$m1$) $x100$ onde m2 é a massa final do material pré-tratado e m1 é a massa inicial, obtida antes do pré tratamento.
2.2.3 Tratamento peróxido-alcalino (PA)

O sólido foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL, em seguida foi adicionada uma solução de H2O2 8% (v/v) na razão 1:20 (m/v) fibra:solução e alcalinização a pH = 12, com gotas de NaOH 4,0% (v/v), seguido por aquecimento em banho de óleo à temperatura de 80 ºC, por 60 minutos, sob agitação constante. Após esse tempo, a fração sólida obtida foi lavada com água corrente até neutralização do pH. Por fim, a fração sólida remanescente foi transferida para uma placa de Petri previamente pesada, e levada para secar a 80 ºC na estufa por um período de 24h até não se observar variação mássica, para, em seguida ser realizado o cálculo de rendimento. (citar tabela e

enumerar)

As amostras de celulose e carboximetilcelulose (CMC) foram identificadas de acordo com a biomassa de origem. Para a casca da jaca, a celulose foi denominada CCJ e a carboximetilcelulose correspondente, CMCCJ. Para o sabugo do milho, a celulose foi denominada CSM e a respectiva carboximetilcelulose, CMCSM.

2.2.4 Síntese da CMC

Para a síntese da CMC, 0,5 g de celulose foram transferidos para um Becker de 250 mL, contendo 15 mL de solução aquosa de NaOH, com concentração determinada pela literatura de e 80 mL de isopropanol. A suspensão foi levada a agitação magnética à temperatura ambiente, seguindo o Tempo de Ativação (TA), determinado. Após passado o TA, foi adicionada a massa de ácido monocloroacético determinada no planejamento e a temperatura foi regulada para 60 ºC, pelo Tempo de Reação (TR) determinado. Após o TR, a reação foi interrompida com adição de 100 mL de etanol e o pH foi neutralizado com gotas de ácido acético glacial e isopropanol. O sólido obtido foi lavado com 100 mL de etanol e seco em estufa, à 60 ºC até a estabilidade da massa. Devido a formação de altas quantidades de NaCl, que interferem no rendimento, foi necessário fazer novas lavagens para purificação das CMCs com etanol 70%. A Figura 2 mostra a metodologia utilizada durante a síntese da CMC.

A solubilidade dos produtos foi testada qualitativamente, a partir da adição de água em uma pequena fração da amostra. As amostras que apresentaram a formação de um gel transparente e viscoso foram consideradas como solúveis, enquanto as amostras que não 51 miscibilizaram foram consideradas insolúveis. O rendimento mássico de cada CMC foi calculado de acordo com a Equação:

$CMC\ (\%) = mCMC/mCel\ x100$ onde mCMC é a massa do produto purificado na carboximetilação da celulose e mCel é a massa de celulose utilizada na síntese.

Resultados e Discussões

2.2.4 Caracterizações realizadas para as biomassas, celuloses e CMC

2.2.4.1Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras de celulose foram disponibilizado pelo Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil da Universidade do Minho, Campus de Azurém (Portugal) foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min. As amostras foram utilizadas em um cadinho de platina. Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de 20 °C/min, partindo de 0 °C até 900 °C, com permanência de 1 minuto na temperatura final, para as amostras de CMC, as análises foram realizadas sob atmosfera de N_2, utilizando cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 910 °C, sob fluxo de N_2 de 200 mL/min.

3. Resultados e discussão

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos de análise das celuloses obtidas através do pré tratamento PA, seguido da avaliação dos resultados da produção das carboximetilceluloses e caracterização destas por TG/DTG.

Os resultados obtidos demonstram que o pré-tratamento com peróxido alcalino apresentou efeito positivo e eficiência para as duas biomassas avaliadas. A biomassa CSM apresentou rendimento de 74,45%, enquanto a CCJ apresentou rendimento de 52,0%. A diferença entre os rendimentos pode estar relacionada às características estruturais e à composição química de cada biomassa, que podem influenciar a ação do tratamento e a solubilização de seus componentes. Ainda assim, os resultados indicam que a metodologia empregada foi eficiente para promover o pré-tratamento de ambas as biomassas, demonstrando seu potencial para a etapa de valorização e aproveitamento desses materiais lignocelulósicos.

3.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG) das celuloses

As celuloses passaram por análises termogravimétricas (TG/DTG), as amostras apresentaram padrões de perda mássica bem próximos aos descritos na literatura para materiais lignocelulósicos e são mostrados na Figura.

A apresentação conjunta dos resultados experimentais obtidos neste trabalho com dados reportados na literatura foi realizada com o objetivo de estabelecer uma comparação do comportamento térmico dos materiais celulósicos. Embora as biomassas utilizadas não sejam necessariamente as mesmas, a escolha do trabalho de Souza (2025) como referência comparativa fundamenta-se na semelhança entre os procedimentos metodológicos empregados para a obtenção das celuloses, uma vez que a metodologia adotada neste trabalho foi baseada em estudos previamente desenvolvidos na literatura. Dessa forma, a comparação permite verificar a correspondência entre os comportamentos térmicos observados, contribuindo para a avaliação da eficiência e da pertinência da metodologia empregada neste estudo.

Figura 3. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das celuloses obtidas a partir de diferentes biomassas: (a) CCJ e (b) CSM, resultados experimentais deste trabalho; (c) ABCel e (d) MACel, dados reportados na literatura (Souza,2025).

As curvas TG e DTG das celuloses CCJ e CSM (Figura 3(a) e 3(b)) apresentaram comportamento térmico semelhante aos materiais celulósicos reportados na literatura (Figura 3(c) e 3(d)). Observa-se inicialmente uma pequena perda de massa, atribuída à eliminação de água presente nas amostras, seguida por uma etapa de degradação mais pronunciada, característica da decomposição da fração celulósica. Esse comportamento é acompanhado por um pico na curva DTG, correspondente à temperatura de máxima taxa de degradação. A semelhança entre os perfis obtidos neste trabalho e os reportados na literatura indica que as celuloses extraídas apresentam comportamento térmico compatível. Além disso, observa-se um pequeno evento térmico posterior à principal etapa de degradação na figura 3a, que pode estar relacionado à decomposição de componentes residuais de maior estabilidade térmica, possivelmente associados à lignina remanescente após o processo de extração da celulose.

As amostras de celulose ABCel e MACel, que podem ser observados na Figura 3c e 3d. De acordo com as curvas térmicas, é possível observar dois eventos de perda mássica, o primeiro em 100 ºC que se refere a perda de água ligada à celulose, sendo uma perda mássica de 4% em ABCel e 3% em MACel (Souza, 2025). O segundo evento de perda mássica ocorre no intervalo de 300 a 400 ºC. Nesta etapa verifica-se que, gradualmente, a massa de ambas as amostras começa a diminuir representando a degradação da celulose (Zhu et al., 2020), como também da hemicelulose, que pode estar presente no material.

Entretanto, foram observadas diferenças nas temperaturas de início da degradação e de máxima taxa de perda de massa entre as amostras. Essas diferenças podem estar relacionadas à biomassa de origem, à composição química residual após o processo de extração e às condições empregadas nas análises termogravimétricas.

3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG) das carboximetilcelulose

As carboximetilcelulose passaram por análises termogravimétricas (TG/DTG), as amostras apresentaram padrões de perda mássica bem próximos aos descritos na literatura são mostrados associados à principal etapa de decomposição térmica do polímero, relacionada à despolimerização das unidades glicosídicas e à ruptura das cadeias poliméricas.

Figura 4. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das carboximetilcelulose

As curvas TG e DTG da amostra CMCSM (figura 4) apresentaram seu principal pico de degradação térmica em aproximadamente 260 °C. Esse resultado é compatível com o comportamento descrito para materiais carboximetilados, uma vez que a introdução dos grupos carboximetil na estrutura da celulose pode deslocar a temperatura de degradação para valores inferiores aos observados para a celulose não modificada. De acordo com Seki et al. (2009), as diferentes formas de carboximetilcelulose apresentaram temperaturas máximas de degradação (Tmax) entre aproximadamente 284 e 306 °C, enquanto a celulose não modificada apresentou Tmax de aproximadamente 349 °C. Dessa forma, o pico observado para a CMCSM, embora inferior à faixa reportada para as CMCs do estudo, encontra-se na região característica de degradação de materiais carboximetilados e mantém a tendência de redução da estabilidade térmica após a carboximetilação.

Figura 5. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das carboximetilcelulose

A análise termogravimétrica da amostra CMCCJ (Figura 5) apresentou diferentes eventos de perda de massa, evidenciados pelos picos observados na curva de DTG, aproximadamente em 115, 205 e 455 °C. O evento mais intenso ocorreu em torno de 455 °C, associado à principal etapa de degradação térmica do material. Esse comportamento não corresponde ao perfil esperado para uma carboximetilcelulose, que normalmente apresenta seu principal processo de degradação em temperaturas mais baixas. A ausência de um evento predominante na região característica da CMC sugere que a carboximetilação pode não ter ocorrido de maneira efetiva na amostra CMCCJ, indicando possível predominância da estrutura da celulose de partida ou a presença de

outros componentes no material obtido. Dessa forma, o perfil térmico observado sugere que a síntese não resultou na formação significativa da CMC esperada. Contudo, para uma confirmação mais precisa da formação do produto, é necessária a associação da análise térmica com outras técnicas de caracterização, como FTIR, que permite verificar a presença dos grupos funcionais introduzidos pela carboximetilação.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram o potencial da casca de jaca e do sabugo de milho como fontes de biomassa lignocelulósica para a obtenção de materiais de valor agregado. O pré-tratamento com peróxido alcalino apresentou resultados positivos para ambas as biomassas, indicando que a metodologia empregada se mostrou eficiente para a obtenção das frações celulósicas. As análises TG/DTG também apresentaram perfis compatíveis com materiais celulósicos, reforçando o potencial dos materiais obtidos.

Apesar dos resultados promissores, nem todas as etapas apresentaram resultados totalmente satisfatórios, especialmente para a amostra de carboximetilcelulose obtida a partir da casca de jaca, cujo comportamento térmico não correspondeu ao esperado para uma CMC, indicando que a carboximetilação pode não ter ocorrido de forma efetiva. Dessa forma, o estudo ainda necessita de caracterizações complementares, como FTIR, além da continuidade dos ensaios, para melhor compreender a composição e as características dos produtos obtidos.

Ainda assim, os resultados alcançados são encorajadores, principalmente por demonstrarem a possibilidade de transformar resíduos agroindustriais em matérias-primas com maior valor agregado. A continuidade do estudo poderá permitir o aprimoramento das condições experimentais e a obtenção de derivados de celulose com características mais adequadas, além de possibilitar, futuramente, a produção de outros materiais e produtos de valor agregado a partir dessas biomassas, ampliando suas possibilidades de aplicação e contribuindo para o aproveitamento sustentável de resíduos agroindustriais.

Referências

BENJAMIN, Rafael et al. Materials from Cellulose: Origin, Synthesis and Applications. Revista Virtual de Química, v. 15, n. 6, 2023. DOI: https://doi.org/10.21577/1984-6835.20230037.

BEZERRA, Larissa Reducino. Valorização de resíduos agroindustriais da laranja na geração de produtos com maior valor agregado. 2025. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025.

CASTRO, A. M. de; PEREIRA JR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 181–188, 2010.

CHEN, X. et al. Recent Advance in Chemistry Modified Methods of Natural Polysaccharides and Their Applications. Trends in Food Science & Technology, v. 144, p. 104317, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104317.

COHEN, Arthur Farias Paiva; AYRES, E. Uso de resíduos agroindustriais da Amazônia em experimentos com materiais e design. Revista Poliedro, v. 9, n. 11, p. 11–26, mar. 2025.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Polymer Chemistry, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

MOURA, A. et al. State of the art and recent advances on ester and ether derivatives of polysaccharides from lignocellulose: production and technological applications. Macromol — A Journal of Macromolecular Research, v. 5, n. 4, p. 47–47, out. 2025.

OLIVEIRA, E. T. Avaliação do método de coacervação para produção de sistemas micro/nanoestruturados a base de derivados celulósicos. 2022. Dissertação – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

SEKI, Y. et al. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. Thermochimica Acta, v. 494, n. 1-2, p. 115-122, 2009. DOI: 10.1016/j.tca.2009.04.028.

SOUSA, Maria Lucidalva Ribeiro de et al. Valorização de subprodutos da castanha-do-Brasil (Bertholletia excelsa) como novos materiais adsortivos para remoção de contaminantes: uma revisão. Research, Society and Development, v. 15, n. 5, e0715551021, 2026. DOI: http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v15i5.51021.

SOUSA. Mapeamento tecnológico do potencial microbiano na biodegradação de biomassa lignocelulósica no cenário brasileiro. Handle.net, 2023.

SOUZA, Elaine Cristina de.Otimização da síntese de carboximetilcelulose advinda de biomassas da coroa do abacaxi e do caroço da manga via planejamento experimental. 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2025.

YOU, J. et al. Mild, rapid and efficient etherification of cellulose. Cellulose, v. 29, p. 9583–9596, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s10570-022-04879-x.

ZHANG, J. et al. Research progress on chemical modification and application of cellulose: a review. Materials Science, 2021.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5

CÓDIGO: ET1129

AUTOR: EMILY CHAYANE COSTA DOS SANTOS

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Pirólise de rejeitos pós-consumo de filmes plásticos multicamada catalisada por materiais de baixo custo à base de óxido de cálcio visando à produção de combustível sustentável

Resumo

A valorização de resíduos de embalagens cartonadas multicamadas por processos termoquímicos representa uma alternativa para o aproveitamento de materiais de difícil reciclagem convencional. Neste trabalho, avaliou-se a pirólise não catalítica e catalítica de resíduos pós-consumo de embalagens Tetra Pak®, utilizando osso ovino tratado termicamente (OSO) como material catalítico de baixo custo. O resíduo foi caracterizado por análise imediata, análise elementar, poder calorífico superior (PCS) e composição química das cinzas. O precursor e o OSO foram ainda avaliados por FRX, TG/DTG, FTIR e DRX, e os produtos voláteis por TG-Reator-GC/MS. A caracterização do resíduo evidenciou sua composição heterogênea, enquanto o OSO apresentou matriz inorgânica predominantemente constituída por cálcio e fósforo. O tratamento térmico promoveu a remoção da fração orgânica e maior definição da fase mineral compatível com hidroxiapatita. Na pirólise, foram observados dois eventos de decomposição (P1 e P2). Em P1, a presença do OSO exerceu pouca influência sobre os compostos oxigenados, próximos de 72%. Em P2, a participação de hidrocarbonetos aumentou de 53,3% para 59,7%, enquanto os compostos C5-C12 aumentaram de 32,4% para 57,3% com OSO. Os resultados indicam que o OSO modificou principalmente a distribuição dos produtos em P2, demonstrando potencial como material catalítico de baixo custo para a valorização termoquímica de resíduos de Tetra Pak®.

Palavras-chave: Tetra Pak®; pirólise catalítica; osso ovino; valorização de resíduos

TITLE: Pyrolysis of Post-Consumer Multilayer Plastic Film Waste Catalyzed by Low-Cost Calcium Oxide-Based Materials for Sustainable Fuel Production

Abstract

The valorization of multilayer carton packaging waste through thermochemical processes offers an alternative for recovering materials that are difficult to recycle conventionally. This study evaluated the non-catalytic and catalytic pyrolysis of post-

consumer Tetra Pak® packaging waste using thermally treated sheep bone (OSO) as a low-cost catalytic material. The waste was characterized by proximate and elemental analyses, higher heating value (HHV), and ash chemical composition. The precursor and OSO were also analyzed by X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TG/DTG), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD), while volatile products were evaluated by TG-Reactor-GC/MS. The waste showed a heterogeneous composition, whereas OSO presented an inorganic matrix predominantly composed of calcium and phosphorus. Thermal treatment promoted the removal of the organic fraction and improved the definition of the mineral phase compatible with hydroxyapatite. Two decomposition events (P1 and P2) were observed during this pyrolysis process. For P1, OSO had little effect on oxygenated compounds, which remained close to 72%. In P2, hydrocarbons increased from 53.3% to 59.7%, while C5–C12 compounds increased from 32.4% to 57.3% in the presence of OSO. These results indicate that OSO mainly modified product distribution in P2, demonstrating its potential as a low-cost catalytic material for the thermochemical valorization of Tetra Pak® waste.

Keywords: Tetra Pak®; catalytic pyrolysis; sheep bone; waste valorization

Introdução

1. Introdução

O aumento da geração de resíduos plásticos tem intensificado os desafios relacionados à sua gestão e valorização. Entre esses materiais, destacam-se as embalagens cartonadas multicamadas do tipo Tetra Pak®, constituídas predominantemente por papel, polietileno e alumínio. Embora essa combinação proporcione propriedades adequadas à conservação de alimentos e bebidas, a estrutura multicamada dificulta a separação dos constituintes e limita sua reciclagem convencional, favorecendo a busca por rotas alternativas de aproveitamento (WALKER et al., 2020; MANCINI et al., 2021; BERNAT, 2023).

Nesse contexto, a pirólise constitui uma alternativa para a valorização termoquímica desses resíduos, permitindo a conversão das frações orgânicas em produtos com potencial energético e petroquímico. Entretanto, a pirólise não-catalítica de materiais poliméricos pode resultar na formação de hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de produtos cerosos. A utilização de catalisadores pode modificar a distribuição dos produtos por meio de reações de upgrading dos vapores de pirólise, favorecendo a obtenção de compostos de menor cadeia carbônica e maior valor agregado (MIANDAD et al., 2016; PENG et al., 2022; XU et al., 2023).

Apesar da eficiência de catalisadores comerciais, como as zeólitas, seu custo pode limitar aplicações em escala maior, o que estimula a investigação de materiais alternativos provenientes de resíduos. Nesse cenário, materiais derivados de ossos apresentam interesse devido à sua matriz mineral rica em cálcio e à possibilidade de uso como catalisadores de baixo custo. O aproveitamento simultâneo de embalagens cartonadas e resíduos ósseos pode, portanto, contribuir para estratégias de economia circular e de valorização de resíduos, em consonância principalmente com os ODS 7, 9 e 12.

Dessa forma, este trabalho avalia a pirólise não-catalítica e catalítica de resíduos de embalagens Tetra Pak®, empregando osso ovino tratado termicamente como material catalítico, com ênfase nas alterações na composição química e na distribuição dos produtos voláteis da pirólise.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do osso ovino como material catalítico na pirólise de resíduos de embalagens cartonadas Tetra Pak®, visando à modificação da distribuição dos produtos e à obtenção de hidrocarbonetos de interesse energético. Para isso, busca-se caracterizar físico-quimicamente o Tetra Pak® e o osso ovino antes e após o tratamento térmico, avaliar os produtos voláteis gerados nos diferentes eventos de decomposição, na ausência e na presença do material catalítico, e comparar a distribuição das classes químicas e das faixas de número de carbonos.

Metodologia

3. Metodologia

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho consistiu em rejeitos pós-consumo de embalagens cartonadas do tipo Tetra Pak®, provenientes de embalagens de leite e obtidas a partir de descarte doméstico. Essas embalagens são constituídas por camadas de papel-cartão, polietileno de baixa densidade (PEBD) e alumínio, combinação que confere elevada resistência mecânica e propriedades de barreira, porém dificulta sua reciclagem por processos convencionais.

Inicialmente, as embalagens foram submetidas à redução de tamanho por moagem em moinho de facas Pulverisette 16 (Fritsch GmbH, Alemanha), nas dependências do Laboratório de Bioenergia, Captura e Conversão de CO2 (LABEC), localizado na Escola Agrícola de Jundiaí da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (EAJ/UFRN). A etapa de moagem teve por finalidade promover a uniformização granulométrica da matéria-prima, favorecendo a homogeneidade das amostras utilizadas nas análises de caracterização e nos experimentos de pirólise.

Após a moagem, o material foi encaminhado ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM/UFRN), onde foram realizadas as análises de caracterização da matéria-prima, a preparação dos catalisadores e os experimentos de pirólise analítica.

3.2 Caracterização da matéria-prima

As embalagens cartonadas do tipo Tetra Pak® pós-consumo foram caracterizadas quanto à composição aproximada, à composição elementar, ao poder calorífico superior, ao comportamento térmico e à composição química da fração inorgânica. Para isso, foram empregadas as técnicas de análise elementar (CHNS), calorimetria, análise termogravimétrica (TG/DTG) e fluorescência de raios X (FRX).

A composição elementar foi determinada em um analisador elementar MACRO Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Alemanha). As análises foram realizadas utilizando sulfanilamida como padrão de calibração e detector de condutividade térmica (TCD). Foi utilizado hélio (He, 99,999%) como gás de arraste, com temperaturas de combustão de 1050 °C e de redução de 850 °C. Para cada determinação, aproximadamente 50 mg de amostra foram submetidos à análise, e foram quantificados os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S).

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado em uma bomba calorimétrica automática 6400 Automatic Isoperibol (Parr Instrument Company, Illinois, Estados Unidos), conforme os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D5865-13. Aproximadamente 0,5 g de amostra foi utilizado em cada ensaio. O coeficiente calorimétrico do equipamento foi previamente determinado por calibração com ácido benzoico, adotando-se o valor de referência de 6469,56 cal g^{-1}.

O comportamento térmico da matéria-prima foi avaliado por meio de análise termogravimétrica (TG) e de termogravimetria derivada (DTG), utilizando um analisador térmico STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Alemanha). Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1}. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos de 30 °C a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

Para a obtenção da fração inorgânica destinada à análise por fluorescência de raios X, uma porção da matéria-prima foi submetida à calcinação em forno tipo mufla a 850 °C durante 3 h. Após o resfriamento em dessecador até a temperatura ambiente, o material foi acondicionado em recipientes apropriados para posterior caracterização química. A composição química da fração inorgânica foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro EDX-7200 (Shimadzu, Tóquio, Japão). Os resultados foram expressos como óxidos, em porcentagem mássica.

3.3 Preparação e caracterização do material catalítico

O osso ovino foi empregado como precursor neste estudo, sendo avaliado antes do tratamento térmico (OSO) e após o tratamento térmico (OSO-CAL). Para a obtenção do OSO-CAL, o material foi submetido à calcinação em forno tipo mufla a 850 °C por 3 h. As amostras foram caracterizadas com o objetivo de avaliar as alterações decorrentes do tratamento térmico e as propriedades químicas e estruturais do material.

A composição química das amostras OSO e OSO-CAL foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), e os resultados foram expressos como porcentagem mássica de óxidos. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

3.4 Análise dos produtos voláteis da pirólise por TG–Reator–GC/MS

A decomposição térmica do Tetra Pak® (TP) foi avaliada em um sistema hifenado TG–Reator–GC/MS, composto por um analisador termogravimétrico TGA 8000 (PerkinElmer), acoplado, por meio de linhas de transferência aquecidas controladas pelo módulo TL 8500e (PerkinElmer), a um reator tubular Gero Type TF1-1100 (Carbolite) e a um sistema GC 2400/MS 2400SQ T (PerkinElmer). Foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra, submetidas a aquecimento de 50 a 800 °C, com taxa de 20 °C min^{-1},

sob atmosfera inerte de N_2. As vazões de nitrogênio foram mantidas em 100 mL min^{-1} no forno da termobalança e em 90 mL min^{-1} nas linhas de transferência.

Durante o aquecimento, os compostos voláteis liberados pela decomposição térmica do TP foram conduzidos por linhas de transferência mantidas a 280 °C até o reator tubular, operado a 300 °C, e, posteriormente, direcionados ao sistema GC/MS.

O espectrômetro de massas operou em modo de ionização por impacto eletrônico (EI), com temperaturas de 300 °C no injetor, 250 °C na interface e 250 °C na fonte de íons. A identificação qualitativa dos compostos voláteis foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas experimentais com os disponíveis na biblioteca NIST23 v. 3.0.

Resultados e Discussões

4. Resultados e discussão
4.1 Caracterização da embalagem cartonada Tetra Pak®
4.1.1 Composição elementar e poder calorífico superior
Os resultados da composição elementar e do poder calorífico superior (PCS) da embalagem cartonada pós-consumo de Tetra Pak® são apresentados na Tabela 1. A análise desses parâmetros permite caracterizar a composição química da matéria-prima, avaliar seu potencial energético e comparar suas propriedades com resíduos cartonados semelhantes descritos na literatura.
A composição elementar evidenciou predominância de carbono (47,420%) e hidrogênio (5,929%), comportamento esperado para embalagens cartonadas assépticas, cuja estrutura é formada principalmente por fibras celulósicas, polietileno e uma fina camada de alumínio. Segundo Robertson (2021), esse tipo de embalagem apresenta, em média, 75% de papel, 20% de polietileno e 5% de alumínio. A predominância de carbono e hidrogênio está relacionada principalmente às frações celulósica e polimérica.
Resultados semelhantes foram relatados por Zhou et al. (2025), que determinaram 50,55% de carbono, 6,23% de hidrogênio e PCS de 19,18 MJ kg^{-1} para resíduos de Tetra Pak® pós-consumo. As diferenças observadas podem estar relacionadas à composição específica das embalagens, especialmente à proporção entre papel, polietileno e alumínio, além das características de preparo das amostras.
Os teores de nitrogênio (0,270%) e enxofre (0,054%) foram baixos, indicando pequena participação desses elementos na composição da matéria-prima. Essa característica é favorável à conversão termoquímica, pois o nitrogênio pode contribuir para a formação de espécies nitrogenadas e NOx, enquanto o enxofre pode participar da formação de óxidos de enxofre. Marchese et al. (2024) destacaram que teores elevados de nitrogênio podem exigir métodos adicionais para tratamento de emissões de NOx, enquanto baixos teores de enxofre são favoráveis à produção de bioenergia sem necessidade de tratamento adicional de óxidos de enxofre. Assim, os baixos teores de N e S observados são favoráveis ao aproveitamento termoquímico do material.
O PCS obtido foi de 21,708 MJ kg^{-1}, valor superior ao reportado por Zhou et al. (2025), porém compatível com resíduos cartonados multicamadas. Esse resultado demonstra que a embalagem apresenta potencial energético para processos de conversão termoquímica e valorização do resíduo.
4.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)
A Figura 1 apresenta as curvas TG/DTG da embalagem cartonada Tetra Pak® pós-

consumo. O perfil demonstra que a degradação térmica ocorre em diferentes etapas, relacionadas às distintas estabilidades térmicas dos componentes da embalagem.

A curva TG apresenta discreta perda de massa abaixo de aproximadamente 150 °C, acompanhada por pequeno sinal na DTG. Essa etapa corresponde principalmente à evaporação da umidade residual e de compostos voláteis fisicamente adsorvidos. Zhou et al. (2025) observaram comportamento semelhante em resíduos de embalagens cartonadas pós-consumo.

O principal evento de degradação ocorreu entre aproximadamente 280 e 380 °C, evidenciado pela acentuada redução de massa e pelo primeiro pico da DTG. Essa etapa está associada principalmente à decomposição da fração celulósica do papel-cartão. Durante esse intervalo ocorre a degradação da celulose, acompanhada pela formação de compostos voláteis e elevada perda de massa. Zhou et al. (2025) relataram degradação da fração fibrosa de Tetra Pak® predominantemente entre 300 e 380 °C, em concordância com o presente estudo.

Um segundo evento foi observado entre aproximadamente 420 e 500 °C, correspondente ao pico de maior intensidade na DTG. Esse evento está associado principalmente à decomposição da fração polimérica, especialmente do polietileno, que apresenta maior estabilidade térmica que a celulose. A decomposição do polietileno envolve cisões das cadeias poliméricas e formação de moléculas menores, predominantemente hidrocarbonetos. Essa característica é coerente com o perfil observado no evento P2.

Segundo Muñoz-Batista et al. (2022), resíduos de embalagens cartonadas apresentam um segundo estágio de degradação em temperaturas superiores às da fração celulósica devido à maior estabilidade dos polímeros. A presença de dois eventos principais confirma a degradação em etapas distintas dos constituintes orgânicos.

Após aproximadamente 500 °C, a taxa de perda de massa diminui significativamente. A massa residual ao final da análise foi de aproximadamente 20%, indicando a presença de componentes de elevada estabilidade térmica. Esse resíduo está relacionado principalmente à fração inorgânica, especialmente ao alumínio, além da possível contribuição de material carbonáceo. Resultados semelhantes são relatados para embalagens cartonadas (MUÑOZ-BATISTA et al., 2022; ZHOU et al., 2025).

Assim, o perfil TG/DTG obtido é compatível com o descrito na literatura e permite relacionar os principais eventos térmicos às frações celulósica e polimérica da embalagem, contribuindo para a interpretação dos produtos obtidos em P1 e P2.

4.1.3 Composição química da fração inorgânica por fluorescência de raios X (FRX)

A composição química da fração inorgânica da embalagem, expressa na forma convencional de óxidos e apresentada na Tabela 2, revelou predominância de Al_2O_3 (72,409%), seguido de CaO (18,095%) e SiO_2 (6,531%). Em menores concentrações, foram identificados Fe_2O_3 (1,520%), K_2O (1,106%), TiO_2 (0,197%) e SO_3 (0,142%). A soma dos óxidos determinados corresponde a aproximadamente 100% da composição analisada.

A elevada concentração de Al_2O_3 é compatível com a presença de alumínio na estrutura das embalagens cartonadas assépticas, que possuem uma fina camada de folha de alumínio com função de barreira à luz, ao oxigênio e à umidade (ROBERTSON, 2012). Deve-se destacar que os resultados de FRX são expressos em termos equivalentes de óxidos. Portanto, o valor de 72,409% representa o alumínio expresso como Al_2O_3 no resultado analítico e não deve ser interpretado como 72,409% de alumina presente como uma fase isolada na embalagem.

O elevado teor de Al_2O_3 é coerente com a contribuição da fração metálica para o resíduo inorgânico após a decomposição das frações orgânicas. O CaO apresentou teor de

18,095%, constituindo o segundo óxido mais abundante. Esse resultado demonstra participação expressiva do cálcio na fração inorgânica. Irgolic et al. (2024) também identificaram alumínio, silício, cálcio e ferro em resíduo sólido associado a embalagens cartonadas, embora o material estudado pelos autores tenha sido submetido a tratamento hidrotérmico, impossibilitando comparação quantitativa direta.

O SiO_2 apresentou teor de 6,531%, enquanto Fe_2O_3, K_2O, TiO_2 e SO_3 foram identificados em menores concentrações. Esses resultados evidenciam a natureza heterogênea da fração inorgânica. A FRX, isoladamente, não permite determinar de forma conclusiva a origem específica de cada elemento na estrutura da embalagem. Assim, os óxidos devem ser interpretados como parte da composição inorgânica global da amostra (IRGOLIČ et al., 2024; KURKELA; KURKELA; HILTUNEN, 2026).

Os resultados de FRX complementam a análise TG/DTG, pois a presença de elevada fração inorgânica é compatível com a massa residual observada após o aquecimento. Dessa forma, as análises em conjunto confirmam a natureza multicamada e heterogênea da embalagem.

4.2 Caracterização do material catalítico

4.2.1 Composição química do osso ovino por fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 3 mostra que o OSO e o OSO-CAL apresentam composição inorgânica predominantemente associada ao cálcio e ao fósforo. No OSO, os maiores teores foram de CaO (65,394%) e P_2O_5 (24,276%), enquanto, após a calcinação, foram obtidos 57,474% de CaO e 34,729% de P_2O_5.

A predominância desses componentes é característica de materiais ósseos, cuja fração mineral é constituída principalmente por fosfatos de cálcio de estrutura apatítica (BAPTISTA et al., 2023; BESSA et al., 2026). A ocorrência de elementos minoritários juntamente com Ca e P é compatível com a composição heterogênea de apatitas provenientes de fontes biológicas (BESSA et al., 2026; ALMASHHADANI et al., 2025).

Após a calcinação, observa-se aumento da participação relativa de P_2O_5 e redução relativa de CaO e de componentes minoritários, como K_2O, MnO e Fe_2O_3. Essas alterações podem estar relacionadas à eliminação da fração orgânica e de espécies voláteis durante o tratamento térmico, resultando em maior participação relativa da fração mineral (ALMASHHADANI et al., 2025; BESSA et al., 2026).

4.2.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 2(a) apresenta as curvas TG/DTG do OSO, nas quais se observam dois eventos principais, com máximos de DTG em aproximadamente 82 e 356 °C. O primeiro está associado predominantemente à eliminação de água fisicamente adsorvida, uma vez que materiais ósseos apresentam perda de umidade principalmente em temperaturas inferiores a 150–200 °C (DURGA et al., 2022).

O segundo evento, centrado em aproximadamente 356 °C, corresponde à principal etapa de decomposição do OSO e está associado sobretudo à decomposição da fração orgânica, particularmente do colágeno. Estudos relatam decomposição significativa da matéria orgânica óssea entre aproximadamente 200 e 500 °C, com máximos próximos de 339–350 °C, em concordância com o observado (DURGA et al., 2022).

Após esse evento, a perda de massa diminui, resultando em aproximadamente 51,21% de massa residual a 999 °C. Essa elevada fração residual é compatível com a natureza mineral do tecido ósseo, constituído majoritariamente por fosfatos de cálcio.

Na Figura 2(b), o OSO-CAL apresenta elevada estabilidade térmica, com massa praticamente constante durante a análise e aproximadamente 99,84% de massa residual a 998,6 °C. A ausência dos eventos observados no OSO é consistente com a remoção prévia da água e dos constituintes orgânicos durante a calcinação. Materiais derivados

de osso ovino tratados a 850 °C apresentam predominância da fase mineral de hidroxiapatita (ARELLANO RAMÍREZ et al., 2021).

Assim, a comparação entre OSO e OSO-CAL demonstra que a calcinação promoveu a remoção da fração orgânica e aumentou a estabilidade térmica do material, característica relevante para sua utilização na pirólise.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 3(a) apresenta o espectro do OSO não calcinado. A banda em aproximadamente 3310 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento O–H, enquanto as absorções em 2922 e 2853 cm^{-1} são compatíveis com vibrações C–H dos constituintes orgânicos. Essas contribuições são consistentes com a presença de colágeno, água e fase mineral de fosfato de cálcio (MONDAL et al., 2021).

A absorção próxima a 1030 cm^{-1} é característica das vibrações do grupo fosfato (PO_4^{3-}). A banda em aproximadamente 876 cm^{-1} é compatível com vibrações de CO_3^{2-}, característica da apatita biológica. Bandas de carbonato próximas de 877, 1417 e 1457 cm^{-1} e de fosfato entre aproximadamente 960 e 1100 cm^{-1} são reportadas para hidroxiapatitas carbonatadas (MELLO et al., 2007; RODRÍGUEZ et al., 2021).

Após a calcinação, a Figura 3(b) apresenta redução das contribuições orgânicas e predominância das bandas da fase mineral. Destacam-se as absorções em aproximadamente 962, 1032 e 1088 cm^{-1}, compatíveis com PO_4^{3-} da hidroxiapatita. Essa atribuição concorda com estudos de hidroxiapatita obtida de osso ovino tratado a 850 °C (ARELLANO RAMÍREZ et al., 2021). A banda em aproximadamente 1418 cm^{-1} é compatível com CO_3^{2-} (MELLO et al., 2007).

A comparação entre OSO e OSO-CAL evidencia a redução da matriz orgânica e o predomínio da fase mineral após a calcinação. Os resultados de FTIR concordam com TG/DTG e FRX, indicando a remoção dos componentes orgânicos e a permanência de uma fase rica em fosfatos de cálcio.

4.2.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4 apresenta os difratogramas do OSO e do OSO-CAL. No OSO predominam reflexões mais largas, especialmente entre 25 e 35° (2θ), acompanhadas de maior contribuição de fundo. Esse comportamento é compatível com a menor cristalinidade da apatita biológica e com a contribuição da matriz orgânica (DIANSARI et al., 2025).

Após a calcinação, observam-se reflexões mais estreitas e intensas, indicando aumento da cristalinidade aparente e maior ordenamento da fase mineral. O conjunto de reflexões é compatível com hidroxiapatita (HAp), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, tendo como referência o padrão JCPDS/ICDD PDF 09-0432. São reportadas reflexões próximas a 25,9°, 31,8°, 32,2°, 32,9°, 34,1°, 39,8°, 46,7° e 49,4° (2θ), sendo particularmente característico o conjunto entre 31 e 33° (DIANSARI et al., 2025).

A interpretação é coerente com a FRX, que evidenciou predomínio de Ca e P, e com o FTIR, que demonstrou bandas associadas a PO_4^{3-} e CO_3^{2-}. Dessa forma, os resultados de FRX, FTIR e DRX são convergentes quanto à natureza mineral do OSO-CAL e sustentam a atribuição da hidroxiapatita como principal fase cristalina compatível com o material.

4.3 Distribuição dos produtos da pirólise térmica e catalítica

A composição dos produtos voláteis apresentou diferenças entre os eventos P1 e P2, relacionadas à composição heterogênea da embalagem e às diferentes temperaturas de decomposição de suas frações orgânicas.

No P1, houve predominância de compostos oxigenados, correspondendo a 72,3% na pirólise térmica do TP e 72,4% na presença do OSO. Essa categoria inclui aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e derivados da decomposição da celulose, como o levoglucosano. Huo e Ma (2018) observaram que a degradação da celulose em resíduos

de Tetra Pak® ocorre entre aproximadamente 270 e 390 °C, com formação de compostos oxigenados.

A presença do OSO praticamente não alterou a participação global dos compostos oxigenados em P1. Entretanto, os compostos contendo simultaneamente N e O diminuíram de 27,7% para 19,6%, enquanto aproximadamente 8,0% dos produtos foram classificados como nitrogenados na condição catalítica. Assim, o OSO apresentou pouca influência sobre a classe predominante em P1, mas modificou a distribuição das demais espécies.

No P2, verificou-se predominância de hidrocarbonetos, que representaram 53,3% da área relativa normalizada na pirólise térmica e aumentaram para 59,7% na presença do OSO. Esse comportamento é compatível com a decomposição da fração polimérica, particularmente do polietileno, cuja pirólise ocorre em temperaturas superiores às da celulose e produz principalmente hidrocarbonetos (HUO; MA, 2018).

Siddiqui et al. (2020), ao estudarem a pirólise térmica e catalítica de Tetra Pak®, também observaram contribuição significativa de hidrocarbonetos e demonstraram que catalisadores podem modificar a composição dos vapores gerados.

A influência do OSO foi ainda mais evidente quando os produtos de P2 foram avaliados pelo número de átomos de carbono. Na pirólise térmica, 32,4% dos compostos identificados estavam no intervalo C5–C12, enquanto, na condição catalítica, essa participação aumentou para 57,3%. Em contrapartida, os intervalos C9–C17, C8–C24 e C10–C26 apresentaram redução na participação relativa na presença do OSO. Como esses intervalos são sobrepostos, os percentuais representam a participação relativa dos compostos identificados e não rendimentos independentes.

O comportamento observado pode estar relacionado à natureza mineral do OSO. Materiais derivados de resíduos ósseos apresentam hidroxiapatita e outras fases contendo cálcio e fósforo, cujas propriedades superficiais podem ser modificadas pela calcinação (ARELLANO RAMÍREZ et al., 2021).

Liu et al. (2025), estudando a pirólise catalítica de polipropileno com bone char, obtiveram elevada seletividade para hidrocarbonetos leves, com um dos materiais apresentando 89,02% de hidrocarbonetos C5–C12. Embora as condições sejam diferentes, o resultado demonstra o potencial de materiais derivados de ossos para modificar a distribuição de produtos da pirólise de polímeros.

Hassan e Hameed (2023), utilizando um catalisador contendo hidroxiapatita na co-pirólise de biomassa e HDPE, também observaram aumento da formação de hidrocarbonetos, associado às propriedades ácido-base do material e a reações de craqueamento e desoxigenação. Entretanto, como o catalisador era um compósito hidroxiapatita-zeólita, e não osso ovino, essa comparação deve ser considerada apenas como evidência complementar.

A comparação entre P1 e P2 demonstra que o efeito do OSO foi mais evidente no segundo evento. Enquanto a participação dos compostos oxigenados em P1 permaneceu praticamente constante, os hidrocarbonetos em P2 aumentaram de 53,3% para 59,7%. A faixa C5–C12 também aumentou de 32,4% para 57,3%.

Os resultados cromatográficos devem ser interpretados como distribuição relativa dos compostos identificados e não como rendimento mássico. Os percentuais correspondem à área relativa normalizada e não permitem afirmar isoladamente que houve aumento do rendimento absoluto de determinada fração.

Nesse contexto, a principal influência do OSO está relacionada à alteração da composição dos vapores, principalmente no P2. O aumento da participação relativa de hidrocarbonetos e de compostos C5–C12 indica modificação da distribuição dos produtos na presença do material catalítico.

Dessa forma, a utilização conjunta desses resíduos permite propor uma rota de valorização na qual um resíduo pós-consumo atua como matéria-prima para conversão termoquímica e outro é transformado em material catalítico. Essa abordagem contribui para o aproveitamento de resíduos e para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis.

Em síntese, a caracterização da embalagem demonstrou elevada participação de carbono e hidrogênio, baixos teores de N e S e PCS de 21,708 MJ kg^{-1}. A TG/DTG evidenciou etapas de degradação associadas às frações celulósica e polimérica, enquanto a FRX revelou predominância de Al_2O_3 na fração inorgânica. O OSO apresentou composição rica em CaO e P_2O_5 e, após a calcinação, elevada estabilidade térmica e características compatíveis com hidroxiapatita. Na pirólise, o OSO modificou principalmente o perfil do P2, aumentando a participação relativa de hidrocarbonetos e da faixa C5–C12. Esses resultados indicam potencial do resíduo ósseo como material catalítico de baixo custo para modificar a distribuição dos produtos da pirólise de embalagens cartonadas pós-consumo.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que o osso ovino apresentou potencial como material catalítico na pirólise de resíduos de embalagens Tetra Pak®. A caracterização do material ósseo evidenciou alterações decorrentes do tratamento térmico, com remoção da fração orgânica, aumento da estabilidade térmica e maior definição da fase mineral compatível com hidroxiapatita, conforme indicado pelas análises de TG/DTG, FTIR e DRX. A análise dos produtos da pirólise revelou comportamentos distintos nos dois eventos de decomposição do Tetra Pak®. No primeiro evento, caracterizado pela predominância de compostos oxigenados, a presença do osso ovino exerceu pouca influência sobre a distribuição global dessas espécies, que permaneceu em torno de 72%. Em contrapartida, no segundo evento, sua influência foi mais pronunciada, com aumento da participação relativa dos hidrocarbonetos de 53,3% para 59,7% e da fração de compostos compreendidos entre C5 e C12 de 32,4% para 57,3%. Dessa forma, o osso ovino modificou principalmente a distribuição dos produtos formados no P2, favorecendo, relativamente, hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica. Esses resultados indicam a possibilidade de valorização conjunta de dois resíduos, empregando um material de origem óssea como alternativa catalítica para a conversão termoquímica de embalagens cartonadas multicamadas. Entretanto, estudos adicionais sobre propriedades superficiais e ensaios catalíticos complementares são necessários para estabelecer os mecanismos responsáveis pelo comportamento observado e avaliar, de forma mais ampla, o desempenho do material.

Referências

ARELLANO RAMÍREZ, I. D.; RESTREPO RAMÍREZ, V.; ALZATE ACEVEDO, N.; RESTREPO PARRA, E.; ACOSTA MEDINA, C. D. Influence of the calcination

temperature on the crystallographic, compositional and morphological properties of natural hydroxyapatite obtained from sheep bones. Scientia et Technica, v. 26, n. 4, p. 525–531, 2021. DOI: 10.22517/23447214.24888.

ASSIS, C. M. de; VERCICK, L. C. de O.; SANTOS, M. L. dos; FOOK, M. V. L.; GUASTALDI, A. C. Comparison of crystallinity between natural hydroxyapatite and synthetic cp-Ti/HA coatings. Materials Research, v. 8, n. 2, p. 207–211, 2005. DOI: 10.1590/S1516-14392005000200022.

BEE, S. L.; MARIATTI, M.; AHMAD, N.; YAHAYA, B. H.; HAMID, Z. A. A. Effect of the calcination temperature on the properties of natural hydroxyapatite derived from chicken bone wastes. Materials Today: Proceedings, v. 16, p. 1876–1885, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.064.

BERNAT, K. Post-consumer plastic waste management: from collection and sortation to mechanical recycling. Energies, v. 16, n. 8, 3504, 2023. DOI: 10.3390/en16083504.

DURGA, R.; JIMENEZ, N.; RAMANATHAN, S.; SURANENI, P.; PESTLE, W. J. Use of thermogravimetric analysis to estimate collagen and hydroxyapatite contents in archaeological bone. Journal of Archaeological Science, v. 145, 105644, 2022. DOI: 10.1016/j.jas.2022.105644.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Green hydroxyapatite-zeolite catalyst derived from steel waste as an effective catalyst for the hydrocarbon production via co-catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and high-density polyethylene. Catalysis Communications, v. 184, 106795, 2023. DOI: 10.1016/j.catcom.2023.106795.

HUO, H.; MA, Y. TG/DTA-FTIR study on total resource recovery from Tetra Pak waste by pyrolysis under a CO_2 environment. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, v. 43, n. 3–4, p. 229–235, 2018. DOI: 10.3184/146867818X15233705894437.

IRGOLIČ, M.; ČOLNIK, M.; KOTNIK, P.; ŠKERGET, M. Degradation of waste Tetra Pak packaging with hydrothermal treatment in sub-/supercritical water. Polymers, v. 16, n. 13, 1879, 2024. DOI: 10.3390/polym16131879.

JCPDS/ICDD. Powder Diffraction File PDF 09-0432: Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. International Centre for Diffraction Data.

KURKELA, E.; KURKELA, M.; HILTUNEN, I. Fluidized-bed gasification of aluminum-containing plastic waste originating from multilayer packaging materials. Journal of Material Cycles and Waste Management, v. 28, p. 3047–3065, 2026. DOI: 10.1007/s10163-026-02594-4.

LIU, J.; LI, Y.; DENG, W.; WU, Y.; CHEN, D.; ZHANG, X.; LIU, X.; HAN, L. Study on a potential bone char catalyst for high efficiency catalytic pyrolysis of polypropylene plastic. Fuel, v. 381, 133625, 2025. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.133625.

MANCINI, S. D.; MEDEIROS, G. A. de; PAES, M. X.; OLIVEIRA, B. O. S. de; ANTUNES, M. L. P.; SOUZA, R. G. de; FERRAZ, J. L.; BORTOLETO, A. P.;

OLIVEIRA, J. A. P. de. Circular economy and solid waste management: challenges and opportunities in Brazil. Circular Economy and Sustainability, v. 1, p. 261–282, 2021. DOI: 10.1007/s43615-021-00031-2.

MIANDAD, R.; BARAKAT, M. A.; ABURIAZAIZA, A. S.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review. Process Safety and Environmental Protection, v. 102, p. 822–838, 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.022.

MUÑOZ-BATISTA, M. J.; BLÁZQUEZ, G.; FRANCO, J. F.; CALERO, M.; MARTÍN-LARA, M. A. Recovery, separation and production of fuel, plastic and aluminum from the Tetra PAK waste to hydrothermal and pyrolysis processes. Waste Management, v. 137, p. 179–189, 2022. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.007.

PENG, Y.; WANG, Y.; KE, L.; DAI, L.; WU, Q.; COBB, K.; ZENG, Y.; ZOU, R.; LIU, Y.; RUAN, R. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. Energy Conversion and Management, v. 254, 115243, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.115243.

ROBERTSON, G. L. Food packaging: principles and practice. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

SIDDIQUI, M. Z.; HAN, T. U.; PARK, Y.-K.; KIM, Y.-M.; KIM, S. Catalytic pyrolysis of Tetra Pak over acidic catalysts. Catalysts, v. 10, n. 6, 602, 2020. DOI: 10.3390/catal10060602.

WALKER, T. W.; FRELKA, N.; SHEN, Z.; CHEW, A. K.; BANICK, J.; GREY, S.; KIM, M. S.; DUMESIC, J. A.; VAN LEHN, R. C.; HUBER, G. W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. Science Advances, v. 6, n. 47, eaba7599, 2020. DOI: 10.1126/sciadv.aba7599.

XU, J.; TIAN, X.; HUANG, W.; KE, L.; FAN, L.; ZHANG, Q.; CUI, X.; WU, Q.; ZENG, Y.; COBB, K.; LIU, Y.; RUAN, R.; WANG, Y. Production of C_5–C_{12} olefins by catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with MCM-41 in CO_2/N_2. Science of the Total Environment, v. 899, 165597, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165597.

ZHANG, Y.; KONG, F.; WU, D.; ZHU, J.; YANG, S.; KONG, X. Hydrothermal extraction and characterization of natural hydroxyapatite from waste bovine femur bone. Tissue Engineering Part C: Methods, v. 29, n. 11, p. 535–544, 2023. DOI: 10.1089/ten.TEC.2023.0132.

Anexos



Tabela.1 Composição elementar e poder calorífico superior da embalagem cartonada Tetra Pak pós-consumo



Figura 1. Análise termogravimétrica (TG/DTG) da embalagem cartonada Tetra Pak® pós-consumo.



Tabela 2. Composição química por fluorescência de raio X (FRX) da embalagem



Tabela.3 Composição química determinada por fluorescência de raios X (FRX) do osso ovino não calcinada



Figura 2. Curvas TG/DTG do osso ovino (a) não calcinado (OSO) e (b) calcinado (OSO-CAL)



Figura 3. Espectros de FTIR do osso ovino (a) não calcinado (OSO) e (b) calcinado (OSO-CAL)



Figura 4. Difratogramas de raios X do osso ovino não calcinado (OSO) e do osso ovino calcinado (OSO-CAL)



Figura 5. Distribuição relativa dos produtos voláteis nos eventos P1 e P2 da pirólise térmica e catalítica do Tetra Pak® (TP), considerando as classes químicas e as faixas de número de átomos de carbono.

CÓDIGO: ET1139

AUTOR: ARTUR CAUA OLIVEIRA DE PAIVA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Prospecção de moléculas antimicrobianas oriundas de bactérias marinhas do Nordeste do Brasil

Resumo

As bactérias do gênero Streptomyces são responsáveis por cerca de 75% dos compostos clinicamente aprovados, mas devido a alta exploração do seu nicho, ocorre uma sucessiva redescobertas de metabólitos, gerando a necessidade de alternativas mais adequadas para a buscas de novas substâncias bioativas. Tal lacuna é preenchida através da procura em ambientes extremos e com a ajuda da bioinformática, usando estratégias como a derreplicação, fortemente utilizada para auxiliar no isolamentos de novas moléculas bioativas, e a técnica OSMAC que ajuda a ativação de vias metabólicas latentes, desta forma apoiando na produção de uma maior diversidade de metabólitos secundários.

Desse modo a Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLUE-EM) é uma das técnicas mais utilizadas para desreplicação aplicada nas cepas de Streptomyces, que após sua comparação com os dados obtidos através do antiSMASH se tornou possível sua correlação. Apontando dessa maneira para bioativos de interesse, com foco na produção de Surugamide A, Epopromycin A, Violapyrone B e Empopromycin, além de diferenças na produção de metabólitos entre os meios, como a detecção exclusiva de N-acetil-streptothricin D acid em A1 e de Monactin em SCB. então os resultado indicam fortemente que a cepa 679 possui capacidade de produção de metabólitos secundários, além de fundamentar o prosseguimento para próximas etapas de fracionamento, elucidação estrutural por RMN e ensaios biológicos.

Palavras-chave: Streptomyces spp, resistência antimicrobiana, Desreplicação

TITLE: Prospecting for antimicrobial molecules from marine bacteria of Northeastern Brazil

Abstract

Bacteria of the genus Streptomyces are responsible for approximately 75% of clinically approved compounds; however, the extensive exploration of their ecological niche has led to the repeated rediscovery of known metabolites, creating a need for more suitable alternatives in the search for novel bioactive substances. This gap is being addressed by exploring extreme environments and utilizing bioinformatics—employing strategies such as dereplication (widely used to assist in isolating new bioactive molecules) and the OSMAC technique (which helps activate latent metabolic pathways, thereby fostering a greater diversity of secondary metabolites).

Consequently, Ultra-High-Performance Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry (UHPLC-MS) is one of the most frequently used techniques for the dereplication of *Streptomyces* strains; correlating these results with data obtained via antiSMASH has enabled the identification of bioactive compounds of interest—specifically Surugamide A, Epopromycin A, Violapyrone B, and Empopromycin—as well as the observation of medium-dependent differences in metabolite production, such as the exclusive detection of N-acetyl-streptothricin D acid in medium A1 and Monactin in medium SCB. Thus, the results strongly indicate that strain 679 is capable of producing secondary metabolites, providing a solid basis for proceeding to the subsequent stages of fractionation, structural elucidation via NMR, and biological assays.

Keywords: Streptomyces spp., antimicrobial resistance, dereplication

Introdução

A resistência antimicrobiana (RAM) constitui um dos principais desafios contemporâneos para a saúde pública, ligada diretamente a cerca de 1,4 milhão de mortes somente em 2021 (GBD 2021 AMR Collaborators, 2024), comprovando seu impacto crescente com a estimativa da OMS de que a RAM será responsável por até 10 milhões de mortes anuais até 2050 (Helmi, 2025; Kavin Raja & Subathra Devi, 2025). Nesse cenário, a diminuição da eficácia dos antibióticos tradicionais é acentuada pela emergência de patógenos multirresistentes (MDR), que se estabelece como grande fator agravante, fazendo com que agentes como Streptococcus pneumoniae e Staphylococcus aureus se tornem resistentes a antibióticos antes fundamentais – penicilina e vancomicina (MRSA/VISA). Tal quadro evidencia a crise global da RAM (Kavin Raja & Subathra Devi, 2025).

Pesquisadores têm se empenhado em novas descobertas usando fontes naturais, cuja prospecção já demonstrou eficácia contra diversos patógenos, sobressaindo-se linhagens bacterianas como fortes agentes capazes de gerar novos compostos bioativos. As actinobactérias, que já vêm ajudando a indústria farmacêutica, distinguem-se pelo

potencial de produzir metabólitos de interesse, como antibióticos. O gênero Streptomyces é uma ilustração notável, pois historicamente seus metabólitos representam cerca de 75% dos compostos clinicamente aprovados (Helmi, 2025; Sivalingam et al., 2019). Contudo, a alta exploração desse gênero tem trazido sucessivas redescobertas, limitando novos avanços.

Para superar esse obstáculo, a prospecção em nichos específicos e ambientes extremos – como desertos, fontes termais e sedimentos marinhos – tem revelado cepas de Streptomyces com vias metabólicas únicas (Sivalingam et al., 2019; Atallah et al., 2026; Helmi, 2025), e os avanços da bioinformática têm facilitado a revelação de clusters biossintéticos até então ocultos. Estudos como os de Liu et al. (2013), utilizando mineração genômica, e Sivalingam et al. (2019) corroboram que menos de 10% dos genes biossintéticos de Streptomyces são expressos em condições laboratoriais padrão, permanecendo a maioria inativa em clusters silenciosos.

Em busca de métodos para remover essa barreira, a estratégia OSMAC (One Strain Many Compounds), ferramentas como antiSMASH e a edição gênica por CRISPR-Cas9 têm permitido a ativação desses genes e a descoberta de novos compostos. Cibulski et al. (2026), ao analisar Streptomyces galbus I339 do solo da caatinga, identificaram 45 BGCs (Biosynthetic Gene Clusters), dos quais 23 são inéditos, destacando o enorme potencial da cepa para novos antibióticos. Esse estudo reforça a integração entre bioinformática e metabolômica na prospecção de fármacos a partir de Streptomyces.

Nesse contexto, entre a vasta gama de ecossistemas, destacam-se os ambientes extremos, que vêm mostrando resultados promissores para que espécies de Streptomyces produzam metabólitos secundários desconhecidos (Helmi, 2025; Cibulski et al., 2026). Abre-se uma lacuna na biodiversidade brasileira, especialmente no Nordeste, que se revela como grande coleção de actinobactérias produtoras de antibióticos, com habitats como o arquipélago de São Pedro e São Paulo, ambiente singular e subexplorado para essa finalidade.

Diante dessa lacuna, o Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO) tem investigado cepas de Streptomyces spp. isoladas desse arquipélago. Dados preliminares indicam forte potencial antimicrobiano, motivando a prospecção aprofundada de seus metabólitos secundários. Esta pesquisa visa identificar moléculas bioativas produzidas por essas linhagens, contribuindo com novas alternativas clínicas para o enfrentamento da crise global da RAM.

Metodologia

Cultivo:

A cepa bacteriana utilizada neste estudo foi isolada de sedimentos do Arquipélago de São Pedro e São Paulo, em parceria com o Laboratório de Biologia Molecular e Genômica (LBMG). Para a reativação da linhagem, por meio do inóculo bacteriano, uma cultura pura da cepa foi semeada em placas de Petri contendo o meio de cultivo

sólido adequado e incubada a 28 °C por 24 horas. Após esse período, uma porção da biomassa foi transferida para frascos contendo meio líquido, os quais foram mantidos sob agitação orbital 180 rpm a 28 °C por 24 horas, para obtenção do inóculo padronizado. O processo de fermentação foi conduzido em capela de fluxo laminar para garantir condições assépticas. Sete erlenmeyers de 1 L foram previamente descontaminados com luz ultravioleta por 15 minutos. Em cada frasco, foram adicionados 300 mL de meio de cultivo SCB (Soybean Casein Broth) e A1 (A1-MEDIUM), seguido da inoculação de uma alíquota do inóculo padronizado. Os frascos foram então incubados em shaker orbital a 28 °C, sob agitação de 180 rpm, durante 7 dias. Após o período de fermentação, o conteúdo dos erlenmeyers foi transferido para tubos estéreis e submetido à centrifugação por 1 hora. O sobrenadante, contendo os metabólitos secundários de interesse, foi cuidadosamente separado do corpo bacteriano (pellet) e acondicionado em frascos estéreis, sendo armazenado sob refrigeração (4 °C) para as etapas posteriores de extração e análise. O pellet bacteriano foi descartado conforme as normas de biossegurança.

Extração:

O sobrenadante obtido após a centrifugação foi submetido à extração líquido-líquido com acetato de etila, na proporção 1:1 entre o sobrenadante e o solvente. A mistura foi mantida sob agitação orbital a 150 rpm por 1 hora e 30 minutos, à temperatura ambiente, para promover a partição dos metabólitos secundários entre as fases aquosa e orgânica.

Após esse período, a fase orgânica (acetato de etila) contendo a fração de metabólitos com polaridade equivalente a do solvente foi separada da fase aquosa (sobrenadante residual) utilizando funil de separação. A fase orgânica foi então transferida para um balão de fundo redondo e concentrada em evaporador rotatório (rota-evaporação) sob pressão reduzida e temperatura controlada (77,1 °C), para remoção do solvente e obtenção de uma fração enriquecida.

O acetato de etila recuperado no processo de rota-evaporação foi reutilizado em um segundo ciclo de extração com a mesma fase aquosa residual, seguindo as mesmas condições experimentais. Ao final do segundo ciclo, o extrato concentrado no balão foi coletado com auxílio de pipetas Pasteur, utilizando pequenas alíquotas de acetato de etila para lavagem e transferência completa do material.

Os extrato obtidos dos dois ciclos foram combinado e então transferidos para frascos previamente tarados e submetido à secagem em chapa aquecedora a temperatura controlada (máximo 60 °C) até evaporação total do solvente, resultando no extrato bruto seco, o qual foi armazenado sob temperatura ambiente para as análises posteriores.

Fracionamento e Análise:

O extrato bruto foi submetido a cromatografia de exclusão molecular em sephadex LH-20, utilizando metanol como fase móvel, as frações eluídas foram então coletadas e monitoradas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). As frações com perfis cromatográficos semelhantes foram reunidas em três grupos principais, denominados A, B e C. As frações reunidas A, B e C foram analisadas por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLUE-EM) no equipamento

Xevo G2-XS QTof (Waters), utilizando coluna Acquity UPLC C-18 (1,7 µm, 2,1 x 150 mm) e gradiente de água e acetonitrila. Os espectros foram adquiridos nos modos positivo e negativo por ionização Eletrospray (ESI), com faixa de massa de 50 a 1500 Da.

A estratégia de desreplicação foi aplicada por meio da comparação dos dados de MS e MS/MS com as bases de dados GNPS, PubChem, Wiley e MoNA. Com base nos resultados obtidos por CLUE-EM, foram selecionadas frações para o isolamento dos compostos de interesse orientados então por LC-MS para o isolamento dos compostos e, em seguida, e posteriomente submetidas à análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C, utilizando um espectrômetro Bruker Avance III (600 MHz). Os espectros foram processados no software TopSpin para elucidação estrutural dos compostos isolados.

Resultados e Discussões

RMN

A análise dos espectros de RMN de ^{1}H, obtidos a 600 MHz em MeOD, das amostras advindas da cepa 679 mostrou um perfil químico complexo, com sinais distribuídos em diversas regiões únicas do espectro. Na amostra 679-A1, avistou-se sinais na região de aproximadamente 8,0–6,0 ppm, correlacionada principalmente a hidrogênios em ambientes aromáticos e, potencialmente, a grupos amídicos. Também são observados sinais entre aproximadamente 5,0 e 3,5 ppm, região que normalmente se encontra hidrogênios ligados a carbonos mais desblindados, incluindo os Hα de aminoácidos.

Na região entre aproximadamente 3,0 e 0,5 ppm, checa-se a presença de diversos sinais alifáticos, englobando sinais intensos próximos de 1,0 ppm, coerentes com grupos metílicos e outras porções alifáticas de cadeias laterais de aminoácidos. Esse conjunto de sinais, especialmente a ocorrência simultânea de regiões associadas a Hα, grupos alifáticos e sistemas aromáticos, nos traz uma possível presença de metabólitos contendo unidades de aminoácidos, sendo compatível com a possível ocorrência de peptídeos ou lipopeptídeos na amostra.

Após os procedimentos cromatográficos utilizando Sephadex LH-20, é possível observar alterações no perfil dos espectros e com uma queda de sinais em regiões específicas, indicando a separação dos compostos. Entre aproximadamente 8,0 e 5,0 ppm apresenta sinais de menor intensidade, porém relevantes, pois estão associadas a estruturas peptídicas e aromáticas.

A amostra 679-SCB apresentou um espectro mais complexo, com numerosos sinais distribuídos desde a região aromática até a região alifática. Destacam-se novamente sinais entre aproximadamente 8,0 e 6,0 ppm, entre 5,0 e 3,5 ppm, e uma elevada concentração de sinais entre 2,5 e 0,5 ppm. A presença de múltiplos sinais metílicos próximos de 1,0 ppm, juntamente com sinais de Hα e sinais aromáticos, reforça a

hipótese de que essa amostra contenha moléculas com características estruturais compatíveis com metabólitos peptídicos e/ou lipopeptídicos.

Dessa forma, os resultados de RMN de ^{1}H demonstram que as amostras da cepa 679 apresentam uma composição química rica e fornecem indícios da presença de compostos contendo unidades de aminoácidos, em concordância com os resultados obtidos no LC-MS/MS.

LC-MS/MS

A análise química das amostras da Streptomyces 679 por espectrometria de massas permitiu realizar a desreplicação dos metabólitos secundários, ou seja, a comparação dos sinais detectados experimentalmente com dados de compostos previamente descritos, possibilitando reconhecer moléculas conhecidas e evitar sua isolação durante as etapas de fracionamento. Na amostra 679-A1 (tabela 01), foram anotados supostamente Epopromycin A, eponemycin, violapyrone B, surugamide A e N-acetyl-streptothricin D acid, enquanto na amostra 679-SCB (tabela 02) foram consideradas anotações para surugamide A, Epopromycin A, eponemycin, Monactin e violapyrone B. A comparação entre os dois perfis mostra que Surugamida A, Epopromycin A, Eponemycin e Violapyrone B foram detectados em ambos os meios, sugerindo que a produção desses metabólitos é relativamente conservada entre as amostras analisadas. Por outro lado, N-acetyl-streptothricin D acid foi detectado apenas em 679-A1, enquanto Monactin foi observado apenas em 679-SCB. Essa diferença demonstra que, embora grande parte do metaboloma seja compartilhada, as condições de cultivo e/ou obtenção das amostras podem modular a expressão do metabolismo secundário, levando à produção diferencial de determinados compostos.
Entre as anotações obtidas por espectrometria de massas, a Surugamida A apresenta a correlação mais consistente com os dados genômicos. A análise por antiSMASH da Streptomyces 679 revelou regiões biossintéticas do tipo NRPS, incluindo um BGC com similaridade a Surugamide A/Surugamide D. Os BGCs de surugamidas são constituídos por sistemas de peptídeo-sintetases não ribossomais responsáveis pela biossíntese desses peptídeos cíclicos; o cluster de referência encontra-se depositado no MIBiG como BGC0001792. Dessa forma, a identificação suposta de surugamide A por LC-MS nas amostras 679-A1 e 679-SCB fornece evidência metabolômica complementar à predição genômica, indicando que o potencial biossintético identificado no genoma está efetivamente associado à produção de um metabólito compatível nas condições estudadas. Para a surugamide A, também havia sido observado anteriormente na amostra 679-A1 o íon m/z 934,6090, atribuído a $[M+Na]^{+}$, correspondente à massa neutra teórica de aproximadamente 911,6208 Da, reforçando sua priorização para investigação.
Do ponto de vista biológico, as surugamidas constituem uma família de octapeptídeos cíclicos produzidos por Streptomyces. Esses metabólitos têm sido associados à inibição de proteases, incluindo catepsina B, e há relatos de atividade da surugamide A sobre Staphylococcus aureus, embora a intensidade da atividade antimicrobiana possa variar entre estudos e derivados. Assim, a convergência entre antiSMASH e LC-MS torna as surugamidas um dos grupos de metabólitos mais relevantes da cepa 679.
A anotação de violapyrone B também é biossinteticamente coerente com o potencial policetídico de Streptomyces. As violapyrones são α-pironas derivadas de policetídeos, e seu BGC já foi caracterizado em outras linhagens de Streptomyces, envolvendo principalmente uma policetídeo sintase do tipo III, VioA, associada ao regulador VioB.

Portanto, embora o antiSMASH da cepa 679 não tenha fornecido uma correspondência tão direta para violapyrone B quanto aquela observada para surugamide A, sua detecção por LC-MS é compatível com a capacidade de Streptomyces de produzir metabólitos derivados de vias de PKS. Biologicamente, violapyrone B apresenta atividades de interesse, incluindo atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas, com relatos de MIC de aproximadamente 4 µg/mL contra Bacillus subtilis e Staphylococcus aureus. Também foram descritas atividades citotóxicas para membros da família das violapyrones e efeitos de violapyrone B relacionados à sensibilização de células tumorais resistentes ao tamoxifeno.

A monactin, detectada especificamente na amostra 679SCB, é um macrotetrolídeo policetídico (ionóforo) produzido por espécies de Streptomyces. Dessa maneira, sua anotação é igualmente compatível com a presença de capacidade biossintética para produtos policetídicos, embora não tenha sido observada, nos principais resultados do antiSMASH da cepa 679, uma correspondência específica que permita atribuir diretamente um BGC à monactin. Outro metabólito relevante foi a N-acetyl-streptothricin D acid, detectada somente na amostra 679Ex. Esse composto pertence à família das estreptotricinas, antibióticos produzidos por Streptomyces e conhecidos principalmente por suas propriedades antibacterianas. A N-acetyl-streptothricin D acid já foi isolada de Streptomyces qinlingensis, e sua atividade foi avaliada contra Escherichia coli, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus e Pseudomonas aeruginosa. Entretanto, derivados ácidos e acetilados, incluindo N-acetyl-streptothricin D acid, apresentaram atividade antibacteriana reduzida em comparação com as estreptotricinas parentais D e F. Neste caso, a anotação por LC-MS representa uma evidência metabolômica interessante, porém ainda não há, entre os principais BGCs anotados pelo antiSMASH para a cepa 679, uma correspondência tão direta quanto aquela observada para as surugamidas.

A anotação de eponemycin também merece destaque. Eponemycin pertence a uma família de peptídeos lineares contendo o farmacóforo α,β-epoxicetona e apresenta atividade antitumoral e antiangiogênica. Estudos mecanísticos demonstraram que eponemycin e seus derivados atuam como inibidores do proteassoma 20S, levando à alteração da degradação de proteínas celulares e contribuindo para efeitos antiproliferativos e apoptóticos. Essa classe é particularmente interessante porque produtos naturais epoxicetônicos, como eponemycin e epoxomicin, constituíram a base para o desenvolvimento de inibidores de proteassoma utilizados como agentes antitumorais.

Para a anotação denominada Epopromycin A, entretanto, é recomendável manter a identificação explicitamente como putativa. O nome “Epopromycin A” não apresenta, nas principais fontes consultadas, documentação tão consistente quanto eponemycin ou epoxomicin. Portanto, antes de atribuir uma atividade biológica específica a essa anotação, é importante verificar o nome fornecido pela biblioteca de massas, a massa exata, o espectro MS/MS e a identificação do registro utilizado na desreplicação. Isso evita que uma possível nomenclatura de biblioteca ou identificação por similaridade seja apresentada como uma estrutura confirmada.

Em conjunto, os resultados demonstram uma importante complementaridade entre mineração genômica e metabolômica. O antiSMASH revelou que a Streptomyces 679 possui diversos BGCs associados ao metabolismo secundário, incluindo regiões relacionadas a surugamidas, antimicina, desferrioxamina, ectoína e terpenos, enquanto a desreplicação por LC-MS demonstrou quais metabólitos são efetivamente detectáveis nas condições experimentais analisadas. A correspondência entre o BGC de surugamide A/D e a detecção de surugamide A nas duas amostras representa a evidência mais

robusta dessa integração genoma–metaboloma. Os demais compostos ampliam o perfil químico observado e revelam diferenças dependentes da condição experimental, particularmente pela presença exclusiva de N-acetyl-streptothricin D acid em 679Ex e Monactin em 679SCB.
Assim, os dados indicam que a cepa 679 apresenta um metabolismo secundário diversificado, envolvendo compostos de diferentes classes biossintéticas e com atividades biológicas descritas, incluindo propriedades antibacterianas, antitumorais, antiprotease, inibidoras do proteassoma e antiadipogênicas. A integração entre antiSMASH e desreplicação por espectrometria de massas permite, portanto, não apenas reconhecer metabólitos conhecidos, mas também priorizar sinais e famílias químicas para isolamento e caracterização estrutural, com destaque para as surugamidas devido à forte convergência entre a predição genômica e a evidência experimental.

Conclusão

A pesquisa da Streptomyces 679 pelos meios químicos e genômicos demonstrou que esta cepa tem um forte potencial de gerar moléculas antimicrobianas. A ajuda do LC-MS foi um fator importante para visualização de diversos compostos diferentes da cepa 679 nos meios A1 e SCB que tem em comum a produção de Surugamida A, Epopromycin A, Eponemycin e Violapyrone B, mas se diferencia com a produção exclusiva da N-acetyl-streptothricin D acid para a A1 e em contra parte a síntese de Monactin restringir-se ao meio SCB, por meio dessa diferenciação no que cada meio proporciona as cepas gerarem, notamos assim as variações entre os grupos estudados.

A união dos resultados metabolômicos com a mineração genômica realizada pelo antiSMASH, conseguimos enxergar o apontamento da relação clara entre o potencial biossintético da cepa e os metabólitos detectados experimentalmente. Um forte indicativo para isto foi a presença da Surugamide A, detectada por LC-MS que estar diretamente ligada ao BGC da classe NRPS, conhecida pela biossíntese de surugamidas, desta forma evidencia grandemente que a Streptomyces 679 é uma produtora forte dessa classe de peptídeos.

Por fim a reunião de todos os metabólitos destacados aqui demonstram atividade biológicas já citadas na literatura, como propriedades antibacterianas, antitumorais, inibidores de proteases e do proteassoma, desta maneira a cepa se mostra como geradora de potentes fontes biotecnologicas. Portanto, os resultados adquiridos fundamentam o prosseguimento da pesquisa pelo fracionamento, isolamento e caracterização estrutural dos metabólitos prioritários, com foco maior nas surugamidas, seguidas pelo seus ensaios biológicos.

Referências

Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis (Antimicrobial Resistance Collaborators, 2022)

Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990–2021: a systematic analysis with forecasts to 2050 (GBD 2021 Antimicrobial Resistance Collaborators, 2024)

Antibacterial, Antifungal, and Cytotoxic Effects of Endophytic Streptomyces Species Isolated from the Himalayan Regions of Nepal and Their Metabolite Study (Yadav et al., 2024)

Chemical ecology of Streptomyces albidoflavus strain A10 associated with carpenter ant Camponotus vagus (Baranova et al., 2022)

Metabolic Comparison and Molecular Networking of Antimicrobials in Streptomyces Species (Thapa et al., 2024)

Lincomycin Antibiotic Biosynthesis Produced by Streptomyces sp. Isolated from Saudi Arabia Soil: I- Taxonomical, Antimicrobial and Insecticidal Studies on the Producing Organism (Ababutain et al., 2012)

Antibacterial and anticancer properties of Streptomyces microflavus BA2 isolated from brackish waters (Atallah et al., 2026)

Exploring the diversity and antimicrobial potential of actinomycetes isolated from different environments in Saudi Arabia: a systematic review (Helmi, 2025)

Recent insights into actinobacteria research in antimicrobial resistance: a review (Raja & Subathra Devi, 2025)

Extreme Environment Streptomyces: Potential Sources for New Antibacterial and Anticancer Drug Leads? (Sivalingam et al., 2019)

Integrating Genome Mining and Untargeted Metabolomics to Uncover the Chemical Diversity of Streptomyces galbus 1339, a Strain from the Unique Brazilian Caatinga Biome (Nascimento-Silva et al., 2026)

Molecular Regulation of Antibiotic Biosynthesis in Streptomyces (Liu et al., 2013)

Anexos



tabela 1 e 2

CÓDIGO: ET1235

AUTOR: JOAO VICTOR CAVALCANTI FAHEINA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: Desenvolvimento sistemas geopoliméricos a partir de resíduos da indústria do Caulim para aplicação em tampões de abandono de poços de petróleo

Resumo

A geração de elevados volumes de rejeitos provenientes do beneficiamento do caulim representa um importante desafio ambiental para a indústria de mineração. Em razão da elevada concentração de aluminossilicatos, esses materiais apresentam potencial para utilização como precursores na produção de geopolímeros, contribuindo para a valorização de resíduos e para o desenvolvimento de materiais cimentícios sustentáveis. Neste trabalho, foi avaliada a viabilidade do uso de rejeito de caulim como precursor geopolimérico para uso em operações de tamponamento de poços de petróleo. O rejeito foi submetido à calcinação, e pastas geopoliméricas foram preparadas e curadas por 24 h e 7 dias a 25 °C e de 60 °C, visando avaliar a influência da temperatura de cura no desenvolvimento das propriedades mecânicas. Após 24 h de cura, os ensaios de resistência à compressão apresentaram valores que evidenciam aumento próximo a 80% da resistência mecânica devido à cura térmica. Após os ensaios mecânicos, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de investigar as transformações mineralógicas e microestruturais associadas ao processo de geopolimerização. Os resultados obtidos indicam o potencial do rejeito de caulim como matéria-prima alternativa para a produção de geopolímeros destinados à indústria de petróleo, promovendo simultaneamente o aproveitamento de resíduos minerais e o desenvolvimento de materiais sustentáveis.

Palavras-chave: Geopolímero; Sustentabilidade; Rejeito do beneficiamento do caulim.

TITLE: Development of geopolymer systems from kaolin industry waste for application in oil well abandonment plugs.

Abstract

The generation of large volumes of tailings from kaolin processing poses a significant environmental challenge for the mining industry. Due to their high aluminosilicate content, these materials have the potential to serve as precursors for geopolymer

production, thereby contributing to waste valorization and the development of sustainable cementitious materials. This study evaluated the feasibility of using kaolin tailings as a geopolymer precursor for oil well plugging operations. The tailings underwent calcination, and geopolymer pastes were prepared and cured for 24 hours and 7 days at temperatures of 25°C and 60°C to assess the influence of curing temperature on mechanical property development. After 24 hours of curing, compressive strength tests revealed an increase in mechanical strength of nearly 80% attributable to thermal curing. Following mechanical testing, the samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to investigate the mineralogical and microstructural transformations associated with the geopolymerization process. The results demonstrate the potential of kaolin tailings as an alternative raw material for producing geopolymers for the oil industry, simultaneously promoting the utilization of mineral waste and the development of sustainable materials.

Keywords: Geopolymer; Sustainability; Kaolin processing waste.

Introdução

As operações de abandono e tamponamento de poços de petróleo estão relacionadas ao isolamento através de uma camada de cimento com o intuito da vedação transversal de um segmento do poço (Khalifeh, 2020). O entendimento dos processos e materiais fundamentais às operações de P&A são essenciais ao planejamento e execução corretos e à redução de impactos ambientais associados a esses procedimentos.A utilização do cimento Portland Petrolífero é fundamental no processo de tamponamento, contudo, apresenta problemas ambientais e operacionais relacionados à produção e ao emprego do CPP. De acordo com Marmier (2023), a produção do cimento é responsável pela emissão de 7% do CO2 no mundo, o que explicita o impacto desse setor industrial no meio ambiente. O elevado consumo energético oriundo da calcinação do calcário e argilas em altas temperaturas na produção do cimento, e, consequentemente, os efeitos ambientais proporcionados, motivam o desenvolvimento de tecnologias fundamentadas na substituição de matérias-primas antes utilizadas por resíduos que reduzam a liberação de poluentes e proporcionem uma melhor gestão de rejeitos, conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010). Os geopolímeros são materiais poliméricos inorgânicos que detém por propriedades fundamentais a dureza, a durabilidade e a estabilidade térmica (Rocha, 2017). O estudo das características e das possíveis aplicações desses materiais e dos compostos que estruturam e possibilitam a formação dos geopolímeros, como alguns resíduos, são imprescindíveis ao entendimento de sua potencialidade como alternativas ao uso do cimento Portland Petrolífero. Os materiais geopoliméricos são obtidos por meio da reação química de polimerização, a partir da ativação alcalina de um precursor contendo aluminossilicatos em uma solução altamente alcalina (Silva et al., 2014). A formação dos geopolímeros pode ocorrer a partir de variadas fontes de aluminossilicatos, no entanto, “o precursor mais utilizado é o metacaulim, que provém do caulim, grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita, deckita e haloisita, além das cinzas volantes de carvão” (Freitas, 2023, p. 21). Além disso, as escórias de alto-forno e as cinzas volantes também são empregadas como precursores à formação de geopolímeros (Duxson et al., 2007). O processo de beneficiamento do caulim é amplamente utilizado pelas indústrias do papel e tintas, que fazem uso de frações mais leves e alvas do mineral, demanda essa geradora de uma elevada quantidade de resíduos que ainda possuem parcela expressiva de argilominerais, como

os aluminossilicatos (Santana et al., 2021). A presença desses filossilicatos pode indicar o potencial de utilização do rejeito de caulim como precursor aluminosilicatado na produção de geopolímeros. O principal objetivo deste trabalho é proporcionar a valorização dos sistemas geopoliméricos utilizando o rejeito oriundo do beneficiamento do caulim em substituição ao Cimento Portland Petrolífero e o desenvolvimento da sua aplicação em operações de tamponamento de poços de petróleo, com o intuito de promover a sustentabilidade no processo de cimentação de poços.

Metodologia

A metodologia deste projeto foi organizada em quatro etapas fundamentais: o processamento mecânico do resíduo de caulim e a calcinação para a obtenção do metacaulim; a formulação do geopolímero; a avaliação dos ensaios de resistência mecânica das pastas formuladas; e a caracterização de amostras sólidas do geopolímero. O resíduo de Caulim utilizado como precursor é originado de uma indústria do beneficiamento de Caulim na região do Seridó, no estado do Rio Grande do Norte. O agente ativador utilizado como fase alcalina do sistema foi uma solução de hidróxido de potássio líquido a 8M e silicato de potássio sólido. O processamento do rejeito compreendeu duas etapas principais: a redução do tamanho de partícula, realizada no moinho pulverizador de panela (AMEF AMP1-A) e a calcinação do rejeito de caulim a partir de Forno Mufla Digital Microprocessado com Controlador de multi-rampas (Modelo EDG F-3000). O material foi calcinado a uma temperatura de 700ºC por 2 horas. As amostras das pastas geopoliméricas foram submetidas à cura em banho térmico na temperatura de 60°C e em temperatura ambiente (25°C). Após o período de 24h e 7 dias em cura, as amostras foram sujeitas ao teste de resistência à compressão mecânica utilizando a máquina de ensaio Shimadzu Autograph AGS 300 kN, com velocidade de carregamento de 72 kN/min e software Trapezium X para a obtenção dos resultados. A caracterização físico-química das amostras integrou as fases minerais (DRX): análise realizada em difratômetro Bruker D8 Advance Eco (CuKα, 40 kV, 25 mA), faixa de 2θ de 5° a 70°, incremento de 0,025° e tempo de passo de 0,5 s; e a morfologia superficial foi analisada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtida através de equipamento VEGA-4 (Tescan), com detectores SE e BSE e tensão de aceleração entre 10 a 20 KeV.

Resultados e Discussões

O resíduo industrial do beneficiamento do caulim foi o precursor escolhido para a formulação dos sistemas geopoliméricos. A temperatura e o tempo do forno adotados para o procedimento de calcinação baseiam-se na literatura (Elimbi et al., 2011; Kenne Diffo et al., 2015). A temperatura de 700°C foi escolhida como a mais adequada para a calcinação de argilas caulinitas destinadas à produção de sistemas geopoliméricos. A

seleção do tempo para o procedimento de moagem do material no moinho pulverizador de panela seguiu a literatura (Bach; Matoski; Vanzetto, 2026). Os resultados convergiram para o tempo de 5 minutos de moagem, tempo adequado encontrado à redução da dimensão superficial das partículas. Após esse processo, o material foi destinado à formulação das pastas geopoliméricas. A formulação das pastas geopoliméricas fundamenta-se no planejamento experimental, a partir da combinação dos fatores (Rejeito de Caulim Calcinado + Silicato de Potássio Sólido; Hidróxido de Potássio Líquido + Água). Houve a elaboração de uma formulação padrão para teste disposto na Tabela 1. Os corpos de prova foram feitos em moldes cúbicos com 50mm de aresta. Em seguida, foram submetidos em banhos termostáticos à temperatura de 25°C e à 60°C. Posterior à cura estabelecida de 24h e 7d, foram efetuados os ensaios de resistência à compressão nos corpos de prova, os quais permitiram a identificação do desempenho do sistema geopolimérico em análise. O comparativo dos ensaios mecânicos das amostras de 24h e 7 dias expostas em condições de cura com diferentes temperaturas contribuem para a compreensão do comportamento do sistema e a potencialidade, em razão das propriedades atingidas, ao uso em operações de P&A em poços de petróleo. Os resultados do teste de resistência à compressão dispostos no Gráfico 1 explicitam o crescimento do desempenho mecânico entre o tempo de 24h e 7 dias. Observa-se, a partir dos mesmos dados adquiridos neste ensaio, a variação entre os valores de resistência mecânica entre as amostras que foram sujeitas a temperaturas diferentes. As amostras referentes ao tempo de cura de 24h tiveram resistência à compressão média de 4,15 MPa quando expostas a cura em temperatura ambiente, e 7,47 MPa quando expostas em temperatura de 60°C. As amostras que curaram durante 7 dias, tiveram resultado de resistência de 4,81 MPa quando expostas em temperatura ambiente, e 8,86 MPa quando expostas ao banho com temperatura de 60°C. A Figura 2 representa os difratogramas do rejeito de caulim bruto (curva em cinza) e após a calcinação, sob curas de 25°C (curva em azul) e de 60°C (curva em laranja) em 2θ, no intervalo de 5° e 70°. O difratograma apresenta evidências de compostos que são comuns ao material em análise, como a presença de quartzo, caulinita, muscovita e microlina. Na curva cinza (rejeito bruto), é possível identificar picos relacionados a presença de quartzo (≈ 22° e 27°) e caulinita (≈ 13°). Nas curvas em laranja e em azul (rejeito calcinado), observa-se a redução da caulinita e sua transformação em um composto amorfo (metacaulim). Os picos relacionados ao quartzo demonstrados nas curvas do rejeito calcinado permanecem, evidenciando a impureza de resíduo do precursor em análise. Podem-se inferir pelo difratograma, a redução da caulinita e do surgimento de um conteúdo amorfo, que é a intenção dessa ativação térmica, haja visto que para ocorrer as reações de geopolimerização é necessário um composto amorfo. Na figura 3 conseguimos ver micrografias dos geopolímeros preparados e curados a temperatura de 25ºC e a 60ºC. Pelas imagens de MEV não é possível ver estruturas muito distintas a partir da variação da temperatura. Pode-se inferir que nas imagens aparece uma estrutura amorfa que se assemelha a estrutura do CASH e KASH, géis silicatos representativos de geopolímeros curados. Essas estruturas são responsáveis por promover o endurecimento e resistência mecânica à pasta. Na Figura 3-b, é possível mensurar uma estrutura mais densa e homogênea, promovendo uma maior resistência à compressão, resultado encontrado no teste de compressão compilado na Figura 1.

Conclusão

O rejeito de Caulim apresenta-se como uma alternativa sustentável e promissora para a formação de sistemas geopoliméricos. Os resultados dos ensaios de compressão mecânica demonstram a capacidade dos geopolímeros na substituição dos modelos construtivos tradicionais em operações de P&A de poços de petróleo, baseando-se, sobretudo, em propriedades mecânicas e morfológicas. A compreensão a respeito do uso do rejeito de caulim como precursor na síntese de geopolímeros e da sua utilização em condições de tamponamento são imprescindíveis ao aperfeiçoamento dessa tecnologia e do processo da substituição do cimento Portland Petrolífero. Ademais, os geopolímeros e o seu método de produção evidenciam características fundamentais à redução das emissões globais de CO2 , e promovem, desse modo, o desenvolvimento de alternativas sustentáveis mantendo os critérios técnicos exigidos em um processo de cimentação de poços de petróleo.

Referências

M. Khalifeh, A. Saasen, Introduction to Permanent Plug and Abandonment of Wells, Springer
International Publishing, Cham, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-39970-2.
MARMIER, A. Decarbonization Options for the Cement Industry. Luxembourg: Publications Office of
the European Union, 2023.
BRASIL. [Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010]. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera
a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1,
Brasília, DF, ano 147, n. 147, p. 3-7, 3 ago. 2010.
ROCHA, Thais da Silva. Estudo do desempenho de argamassas geopoliméricas à base de metacaulim
ativadas com silicatos comercial e alternativo. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.
SILVA, A. M.; PEREIRA, C. E.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. Síntese de geopolímero usando como
precursor a escória. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 58., 2014, Bento
Gonçalves. ABCeram, 2014. p. 2898-2906.
FREITAS, A. D. L. de. Desenvolvimento de geopolímeros utilizando materiais de baixo custo visando a
melhoria das propriedades de ligante asfáltico. 2023. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de
Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023. DUXSON, P. et al. Geopolymer technology:
the current state of the art. Journal of Materials Science, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.
SANTANA, C. M. de A.; AZEVEDO, C.; LIMA, J. B. de O.; SILVA, F. J. da. Avaliação da reatividade

de rejeitos de caulim para uso como precursor geopolimérico. Conjecturas, v. 21, n. 13, p. 320–335, 10
nov. 2021.
ELIMBI, A.; TCHAKOUTÉ, H. K.; NJOPWOUO, D. Effects of calcination temperature of kaolinitic
clays on the properties of geopolymer cements. Construction and Building Materials, v. 25, n. 6, p. 2805-
2812, 2011.
KENNE DIFFO, B. B. et al. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-
based geopolymers. Journal of Asian Ceramic Societies, v. 3, n. 1, p. 130–138, 2015.
BACH, Natália Smaniotto; MATOSKI, Adalberto; VANZETTO, Suelen Cristina. Síntese de
geopolímeros a partir da utilização de resíduos industriais. Revista Internacional de Ciências, Rio de
Janeiro, v. 16, n. 01, p. 93-110, jan./abr. 2026.

Anexos



Figura 1. Resistência à compressão dos sistemas geopoliméricos após 24 h e 7 dias de cura a 25 e 60 °C.



Figura 2. Difratogramas do rejeito de caulim bruto e dos sistemas geopoliméricos curados a 25 e 60 °C



Figura 3. Micrografias dos geopolímeros produzidos e curados a) a 25ºC, b) a 60ºC



Tabela 1. Formulação do sistema geopolimérico com razão L/S de 0,50

CÓDIGO: ET1274

AUTOR: LARA IASMIN ALVES DA ROCHA

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Degradação de poluentes orgânicos sob catalisadores a base de Ag/CoFe2O4/SiO2

Resumo

A contaminação de águas por fármacos, como o paracetamol, tem impulsionado o desenvolvimento de processos fotocatalíticos avançados. Neste trabalho, catalisadores Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 foram sintetizados e aplicados na degradação fotocatalítica do paracetamol sob radiação UV. As caracterizações confirmaram a for mação da fase espinélio da ferrita de cobalto, a preservação da estrutura mesoporosa da SBA-15 e a presença de prata metálica na superfície. A incorporação de Ag favoreceu a separação das cargas fotoinduzidas e melhorou a eficiência fotocatalítica. O catalisador contendo 3% de Ag apresentou o melhor desempenho, alcançando 100% de degradação em 5 h, além de boa estabilidade e reutilização. Os resultados evidenciam o potencial do sistema Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 para aplicações ambientais.

Palavras-chave: Fotocatálise, Paracetamol, Ferrita de cobalto, SBA-15, Prata.

TITLE: Degradation of organic pollutants using Ag/CoFe2O4/SiO2-based catalysts

Abstract

Water contamination by pharmaceuticals such as paracetamol has encouraged the development of advanced photocatalytic processes. In this work, Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 catalysts were synthesized and applied to paracetamol photodegradation under UV irradiation. Characterization analyses confirmed the formation of the cobalt ferrite spinel phase, the preservation of the SBA-15 mesoporous structure and the presence of metallic silver on the catalyst surface. Silver incorporation improved charge separation and enhanced the photocatalytic efficiency. The catalyst containing 3 wt.% Ag showed the best performance, achieving 100% degradation within 5 h, in addition to good stability and reusability. These results demonstrate the potential of the Ag/$CoFe_2O_4$/SBA 15 system for environmental applications.

Keywords: Photocatalysis, Paracetamol, Cobalt ferrite, SBA-15, Silver

Introdução

A crescente presença de contaminantes emergentes em corpos hídricos, especialmente fármacos como o paracetamol, tem despertado preocupação devido à sua elevada persistência e à baixa eficiência dos tratamentos convencionais na sua remoção. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente a fotocatálise heterogênea, destacam-se por promoverem a geração de espécies reativas, como radicais hidroxila (•OH), capazes de degradar moléculas orgânicas recalcitrantes (1-4). Entre os materiais empregados em fotocatálise, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) apresenta propriedades estruturais, magnéticas e semicondutoras favoráveis, como estabilidade química, absorção na região do visível e facilidade de recuperação magnética. Entretanto, a rápida recombinação dos pares elétron–lacuna limita sua eficiência fotocatalítica. Como estratégia para minimizar esse efeito, a incorporação de prata favorece a separação das cargas fo toinduzidas e aumenta a geração de espécies reativas oxidantes. Além disso, a SBA-15 contribui para maior dispersão da fase ativa e elevada área superficial (1,5-7). Dessa forma, neste trabalho foram sintetiza dos e avaliados catalisadores $Ag/CoFe_2O_4$/SBA-15 aplicados à degradação fotocatalítica do paracetamol em meio aquoso, investigando a influência do teor de prata sobre as propriedades estruturais e fo tocatalíticas do sistema.

Metodologia

Síntese dos materiais.

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada por rota hidrotérmica, utilizando P123 como direcionador estrutural e TEOS como fonte de sílica (5). O catalisador $CoFe_2O_4$/SBA-15 foi obtido por impregnação úmida utilizando nitrato de ferro e nitrato de cobalto, seguido de secagem e calcinação a 700 °C por 4 h para formação da fase espinélio. Posteri ormente, realizou-se a impregnação com prata (3, 5 e 7% m/m) pelo método de impregnação incipiente utilizando nitrato de prata, seguida da redução da prata por exposição à radiação UV-C, para obtenção da prata metálica (Ag^0) na superfície do fotocatalisador.

Caracterização dos materiais.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia UV-Vis por refletância difusa e fisissorção de N_2.

Testes fotocatalíticos.

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando 200 mL de solução de paracetamol (25 ppm), sob irradiação de três lâmpadas de vapor de mercúrio de 20 W, empregando 100 mg de catalisador em pH 4. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação, no escuro, por 30 min, para atingir o equilíbrio de adsorção–dessorção. A degradação do paracetamol foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis (DR5000-03, HACH) durante 5 h de reação.

Resultados e Discussões

A Figura 1A apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 com diferentes teores de prata, confirmando a formação da fase espinélio de $CoFe_2O_4$ (ICDD 00-001-1121) e pequenas quantidades de hematita (Fe_2O_3), possivelmente decorrentes de reações incompletas durante a síntese (1,5). A Figura 1B mostra os difrato gramas de DRX a baixo ângulo da SBA-15 e dos catalisadores sintetizados, evidenciando a preservação da estrutura mesoporosa do suporte após a incorporação da prata (6).

A Figura 2 apresenta os espectros de varredura completa obtidos por XPS dos diferentes catalisadores sintetizados. As análises evidenciaram a presença de Si, O, Ag, Fe, C e Co, confirmando a síntese da heterojunção Ag/ferrita/SiO_2. Os sinais de Fe 2p e Co 2p corroboraram a formação da estrutura espinélio de $CoFe_2O_4$, enquanto os de Ag 3d indicaram a presença predominante de prata metálica. O pico Si 2p confirmou a presença da SBA-15 e os espectros de O 1s revelaram grupos hidroxila superficiais importantes para a geração de espécies reativas oxidantes (6,8–10).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a amostra de SBA-15 pura e para as amostras modificadas (figura 3) apresentaram comportamento do tipo IV, com histerese H1, característico de materiais mesoporosos com poros cilíndricos uniformes, típicos da SBA-15 (8,11). Esses resultados indicam que a estrutura mesoporosa do suporte foi preservada após a incorporação da ferrita de cobalto e da prata, corroborando os resultados obtidos por DRX a baixo ângulo.

Ao analisar a Tabela 1, observa-se uma redução da área superficial e da porosidade dos materiais após a incorporação da ferrita de cobalto e da prata. Essa diminuição indica a deposição da fase ativa no interior dos canais mesoporosos da SBA 15, reduzindo o volume disponível para a adsorção de N_2 e, consequentemente, a área superficial dos materiais (12).

A análise espectroscópica (figura 4) revelou que a energia de band gap do sistema sem prata é de aproximadamente 2,6 eV, caindo para cerca de 2,5 eV com a adição de Ag. A presença de prata induz a inserção de estados eletrônicos intermediários na estrutura, facilitando transições de menor energia e resultando em uma absorção mais eficiente na região do visível. Além disso, a prata atua como coletora de elétrons fotogerados, formando uma barreira de Schottky na interface Ag/$CoFe_2O_4$, o que reduz a recombinação de pares elétron-lacuna, prolongando o tempo de vida das cargas fotogeradas e potencializando a eficiência fotocatalítica. A SBA 15 contribui na dispersão das partículas, aumentando a área superficial e fornecendo sítios ativos adicionais, o que favorece a separação de cargas e melhora o desempenho do sistema na absorção de luz visível. Assim, a combinação de $CoFe_2O_4$, prata e SBA-15 resulta em um material promissor para aplicações fotocatalíticas sob luz visível (1,8).

Os resultados dos testes fotocatalíticos (Figura 5) demonstraram que o paracetamol apre senta baixa sensibilidade frente à radiação utilizada, uma vez que, na fotólise realizada na ausência do catalisador, a degradação foi de aproximadamente 31% ao longo de 5 h de reação. Para o catalisador isento de prata, observou-se que a ferrita de cobalto suportada em SBA-15 apresenta atividade fotocatalítica, com capacidade de degradação em torno de 60% em 5 h, porém limitada pela rápida recombinação dos pares elétron–lacuna. A incorporação de prata metálica promoveu melhoria significativa no desempenho do sistema devido à formação de uma interface metal–semicondutor do tipo barreira de Schottky, favorecendo a separação das cargas fo toinduzidas e a geração de espécies

reativas oxidan tes (13). Entre os materiais sintetizados, o catalisador contendo 3% de Ag (Ag3) apresentou o melhor desempenho, alcançando 100% de degradação do paracetamol em 5 h e comportamento cinético de pseudo-primeira ordem (14). Esse resultado pode ser atribuído à melhor dispersão da prata na superfície do semicondutor em baixas concentrações, favorecendo a captura de elétrons sem comprometer a absorção de luz (15,16). Em contrapartida, teores superiores a 3% de prata reduziram a eficiência fotocatalítica devido ao efeito de sombreamento e à formação de centros de recombinação (16-18).

A propriedade magnética do material possibilitou sua fácil separação do meio reacional por meio da aplicação de um campo magnético externo, permitindo sua recuperação e reutilização. Nos testes de reuso (figura 6), o catalisador Ag3 manteve eficiência de degradação superior a 90% após três ciclos consecutivos, com 100%, 93% e 91% de degradação, respectivamente, demonstrando sua estabilidade e potencial de reutilização.

Conclusão

Os resultados demonstraram que os catalisadores Ag/$CoFe_2O_4$/SBA-15 apresentam elevado potencial para aplicação em processos fotocatalíticos voltados à degradação de contaminantes farmacêuticos em meio aquoso. A incorporação de prata promoveu melhoria significativa na eficiência fotocatalítica, sendo o material contendo 3% de Ag o mais eficiente. Além disso, os materiais apresentaram estabilidade estrutural e boa reutilização, evidenciando potencial para aplicações ambientais.

Referências

[1] SOARES, J. de O. et al. Nanomaterials, 2022, v. 12, p. 3566.
[2] RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Environment
[3] RIVERA-UTRILLA, J. et al. Chemosphere, 2013, v. 93, p. 1268–1287.
[4] PAULISTA, A. P. F. et al. Materials Chemistry and Physics, 2024, v. 323, p. 129559.
[5] CAVALCANTI, W. E. C. et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, v. 361. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112743.
[6] NIAKAN, M. et al. Langmuir, 2025, v. 41, p. 13220–13232
[7] SÁNCHEZ-LÓPEZ, P. et al. Catalysts, 2020, v. 10, p. 1–17.
[8] LV, B. et al. Journal of Solid State Chemistry, 2010, v. 183, p. 2968–2973.
[9] SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 1985, v. 57, n. 4, p. 603619.
[10] CAVALCANTI, W. E. C. et al. Glycerol conversion in the presence of ethanol over $CoFe_2O_4$/SBA-15 mesoporous catalyst. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, v. 361, p. 112743.
[11] SOARES, M. da C. B. et al. Catalysis Science & Technology, 2019, v. 9, p. 2469–2484.
[12] ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic pores. Science, 1998, v. 279, n. 5350, p. 548–552.

[13] WANG, X. et al. Water, Air, and Soil Pollution, 2025, v. 236, p. 30.
[14] ALI, A. H.; ALWARED, A. I. Solar Energy, 2025, v. 290, p. 113383.
[15] FERNANDES, R. J. C. et al. Environmental Science: Advances, 2025, v. 4, p. 1412–1426.
[16] JEGALAKSHMI, E. et al. European Physical Journal B, 2025, v. 98, p. 253.
[17] BHARDWAJ, S. et al. Optical Materials, 2020, v. 106, p. 109975.
[18] ABBAS, N. H. et al. Scientific Reports, 2025, v. 15, p. 8207.

Anexos



Figura 1. A) DRX para o fotocatalisador CoFe2O4/SBA-15 do pado com diferentes teores de prata; B) DRX a baixo ângulo do fotocatalisador CoFe2O4/SBA-15 e do suporte SBA-15 puro.



Figura 2. Espectros XPS de varredura completa para os diferentes catalisadores sintetizados.



Figura 3. Perfil das isotermas de adsorção-dessorção de N2 para os diferentes catalisadores.



Tabela 1: Propriedades texturais das amostras a base de SBA 15 pura, com ferrita e modificadas com Ag.



Figura 4. Determinação da energia de band gap por reflectância difusa: (A) CoFe2O4/SBA-15 (Ag0); (B) 3% Ag; (C) 5% Ag; (D) 7% Ag.



Figura 5. A) Testes de fotodegradação do paracetamol na pre sença dos diferentes fotocatalisadores; B) Estudo cinético das rea ções de fotodegradação do paracetamol na presença dos diferen tes fotocatalisadores.



Figura 6: Reuso do catalisador Ag3 em diferentes reciclos.

CÓDIGO: ET1332

AUTOR: KALLYNE FERREIRA DAMASCENA

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Conversão Termocatalítica da Amêndoa da Semente de Manga em Bio-óleo utilizando Ni/Al-MCM-41

Resumo

Este trabalho avaliou o potencial da amêndoa da semente de manga (Mangifera indica L.) como matéria-prima para produção de bio-óleo por pirólise, com aplicação de catalisadores à base de Al-MCM-41 modificados com diferentes teores de níquel. Inicialmente, a biomassa foi caracterizada por análise imediata, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA/DTG) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados indicaram 30% de umidade e 5% de cinzas, além da presença de diferentes grupos funcionais e elementos minerais. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), confirmando a formação da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41 e a presença de NiO após a incorporação do metal. Na pirólise, a biomassa sem catalisador apresentou rendimentos de 25,93% de bio-óleo, 24,71% de biocarvão e 49,36% de gases. O HMCM-41 proporcionou o maior rendimento de bio-óleo, com 30,39%. Entre os catalisadores contendo níquel, o 10Ni-Al-MCM-41 apresentou o melhor desempenho, com 26,76% de bio-óleo, enquanto o catalisador com 5% de Ni promoveu maior formação de gases (72,59%). A análise TGA/DTG dos bio-óleos evidenciou alterações no comportamento térmico associadas à utilização dos catalisadores. Os resultados demonstram o potencial da amêndoa da semente de manga para valorização por pirólise e indicam que a carga de níquel influencia significativamente a distribuição dos produtos.

Palavras-chave: Pirólise; amêndoa da manga; bio-óleo; Al-MCM-41; níquel

TITLE: Sustainable Aviation Fuel Production by Thermocatalytic Processes

Abstract

This study evaluated the potential of mango seed kernel (Mangifera indica L.) as a feedstock for bio-oil production through pyrolysis using Al-MCM-41-based catalysts modified with different nickel loadings. Initially, the biomass was characterized by proximate analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA/DTG), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results indicated 30% moisture and 5% ash, as well as the presence of different functional groups and mineral elements. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), confirming the formation of the Al-MCM-41 mesoporous structure and the presence of NiO after metal incorporation. In the pyrolysis process, the non-catalyzed biomass produced 25.93% bio-oil, 24.71% biochar, and 49.36% gases. HMCM-41 provided the highest bio-oil yield, reaching 30.39%. Among the nickel-containing catalysts, 10Ni-Al-MCM-41 showed the best performance, with a bio-oil yield of 26.76%, while the 5% Ni catalyst promoted greater gas formation (72.59%). TGA/DTG analysis of the bio-oils showed changes in their thermal behavior associated with catalyst application. The results demonstrate the potential of mango seed kernel for valorization through pyrolysis and indicate that nickel loading significantly influences product distribution.

Keywords: Pyrolysis; Mango seed; Bio-oil; Al-MCM-41; Nickel

Introdução

A partir da Revolução Industrial, houve uma intensificação da produção industrial e da urbanização, acompanhada pelo aumento da demanda energética e pela consolidação do uso de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. Esses recursos são finitos e sua utilização está associada à emissão de gases de efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global e as mudanças climáticas [1–3]. Entre as alternativas às fontes fósseis, destacam-se as energias renováveis, incluindo a biomassa [4,5].

A biomassa é um recurso renovável de origem animal ou vegetal que pode ser utilizado para produção de energia e biocombustíveis [6]. Entre seus diferentes tipos, destaca-se a biomassa lignocelulósica, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, presente em diversos resíduos agrícolas e florestais. Sua composição varia conforme a matéria-prima, incluindo diferentes teores de extrativos e cinzas [7,8]. Nesse contexto, resíduos do processamento da manga, especialmente o caroço e sua amêndoa, apresentam potencial como matéria-prima para processos de conversão energética.

A manga (Mangifera indica L.) é amplamente cultivada, sendo o Brasil um dos principais produtores e exportadores mundiais, com destaque para a região Nordeste [9,10]. O fruto possui casca, polpa e caroço, cujo endocarpo rígido envolve a amêndoa. O processamento industrial gera quantidades significativas desses resíduos, e o caroço pode representar cerca de 30 a 45% da massa do fruto [11]. Seu aproveitamento energético pode reduzir impactos associados ao descarte e agregar valor ao material. A biomassa pode ser convertida em calor, eletricidade ou biocombustíveis por diferentes rotas termoquímicas e bioquímicas [12–14].

Entre as rotas termoquímicas, a pirólise destaca-se pela capacidade de converter a biomassa em produtos de maior valor agregado. O processo consiste na decomposição térmica da matéria orgânica em ausência ou baixa concentração de oxigênio, produzindo frações sólida, líquida e gasosa [15,16]. A fração líquida, denominada bio-

óleo, depende de parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência [17]. Apesar de seu potencial energético, o bio-óleo apresenta limitações para uso direto, como elevada viscosidade, instabilidade, imiscibilidade com combustíveis fósseis e tendência à formação de coque [18]. Assim, processos de aprimoramento, especialmente por meio do uso de catalisadores, são necessários para melhorar suas propriedades e direcionar a formação de compostos de maior interesse.

Catalisadores de Ni-Mo e Co-Mo suportados em γ-Al_2O_3 apresentam elevada atividade na remoção de oxigênio, mas podem sofrer desativação por deposição de carbono e perda de enxofre [19]. Como alternativa, metais de transição não nobres, como Ni, Fe, Co e Cu, têm sido estudados em suportes óxidos e materiais mesoporosos. O Ni apresenta potencial para promover reações de descarbonilação de compostos oxigenados [17].

O MCM-41 apresenta elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica e canais mesoporosos que favorecem a difusão de moléculas volumosas, características relevantes para aplicações catalíticas [20]. Entretanto, sua baixa acidez pode limitar a atividade catalítica, sendo possível modificar suas propriedades pela incorporação de metais e alumínio [21]. Nesse sentido, catalisadores de Ni suportados em Al-MCM-41 podem combinar as propriedades estruturais do suporte com a atividade do níquel, favorecendo a conversão e o aprimoramento dos compostos presentes no bio-óleo. A variação da carga metálica permite avaliar sua influência sobre o desempenho catalítico e a distribuição dos produtos [22].

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação de catalisadores de Ni suportados em Al-MCM-41, contendo diferentes teores de níquel (5, 10 e 15% em massa), na pirólise da amêndoa da semente da manga (Mangifera indica L.), investigando a influência da carga metálica sobre a conversão da biomassa.

Metodologia

Os frutos de manga (Mangifera indica L.) foram coletados de árvores localizadas em vias públicas do município de Natal/RN. Após a coleta, os frutos foram lavados em água corrente e a polpa foi removida manualmente. Os caroços foram abertos para obtenção da amêndoa, que foi triturada em liquidificador industrial e armazenada sob congelamento até sua utilização. A biomassa foi submetida à secagem em estufa por 6 horas, seguindo a metodologia de Adepoju et al. (2017), com adaptação do tempo de secagem.

A caracterização imediata foi realizada pela determinação dos teores de umidade e cinzas. Para a umidade, 2 g da amostra triturada foram colocados em cadinhos de porcelana previamente pesados e mantidos em estufa a 105 °C por 24 horas. Após o resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas, sendo a análise realizada em duplicata. Para a determinação de cinzas, 2 g da amostra foram colocados em cadinhos previamente tarados e submetidos a mufla a 900 °C por 2 horas. Após o resfriamento em dessecador, os cadinhos foram pesados para determinação do teor de cinzas.

A biomassa também foi caracterizada por FTIR, utilizando espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet Summit, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada em equipamento Shimadzu DTG-60H, utilizando aproximadamente 9 mg de amostra, aquecida de 25 a 900 °C, a 10

°C min^{-1}, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1}. A composição elementar foi determinada por ICP-OES, conforme procedimento PLIE01R00, baseado no método USEPA 6010.

O Al-MCM-41 foi sintetizado com base em Araújo et al. (2017), utilizando sílica gel, NaOH, CTMA-Br, Al_2O_3, água destilada e ácido acético, com razão molar Si/Al igual a 50. Para 400 g de gel, foram utilizados 34,26 g de CTMA-Br, 22,6 g de SiO_2, 7,52 g de NaOH, 336,4 g de H_2O e 0,28 g de Al_2O_3. As soluções foram mantidas sob agitação por 30 minutos e, após a mistura, o sistema permaneceu sob agitação por mais 1 hora. O gel foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclaves de teflon a 135 °C por 24 horas. Após a síntese, o pH foi ajustado para 9–10 com ácido acético 30%. O material foi filtrado, lavado com água destilada e etanol e seco a 110 °C por 18 horas.

O material foi calcinado em mufla a 500 °C por 5 horas, com taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1}. Para obtenção do HMCM-41, realizou-se troca iônica utilizando 6 g de MCM-41 dispersos em 600 mL de NH_4Cl 1 mol L^{-1}, sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. O material foi filtrado, lavado com água Milli-Q e calcinado a 550 °C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

A impregnação de níquel foi realizada pelo método de umidade incipiente, utilizando $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como precursor. Foram preparados catalisadores com 5, 10 e 15% de Ni em massa. Para cada preparação foram utilizados 1,30 g de suporte e, respectivamente, 0,322, 0,644 e 0,966 g do precursor metálico. O precursor foi dissolvido em água destilada e adicionado gradualmente ao suporte até a formação de uma pasta homogênea.

A caracterização estrutural dos catalisadores foi realizada por DRX em difratômetro Bruker D2 Phaser, equipado com detector LynxEye, utilizando radiação CuKα (λ = 1,5406 Å). As análises em alto ângulo foram realizadas entre 1° e 80° (2θ), com passo de 0,01° e tempo de aquisição de 0,4 s por passo. Para baixo ângulo, utilizou-se a faixa de 1° a 10°, mantendo o mesmo passo e tempo de aquisição.

A pirólise foi realizada em reator de leito fixo acoplado a forno elétrico Flyever Tecnologia Eletrônica, modelo FE60RP. Foram utilizados aproximadamente 10,5 g de biomassa e, nos ensaios catalíticos, 10% de catalisador em relação à massa da biomassa. O processo ocorreu em três etapas: aquecimento a 30 °C min^{-1} até 250 °C, com permanência de 3 minutos; aquecimento até 375 °C, mantendo-se por 7 minutos; e aquecimento até 500 °C, permanecendo por 2 minutos. Foram avaliadas as condições com biomassa, HMCM-41 e catalisadores contendo 5, 10 e 15% de Ni.

Os rendimentos das frações pirolíticas foram determinados a partir das massas inicial e final do processo. Para o bio-óleo, considerou-se a massa total de líquido recuperada nos diferentes pontos do sistema de coleta, incluindo os conectores e o balão de condensação.

Os produtos líquidos foram caracterizados por TGA/DTG em equipamento Shimadzu DTG-60H, utilizando aproximadamente 9 mg de amostra, faixa de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 30 °C min^{-1} e fluxo de N_2 de 70 mL min^{-1}. Também foi realizada análise por FTIR em espectrômetro Thermo Scientific Nicolet Summit, na faixa de 4000 a 600/400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}.

Resultados e Discussões

3.1 Caracterização da biomassa

3.1.1 Análise imediata

A caracterização imediata da amêndoa da semente de manga (Mangifera indica L.) foi realizada com o objetivo de determinar os teores de umidade e cinzas, parâmetros importantes para avaliar as características da biomassa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1. O teor de umidade determinado foi de 30%, enquanto o teor de cinzas foi de 5%.

O teor de umidade de 30% é característico de uma biomassa in natura e está relacionado à água naturalmente presente no material vegetal. O valor obtido foi inferior ao intervalo de 42,1–67,6% relatado por Muchiri et al. (2012) para diferentes variedades de Mangifera indica L. Essa diferença pode estar associada à variedade do fruto, às condições climáticas da região de coleta e ao período de armazenamento da matéria-prima.

O teor de cinzas de 5% indica baixa concentração de material inorgânico na biomassa, característica favorável para processos termoquímicos, uma vez que a fração mineral pode influenciar o comportamento da matéria-prima durante a degradação térmica. Assim, os resultados da análise imediata indicam que a amêndoa apresenta características adequadas para ser empregada como matéria-prima no processo de pirólise.

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 1 apresenta o espectro de FTIR da amêndoa da semente de manga. A análise permitiu identificar diferentes grupos funcionais presentes na biomassa. Foi observada uma banda larga entre 3200 e 3600 cm^{-1}, atribuída ao estiramento das ligações O–H, característica de grupos hidroxila presentes em compostos fenólicos, carboidratos e água adsorvida. Essa absorção evidencia a presença de grupos oxigenados e a natureza hidrofílica do material.

Na região de 2920–2850 cm^{-1}, foram observadas bandas associadas ao estiramento das ligações C–H de grupos alifáticos, como CH_2 e CH_3, indicando a presença de cadeias hidrocarbonadas relacionadas a lipídios e outros compostos orgânicos presentes na amêndoa. Próximo a 1650 cm^{-1}, foi identificada uma banda associada às vibrações de grupos carbonila (C=O) e/ou à deformação angular da água adsorvida. Já na região entre 1250 e 1000 cm^{-1}, foram observadas bandas atribuídas ao estiramento das ligações C–O e C–O–C, características de álcoois, éteres e polissacarídeos.

O perfil obtido apresenta comportamento semelhante ao relatado por Elizalde-González e Hernández-Montoya (2007) [27], que também realizaram a caracterização espectroscópica da amêndoa da semente de manga. Os autores identificaram bandas

próximas de 3414, 2926, 1714, 1617, 1545, 1453, 1344, 1207 e 1035 cm^{-1} na amostra não carbonizada. Apesar das diferenças nas posições e intensidades das bandas, a ocorrência de absorções em regiões semelhantes indica a presença de grupos funcionais comparáveis nas biomassas analisadas.

3.1.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar o comportamento térmico da amêndoa da semente de manga, identificar as principais etapas de degradação e auxiliar na determinação das faixas de temperatura utilizadas na pirólise. A análise permitiu observar diferentes regiões de perda de massa, associadas à presença de componentes com diferentes estabilidades térmicas, como observado na Figura 2.

A primeira etapa de perda de massa está relacionada principalmente à eliminação da umidade e de compostos voláteis presentes na biomassa. Em temperaturas intermediárias ocorre a degradação dos componentes orgânicos mais termicamente instáveis, enquanto em temperaturas mais elevadas ocorre a decomposição de estruturas de maior estabilidade térmica. O comportamento observado na TGA/DTG foi utilizado como referência para estabelecer as condições experimentais da pirólise.

A análise térmica é particularmente importante para a definição das condições do processo, pois permite identificar as regiões em que ocorre maior velocidade de degradação da biomassa. Dessa forma, os resultados obtidos contribuíram para a seleção das temperaturas empregadas nos ensaios de pirólise.

3.1.4 Análise da composição inorgânica (ICP-OES)

A análise de ICP-OES permitiu determinar quantitativamente os principais elementos minerais presentes na biomassa. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. Foram identificadas concentrações de 540,686 mg kg^{-1} de Ca, 6,845 mg kg^{-1} de Cu, 0,0028 mg kg^{-1} de S, 11,762 mg kg^{-1} de Fe, 816,332 mg kg^{-1} de P, 644,524 mg kg^{-1} de Mg, 6,170 mg kg^{-1} de Mn, 3188,392 mg kg^{-1} de Ni, 2202,083 mg kg^{-1} de K e 26,224 mg kg^{-1} de Zn.

Observa-se uma distribuição heterogênea dos elementos analisados, com predominância de Ni, K, P, Mg e Ca. Os demais elementos apresentaram concentrações consideravelmente menores, destacando-se Zn, Fe, Cu e Mn, enquanto o enxofre apresentou a menor concentração.

A composição obtida apresentou diferenças em relação aos resultados reportados por Mandha et al. (2021) [28], que determinaram a composição mineral da amêndoa da manga. Os autores encontraram concentrações de 1630 ± 190 mg kg^{-1} de K, 3950 ± 240 mg kg^{-1} de Ca e 765 ± 28 mg kg^{-1} de Mg, além de menores concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn. Comparativamente, a amostra deste estudo apresentou concentração de K superior à relatada pelos autores, enquanto Mg e Zn apresentaram valores relativamente próximos. Por outro lado, Ca, Cu, Fe e Mn apresentaram concentrações inferiores. Essas diferenças podem estar relacionadas à variedade do fruto, às condições de cultivo e à origem geográfica das amostras.

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para avaliar as modificações estruturais decorrentes das etapas de preparação dos catalisadores. Inicialmente, foram analisadas amostras de Al-MCM-41 antes e após a calcinação. Conforme apresentado na Figura 3, a amostra calcinada apresentou reflexões próximas de 2,2°, 3,9°, 4,5° e 5,8° em 2θ, atribuídas aos planos cristalográficos (100), (110), (200) e (210), respectivamente. A reflexão correspondente ao plano (100), por apresentar maior intensidade, constitui a principal evidência da formação da estrutura mesoporosa ordenada característica do MCM-41. Esse resultado está de acordo com Cazula et al. (2021) [29], que associaram essas reflexões à formação de uma estrutura mesoporosa com ordenamento hexagonal. estrutura mesoporosa de ordenamento hexagonal descrita por Cazula et al. (2021).

Após a formação do MCM-41, foi realizada a troca iônica para obtenção do material em sua forma protonada, HMCM-41. A análise correspondente é apresentada na Figura 4. A comparação dos difratogramas antes e após a calcinação mostrou a manutenção da reflexão em baixo ângulo atribuída ao plano (100), indicando preservação da estrutura mesoporosa característica do MCM-41. Entretanto, após a calcinação, ocorreu redução da intensidade e da definição das reflexões de baixo ângulo, principalmente aquelas de maior ordem.

Esse comportamento pode estar associado às modificações estruturais provocadas pela calcinação, incluindo a condensação de grupos silanol (Si–OH) presentes nas paredes da sílica, o que pode ocasionar alterações no ordenamento e possível contração da estrutura mesoporosa. Assim, a calcinação modificou o grau de organização estrutural, mas não provocou perda completa da estrutura característica do MCM-41. Resultado semelhante foi relatado por Chakraborty, Pulikottil e Viswanathan (1996) [30].

Após a obtenção do HMCM-41, o material foi utilizado como suporte para a incorporação de níquel por impregnação. Foram preparados materiais contendo 5, 10 e 15% de Ni, cujos difratogramas são apresentados na Figura 5, nas regiões de alto e baixo ângulo.

Na região de alto ângulo da Figura 5a, observaram-se reflexões próximas de 37°, 43°, 63° e 75°, associadas aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) do NiO, respectivamente. A presença dessas reflexões evidencia a formação de uma fase cristalina de óxido de níquel. As reflexões atribuídas ao NiO tornaram-se mais evidentes com o aumento da carga metálica: o material com 5% de Ni apresentou menor intensidade, enquanto os catalisadores com 10 e 15% apresentaram sinais progressivamente mais definidos. Esse comportamento está relacionado ao aumento da quantidade de espécie metálica incorporada ao suporte e à formação de domínios cristalinos de NiO.

Na região de baixo ângulo da Figura 5b, os catalisadores Ni/Al-MCM-41 mantiveram uma reflexão característica da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41. Entretanto, após a incorporação do níquel, ocorreu redução na definição dessa reflexão. Esse efeito foi mais evidente com o aumento do teor de Ni, principalmente nos materiais contendo 10 e 15%. A diminuição da intensidade e o alargamento da reflexão podem estar associados à interação das espécies de níquel com as paredes dos canais mesoporosos, ocasionando redução da regularidade do arranjo hexagonal.

Esse comportamento está de acordo com a literatura para catalisadores de NiO suportados em Al-MCM-41, nos quais o aumento da carga de NiO provoca deterioração progressiva da reflexão em baixo ângulo. Assim, embora a estrutura mesoporosa não tenha sido completamente destruída, o aumento da carga de níquel pode ter reduzido o grau de ordenamento dos canais.

3.3 Processo de pirólise

3.3.1 Rendimento das frações pirolíticas

A distribuição dos produtos obtidos na pirólise da amêndoa da semente de manga foi avaliada considerando as frações sólida, líquida e gasosa, conforme apresentado na Tabela 3. O rendimento de bio-óleo foi determinado considerando a massa total de produto líquido recuperada nos diferentes pontos do sistema de coleta, incluindo o conector do gás, o conector do balão e o balão de condensação, evitando a subestimativa da fração líquida.

Para a biomassa sem catalisador, foram obtidos 25,93% de bio-óleo, 24,71% de biocarvão e 49,36% de produtos gasosos. A predominância da fração gasosa indica que parcela significativa da matéria orgânica foi convertida em compostos voláteis não condensáveis nas condições empregadas. Esse comportamento pode estar relacionado às características da matéria-prima e à temperatura utilizada no processo.

O resultado de bio-óleo foi próximo ao obtido por Lazzari et al. (2016) [32], que encontraram rendimento máximo de 28,1% para a amêndoa da semente de manga, utilizando reator de leito fixo e temperatura final de 450 °C. A proximidade entre os valores reforça o potencial da matéria-prima para produção de produtos líquidos por pirólise.

A presença do HMCM-41 alterou a distribuição dos produtos, elevando o rendimento de bio-óleo de 25,93 para 30,39%, correspondente a aumento de 4,46 pontos percentuais. Ao mesmo tempo, o rendimento de biocarvão aumentou de 24,71 para 32,48%, enquanto a fração gasosa diminuiu de 49,36 para 37,13%. Essa alteração sugere que o suporte influenciou as reações de conversão dos vapores de pirólise, favorecendo a formação e/ou recuperação de compostos condensáveis e reduzindo a formação de produtos não condensáveis.

A incorporação do níquel provocou alterações mais acentuadas. Com 5% de Ni, foram obtidos 17,22% de bio-óleo, 10,19% de biocarvão e 72,59% de gases. A elevada formação gasosa indica que a presença do metal favoreceu a conversão dos vapores de pirólise, reduzindo a quantidade de material recuperado na forma líquida. Esse comportamento pode estar associado à maior participação de reações catalíticas, como desoxigenação, descarboxilação e descarbonilação, que podem favorecer a formação de espécies gasosas.

Com o aumento da carga metálica para 10% de Ni, observou-se uma mudança nesse comportamento. O 10Ni-Al-MCM-41 apresentou 26,76% de bio-óleo, 10,23% de biocarvão e 63,01% de gases. Em relação ao catalisador com 5% de Ni, houve aumento de 9,54 pontos percentuais na fração líquida e redução de 9,58 pontos percentuais na fração gasosa. Esse resultado evidencia que o efeito da carga metálica não ocorreu de

forma linear, sendo possível que a quantidade e a distribuição das espécies de Ni tenham alterado a disponibilidade dos sítios catalíticos e, consequentemente, as reações secundárias dos vapores.

Esse comportamento pode ser relacionado aos resultados de Nugraha et al. (2021) [31], que estudaram catalisadores Ni/Al-MCM-41 contendo 5, 10, 15 e 20% de NiO. Os autores observaram que a incorporação de níquel modificou as propriedades ácidas do material, principalmente pelo aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis. Essas características foram associadas à atividade dos catalisadores em reações de desoxigenação e à alteração da distribuição dos produtos.

Para o catalisador contendo 15% de Ni, o rendimento de bio-óleo foi de 25,35%, valor próximo ao obtido para a biomassa sem catalisador, 25,93%, e inferior ao observado para 10Ni-Al-MCM-41. A fração gasosa permaneceu elevada, com 64,35%, enquanto o biocarvão apresentou apenas 10,30%. Assim, o aumento da carga de Ni de 10 para 15% não trouxe ganho adicional na produção de bio-óleo, sendo acompanhado por pequena redução da fração líquida e aumento da produção gasosa.

Esse resultado reforça que uma maior quantidade de metal não necessariamente conduz a maior recuperação de bio-óleo. Acima de determinada carga, o aumento da disponibilidade de sítios ativos pode favorecer novamente as reações de conversão dos vapores em produtos gasosos. Portanto, a relação entre a carga de Ni e a distribuição dos produtos apresenta comportamento não linear.

De maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que o HMCM-41 apresentou o maior rendimento de bio-óleo, 30,39%, considerando todas as condições avaliadas. Entre os catalisadores contendo níquel, o 10Ni-Al-MCM-41 apresentou o melhor desempenho em relação à fração líquida, com 26,76%. Já o catalisador contendo 5% de Ni apresentou a maior formação de gases, com 72,59%, indicando maior conversão dos vapores.

Assim, a escolha da carga metálica é importante para direcionar as reações catalíticas e controlar a distribuição dos produtos. Entretanto, o rendimento de bio-óleo não deve ser considerado isoladamente para definir o melhor catalisador, sendo necessária a avaliação de sua composição química para determinar se as alterações promovidas pelo Ni também resultaram em melhoria da qualidade da fração líquida.

3.4 Caracterização do bio-óleo

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A Figura 6 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) dos bio-óleos obtidos nas diferentes condições de pirólise. De modo geral, as curvas TG demonstram que os bio-óleos apresentam diferentes comportamentos de estabilidade térmica, com perdas de massa distribuídas ao longo da faixa de temperatura analisada.

Na curva TG da Figura 6A, todas as amostras apresentam perda contínua de massa com o aumento da temperatura, porém com diferenças nos perfis de decomposição. O bio-óleo obtido sem catalisador apresenta perda de massa mais gradual e mantém a maior

quantidade de massa residual ao final da análise. Esse comportamento pode ser associado à complexidade da composição do bio-óleo, formado por compostos com diferentes massas moleculares e diferentes temperaturas de volatilização e decomposição.

Esse resultado é coerente com o estudo de Andrade et al., que investigaram a produção de bio-óleo a partir do resíduo de semente de manga e identificaram composição diversificada, com predominância de cetonas, ácidos e hidrocarbonetos no bio-óleo proveniente da amêndoa. Os autores também observaram potencial da amêndoa para produção de bio-óleo, obtendo rendimento de 28,1% a 450 °C.

Para os bio-óleos obtidos na presença dos catalisadores, observa-se uma perda de massa mais acentuada principalmente entre aproximadamente 100 e 320 °C. Essa alteração em relação ao bio-óleo sem catalisador indica que o HMCM-41 e os materiais contendo Ni modificaram a distribuição dos compostos presentes no produto líquido, favorecendo a presença de espécies que volatilizam ou se decompõem em temperaturas mais baixas. Esse comportamento evidencia que a natureza e a quantidade da fase ativa podem influenciar a composição e o comportamento térmico do bio-óleo.

A análise da DTG na Figura 6B permite visualizar com maior clareza essas diferenças. O bio-óleo sem catalisador apresenta um evento principal de perda de massa próximo de 300 °C, além de eventos menos intensos em outras regiões de temperatura. A presença de diferentes eventos indica que a fração líquida é constituída por diferentes grupos de compostos com comportamentos térmicos distintos, reforçando a heterogeneidade do bio-óleo.

Entre as amostras catalíticas, o 5Ni/Al-MCM-41 apresenta um evento bastante intenso próximo de 120 °C, indicando maior contribuição de uma fração mais volátil nessa região. Também é observado um segundo evento próximo de 300 °C, associado à decomposição ou volatilização de compostos de maior estabilidade térmica. Dessa forma, a presença do catalisador modificou não apenas o rendimento das frações, mas também o perfil térmico do produto líquido obtido.

As diferenças observadas nas curvas TG/DTG reforçam os resultados obtidos para a distribuição dos produtos. A variação da carga de Ni modificou o rendimento de bio-óleo e também influenciou o comportamento térmico da fração líquida. Portanto, o efeito catalítico não está restrito à quantidade de produto recuperado, podendo também alterar a natureza dos compostos presentes no bio-óleo.

De maneira geral, a caracterização por TGA/DTG evidencia que os bio-óleos apresentam comportamentos térmicos distintos em função da condição de pirólise. O bio-óleo sem catalisador apresentou perda de massa mais gradual e maior massa residual, enquanto os bio-óleos obtidos com catalisadores apresentaram perdas mais acentuadas na faixa de aproximadamente 100–320 °C. A presença de eventos distintos na DTG demonstra a heterogeneidade da fração líquida e indica que a utilização do HMCM-41 e dos materiais Ni/Al-MCM-41 modificou a distribuição dos compostos presentes no bio-óleo.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a amêndoa da semente de manga (Mangifera indica L.) apresenta potencial para utilização como matéria-prima na produção de bio-óleo por meio da pirólise catalítica. A caracterização inicial demonstrou características compatíveis com o aproveitamento termoquímico da biomassa, com teor de umidade de 30% e teor de cinzas de 5%. A análise por FTIR confirmou a presença de diferentes grupos funcionais associados à estrutura orgânica da biomassa, enquanto a análise de ICP-OES evidenciou a presença de elementos minerais, com destaque para Ni, K, P, Mg e Ca.

A caracterização estrutural dos materiais confirmou a formação da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41 e sua manutenção após as etapas de calcinação e troca iônica. A incorporação de níquel promoveu alterações no material, sendo identificadas reflexões características da fase NiO nos catalisadores contendo 5, 10 e 15% de Ni. Também foi observado que o aumento da carga metálica influenciou o ordenamento da estrutura mesoporosa, indicando interação entre as espécies de níquel e o suporte.

Os ensaios de pirólise demonstraram que a utilização dos catalisadores modificou significativamente a distribuição dos produtos. Para a biomassa sem catalisador, foram obtidos 25,93% de bio-óleo, 24,71% de biocarvão e 49,36% de gases. A utilização do HMCM-41 proporcionou o maior rendimento de bio-óleo entre as condições estudadas, atingindo 30,39%. Entre os catalisadores contendo níquel, o 10Ni-Al-MCM-41 apresentou o melhor rendimento de bio-óleo, com 26,76%, enquanto o material com 5% de Ni apresentou elevada formação de gases, alcançando 72,59%.

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de níquel não promoveu uma relação diretamente proporcional ao rendimento de bio-óleo. O catalisador com 5% de Ni apresentou menor produção da fração líquida, enquanto o aumento para 10% favoreceu sua recuperação. Entretanto, a elevação para 15% resultou em pequena redução do rendimento de bio-óleo para 25,35%, acompanhada pelo aumento da fração gasosa. Dessa forma, os resultados evidenciam a existência de uma condição mais favorável de carga metálica, sendo o 10Ni-Al-MCM-41 a condição mais promissora entre os catalisadores de níquel avaliados.

A análise TGA/DTG dos bio-óleos também demonstrou que a utilização dos catalisadores modificou o comportamento térmico dos produtos líquidos, indicando alterações na distribuição dos compostos presentes. As diferenças observadas entre as curvas reforçam que o efeito catalítico não se limita ao rendimento das frações, podendo também modificar as características do bio-óleo obtido.

Portanto, o estudo demonstra a viabilidade do aproveitamento da amêndoa da semente de manga para produção de produtos de maior valor agregado por pirólise, contribuindo para a valorização de um resíduo de origem agroindustrial. O emprego do Al-MCM-41 e dos catalisadores modificados com níquel mostrou-se capaz de alterar a distribuição dos produtos.

Referências

[1] GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. São Paulo: Edusp, 2008.

[2] ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 39, p. 748–764, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.113.

[3] RIAL, R. C. Biofuels versus climate change: Exploring potentials and challenges in the energy transition. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 196, 114369, 2024. DOI: 10.1016/j.rser.2024.114369.

[4] IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

[5] KSHIRSAGAR, P.; BALAKRISHNAN, N.; YADAV, A. D. Modelling of optimised neural network for classification and prediction of benchmark datasets. Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering: Imaging & Visualization, v. 8, n. 4, p. 426–435, 2020. DOI: 10.1080/21681163.2019.1711457.

[6] ALMEIDA, C. M. T. Craqueamento do óleo de pinhão-manso e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2015.

[7] GOKUL, T. A.; et al. Unlocking lignocellulosic biomass: Biocatalyst-driven strategies for sustainable biofuel generation. Carbon Resources Conversion, 2026, 100417. DOI: 10.1016/j.crcon.2026.100417.

[8] LU, H.; et al. Bioengineered microbial platforms for biomass-derived biofuel production – A review. Chemosphere, v. 288, 132528, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132528.

[9] PEREA-MORENO, A. J.; et al. Mango stone properties as biofuel and its potential for reducing CO_2 emissions. Journal of Cleaner Production, v. 190, p. 53–62, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.147.

[10] EMBRAPA. Brasil em 50 alimentos. Brasília, DF: Embrapa, 2023.

[11] CLAUSER, N. M.; et al. Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels. Sustainability, v. 13, 794, 2021. DOI: 10.3390/su13020794.

[12] MELIKOGLU, M. Catalytic conversion of biomass to biofuels: A global review of current status and future perspectives. Next Research, v. 7, 101499, 2026. DOI: 10.1016/j.nexres.2026.101499.

[13] HARKOU, E.; et al. Recent developments and progress on thermal pyrolysis of biomass towards high quality bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 197, 107794, 2026. DOI: 10.1016/j.jaap.2026.107794.

[14] VELMURUGAN, V. Review of research and development on pyrolysis process. Materials Today: Proceedings, v. 49, n. 8, p. 3679–3686, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.542.

[15] KUMAR, K. P.; REMYA, N. Technoeconomic analysis of biofuel production from agricultural residues through pyrolysis. In: Chapter 34.

[16] SIDDIQUI, M. T. H.; et al. Fabrication of advance magnetic carbon nano-materials and their potential applications: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, 102812, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2018.102812.

[17] PEREIRA, L. G. G.; et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oils using Ni-Cu/Al-MCM-41 catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 181, 106593, 2024. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106593.

[18] ARDIYANTI, A. R.; et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni–Cu catalysts on various supports. Applied Catalysis A: General, v. 449, p. 121–130, 2012. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.09.016.

[19] LAOSIRIPOJANA, W.; et al. Catalytic hydrotreatment of pyrolysis-oil with bimetallic Ni-Cu catalysts supported by several mono-oxide and mixed-oxide materials. Renewable Energy, v. 135, p. 1048–1055, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2018.12.069.

[20] AMBURSA, M. M.; et al. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels. Fuel Processing Technology, v. 162, p. 87–97, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.03.008.

[21] PAN, H.; et al. Selective production of monocyclic aromatic hydrocarbon from agricultural waste wheat straw for aviation fuel using Ni/ZSM-5 catalyst. Biomass and Bioenergy, v. 165, 106592, 2022. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.106592.

[22] ADEPOJU, L. A.; OSUNDE, Z. D. Effect of pretreatments and drying methods on some qualities of dried mango fruit. Agricultural Engineering International: CIGR Journal, v. 19, n. 1, p. 187–194, 2017.

[23] ARAÚJO, A. M. M.; et al. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. Renewable Energy, v. 101, p. 900–906, 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2016.09.058.

[24] SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO_2–Al_2O_3: comparison with thermal cracking. Applied Catalysis B: Environmental, v. 25, p. 181–189, 2000. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00130-7.

[25] MUCHIRI, D. R.; MAHUNGU, S. M.; GITUANJA, S. N. Studies on Mango (Mangifera indica L.) Kernel Fat of Some Kenyan Varieties in Meru. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 89, p. 1567–1575, 2012. DOI: 10.1007/s11746-012-2054-6.

[26] ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. Biochemical Engineering Journal, v. 36, p. 230–238, 2007. DOI: 10.1016/j.bej.2007.02.025.

[27] MANDHA, J.; et al. Valorization of Mango By-Products to Enhance the Nutritional Content of Maize Complementary Porridges. Foods, v. 10, 1635, 2021. DOI: 10.3390/foods10071635.

[28] CAZULA, B. B.; et al. Desempenho de catalisadores Ni/Si-MCM-41 na reforma a seco do metano para geração de H_2. Matéria, v. 26, e12992, 2021. DOI: 10.1590/S1517-707620210002.1292.

[29] CHAKRABORTY, B.; PULIKOTTIL, A. C.; VISWANATHAN, B. Alkylation of naphthalene with alcohols over mesoporous MCM-41. Catalysis Letters, v. 39, p. 63–66, 1996. DOI: 10.1007/BF00813731.

[30] NUGRAHA, R. E.; et al. Lewis acid Ni/Al-MCM-41 catalysts for H_2-free deoxygenation of Reutealis trisperma oil to biofuels. RSC Advances, v. 11, p. 21885–21896, 2021. DOI: 10.1039/D1RA03145G.

[31] LAZZARI, E.; et al. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. Industrial Crops and Products, v. 83, p. 529–536, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.073.

[32] ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. Industrial Crops and Products, v. 85, p. 174–180, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.03.004.

[33] SHI, Y.; LIU, C.; ZHUO, J.; YAO, Q. Investigation of a Ni-Modified MCM-41 Catalyst for the Reduction of Oxygenates and Carbon Deposits during the Co-Pyrolysis of Cellulose and Polypropylene. ACS Omega, v. 5, p. 20299–20310, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c02205.

Anexos



Tabela 1: Resultados obtidos dos teores de cinza e umidade.



Figura 1: Espectros FTIR da amêndoa da manga.



Figura 2: Curva termogravimétrica da amêndoa da manga.



Tabela 2: Composição elementar da amêndoa da manga.



Figura 3: Difratograma de raios-X das amostras de Al-MCM-41 antes e após calcinação.



Figura 4: Difratograma de raios-X das amostras de Al-MCM-41 após troca iônica.



Figura 5: Difratogramas de raios X dos catalisadores Ni/Al-MCM-41 com diferentes teores de níquel: (a) região de alto ângulo e (b) região de baixo ângulo.



Tabela 3: Rendimento das frações obtidas na pirólise da amêndoa da semente de manga na presença de diferentes catalisadores



Figura 6: Curvas termogravimétricas (TG) (A) e termogravimétrica diferencial (DTG) (B) dos bio-óleos obtidos na pirólise da amêndoa de manga.

CÓDIGO: ET1387

AUTOR: MARIA LAURA MARQUES DE ARAUJO

COAUTOR: WILLAME GOMES DA SILVA BATISTA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: ESTUDO DA CARBONATAÇÃO EM SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS APLICADOS A POÇOS DE PETRÓLEO CCUS

Resumo

Materiais cimentícios alternativos de baixa emissão de carbono, como os geopolímeros, têm sido investigados como substitutos ao cimento Portland (OPC) em poços de armazenamento geológico de CO_2 (CCUS), nos quais a bainha convencional pode sofrer carbonatação, lixiviação e perda de vedação. Este trabalho avaliou o comportamento e a estabilidade físico-química de matrizes geopoliméricas à base de metacaulim submetidas ao ataque de CO_2 em autoclave, analisando a influência das razões molares SiO_2/K_2O na evolução mineralógica. Foram preparadas formulações com razões molares de 1,77, 1,81 e 1,88, avaliadas aos 14 dias sem ataque (SA) e após 14 e 28 dias de carbonatação acelerada (CA), utilizando Difração de Raios X (DRX). Os resultados mostraram que a composição inicial influenciou as fases formadas após o ataque. Na razão 1,77, observou-se a desestabilização da Microlina e o surgimento de Dickita, sem identificação de carbonatos cristalinos. Na razão 1,81, foi identificada Calcita após 28 dias, enquanto na razão 1,88 ocorreu a formação de Aragonita. Os resultados evidenciam a influência da razão molar nas transformações mineralógicas do sistema e reforçam o potencial dos geopolímeros para aplicações em isolamento zonal de poços de CCUS, alinhando-se aos ODS 9 e 13.

Palavras-chave: Geopolímeros; Metacaulim; Carbonatação; Poços de petróleo; CCUS; DRX.

TITLE: STUDY OF CARBONATION IN GEOPOLYMER SYSTEMS USED IN CCUS OIL WELLS

Abstract

Alternative low-carbon cementitious materials, such as geopolymers, have been investigated as substitutes for Portland cement (OPC) in geological CO_2 storage wells (CCUS), where conventional cement sheaths may undergo carbonation, leaching, and loss of sealing. This study evaluated the behavior and physicochemical stability of

metakaolin-based geopolymeric matrices subjected to CO_2 attack in an autoclave, analyzing the influence of SiO_2/K_2O molar ratios on mineralogical evolution. Formulations with molar ratios of 1.77, 1.81, and 1.88 were prepared and evaluated after 14 days without attack (SA) and after 14 and 28 days of accelerated carbonation (CA), using X-ray Diffraction (XRD). The results showed that the initial composition influenced the phases formed after CO_2 exposure. At a molar ratio of 1.77, destabilization of Microlite and the formation of Dickite were observed, with no crystalline carbonates identified. At 1.81, Calcite was identified after 28 days, while at 1.88, Aragonite formation was observed. These results demonstrate the influence of the molar ratio on the mineralogical transformations of the system and reinforce the potential of geopolymers for zonal isolation applications in CCUS wells, in line with SDGs 9 and 13.

Keywords: Geopolymers; Metakaolin; Carbonation; Oil wells; CCUS; XRD.

Introdução

A operação de cimentação é uma etapa crítica na construção de poços de petróleo, pois é responsável por promover o isolamento hidráulico entre as formações geológicas e o poço, contribuindo para a segurança operacional e a integridade da estrutura ao longo de sua vida útil (NELSON; GUILLOT, 2006). Tradicionalmente, o cimento Portland convencional (OPC) é o material mais utilizado nessas operações. Entretanto, sua fabricação apresenta um impacto ambiental significativo, sendo responsável por cerca de 5% a 8% das emissões globais de dióxido de carbono (CO_2), com uma estimativa de emissão de 0,8 toneladas de CO_2 para cada tonelada de cimento produzida (RASHAD, 2013). Nesse contexto, a busca por aglomerantes alternativos com menor emissão de carbono tem ganhado importância no setor energético, especialmente diante da necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa (EPA, 2024).

Além do impacto ambiental, o OPC apresenta limitações quando submetido a condições severas de reservatório. Em operações de Captura e Armazenamento Geológico de Carbono (CCUS) ou em poços submetidos à recuperação avançada por injeção de gás, a bainha de cimento pode sofrer degradação devido à carbonatação ácida. O CO_2 dissolvido na água presente nos poros forma ácido carbônico, que reage com as fases hidratadas do cimento. Como consequência, podem ocorrer lixiviação, aumento da porosidade e da permeabilidade, além da redução da resistência mecânica e da capacidade de vedação (HAJIABADI et al., 2023). Essas alterações podem comprometer o isolamento zonal e favorecer o escape do CO_2 armazenado, além de contribuir para a corrosão do revestimento metálico do poço (LIU et al., 2024; UDEBUULU et al., 2024). Dessa forma, o desenvolvimento de materiais capazes de manter o isolamento do poço por longos períodos, especialmente em operações de abandono definitivo de poços (P&A), continua sendo um desafio (KHALIFEH; SAASEN, 2014).

Os geopolímeros são materiais produzidos a partir da ativação alcalina de precursores ricos em aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1991). Durante a geopolimerização, ocorrem etapas de dissolução, policondensação e solidificação, resultando na formação de uma matriz inorgânica tridimensional com ligações Si-O-Al. Em comparação com o OPC, esses materiais podem reduzir entre 70% e 80% as emissões de CO_2 associadas à sua fabricação. Além disso, apresentam propriedades de interesse para aplicações em

ambientes severos, como elevada estabilidade térmica, resistência a ataques ácidos, baixa retração e baixa permeabilidade (ELGARAHY et al., 2023; ZHANG et al., 2024; ADJEI et al., 2022). Entre os possíveis precursores, o metacaulim se destaca pela sua elevada reatividade química e pela menor concentração de cálcio em sua estrutura. Essa característica pode contribuir para reduzir a formação de determinadas fases instáveis durante a exposição ao CO_2, indicando um potencial de maior estabilidade química frente à carbonatação.

Este trabalho de Iniciação Científica (PIBIC/UFRN) tem como objetivo avaliar o comportamento e a estabilidade mineralógica de pastas geopoliméricas à base de metacaulim submetidas à carbonatação ácida em autoclave. Para isso, serão avaliadas diferentes razões molares iniciais (1,77, 1,81 e 1,88) nas idades de 14 e 28 dias. As alterações mineralógicas serão acompanhadas por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX), buscando identificar a formação e a evolução de fases como Dickita, Calcita e Aragonita. Os resultados poderão contribuir para o desenvolvimento de materiais alternativos para aplicações em poços de petróleo e armazenamento geológico de CO_2, em consonância com os ODS 9 e 13.

Metodologia

A metodologia experimental foi estruturada em quatro etapas principais: preparação das pastas geopoliméricas, cura das amostras, ensaio de carbonatação acelerada em autoclave e caracterização por Difração de Raios X (DRX).

1. Materiais Utilizados

Para a síntese das pastas geopoliméricas, utilizou-se metacaulim (MK) como precursor aluminossilicato. Como ativadores alcalinos, foram empregados silicato de potássio líquido (SP) e hidróxido de potássio (KOH). Água industrial foi utilizada como solvente para a preparação das soluções e ajuste da relação líquido/sólido. No ensaio de carbonatação acelerada, empregou-se dióxido de carbono (CO2) comercial de grau industrial. A especificação e a respectiva função de cada material de partida estão detalhadas na Tabela 1 (Anexo 1).

ANEXO 1 - TABELA1

2. Formulação e Preparação das Pastas

Foram preparadas três pastas geopoliméricas com razões molares iniciais de 1,77, 1,81 e 1,88. Inicialmente, o KOH foi dissolvido em água, permanecendo em repouso até atingir aproximadamente 25 °C para dissipação do calor de dissolução. Em seguida, o silicato de potássio líquido foi incorporado ao ativador.

Posteriormente, o metacaulim foi adicionado à solução ativadora sob agitação mecânica de 4.000 rpm por 15 segundos. Logo após, para garantir a completa homogeneização e a dispersão dos sólidos, a rotação da mistura foi elevada para 12.000 rpm durante 35 segundos, visando obter uma pasta uniforme e livre de grumos. Na sequência, as pastas

foram transferidas para seringas descartáveis de 10 mL, adaptadas como moldes cilíndricos, e mantidas em banho termostático a 60 °C por um período de 24 horas para a cura da matriz geopolimérica. Finalizado o tempo de cura, as amostras foram desmoldadas e seccionadas em duas partes com dimensões nominais de 15x30 mm.

3. Ensaio de Carbonatação Acelerada

Após a cura inicial, as amostras foram submetidas ao envelhecimento químico acelerado em autoclave de alta pressão da marca TOP INDUSTRIE (número de série 2648, com capacidade interna de 6 L), com o objetivo de avaliar o comportamento das pastas expostas ao CO2 em condições severas de reservatório. As amostras foram expostas a uma atmosfera saturada com CO2 sob temperatura controlada de 60 °C e pressão de 2.000 psi.

Para cada razão molar estudada, as amostras foram divididas em dois grupos de controle: Sem Ataque (SA), mantidas em ambiente inerte por 14 dias para determinação da mineralogia de referência; e Com Ataque (CA), submetidas à exposição contínua ao CO2 pelas idades experimentais de 14 e 28 dias, conforme apresentado na Tabela 2 (Anexo 2). Ao final de cada período, as reações químicas foram interrompidas por meio da técnica de troca de solvente com álcool isopropílico e acetona. Subsequentemente, as amostras foram secas em estufa a 40 °C e encaminhadas para análise cristaloquímica.

ANEXO 2 - TABELA 2

4. Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

As alterações nas fases cristalinas das matrizes geopoliméricas decorrentes da carbonatação ácida foram monitoradas sistematicamente por Difração de Raios X (DRX). As análises foram conduzidas em um difratômetro Bruker D6 Advance, equipado com tubo de cobre e radiação Cu Kα (comprimento de onda de 1,5418 Å), operando sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de 7° a 80° em 2θ, utilizando passo angular de 0,025° e tempo de aquisição de 0,5 segundo por passo. A identificação das fases cristalinas foi realizada pela comparação dos picos experimentais com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus e do banco de dados internacional ICDD. O monitoramento cristaloquímico concentrou-se na quantificação das fases estáveis remanescentes do precursor (quartzo, anatase e sauconita) e na detecção dos produtos pós-exposição (dickita, calcita e aragonita.

Resultados e Discussões

1. Caracterização Mineralógica de Referência (Regime Sem Ataque - SA)

A caracterização mineralógica inicial das pastas geopoliméricas à base de metacaulim, mantidas sob regime de controle sem exposição ao dióxido de carbono (SA) por 14 dias,

revelou a presença de fases cristalinas estáveis e remanescentes do precursor mineral de partida. Conforme observado nos espectros de Difração de Raios X (DRX) das três formulações, identificou-se a ocorrência sistemática dos minerais Quartzo (Ω), Anatase (α) e Sauconita (σ).

ANEXO 3 - FIGURA 1

A persistência do Quartzo e da Anatase após o processo de ativação alcalina é amplamente documentada na literatura de geopolímeros à base de metacaulim, sendo estas classificadas como fases cristalinas inertes que não participam diretamente das reações de geopolimerização (RASHAD, 2013). Esses minerais permanecem dispersos como partículas de preenchimento (fillers) na matriz amorfa aluminossilicática consolidada (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Adicionalmente, na formulação de menor razão molar (1,77), o difratograma da amostra 77SA14 revelou de forma singular a presença de picos associados ao feldspato Microlina (μ). Esse mineral alcalino atua como uma fase remanescente do processo de moagem e beneficiamento do precursor, servindo como marcador para o monitoramento das reações subsequentes de alteração química ácida induzidas pela carbonatação.

2. Efeito da Carbonatação na Razão Molar 1,77: Mecanismo de Alteração Ácida

A exposição da pasta geopolimérica de razão 1,77 à atmosfera saturada de CO2 em autoclave (amostras 77CA14 e 77CA28) desencadeou uma transformação mineralógica distinta das demais formulações. Observou-se a desestabilização química progressiva da Microlina e o surgimento nítido de picos de difração correspondentes ao argilomineral Dickita (δ).

ANEXO 4 - FIGURA 2

Sob o ponto de vista físico-químico, a introdução de CO2 supercrítico em meio aquoso sob condições hidrotérmicas severas (60°C e 2.000psi) promove a formação de ácido carbônico (H2CO3), reduzindo severamente o pH da solução dos poros da matriz. Em sistemas com baixa razão molar inicial, esse decréscimo de pH induz à hidrólise ácida dos aluminossilicatos e feldspatos alcalinos remanescentes (como a Microlina).

Esse processo de intemperismo ácido hidrotérmico mimetiza reações geoquímicas naturais de alteração feldspática, direcionando a síntese e a cristalização de fases de caulinita de alta cristalinidade, representadas no sistema pelo polimorfo Dickita (BELTRAME et al., 2023). Crucialmente, a análise dos difratogramas 77CA14 e 77CA28 comprovou a ausência total de fases carbonatadas cristalinas (como a calcita) nesta razão molar. Isso indica que a acidez local dos poros ou a indisponibilidade de cátions de cálcio livre na estrutura impediram a precipitação de carbonatos estáveis, prevalecendo o mecanismo de alteração argilomineralógica ácida.

3. Efeito da Carbonatação nas Razões Molares 1,81 e 1,88: Seletividade de Polimorfos de CaCO3

Nas formulações de razões molares mais elevadas (1,81 e 1,88), a interação da matriz geopolimérica com o dióxido de carbono direcionou o sistema para a precipitação de

carbonatos de cálcio cristalinos aos 28 dias de exposição contínua (CA28), exibindo uma marcante seletividade de polimorfos controlada pela composição química inicial das pastas.

Na razão molar 1,81, o difratograma da amostra 81CA28 revelou a precipitação bem-sucedida do polimorfo estável de Calcita (χ). A cristalização da Calcita representa a rota termodinâmica preferencial de carbonatação, na qual os íons de cálcio solúveis presentes na matriz reagem com os íons carbonato (CO23) gerados pela dissociação do gás sob pH moderadamente alcalino (HAJIABADI et al., 2023).

Por outro lado, na formulação de maior razão molar (1,88), a análise da amostra 88CA28 detectou a formação exclusiva do polimorfo metaestável Aragonita (ψ) como produto da carbonatação.

ANEXO 5 - FIGURA 3

A cristalização preferencial de Aragonita em detrimento da Calcita na razão 1,88 está diretamente relacionada à influência da química da solução dos poros e do pH interno da matriz geopolimérica (BELTRAME et al., 2023). Razões molares mais elevadas alteram a força iônica e a supersaturação da solução interna dos poros durante o ataque de CO2. A elevada alcalinidade residual do sistema e a restrição de espaço microestrutural nos poros densificados pelo gel geopolimérico atuam como barreiras cinéticas que inibem a nucleação da Calcita, favorecendo a precipitação da Aragonita, que possui maior densidade e hábito cristalino acicular estável sob condições específicas de alta ionicidade (BELTRAME et al., 2023; ZHANG et al., 2024).

Esse controle mineralógico seletivo demonstra que o ajuste químico das razões molares iniciais permite programar o comportamento de degradação da barreira, viabilizando o desenvolvimento de tampões geopoliméricos de altíssima durabilidade e estabilidade química para o isolamento de poços submetidos a cenários severos de CCUS.

Conclusão

Os resultados de DRX mostraram que a razão molar inicial influenciou as transformações mineralógicas das matrizes geopoliméricas após a exposição ao CO_2. Aos 28 dias, a razão 1,77 apresentou formação de Dickita, enquanto as razões 1,81 e 1,88 apresentaram, respectivamente, Calcita e Aragonita. Esse comportamento mostra que a composição inicial das pastas influencia a formação das fases durante a carbonatação.

A identificação de fases carbonatadas também é observada em estudos com geopolímeros à base de metacaulim submetidos à carbonatação (BELTRAME et al., 2023). Dessa forma, os resultados obtidos reforçam o potencial dos geopolímeros à base de metacaulim como materiais alternativos para aplicações em ambientes com elevada concentração de CO_2, especialmente em sistemas relacionados ao CCUS.

Referências

ADJEI, S. et al. Durability and microstructural characteristics of alkali-activated materials in aggressive environments. Construction and Building Materials, v. 315, p. 125712, 2022.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API RP 10B-2: Recommended Practice for Testing Well Cements – Part 2: Recommended Practice for Testing Oil-Well Cements and Cement Additives. Washington, DC: API, 2013.

BELTRAME, A. et al. Carbonation of metakaolin-based geopolymers: mineralogical and microstructural analysis. Construction and Building Materials, v. 370, p. 130612, 2023.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

ELGARAHY, A. M. et al. Geopolymers as sustainable eco-friendly materials: classification, synthesis routes, and applications in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, v. 324, p. 124631, 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Overview of greenhouse gases. Washington, DC: EPA, 2024. Disponível em: https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases. Acesso em: 31 ago. 2026.

HAJIABADI, S. H. et al. Review on geopolymers as wellbore sealants: state of the art optimization for CO_2 exposure and perspectives. Reviews in Chemical Engineering, v. 39, n. 4, p. 581–602, 2023.

KHALIFEH, M.; SAASEN, A. SPE-169231-MS: Potential utilization of geopolymers in plug and abandonment operations. Society of Petroleum Engineers, 2014.

LIU, X. et al. Performance of oil well cement under high-temperature and high-pressure carbon dioxide environments. Cement and Concrete Composites, v. 145, p. 105342, 2024.

NELSON, E. B.; GUILLOT, D. Well cementing. 2. ed. Sugar Land: Schlumberger, 2006.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (ed.). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview. Construction and Building Materials, v. 41, p. 303–318, 2013.

UDEBUULU, E. et al. CO_2-induced degradation of oil well cement systems in deep reservoirs. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, v. 14, p. 112–125, 2024.

ZHANG, Y. et al. Alkali-activated metakaolin-based geopolymers for aggressive chemical environments in oil wells. Polymer Testing, v. 131, p. 108342, 2024.

Anexos



ANEXOS 1



ANEXOS 2



ANEXOS 3



ANEXOS 4



ANEXOS 5

CÓDIGO: ET1434

AUTOR: INGRID RAYANE MORAIS DO NASCIMENTO

COAUTOR: JOEMIL OLIVEIRA DE DEUS JUNIOR

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Valorização de Resíduos Agroindustriais para o Desenvolvimento de Bioadsorventes no Tratamento de Efluentes

Resumo

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como materiais adsorventes constitui uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas e a valorização de resíduos. Nesse contexto,este estudo avaliou o potencial da casca de ovo de galinha como bioadsorvente na remoção de azul de metileno de solução aquosa. O material foi submetido à lavagem,secagem,trituração e classificação granulométrica,sendo utilizada a fração com granulometria inferior a 149 µm. Posteriormente, foi aplicado um planejamento experimental Box–Behnken,considerando temperatura de calcinação, tempo de contato e massa de bioadsorvente, sendo a temperatura a única variável com efeito significativo sobre a remoção. Entre as condições avaliadas,700 °C apresentou a maior eficiência. Posteriormente, as amostras de casca de ovo in natura (BCO) e calcinada a 700 °C (BCO700) foram avaliadas quanto ao efeito do tempo de contato e à cinética de adsorção. Após 5 minutos,o BCO apresentou remoção de 62,60%, enquanto o BCO700 apresentou 46,31%. As maiores remoções foram de 65,83% para o BCO, em 120 minutos, e de 59,66% para o BCO700, em 90 minutos.O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos para ambas as amostras.Os resultados demonstram o potencial da casca de ovo,especialmente em sua forma in natura, como bioadsorvente de baixo custo para a remoção de azul de metileno, contribuindo para o aproveitamento de resíduos agroindustriais e para estratégias de tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: Casca de ovo; Azul de metileno; Bioadsorvente; Adsorção.

TITLE: Valorization of Agro-industrial Wastes for the Development of Biosorbents for Wastewater Treatment

Abstract

The use of agro-industrial residues as adsorbent materials represents an alternative for the treatment of contaminated water and the valorization of waste. In this context, this study evaluated the potential of chicken eggshell as a bioadsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution. The material was subjected to washing, drying, crushing, and

particle-size classification, using the fraction with a particle size smaller than 149 µm. Subsequently, a Box–Behnken experimental design was applied, considering calcination temperature, contact time, and bioadsorbent mass, with temperature being the only variable that had a significant effect on removal. Among the evaluated conditions, 700 °C presented the highest removal efficiency. Subsequently, raw eggshell (BCO) and eggshell calcined at 700 °C (BCO700) were evaluated regarding the effect of contact time and adsorption kinetics. After 5 minutes, BCO showed a removal of 62.60%, while BCO700 showed 46.31%. The highest removal efficiencies were 65.83% for BCO at 120 minutes and 59.66% for BCO700 at 90 minutes. The pseudo-second-order model provided the best fit to the kinetic data for both samples. The results demonstrate the potential of eggshell, particularly in its raw form, as a low-cost bioadsorbent for methylene blue removal, contributing to the valorization of agro-industrial residues and to strategies for the treatment of contaminated water.

Keywords: Eggshell; Methylene blue; Biosorbent; Adsorption.

Introdução

A intensificação das atividades industriais tem ampliado a geração de efluentes, constituindo um desafio ambiental devido à complexidade de sua composição (Li et al., 2024). Esses efluentes podem conter compostos potencialmente nocivos ao ambiente e representar riscos toxicológicos e ambientais quando dispostos sem tratamento adequado (Hernández-Tenorio, 2023). O descarte inadequado pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos e afetar organismos aquáticos. Entre os contaminantes, destacam-se os corantes sintéticos, cuja presença pode reduzir a penetração da luz e interferir nos processos fotossintéticos, além de estar associada a efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (Lin et al., 2023; Akl; Serage, 2024). Sua elevada estabilidade dificulta a remoção por métodos convencionais, reforçando a necessidade de estratégias eficientes (Lin et al., 2023; Akl; Serage, 2024). Dentre esses contaminantes, destaca-se o azul de metileno (AM), corante catiônico da classe das tiazinas, cuja estrutura molecular apresenta um sistema heterocíclico contendo átomos de enxofre e nitrogênio (Bollinger et al., 2025). Essas características conferem elevada estabilidade química e intensa coloração ao composto, favorecendo sua aplicação, especialmente na indústria têxtil (Bollinger et al., 2025). Para reduzir sua concentração em águas e efluentes contaminados, podem ser empregados processos de oxidação-redução, coagulação química, filtração por membranas e adsorção (Akl; Serage, 2024). A adsorção destaca-se pela simplicidade operacional e versatilidade (Lin et al., 2023; Akl; Serage, 2024). Nesse contexto, o emprego de biomassas residuais permite reduzir o uso de adsorventes comerciais, como o carvão ativado, promover o aproveitamento de resíduos e reduzir os custos do tratamento (Zonato et al., 2022; Lin et al., 2023). Dentre essas biomassas, destaca-se a casca de ovo, subproduto gerado em grandes quantidades na cadeia de produção de ovos. Em 2018, a produção mundial alcançou aproximadamente 78 milhões de toneladas, associada à geração de cerca de 8,58 milhões de toneladas de cascas (Waheed et al., 2020). Sua composição predominantemente mineral e rica em carbonato de cálcio confere potencial de valorização em aplicações como agricultura, produção de biomateriais e remediação ambiental (Iftikhar et al., 2024). Além disso, estudos recentes demonstram seu potencial como adsorvente na remoção de contaminantes, incluindo corantes industriais (Fersi et al., 2026). Dessa forma, a casca de ovo apresenta-se como alternativa promissora e de baixo custo, associando o reaproveitamento de um subproduto

abundante ao tratamento de águas e efluentes, em alinhamento aos princípios da economia circular e do uso sustentável de recursos. Em estudos de adsorção, a otimização das condições experimentais é essencial para maximizar a eficiência do processo. O Box–Behnken (BBD) permite avaliar diferentes fatores e suas interações, reduzindo o número de experimentos e possibilitando identificar condições favoráveis ao processo (Bouzid et al., 2024). Sua aplicação neste trabalho permitiu avaliar o efeito das temperaturas de calcinação da casca de ovo sobre a remoção do azul de metileno e identificar a amostra com melhor desempenho para as etapas posteriores. Nesse cenário, o presente trabalho propõe avaliar a utilização da casca de ovo como bioadsorvente na remoção de azul de metileno em solução aquosa. Para isso, será investigada a influência do tempo de contato na eficiência de remoção, seguida do ajuste dos dados experimentais a modelos cinéticos, visando caracterizar o comportamento do processo adsortivo.

Metodologia

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção do bioadsorvente

O bioadsorvente utilizado neste estudo foi produzido a partir de cascas de ovos de galinha provenientes de resíduos coletados na zona urbana do município de Extremoz, Rio Grande do Norte. Inicialmente, as cascas foram submetidas à remoção manual das membranas internas aderidas à superfície, seguida de lavagem com água destilada, com o objetivo de eliminar impurezas e resíduos orgânicos superficiais. Após essa etapa, o material foi encaminhado para secagem em estufa a 60 °C por 24 horas, conforme procedimento adaptado de Al-Mahmodi et al. (2025). Após a secagem, as cascas foram trituradas com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana, visando à redução do tamanho das partículas e à obtenção de um material mais homogêneo. Posteriormente, realizou-se a classificação granulométrica por peneiramento, utilizando peneiras de 48 e 100 mesh. Para os ensaios de adsorção, foi selecionada a fração com granulometria inferior a 149 µm. O material obtido após as etapas de lavagem, secagem, trituração e classificação granulométrica, sem a aplicação de tratamento químico ou ativação, foi utilizado como adsorvente em sua forma natural e denominado BCO (bioadsorvente de casca de ovo). Além disso, uma parcela do material preparado foi submetida a tratamento térmico por calcinação em forno mufla EDG 3P-S, nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 180 min em cada temperatura. Após a calcinação, os materiais foram identificados, respectivamente, como BCO500, BCO700 e BCO900.

2.2 Caracterizações do bioadsorvente

As análises de caracterização foram realizadas para avaliar as propriedades dos adsorventes e as alterações decorrentes do tratamento térmico. O FTIR foi realizado em equipamento SHIMADZU, modelo IRPrestige-21 FTIR8400S, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}, em modo de transmitância, com acessório de reflectância total atenuada (ATR), modelo MIRacleA (Ge). A DRX foi realizada em difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-7000, com radiação Cu Kα (λ = 1,5409 Å), a 40 kV e 30 mA, na faixa de 10° a 80° (2θ), com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A identificação das fases cristalinas foi realizada com auxílio das bases de dados Crystallography Open Database (COD) e Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). A MEV foi realizada em microscópio TESCAN, modelo VEGA, após metalização dos adsorventes com ouro por meio da técnica de pulverização catódica (sputtering), utilizando corrente de 10 mA durante 60 s. A TG foi realizada em termobalança NETZSCH, modelo STA 449 F5, na faixa de 30 a

1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando aproximadamente 5 mg de adsorvente, sob ar sintético a 50 mL/min.

2.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção em banho finito foram realizados utilizando azul de metileno (AM) P.A. (ACS), um corante catiônico empregado como adsorbato. Para a realização dos experimentos, foi preparada uma solução estoque do corante em água destilada, com concentração de 50 mg/L. A concentração de azul de metileno presente na solução foi determinada antes e após os ensaios de adsorção por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando comprimento de onda de 664 nm. A quantificação do corante foi realizada a partir de uma curva analítica de calibração previamente estabelecida, com faixa de concentração de 0,25 a 5,00 mg/L possibilitando a determinação da concentração inicial (C_0) e da concentração residual do corante em cada tempo de contato (C_t). A quantidade de azul de metileno removida por grama de compósito foi determinada usando a Equação 1. Na qual C0 e Ct são as concentrações inicial e residual de AM, V é o volume da solução, m a massa de bioadsorvente. Para determinação da eficiência de remoção foi utilizada a Equação 2.

2.4 Planejamento Experimental Box–Behnken (BBD)

Após o preparo dos bioadsorventes, foi realizado o planejamento experimental Box–Behnken (BBD) com o objetivo de otimizar as condições experimentais do processo de adsorção e maximizar a eficiência de remoção do azul de metileno. Neste estudo, foram considerados como fatores independentes a temperatura, o tempo de contato e a massa de adsorvente. O planejamento foi empregado para avaliar os efeitos individuais dessas variáveis e suas interações sobre a eficiência de remoção do azul de metileno, buscando identificar as condições experimentais que proporcionam maior eficiência de remoção. Os fatores avaliados e seus respectivos níveis experimentais são apresentados na Tabela 1. Com base na matriz estabelecida pelo delineamento, foram realizados 15 experimentos, utilizando-se a eficiência de remoção do azul de metileno (%) como variável resposta para a otimização do processo. A partir os resultados obtidos no planejamento experimental, a temperatura de 700 °C foi selecionada por apresentar a maior eficiência de remoção entre as condições avaliadas. com base nessa seleção, foram realizados estudos de adsorção utilizando as amostras BCO e BCO700, que incluíram a avaliação do efeito do tempo de contato de adsorção. Os ensaios cinéticos foram conduzidos em triplicata, utilizando 10 mL da solução de azul de metileno em contato com 0,2 g do bioadsorvente BCO e BCO700. As suspensões foram submetidas à agitação constante de 100 rpm, em temperatura ambiente, durante diferentes períodos de contato. Foram avaliados os tempos de 0,5, 1, 5, 10, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, permitindo acompanhar a evolução da remoção do corante. no final de cada intervalo experimental, as suspensões foram submetidas à filtração utilizando filtro de papel para separação da fase sólida da fase líquida. Para os ensaios de isotermas, foram utilizados 10 mL da solução de azul de metileno a 50 mg/L, mantendo-se a agitação constante de 100 rpm e variando-se a massa dos bioadsorventes.

Resultados e Discussões

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos adsorventes

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de casca de ovo e avaliar possíveis alterações estruturais decorrentes do tratamento térmico. A Tabela 2 apresenta as fases identificadas nas amostras BCO,

BCO500, BCO700 e BCO900 e seus respectivos padrões de referência. Para a amostra BCO, os principais picos observados foram atribuídos à fase cristalina calcita ($CaCO_3$), em concordância com Kalaycı et al. (2025), que também identificaram essa fase em cascas de ovo antes da calcinação. Esse resultado confirma a predominância da calcita na amostra in natura, relacionada à composição mineralógica da casca de ovo. De forma parecida,na amostra BCO500, os principais picos permaneceram associados à calcita, indicando a manutenção dessa fase após o tratamento térmico a 500 °C. Em BCO700, além das reflexões atribuídas à calcita, foram identificados picos correspondentes ao $Ca(OH)_2$, evidenciando alteração na composição cristalina com o aumento da temperatura.Para a amostra BCO900, foram identificadas fases atribuídas ao CaO e ao $Ca(OH)_2$, indicando uma transformação mais acentuada da estrutura mineralógica. A presença simultânea de CaO e $Ca(OH)_2$ pode estar relacionada à hidratação parcial do CaO após sua exposição à umidade durante o manuseio ou armazenamento, conforme descrito por Manyepedza et al. (2026). A presença de espécies relacionadas ao cálcio e ao carbonato também pode favorecer interações com moléculas catiônicas de azul de metileno (Ymele Ngwikam et al., 2026).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície das amostras e auxiliar na interpretação das possíveis interações entre o adsorvente e o azul de metileno. A Figura 2 apresenta as principais bandas de absorção dos adsorventes BCO, BCO500, BCO700, BCO900. Para o BCO, foram observadas bandas em 1411, 873 e 713 cm^{-1}, sendo a primeira atribuída ao estiramento assimétrico do íon carbonato (CO_3^{2-}), enquanto as demais correspondem a modos de deformação do grupo carbonato, conforme descrito por Laskar et al. (2018). Essa interpretação é consistente com Velić et al. (2026), que associam bandas próximas a 712 cm^{-1} às vibrações características do $CaCO_3$, confirmando a presença de carbonato de cálcio na casca de ovo. Após o tratamento a 500 °C, o BCO500 apresentou bandas em 1411, 875 e 711 cm^{-1}, mantendo as principais características do grupo carbonato e indicando a permanência das estruturas associadas ao $CaCO_3$. Com o aumento da temperatura, o BCO700 apresentou bandas em 875 e 1417 cm^{-1}, relacionadas às vibrações do carbonato, além de uma banda em 3641 cm^{-1}, atribuída a grupos hidroxila (OH), compatível com a formação de $Ca(OH)_2$ e com processos de hidratação superficial relacionados ao CaO, conforme discutido por Manyepedza et al. (2026), A presença desses grupos pode favorecer interações eletrostáticas entre a superficie do adsorvente e as moléculas do corante catiônico, conforme relatado por Ymele-Ngwikam et al. (2026). O BCO900, por sua vez, apresentou bandas em 875, 1413 e 3641 cm^{-1}, evidenciando a permanência das bandas associadas ao carbonato e a presença de grupos hidroxila. Em conjunto, os resultados de FTIR são coerentes com as alterações observadas por DRX, especialmente quanto à presença de CaO e $Ca(OH)_2$ nas amostras submetidas às maiores temperaturas, indicando modificações na composição superficial da casca de ovo decorrentes do tratamento térmico.

Na Figura 3, a análise termogravimétrica (TG) permitiu avaliar a estabilidade térmica da casca de ovo e identificar as principais regiões de perda de massa. Inicialmente, observou-se uma perda de massa em temperaturas inferiores a aproximadamente 200°C, atribuída à eliminação de água (Saka et al., 2026). A partir de aproximadamente 600 °C, ocorreu a principal perda de massa, correspondente a 40,09% entre 600 e 800 °C, acompanhada por um pico na curva DTG próximo a 800 °C. Esse comportamento pode está relacionado à decomposição do $CaCO_3$, com formação de CaO e liberação de CO_2. Segundo Laca et al. (2017), a decomposição do carbonato de cálcio ocorre na faixa de 700 a 900 °C, sendo essencialmente concluída entre 800 e 900 °C. Após 800 °C, a estabilização da curva indica a redução da perda de massa associada ao processo de decomposição.Dessa forma,

500 °C corresponde a uma condição anterior à principal decomposição do $CaCO_3$, enquanto 700 °C se encontra na faixa de início e progressão desse processo. Em 900 °C, a transformação do $CaCO_3$ em CaO encontra-se mais avançada, em concordância com os resultados obtidos por DRX.

A Figura 4 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó das cascas de ovos de galinha in natura e das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. As amostras apresentam partículas de tamanhos e formatos irregulares, superfície heterogênea e textura rugosa. Também foram observadas diferenças na distribuição de cavidades e poros superficiais entre os materiais, com essas características mais evidentes na amostra BCO700.Segundo Ymele-Ngwikam et al. (2026), a heterogeneidade morfológica da casca de ovo in natura pode favorecer a formação de microcavidades e áreas ativas, contribuindo para a adsorção do azul de metileno. Visualmente, a amostra BCO500 apresenta características morfológicas semelhantes às observadas no BCO, com superfície e formato das partículas relativamente próximos, mostrando que a morfologia superficial se manteve semelhante após o tratamento térmico a 500 °C. Essa observação é coerente com os dados de DRX e FTIR, que também evidenciaram a permanência das principais características da amostra in natura. No DRX, a calcita ($CaCO_3$) permaneceu como principal fase cristalina após o tratamento térmico, enquanto o FTIR manteve as principais bandas características do $CaCO_3$ em ambas as amostras. Em conjunto, esses resultados são consistentes com a semelhança morfológica observada entre BCO e BCO500 por MEV. Na amostra BCO700, foram observadas cavidades mais evidentes e superfície mais irregular. Essa alteração pode estar relacionada às transformações promovidas pelo tratamento térmico nessa faixa de temperatura e é consistente com a perda de massa observada na análise termogravimétrica entre 600 e 800 °C, associada à decomposição do $CaCO_3$ e à liberação de CO_2. Em BCO900, verificou-se alteração mais acentuada da morfologia, com formação de partículas mais agrupadas e estrutura distinta daquela observada nas temperaturas inferiores. Tchinda Mabaha et al. (2019) também observaram modificações morfológicas da casca de ovo após calcinação, relacionando-as à transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Essa interpretação é compatível com a identificação de CaO no DRX da amostra BCO900.

3.2 Planejamento experimental Box–Behnken

Os resultados obtidos nos ensaios do planejamento Box–Behnken demonstraram variações na eficiência de remoção do azul de metileno (AM) em função das combinações de temperatura, tempo de contato e massa de bioadsorvente. Entre as condições avaliadas, o tratamento a 700 °C alcançou remoção máxima de 94,18%, seguido pelo tratamento a 900 °C, com 89,95%. Em contraste, o tratamento a 500 °C apresentou a menor eficiência, atingindo remoção máxima de 41,26%, conforme apresentado na Tabela 3. Esses resultados evidenciam uma maior eficiência do bioadsorvente tratado a 700 °C nas condições avaliadas. A partir dos dados experimentais, foi ajustado um modelo polinomial de segunda ordem, permitindo avaliar a relação entre as variáveis independentes e a eficiência de remoção do corante. Os dados experimentais foram utilizados para o ajuste de um modelo polinomial de segunda ordem, permitindo avaliar a relação entre as variáveis independentes e a eficiência de remoção do corante.

A Figura 5 apresenta a relação entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo. A proximidade dos pontos em relação à linha de referência de 45° indica boa concordância entre os resultados experimentais e os valores estimados, conforme discutido por Kitetew et al. (2023). Os coeficientes de determinação obtidos foram R^2 = 0,9559 e R^2 ajustado = 0,9223. O valor de R^2 próximo a 1 indica forte correlação entre os valores observados e aqueles estimados pelo modelo. Dessa forma, os resultados indicam

desempenho satisfatório do modelo para representar a remoção de AM nas condições estudadas.

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para avaliar a significância estatística dos fatores estudados sobre a eficiência de remoção do azul de metileno, considerando o modelo quadrático. Foram considerados os parâmetros estatísticos de soma dos quadrados (SS), graus de liberdade (df), quadrado médio (MS), estatística F e valor de p, conforme apresentado na Tabela 4. Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 4. Segundo Abumelha et al. (2023), valores de p inferiores a 0,05 indicam que os termos do modelo são estatisticamente significativos. Além disso, o valor de F permite avaliar a influência dos fatores sobre a resposta estudada. Quanto maior esse valor em relação à unidade, maior a evidência de que o fator apresenta contribuição significativa para explicar a variação observada na resposta estudada.Conforme apresentado na Tabela 4, a temperatura apresentou p = 0,000004, inferior a 0,05, indicando efeito significativo sobre a resposta, enquanto a massa e o tempo apresentaram valores de p de 0,347489 e 0,447210, respectivamente, superiores a 0,05. O valor de p do modelo foi de 0,0018, indicando que o modelo foi significativo. Além disso, o modelo apresentou Fcal de 22,92 e Ftab de 4,77, confirmando a adequação do modelo estatístico, uma vez que o valor de F calculados foi superior ao F tabelados (Nascimento et al., 2021).

O gráfico de Pareto apresentado na Figura 6 representa as estimativas dos efeitos descritos na Tabela 4. A representação gráfica permite visualizar os efeitos padronizados das variáveis independentes e de suas interações. O comprimento das barras é proporcional ao valor da estatística calculada para cada efeito, enquanto a linha vertical representa o limite utilizado para avaliar a significância estatística (Yemele et al., 2026). A partir da análise da Figura 3, observa-se que apenas o efeito da temperatura ultrapassou o limite estabelecido, indicando que essa variável apresentou significância estatística para a eficiência de remoção do azul de metileno. Por outro lado, os efeitos relacionados à massa do bioadsorvente e ao tempo de contato não atingiram o critério de significância.

Após a análise dos efeitos pelo gráfico de Pareto, foram construídos os gráficos de superfície de resposta tridimensionais (Figura 7) para avaliar o comportamento da variável resposta em função das variáveis independentes. Esses gráficos permitem visualizar a relação entre os fatores avaliados e a eficiência de remoção do azul de metileno, bem como auxiliam na compreensão do comportamento das variáveis e na definição das condições que proporcionam maior eficiência de remoção (Ymele-Ngwikam et al.,2026). Na Figura 7, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação do adsorvente está relacionado a maiores valores de remoção do azul de metileno. Em temperaturas mais baixas, a remoção foi menor, enquanto os maiores valores foram observados nas temperaturas mais elevadas, o que está de acordo com o gráfico de Pareto, que indicou a temperatura como o fator de maior influência sobre a remoção. As maiores remoções ocorreram principalmente nas regiões de maior temperatura, com destaque para a combinação de temperaturas mais elevadas e valores intermediários de massa, na qual foram obtidos valores superiores a 90%.

4. Testes de adsorção

4.1. Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno

A influência do tempo de contato foi avaliada com o objetivo de acompanhar a evolução da remoção do azul de metileno e identificar a aproximação do sistema ao equilíbrio. Conforme apresentado na Figura 8a, a adsorção ocorreu de maneira rápida nos primeiros minutos, alcançando 62,60% de remoção e capacidade adsortiva de 1,69 mg/g após 5 minutos. A rápida remoção inicial pode estar relacionada à maior disponibilidade de sítios de adsorção na superfície do bioadsorvente no início do processo (Ogundiran et al., 2022).

Com o aumento do tempo de contato, os valores de remoção e capacidade adsortiva apresentaram pequenas oscilações, mantendo-se relativamente estáveis.

Para o BCO, Embora a maior remoção tenha sido registrada após 120 minutos, correspondendo a 65,83%, valores muito próximos foram obtidos em 45 minutos (65,41%) e 120 minutos (65,29%). Dessa forma, o prolongamento do tempo de contato após os primeiros períodos proporcionou incrementos relativamente pequenos na remoção, indicando que tempos mais longos não resultaram em ganhos expressivos de eficiência. Do ponto de vista operacional, esse resultado é favorável, pois demonstra a possibilidade de atingir elevadas eficiências de remoção em períodos reduzidos, contribuindo para a otimização do processo De acordo com Murphy et al., (2023), o tempo de contato constitui um dos principais parâmetros que influenciam o custo global dos sistemas adsortivos.

De forma semelhante, Ogundiran et al.,(2023) observaram aumento acentuado da adsorção nos primeiros minutos, seguido de estabilização, com equilíbrio em aproximadamente 120 minutos para concentração inicial de 100 mg/L. Essa diferença pode estar relacionada às condições experimentais e às características dos adsorventes, incluindo a granulometria, uma vez que utilizaram partículas inferiores a 250 µm, enquanto neste estudo foi empregado fração inferior a 149 µm. Segundo Nascimento et al.(2020), características como o tamanho das partículas e a distribuição dos poros podem influenciar a velocidade de adsorção.

Para a amostra BCO700, apresentada na Figura 8b, observou-se remoção de 46,31% após 5 minutos, correspondente a uma capacidade adsortiva de 1,28 mg/g. Esse resultado foi inferior ao obtido pela casca in natura no mesmo período, que apresentou 62,60% de remoção. Com o aumento do tempo, a BCO700 apresentou estabilização aproximadamente aos 45 minutos. A maior remoção foi observada em 90 minutos, alcançando 59,66% e capacidade adsortiva de 1,65 mg/g. Em 60 minutos, os valores foram próximos, correspondendo a 59,05% e 1,64 mg/g, respectivamente.

A menor eficiência de remoção observada para o BCO700 em comparação à amostra in natura também pode estar relacionada às alterações nas características superficiais provocadas pela calcinação. O azul de metileno é um cátion orgânico de dimensões relativamente elevadas e sua adsorção sobre a casca de ovo pode ocorrer por interações eletrostáticas e/ou mecanismos de troca iônica superficial. Além disso, a carga superficial do adsorvente pode variar em função do pH do meio, influenciando a interação entre a superfície e as espécies presentes na solução. Nesse sentido, a presença de CaO após a calcinação também pode interferir no processo, uma vez que esse óxido apresenta caráter básico e, em contato com a água, pode formar $Ca(OH)_2$, promovendo alterações no pH da solução. Essas modificações podem influenciar as características da superfície do adsorvente e, consequentemente, sua interação com o azul de metileno. Assim, a menor remoção observada para o BCO700 não deve ser atribuída exclusivamente à natureza catiônica do corante, mas pode estar associada às alterações químicas e superficiais decorrentes da calcinação e às condições do meio durante o processo de adsorção. De modo geral, os resultados demonstram que a casca de ovo apresenta capacidade de remover azul de metileno rapidamente, principalmente nos primeiros minutos de contato. Além disso, o aproveitamento desse resíduo como bioadsorvente associa a remoção de contaminantes ao reaproveitamento de um material de origem agroindustrial, contribuindo para estratégias relacionadas à economia circular.

4.2. Modelagem cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada com o objetivo de descrever o comportamento do azul de metileno durante o processo de adsorção pelo bioadsorvente estudado. A Figura 9a representa os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira,

pseudo-segunda ordem para o bioadsorvente BCO, obtidos por meio de análise de regressão das formas não linearizadas dos modelos.

Conforme observado na Figura 9a e na Tabela 5, todos os modelos cinéticos avaliados para amostra in natura apresentaram coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,95, indicando boa representação dos dados experimentais. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, evidenciado pelo maior coeficiente de correlação (R^2 = 0,9752), quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem. Comportamento semelhante foi observado para o BCO700, apresentado na Figura 9b e na Tabela 6, para o qual o modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2 = 0,90775), em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem (R^2 = 0,80091).

A análise dos outros parâmetros estatísticos de erro reforçam esse resultado. No BCO o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os menores valores de soma dos mínimos quadrados (SSE = 0,062 $(mg/g)^2$) e raiz do erro quadrático médio (RMSE = 0,072 mg/g), indicando menor diferença entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo. Para o BCO700, a mesma tendência foi observada, com os menores valores de SSE e RMSE para o modelo de pseudo-segunda ordem, conforme apresentado na Tabela 6.

Conforme relatado por Akanda et al., (2025), o coeficiente de correlação (R^2) isoladamente não é suficiente para comprovar a qualidade do ajuste, sendo necessária a análise conjunta de parâmetros estatísticos de erro, como a soma dos quadrados dos erros (SSE) e a raiz do erroquadrático médio (RMSE). Dessa forma, a concordância entre o maior valor de R^2 e os menores valores de SSE e RMSE obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem confirma que este foi o modelo mais adequado para descrever a cinética de adsorção do azul de metileno pela casca de ovo estudada.

Resultado semelhante foi observado por Ymele-Ngwikam et al.,(2026), que estudaram a adsorção de azul de metileno utilizando pó de casca de ovo de galinha-d'angola como adsorvente. Os autores verificaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que esse modelo descreve adequadamente o processo de adsorção. Esse resultado sugere que a adsorção ocorre por meio de um mecanismo de quimissorção, envolvendo o compartilhamento ou a troca de elétrons entre os grupos funcionais presentes na superfície do carbonato e as moléculas de azul de metileno, em vez de ocorrer apenas por simples difusão física (Zonato et al., 2020).

Conclusão

Dessa forma,o bioadsorvente de casca de ovo de galinha apresentou potencial como bioadsorvente de baixo custo para a remoção de azul de metileno em solução aquosa, com capacidade de adsorção mesmo em sua forma in natura. A caracterização demonstrou que o tratamento térmico promoveu alterações na composição mineralógica e superficial do material, especialmente nas temperaturas mais elevadas.O planejamento Box–Behnken indicou a temperatura como a única variável com efeito significativo sobre a remoção, sendo 700 °C a condição de maior eficiência entre as avaliadas. Entretanto, nos ensaios cinéticos, o BCO apresentou maior remoção que o BCO700, demonstrando que a calcinação não proporcionou ganho de desempenho nas condições estudadas. A adsorção ocorreu predominantemente nos primeiros minutos de contato, com posterior estabilização, e o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para ambos os adsorventes, sugerindo a participação de interações químicas no processo.Dessa

forma, os resultados evidenciam o potencial da casca de ovo, especialmente em sua forma in natura, como alternativa para a remoção de azul de metileno, associando eficiência de adsorção ao aproveitamento de um resíduo agroindustrial e aos princípios da economia circular.

Referências

AKANDA, Md. Rajibul; SHAHREAR, Md. Shajib; HAQUE, M. Aminul; HASAN, Md. Foysal; SHAKIB, Salman. A comprehensive investigation on eggshell powder as a natural adsorbent for methyl orange dye removal: a study of kinetics, isotherms, and thermodynamics. Journal of Chemistry, v. 2025, n. 1, e6137846, 2025. DOI: https://doi.org/10.1155/joch/6137846.

AKL, Magda A.; SERAGE, Asmaa A. Chitosan impregnated sugarcane bagasse biochar for removal of anionic dyes from wastewater. Scientific Reports, v. 14, e27097, 2024. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-024-77708-9.

BISTAS, E.; SANGHAVI, D. K. Methylene blue. In: StatPearls. Treasure Island: StatPearls Publishing, 2023. Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557593/. Acesso em: 28 ago. 2026.

BOLLINGER, Jean-Claude; LIMA, E. C.; MOUNI, Lotfi; SALVESTRINI, Stefano; TRAN, Hai Nguyen. Molecular properties of methylene blue, a common probe in sorption and degradation studies: a review. Environmental Chemistry Letters, v. 23, p. 1403–1424, 2025. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-025-01856-1.

FERSI, C.; RAISSI, S.; FAKHFAKH, F.; KHLIFI, A.; YOUNES, M. K.; TOUATI, F. Valorization of eggshell waste for the treatment of tannery effluents containing the hazardous azo dye acid brown 75: modeling and experimental investigation. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 139, p. 3325–3350, 2026. DOI: https://doi.org/10.1007/s11144-026-03130-z.

GOETZ, Nadine Maressa; KUNST, Sandra; MORISSO, Fernando Dal Pont; OLIVEIRA, Cláudia Trindade; MACHADO, Tiele Caprioli. Estudo da eficiência do uso de bambu como bioadsorvente na remoção de azul de metileno. Matéria (Rio de Janeiro), v. 27, n. 3, e20220065, 2022. DOI: https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0065.

HMAMOUCHI, Soufiane; EL YACOUBI, Ahmed; EL HEZZAT, Mounir; SALLEK, Brahim; EL IDRISSI, Brahim Chafik. Optimization of photocatalytic parameters for MB degradation by g-C3N4 nanoparticles using response surface methodology (RSM). Diamond and Related Materials, v. 136, e109986, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109986.

KIFETEW, Melkamu; ALEMAYEHU, Esayas; FITO, Jemal; WORKU, Zemene; PRABHU, Sundramurthy Venkatesa; LENNARTZ, Bernd. Adsorptive removal of Reactive Yellow 145 dye from textile industry effluent using teff straw activated carbon: optimization using central composite design. Water, v. 15, n. 7, e1281, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/w15071281.

LIN, Jiuyang; YE, Wenyuan; XIE, Ming; SEO, Dong Han; LUO, Jianquan; WAN, Yinhua; VAN DER BRUGGEN, Bart. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. Nature Reviews Earth & Environment, v. 4, p. 785–803, 2023. DOI: https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8.

LIU, Hsuan-Liang; LAN, Yann-Wen; CHENG, Yang-Chu. Optimal production of sulphuric acid by Thiobacillus thiooxidans using response surface methodology. Process

Biochemistry, v. 39, n. 12, p. 1953–1961, 2004. DOI: https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.09.018.

MANYATSHE, Alusani; SIBALI, Linda Lunga. A review on egg waste-based adsorbents for the removal of organic and inorganic contaminants from aqueous solution. Heliyon, v. 11, n. 3, e42278, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42278.

MANYEPEDZA, Thapelo; LEPHALALE, Tebo; KABOMO, Moses T. Valorization of eggshell waste into CaO adsorbents for efficient crystal violet dye removal: kinetics, isotherms, thermodynamic and activation energy studies. Results in Chemistry, v. 24, e103209, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rechem.2026.103209. MURPHY, Orla P.; VASHISHTHA, Mayank; PALANISAMY, Parimaldev; KUMAR, K. Vasanti. A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. ACS Omega, v. 8, n. 20, p. 17407–17430, 2023. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08155.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271. Acesso em: 28 ago. 2026.

NASCIMENTO, Revenli Fernanda do; CANTERI, Maria Helene Giovanetti; RODRIGUES, Sabrina Ávila; BITTENCOURT, Juliana Vitória Messias. Optimization of processing parameters to control Maillard browning in ready-to-eat processed potatoes. Food Science and Technology International, v. 27, n. 8, p. 764–775, 2021. DOI: https://doi.org/10.1177/1082013220984295. NGADI, Norzita; EE, Chin Chiek; YUSOFF, Nor Aida. Removal of methylene blue dye by using eggshell powder. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering), v. 65, p. 63–71, 2013. DOI: https://doi.org/10.11113/jt.v65.1648.

OGUNDIRAN, Abimbola A.; OFUDJE, Edwin A.; OGUNDIRAN, Olusegun O.; ADEWUSI, Adewunmi M. Cationic dye adsorptions by eggshell waste: kinetics, isotherms and thermodynamics studies. Desalination and Water Treatment, v. 280, p. 157–167, 2022. DOI: https://doi.org/10.5004/dwt.2022.29080.

PESSOA JÚNIOR, Wanison André Gil; AZEVEDO, Flávia Regina Porto de. Corantes sintéticos e seus impactos ambientais: desafios, legislação e inovações tecnológicas sustentáveis. Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação, v. 10, n. 12, p. 3972–3991, 2024. DOI: https://doi.org/10.51891/rease.v10i12.17742.

PHAM, Van Thinh; NGUYEN, Hong-Tham T.; NGUYEN, Duyen Thi Cam; LE, Hanh T. N.; NGUYEN, Thuong Thi; LE, Nhan Thi Hong; LIM, Kwon Teak; NGUYEN, Trinh Duy; TRAN, Thuan Van; BACH, Long Giang. Process optimization by a response surface methodology for adsorption of Congo red dye onto exfoliated graphite-decorated MnFe2O4 nanocomposite: the pivotal role of surface chemistry. Processes, v. 7, n. 5, e305, 2019. DOI: https://doi.org/10.3390/pr7050305. RAASCH, Lanna Bonella; SÁ, Ívero Pita de; SANTANA, Gregório Mateus; FERREIRA, Marcio Luis Oliveira; FELÍCIO, Roberto Carlos; SILVA, Allison Gonçalves; BRAGA, Valdeilson de Souza; AMORIM, Fábio Alan Carqueija. Adsorção de chumbo (II) em solução aquosa usando carvão ativado do caroço da manga (Mangifera indica L.). Matéria (Rio de Janeiro), v. 29, n. 4, 2024. DOI: https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0219.

SAKA, Alliance Nanga; TCHEKA, Constant; IYEDJOLBO, Bienvenu; CONRADIE, Marrigje Marianne; TCHINDA, Jean Bosco Saha; CONRADIE, Jeanet. Eco-friendly composite hydrogel based on sodium alginate, nanocellulose, and eggshell powder for efficient removal of indigo carmine dye from aqueous systems: synthesis, characterization, and adsorption modeling. International Journal of Environmental

Research, v. 20, n. 5, e218, 2026. DOI: https://doi.org/10.1007/s41742-026-01154-w.
SANTOS, Rafael Leite dos. Uso da moringa oleífera como coagulante no tratamento de água: revisão da literatura. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Pau dos Ferros, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/033d5854-0458-4a54-8609-6eafc86b0830/content. Acesso em: 28 ago. 2026.
TSAI, Wen-Tien; HSIEN, Kuo-Jong; HSU, Hsin-Chieh; LIN, Chien-Ming; LIN, Keng-Yu; CHIU, Chun-Hsiang. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. Bioresource Technology, v. 99, n. 6, p. 1623–1629, 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.010.
YMELE-NGWIKAM, Natacha; TCHIENO, Francis Merlin Melataguia; DAI-YANG, Lemankreo; PENGOU, Martin; GATCHA-BANDJUN, Nadège; SAMBANG, Lionel Magellan; NANSEU-NJIKI, Charles Peguy; NGAMENI, Emmanuel. Low-cost adsorption of methylene blue dye using raw guinea fowl eggshell powder: process optimization, kinetic modeling, and isotherm analysis. Chemistry Africa, v. 9, n. 1, 2026. https://doi.org/10.1007/s42250-025-01506-7.
ZONATO,R. O. et al. Eggshell as an adsorbent for removing dyes and metallic ions in aqueous solutions. Cleaner Chemical Engineering, v. 2, e100023,2022. https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100023.

Anexos



Figura 1. Etapas de preparo do adsorvente derivado da casca de ovo in natura (BCO).



Equação 1



Equação 2



Tabela 1. Fatores considerados no Delineamento Box–Behnken e níveis experimentais.



Tabela 2. Fases identificadas nas amostras e respectivos padrões de referência.



Figura 2. Espectros de FTIR dos adsorventes: (a) BCO500, (b) BCO700, (c) BCO e (d) BCO900.



Figura 3. Curvas termogravimetricas TG/DTG da casca de ovo, utilizadas para avaliar seu comportamento térmico e as variações de massa em função da temperatura.



Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de casca de ovo: (a) BCO in natura; (b) BCO500; (c) BCO700; (d) BCO900, obtidas com magnificação de 40,0 kX e escala de 2 µm;(e) BCO in natura;(f) BCO500;(g)BCO700



Tabela 3. Planejamento experimental Box–Behnken e eficiência de remoção do corante utilizando o bioadsorvente BCO.



Figura 5. Valores observados versus valores previstos pelo modelo para a remoção de azul de metileno no planejamento experimental Box-Behnken.



Tabela 4. Resultados da análise de variância (ANOVA) para o modelo Box–Behnken aplicado ao processo de adsorção utilizando o bioadsorvente BCO.



Figura 6. Grafico de pareto dos efeitos padronizados para remoção de AM.



Figura 7. Gráfico de superfície de resposta tridimensional da eficiência de remoção do corante AM.



Figura 8. Efeito do tempo de contato na remoção de azul de metileno utilizando casca de ovo in natura (a) e tratada termicamente a 700 °C (b) como bioadsorventes.



Figura 9. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem para (a) BCO e (b) BCO700



Tabela 5. Parâmetros da modelagem cinética de adsorção do azul de metileno pelo BCO.



Tabela 6. Parâmetros da modelagem cinética de adsorção do azul de metileno pelo BCO700.

CÓDIGO: ET1437

AUTOR: SABRINA KETHLYN MARQUES DA SILVA

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: Desenvolvimento de quimiodosímetros ópticos para biotióis derivados do núcleo fenotiazínico e benzooxazinoquinoxalínico

Resumo

Este estudo descreve a síntese e a caracterização fotofísica de derivados de fenotiazino e benzooxazinoquinoxalina com interesse para o desenvolvimento de quimiodosímetros ópticos voltados à detecção seletiva de biotióis, biomoléculas essenciais associadas a diversas patologias. Avaliou-se a viabilidade sintética e estrutural dos núcleos heterocíclicos fenotiazina (FTZ) e 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (BOQX) como unidades sinalizadoras. A rota iniciada com a fenotiazina apresentou limitações, em especial durante a nitração da FTZ, devido à sua oxidação indesejada sob as condições reacionais empregadas e à formação de misturas complexas de derivados mono e dinitrados. Adicionalmente, a redução dos compostos nitrados sugeriu a degradação dos derivados amínicos. A acetilação da FTZ também se mostrou ineficiente, provavelmente pela baixa acidez do heterociclo. Diante dessas dificuldades, o foco do trabalho foi redirecionado ao núcleo BOQX, obtido via procedimento em três etapas: síntese da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (QXDO); cloração ao intermediário diclorado (DCQX); e condensação com 2-aminofenol. Investigou-se a nitração do BOQX, fornecendo o derivado N-BOQX, confirmado por IV. Os dados fotofísicos demonstraram efetiva emissão para BOQX e N-BOQX. Os resultados indicam alta estabilidade do núcleo BOQX, viabilizando etapas futuras de redução, funcionalização e ensaios com biotióis em meio fisiológico.

Palavras-chave: Quimiodosímetro. Biotióis. Fenotiazina. Quinoxalina.

TITLE: Development of optical chemodosimeters for biotiols derived from phenothiazine and benzooxazinoquinoxaline cores

Abstract

This study describes the synthesis and full photophysical characterization of novel phenothiazine and benzoxazino-quinoxaline derivatives relevant to the development of selective optical chemodosimeters for detecting biothiols, essential biomolecules associated with several human pathologies. The synthetic and structural viability of the heterocyclic cores phenothiazine (FTZ) and 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxaline (BOQX) as effective signaling units was evaluated. The synthetic pathway starting with phenothiazine presented severe limitations, particularly during the nitration of FTZ, owing to undesired oxidation under the reaction conditions employed and the formation of complex mixtures of mono- and dinitrated derivatives. Additionally, the reduction of these nitrated compounds suggested degradation of the resulting amine derivatives. The acetylation of FTZ also proved inefficient, likely due to the low acidity of the heterocycle. Given these difficulties, the focus of the research was redirected to the BOQX core, obtained via a three-step procedure: synthesis of 1,4-dihydroquinoxaline-2,3-dione (QXDO); chlorination to the key dichlorinated intermediate (DCQX); and condensation with 2-aminophenol. The nitration of BOQX was investigated, yielding the N-BOQX derivative, confirmed by IR. Photophysical data demonstrated strong emission for BOQX and N-BOQX, confirming high stability for upcoming functionalization and assays.

Keywords: Chemodosimeter. Biothiols. Phenothiazine. Quinoxaline.

Introdução

Os aminoácidos são biomoléculas indispensáveis aos seres vivos, participando de processos estruturais e de funções metabólicas e regulatórias. Entre essas biomoléculas, os biotióis são uma classe que se destaca por conter o grupo funcional tiol (-SH), responsável por importantes atividades fisiológicas [16,8]. Dentre os principais representantes estão a L-cisteína (Cys), a L-homocisteína (Hcy) e a glutationa (GSH). Alterações nas concentrações dessas espécies no organismo estão associadas a diferentes condições patológicas, como distúrbios metabólicos, alterações no equilíbrio redox e prejuízos aos mecanismos de detoxificação [13,17,10].

O monitoramento dessas biomoléculas em matrizes biológicas é tradicionalmente realizado pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), devido à sua elevada sensibilidade e seletividade para a determinação de biotióis [19]. No entanto, essa técnica exige infraestrutura sofisticada, uso de solventes de alta pureza, operadores capacitados e tempo considerável de análise. Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores ópticos surge como uma alternativa promissora, devido ao seu caráter seletivo e sensível, especialmente quando se busca simplicidade e viabilidade econômica para aplicação em amostras complexas.

O desenvolvimento de quimiodosímetros ópticos para biotióis mostra-se promissor devido a seletividade e sensibilidade que buscam oferecer, constituindo uma alternativa viável para análises clínicas, tais como no diagnóstico e monitoramento de patologias que possuem biotióis como marcadores [20]. Tais sensores, compostos por uma unidade sinalizadora e de uma unidade receptora de caráter eletrofílico, atuam mediante reações específicas com espécies nucleofílicas, como os tiolatos formados a partir de biotióis.

Essas reações promovem alterações mensuráveis nas propriedades espectroscópicas do sensor, como mudança de cor e variações na absorbância (UV-vis) ou na fluorescência [11].

A fenotiazina é um heterociclo amplamente estudado devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas singulares, e à elevada versatilidade sintética, o que viabiliza seu emprego em diferentes áreas, como materiais optoeletrônicos e sensores químicos [9,12]. Adicionalmente, seus derivados possuem relevância farmacológica e biológica, reafirmando a versatilidade desse núcleo heterocíclico [15]. Essas características tornam a fenotiazina uma opção promissora para o desenvolvimento de sistemas de detecção óptica.

Em comparação com a fenotiazina, o núcleo 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina ainda é pouco explorado como plataforma para o desenvolvimento de sensores ópticos. Entretanto, a aplicação de seus derivados na detecção de íons Fe^{3+} [14], demonstra que as propriedades ópticas obtidas desse núcleo possuem elevado potencial no desenvolvimento de um quimiodosímetro óptico para biotióis.

Diante do exposto, o presente projeto visa a síntese de derivados contendo os heterociclos fenotiazina (FTZ) e 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (BOQX) como unidades sinalizadoras, funcionalizadas com diferentes sítios receptores, bem como à avaliação destes como quimiodosímetros seletivos para a detecção e quantificação de biotióis em solução. Além disso, a pesquisa alinha-se aos seguintes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), 3, 9 e 12, da ONU, por visar o monitoramento de biomoléculas essenciais à saúde, o desenvolvimento de sensores ópticos inovadores e proposição da análise dessas biomoléculas de forma mais ecológica.

Metodologia

A síntese dos compostos foi realizada no Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO/UFRN), com base em procedimentos descritos na literatura e adaptados conforme as necessidades reacionais.

Inicialmente, a fenotiazina foi submetida a uma nitração para obtenção da 3-nitrofenotiazina, seguida de sua redução à 3-aminofenotiazina. O intermediário foi submetido a reações com anidrido maleico, cloreto de acriloíla e 4-fluorbenzaldeído para gerar os compostos FTZ1, FTZ2 e FTZ3, respectivamente. Derivados N-acetilados do núcleo fenotiazínico foram obtidos por reações de acetilação.

Por sua vez, a síntese do núcleo 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (BOQX) foi realizada a partir da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (QXDO), que por meio de uma cloração foi convertida na dicloroquinoxalina (DCQX). Em seguida, o DCQX passou por uma condensação, gerando o heterociclo BOQX, o qual sofreu uma nitração para a obtenção da 3-nitro-12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina (N-BOQX), este será reduzido a 3-amino-12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina

(R-BOQX) e gradualmente submetido a reação com anidrido maleico para gerar o composto BOQX1.

O progresso das reações foi acompanhado por placas de cromatografia em camada delgada (CCD) das marcas Macherey-Nagel, ALUGRAM® e Xtra G/UV254, utilizando lâmpadas de 254 e 365 nm, a fim de monitorar o consumo dos reagentes e otimizar as condições experimentais.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H e 13C, espectrometria de massas de alta resolução, espectroscopias UV-vis e fluorescência. Para a análise de IV, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer Frontier, equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 400 cm−1, com resolução de 4,0 cm−1 e 16 varreduras, no Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET/UFRN). Os espectros de RMN foram registrados no solvente DMSO-d6, no espectrômetro Bruker Avance 300.

Após a obtenção das moléculas-alvo, será investigada sua solubilidade em meio aquoso tamponado. Quando necessário, será avaliada a adição de solventes orgânicos ou de surfactantes, como brometo de cetrimônio e dodecilsulfato de sódio. A reatividade das moléculas-alvo frente os biotióis Cys, Hcy e GSH, será avaliada individualmente e de forma competitiva. As respostas serão monitoradas com base em alterações das propriedades ópticas antes e após a adição dos analitos, por meio da mudança de cor sob luz ambiente e irradiação UV (365 nm), e também por meios das espectroscopias no UV-vis e de fluorescência. Serão investigados parâmetros como seletividade, influência do pH, solubilidade, composição do meio e faixa de resposta, visando simular condições fisiológicas para a aplicação pretendida.

Por fim, os produtos formados das reações dos quimiodosímetros com os biotióis serão acompanhados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, eventualmente, estes produtos serão sintetizados em escala que permita seu isolamento e caracterização estrutural completa por RMN.

Resultados e Discussões

Inicialmente, os testes começaram com a acetilação do núcleo fenotiazínico (FTZ). Foram realizados diversos ensaios adaptando metodologias da literatura, contudo, em todos os testes realizados não foi possível isolar o sólido almejado, seja pelo incompleto consumo da FTZ ou baixa reatividade dos reagentes utilizados, dificultando seu tratamento e caracterização. Por meio das dificuldades encontradas na obtenção do composto acetilado da fenotiazina, a rota sintética foi redefinida, direcionando o foco para a obtenção do derivado nitrado.

Para a nitração da fenotiazina, a metodologia adaptada de Hosseinnezhad (2019) [6] apresentou-se como a mais promissora. A reação consistiu na solubilização da fenotiazina em diclorometano (CH2Cl2), resfriamento do sistema a 5ºC em banho de gelo e adição gradual de ácido nítrico (HNO3), com intervalos de 30 minutos entre cada adição. Após

24 horas de reação, o diclorometano foi evaporado e adicionou-se água para a precipitação do produto. O sólido suspenso foi transferido para um béquer, seguido da adição de etanol, onde o sistema foi aquecido até 70ºC e depois resfriado à temperatura ambiente, gerando o heterocíclo NFTZ . O sólido obtido na etapa de nitração foi caracterizado por IV e RMN, obtendo-se os seguintes gráficos:

O espectro de IV da fenotiazina nitrada (NFTZ) apresenta bandas características de um sistema aromático nitrogenado, com destaque para as absorções observadas nas regiões de aproximadamente 1500–1550 e 1300–1360 cm^{-1}, compatíveis, respectivamente, com os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo NO_2. A presença conjunta dessas absorções fornece evidência da incorporação do grupo nitro à estrutura da fenotiazina. A região entre aproximadamente 3300 e 3000 cm^{-1} apresenta absorções compatíveis com vibrações N–H, enquanto a região de impressão digital apresenta diversas absorções atribuídas às vibrações do sistema aromático e às ligações C–N, como mencionado na literatura [2,7]. A comparação entre NFTZ e a fenotiazina recristalizada (NFTZ_RC) revela alterações no perfil e na intensidade de algumas absorções, sugerindo mudança na composição relativa da amostra e possível remoção de componentes minoritários.

Por meio da complexidade dos espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C obtidos, é possível observar a presença de múltiplos sinais na região aromática, com diferentes intensidades e graus de sobreposição, bem como a presença de sinais em regiões de baixo campo, sugerindo que a amostra é constituída possivelmente por derivados mononitrados e dinitrados da fenotiazina, além de outros subprodutos. Entretanto, os espectros obtidos não permitem atribuir completamente cada sinal a uma estrutura específica.

Apesar da obtenção do sólido, o produto não apresentou o comportamento descrito na literatura, possivelmente pela mistura complexa de derivados mononitrado, dinitrado e outros subprodutos, o que dificultou o isolamento e a caracterização apenas do composto mononitrado.

Mesmo diante da mistura de nitrados, prosseguiu-se com os testes de redução objetivando a obtenção do composto reduzido 3-aminofenotiazina (AFTZ), seguido da tentativa de isolar os composto monoreduzidos e direduzidos, caso estes sejam obtidos durante essa etapa. A metodologia de síntese empregada foi a adaptada de Wang (2026) [18], composta pela solubilização da fenotiazina nitrada (N-FTZ) em metanol, sob atmosfera de H2 gerada em hidrogenador, utilizando Pd/C como catalisador em temperatura ambiente por 6 horas. O composto reduzido demonstrou alta instabilidade ao contato com a atmosfera, saindo da coloração bege para azul. Inicialmente pensava se que o composto azul obtido era a fenotiazina reduzida, no entanto, como relatado em composto semelhante ao de Gritsenko (1967) [5], o composto azul se tratava de um composto degradado obtido a partir da fenotiazina reduzida, ao ser exposta ao ar e a luz, diante disto, a possibilidade de obtenção do sólido reduzido e sua caracterização se tornou inviável.

Diante das dificuldades encontradas na síntese e isolamento de compostos derivados do núcleo fenotiazínico, fez-se uma alteração no núcleo do quimiossensor, sendo este agora o núcleo benzooxazinoquinoxalínico.

A síntese do BOQX iniciou-se por meio da metodologia adaptada de Alswah (2013) [3], que consiste na ciclização entre o diaminobenzeno com o ácido oxálico em HCl sob refluxo por 2h em temperatura ambiente, para a obtenção da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (QXDO). O intermediário sofreu uma cloração com o cloreto de tionila (SOCl2) em uma mistura de CH2Cl2 e dimetilformamida (DMF) nas proporções 5:1 v/v sob refluxo por 4 horas, obtendo-se a dicloroquinoxalina (DCQX). Em seguida, por meio da metodologia adaptada a de Agarwal (1987) [1], o DCQX reagiu com 2-aminofenol em uma solução básica de DMF:H2O 2:1 v/v contendo NaOH por 9 horas a 120ºC, o sólido obtido apresentou relativa dificuldade de precipitação durante o processo de recristalização em uma solução de DMF/H2O. Após o processo foi obtido o heterociclo BOQX, com rendimento de 63%.

A nitração do BOQX iniciou-se pela solubilização do heterocíclico em H2SO4 concentrado a 0ºC, seguido da adição gradual do NaNO3. O sistema foi mantido sob resfriamento por 30 minutos e depois sob agitação magnética por 4 horas. Ao término, a mistura foi vertida em gelo picado e filtrada, sendo obtido desta forma o composto BOQX nitrado (N-BOQX) com rendimento de 152%. Por meio das CCDs realizadas em laboratório foi possível visualizar a presença de apenas um produto formado com características semelhantes de derivados nitrados.

A figura acima permite avaliar o comportamento de fluorescência do BOQX antes e após a introdução do grupo nitro. Observa-se que o BOQX (tubo à esquerda) exibe uma emissão fluorescente intensa quando submetido à radiação ultravioleta. Em contrapartida, embora o N-BOQX (tubo à direita) tenha apresentado intensa fluorescência, no período de uma semana, verificou-se uma redução significativa da na intensidade de sua emissão. Esse comportamento pode estar relacionado à presença do grupo nitro, que apresenta forte caráter retirador de elétrons e é conhecido por favorecer processos de desativação não radiativa do estado excitado, podendo resultar na supressão da fluorescência, Chen (2021) [4].

Com a obtenção do composto N-BOQX seguiu-se para sua caracterização, como o equipamento de RMN se encontrava inutilizado temporariamente, não foi possível realizar sua caracterização por meio dele, restando no momento apenas a espectroscopia de infravermelho, onde foi possível obter o seguinte gráfico:

A análise comparativa entre o espectro obtido pelo BOQX e N-BOQX mostra a presença bandas características do sistema aromático e heterocíclico, além de absorções nas regiões de 1550 cm^{-1} a 1350 cm^{-1}, provavelmente representantes dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo nitro ($–NO_2$). A presença dessas bandas constitui uma evidência da introdução do grupo nitro na estrutura do BOQX, indicando a ocorrência da reação de nitração.

Os próximos passos consistem na finalização da caracterização estrutural do N-BOQX, a fim de confirmar sua pureza para prosseguir com sua redução, cuja metodologia de síntese ainda deve ser estabelecida. Uma vez isolado o intermediário reduzido, este será devidamente caracterizado para prosseguir com sua reação com o anidrido maleico, obtendo-se sucesso na síntese do quimiossensor, haverá a realização de testes com os três biotióis, L-cisteína, L-homocisteína e glutationa, com o intuito de averiguar a reatividade, seletividade e comportamento do quimiodossímetro diante dos aminoácidos em meio fisiológico simulado.

Conclusão

O presente trabalho permitiu avaliar a viabilidade sintética e estrutural dos núcleos fenotiazínico (FTZ) e benzooxazinoquinoxalínico (BOQX) para o desenvolvimento de quimiossensores ópticos. Diante dos resultados obtidos, a FTZ foi determinada como um núcleo pouco promissor no desenvolvimento de um quimiodossímetro óptico, tendo em vista à baixa seletividade na nitração, sendo confirmada pelos gráficos de RMN de 1H e 13C, à ineficiência na acetilação, bem como pelo caráter altamente instável do composto reduzido, dificultando seu isolamento e caracterização nas condições promovidas no laboratório.

O estudo também possibilitou a abordagem do núcleo benzooxazinoquinoxalínico como um futuro quimiossensor, cuja rota sintética permitiu o isolamento eficiente do derivado nitrado, sendo comprovadas pelas bandas de estiramento simétrico e assimétrico no IV. A estabilidade observada no núcleo BOQX viabiliza a continuidade do projeto, que consiste na redução do N-BOQX, seguida de sua caracterização, bem como de reações futuras com o anidrido maleico e possíveis outros compostos a fim de se obter um quimiossensor eficiente para a detecção dos biotióis.

Referências

[1] AGARWAL, N. L. et al. A Convenient and Single-Step Synthesis of Substituted 12H-Quinoxalino-[2,3-b][1,4]benzothiazines and -benzoxazines. Liebigs Annalen der Chemie, v. 1987, n. 8, p. 921-925, 1987. Disponível em:https://doi.org/10.1002/jlac.198719870849

[2] ALCOLEA PALAFOX, M. et al. Study of phenothiazine and N methyl phenothiazine by infrared, Raman, 1H-, and 13C-NMR spectroscopies. International Journal of Quantum Chemistry, v. 89, n. 3, p. 147–171, 2002. Disponível em:https://doi.org/10.1002/qua.10314.

[3] ALSWAH, M. et al. Synthesis and Biological Evaluation of Some [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline Derivatives as Novel Anticonvulsant Agents. ISRN Organic Chemistry, v. 2013, art. 587054, p. 1-10, 2013. Disponível em:https://doi.org/10.1155/2013/587054.

[4] CHEN, Meng-Chi; CHEN, Deng-Gao; CHOU, Pi-Tai. Fluorescent chromophores containing the nitro group: relatively unexplored emissive properties. ChemPlusChem, v. 86, n. 1, p. 11–27, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1002/cplu.202000592.

[5] GRITSENKO, A. N. et al. Phenothiazine syntheses: XXI. 3-Aminophenothiazine and some of its transformation products. Chemistry of Heterocyclic Compounds, v. 3, n. 4, p. 537-539, 1967. Disponível em:https://doi.org/10.1007/BF00481596.

[6] HOSSEINNEZHAD, M. et al. Synthesis and application of some novel fluorescent heterocyclic disperse dyestuffs based on phenothiazine on polyester. Arabian Journal of Chemistry, v. 12, n. 8, p. 2069–2076, 2019. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.027.

[7] KAMBALE, V.; JADHAV, J.; PISTE, P. Ultrasound-assisted, green and efficient synthesis of ferrocene-appended azo-phenothiazines. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, v. 4, art. 100125, 2021. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100125.

[8] KAUSHIK, Rahul et al. Near-Infrared Probes for Biothiols (Cysteine, Homocysteine, and Glutathione): A Comprehensive Review. ACS Omega, v. 8, n. 1, p. 98–126, 2023. Disponível em:https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06218.

[9] KHAN, Faizal; MISRA, Rajneesh. Recent advances in the development of phenothiazine and its fluorescent derivatives for optoelectronic applications. Journal of Materials Chemistry C, v. 11, n. 8, p. 2786–2825, 2023. Disponível em:https://doi.org/10.1039/d2tc04326b.

[10] KUMAR, A. et al. O metabolismo e a importância da homocisteína na nutrição e saúde. Nutrition & Metabolism, v. 14, art. 78, 2017. Disponível em:https://doi.org/10.1186/s12986-017-0233-z.

[11] LIU, Wenjuan; CHEN, Jie; XU, Zhaochao. Fluorescent probes for biothiols based on metal complex. Coordination Chemistry Reviews, v. 429, art. 213638, 2021. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213638.

[12] LU, Xianlin; ZHAN, Yu; HE, Wei. Recent development of small-molecule fluorescent probes based on phenothiazine and its derivates. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 234, art. 112528, 2022. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2022.112528.

[13] MWAFULIRWA, M. et al. Recent advances in dual response molecular probes for biothiols. Smart Molecules, v. 2, n. 1, art. e20240044, 2024. Disponível em:https://doi.org/10.1002/smo.20240044.

[14] NARAYAN, L. et al. Quinoxaline appended 1, 2, 3-triazole: A “turn off” fluorescent probe for selective Fe3+ ion recognition. Microchemical Journal, v. 218, art. 115247, 2025. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115247.

[15] ONOABEDJE, Efeturi A. et al. Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine & phenoxazine polycycles. Journal of Molecular Structure, v. 1175, p. 956-962, 2019. Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.064.

[16] PAUDEL, S.; WU, G.; WANG, X. Amino Acids in Cell Signaling: Regulation and Function. In: WU, G. (ed.). Amino Acids in Nutrition and Health. Cham: Springer, 2021. p. 19-37. (Advances in Experimental Medicine and Biology, v. 1332). Disponível em:https://doi.org/10.1007/978-3-030-74180-8_2.

[17] PAVÃO, Maria Leonor et al. Chapter Three - Cysteine and related aminothiols in cardiovascular disease, obesity and insulin resistance. Advances in Clinical Chemistry, v. 109, p. 75-127, 2022. Disponível em:https://doi.org/10.1016/bs.acc.2022.03.003.

[18] WANG, Bo et al.Preparation method of 3-aminophenothiazine. Depositante: Bo Wang. CN121591677A. Depósito: 3 mar. 2026.

[19] ZHANG, W. et al. Simultaneous Determination of Glutathione, Cysteine, Homocysteine, and Cysteinylglycine in Biological Fluids by Ion-Pairing High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Precolumn Derivatization. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 62, n. 25, p. 5845–5852, 2014. Disponível em:https://doi.org/10.1021/jf5014007.

[20] ZHENG, Y. et al. A Phenothiazine-HPQ Based Fluorescent Probe with a Large Stokes Shift for Sensing Biothiols in Living Systems. Molecules, v. 26, n. 8, art. 2337, 2021. Disponível em:https://doi.org/10.3390/molecules26082337.

Anexos



Figura 1 - Rota sintética dos derivados FTZ1, FTZ2 e FTZ3



Figura 2 - Rota sintética do derivado BOQX1



Figura 3 - Espectros de IV da NFTZ e NFTZ_RC



Figura 4 - Espectro de RMN de 1H do composto NFTZ



Figura 5 - Espectro de RMN de 13C do composto NFTZ



Figura 6 - Fluorescência emitida pelo BOQX e N-BOQX



Figura 7 - Espectros de IV do BOQX e N-BOQX

CÓDIGO: ET1445

AUTOR: ANA BEATRIZ SALDANHA DA SILVA EZEQUIEL

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: Influência da Razão Si/Al e da Dopagem Metálica em Zeólitas ZSM-5 para Ozonização Catalítica de Água Produzida.

Resumo

A água produzida é um dos principais efluentes gerados na exploração e produção de petróleo e gás natural, apresentando elevada complexidade físico-química e contaminantes como hidrocarbonetos, fenóis, sais e metais. Diante das limitações dos métodos convencionais de tratamento, os Processos Oxidativos Avançados destacam-se pela capacidade de degradar compostos orgânicos recalcitrantes. Nesse contexto, este trabalho avalia a influência da razão silício/alumínio (Si/Al) e da dopagem metálica em zeólitas ZSM-5 aplicadas à ozonização catalítica para o tratamento de água produzida. Foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al de 25 e 50 pelo método hidrotérmico, posteriormente calcinadas e modificadas com cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn) por troca iônica. Os materiais foram submetidos a caracterizações estruturais e físico-químicas para verificar a formação da estrutura ZSM-5 e avaliar os efeitos da composição e da incorporação metálica. Os resultados obtidos até o momento demonstram a viabilidade da síntese das zeólitas com diferentes razões Si/Al e da incorporação dos metais estudados, resultando em materiais com potencial para aplicação na ozonização catalítica. O estudo contribui para o desenvolvimento de catalisadores voltados a tecnologias mais sustentáveis e eficientes para o tratamento de efluentes da indústria petrolífera.

Palavras-chave: Água produzida; ZSM-5; Ozonização catalítica; Zeólitas.

TITLE: Influence of Si/Al Ratio and Metal Doping on the Performance of ZSM-5 Zeolites in Produced Water Catalytic Ozonation.

Abstract

Produced water is one of the main effluents generated during oil and natural gas exploration and production, presenting high physicochemical complexity and containing contaminants such as hydrocarbons, phenols, salts, and metals. Given the limitations of conventional treatment methods, Advanced Oxidation Processes stand out for their ability to degrade recalcitrant organic compounds. In this context, this study evaluates the influence of the silicon/aluminum (Si/Al) ratio and metal doping of ZSM-5 zeolites applied to catalytic ozonation for produced water treatment. ZSM-5 zeolites with Si/Al

ratios of 25 and 50 were synthesized by the hydrothermal method, subsequently calcined and modified with cobalt (Co), copper (Cu), iron (Fe), and manganese (Mn) through ion exchange. The materials were subjected to structural and physicochemical characterization to confirm the formation of the ZSM-5 structure and evaluate the effects of composition and metal incorporation. The results obtained so far demonstrate the feasibility of synthesizing zeolites with different Si/Al ratios and incorporating the investigated metals, resulting in materials with potential application in catalytic ozonation. This study contributes to the development of catalysts aimed at more sustainable and efficient technologies for treating effluents from the petroleum industry.

Keywords: Produced water; ZSM-5; Catalytic ozonation; Zeolites

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A água produzida (AP) é o principal efluente líquido gerado durante as atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural. Sua composição resulta da mistura entre a água presente nos reservatórios e a água injetada nos processos de recuperação de petróleo, apresentando elevada complexidade química e variabilidade composicional. Entre seus principais contaminantes destacam-se hidrocarbonetos, compostos aromáticos, fenóis, ácidos orgânicos, sólidos suspensos, metais e elevadas concentrações de sais dissolvidos (QI et al., 2021). O elevado volume de AP gerado pela indústria petrolífera, associado às exigências ambientais para descarte e reúso, demanda tecnologias mais eficientes para seu tratamento.

No Rio Grande do Norte, importante produtor de petróleo onshore no Brasil, a gestão da água produzida constitui um desafio ambiental e operacional. O crescimento da produção de petróleo na região contribui para a geração desse efluente, reforçando a necessidade de soluções capazes de remover contaminantes orgânicos recalcitrantes e possibilitar alternativas de reaproveitamento hídrico. Além disso, as condições de escassez hídrica observadas em parte do estado tornam ainda mais relevante o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento avançado desses efluentes (SILVA, 2013).

Os métodos convencionais de tratamento da AP incluem separação gravitacional, flotação, filtração e processos físico-químicos. Embora eficientes na remoção de óleo livre e sólidos suspensos, apresentam limitações na degradação de compostos orgânicos persistentes (DOTTO et al., 2020). Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam-se como alternativas promissoras por gerarem espécies altamente oxidantes capazes de degradar moléculas orgânicas de difícil remoção (MACHULEK JR. et al., 2009).

Dentre os POAs, a ozonização catalítica destaca-se por combinar o potencial oxidante do ozônio com materiais catalíticos que favorecem sua decomposição em espécies reativas, aumentando a eficiência do processo. Catalisadores heterogêneos apresentam vantagens como facilidade de separação do meio reacional, possibilidade de reutilização e estabilidade operacional. Entre esses materiais, as zeólitas destacam-se pela elevada área superficial, estabilidade térmica e química e possibilidade de modificação de suas propriedades.

A zeólita ZSM-5 é particularmente interessante para aplicações catalíticas devido à sua estrutura cristalina do tipo MFI, com sistema de poros bem definido e elevada estabilidade. Suas propriedades podem ser ajustadas pela razão silício/alumínio (Si/Al),

que influencia sua acidez, hidrofobicidade e interação com espécies reativas. A incorporação de metais de transição também pode favorecer mecanismos redox associados à ativação do ozônio, potencializando a formação de espécies oxidantes responsáveis pela degradação de contaminantes.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da razão Si/Al e da dopagem metálica em zeólitas ZSM-5 aplicadas à ozonização catalítica para o tratamento de água produzida. Foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al de 25 e 50, posteriormente modificadas com cobalto, cobre, ferro e manganês. A investigação busca contribuir para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e de tecnologias sustentáveis aplicadas ao tratamento de efluentes da indústria de petróleo e gás.

Metodologia

2. METODOLOGIA

2.1 Levantamento bibliográfico e definição dos parâmetros experimentais

Inicialmente, foi realizado levantamento bibliográfico para definição dos parâmetros experimentais. A ZSM-5 foi selecionada em função de sua estrutura e propriedades favoráveis à aplicação em processos catalíticos. A literatura também subsidiou a escolha das razões Si/Al, dos metais de transição, dos respectivos teores de impregnação e da quantidade de catalisador empregada nos ensaios de degradação.

2.2 Síntese das zeólitas ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 com razões molares Si/Al = 25 e 50 foram sintetizadas simultaneamente pelo método hidrotérmico estático, utilizando sementes previamente preparadas. Inicialmente, o NaOH foi dissolvido em parte da água de síntese ($H_2O(1)$), seguido da adição de aluminato de sódio. Separadamente, a sílica Aerosil® 200 foi dispersa em $H_2O(2)$. As misturas foram combinadas sob agitação por 2 h e, posteriormente, adicionaram-se o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e a semente de ZSM-5.

Para a síntese com Si/Al = 50, a composição molar do gel, tomando-se SiO_2 como base unitária, foi: 1 SiO_2 : 0,020 Al_2O_3 : 0,100 Na_2O : 0,1545 NaOH : 32 H_2O : 0,0509 semente. Para Si/Al = 25, foram utilizados 11,31 g de Aerosil® 200, 0,70 g de $NaAlO_2$, 1,01 g de NaOH, 99,75 g de $H_2O(1)$, 8,73 g de $H_2O(2)$, 3,10 g de TPAOH e 5,75 g de semente. Para Si/Al = 50, manteve-se a mesma composição, reduzindo-se pela metade a massa de $NaAlO_2$.

Após homogeneização, os géis foram transferidos para autoclaves de Teflon revestidas com aço e submetidos à cristalização hidrotérmica estática a 180 °C por 48 h. Os sólidos obtidos foram recuperados por filtração, lavados com água destilada até pH próximo de 7 e secos. Posteriormente, foram calcinados a 550 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1}, durante 6 h, sendo então armazenados para a etapa de impregnação.

2.3 Caracterização das zeólitas sintetizadas

Após síntese e calcinação, as zeólitas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX). O DRX foi utilizado para verificar a formação e a manutenção da estrutura cristalina do tipo MFI, característica da ZSM-5, enquanto o FRX permitiu avaliar a composição química e a razão Si/Al obtida, comparando-a aos valores teóricos. Como análises complementares, estão previstas a determinação da área superficial específica por adsorção de N_2, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), MEV-EDS, análise de distribuição do tamanho de partículas (PSA) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2.4 Modificação das zeólitas com metais de transição

As ZSM-5 com Si/Al = 25 e 50 foram modificadas por impregnação por via úmida, utilizando nitratos de Mn, Fe, Co e Cu como precursores. Para cada impregnação, aproximadamente 2 g de zeólita foram empregados como suporte. As massas dos sais foram calculadas para obter teores mássicos de 5% de Mn, 1% de Fe, 3% de Co e 2% de Cu em relação à zeólita.

Os nitratos metálicos foram dissolvidos em solução hidroalcoólica contendo 70% de etanol, com volume final de 100 mL. As soluções foram aplicadas por aspersão sobre os suportes em etapas sucessivas, intercaladas por períodos de secagem em estufa de aproximadamente 5 a 7 min, favorecendo a evaporação do solvente e a deposição homogênea dos metais. Ao final, os materiais foram secos e submetidos aos tratamentos térmicos posteriormente definidos.

2.5 Caracterização das zeólitas modificadas

As zeólitas impregnadas foram caracterizadas por DRX, FRX e MEV. O DRX foi empregado para verificar a manutenção da estrutura MFI após a incorporação dos metais; o FRX, para determinar os teores metálicos efetivamente incorporados e compará-los aos valores teóricos; e o MEV, para avaliar a morfologia, a superfície e as características dos cristais após a modificação.

2.6 Ensaios de ozonização e avaliação da degradação por HPLC

Foram realizados três ensaios de ozonização em reator equipado com entrada e saída de ozônio e sistema de agitação. Nos dois primeiros ensaios, utilizou-se solução de fenol a 30 ppm como matriz modelo, avaliando-se as ZSM-5 com Si/Al = 25 e 50, não modificadas e impregnadas com Cu, Mn, Fe e Co. O primeiro ensaio foi realizado em pH 7 e o segundo em pH 3, ambos com 15 min de ozonização. Ao final, foram coletadas alíquotas para análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

No terceiro ensaio, utilizou-se água produzida real como matriz, sendo selecionados os materiais que apresentaram melhores resultados nos ensaios anteriores. Foram coletadas alíquotas após 15 e 30 min de reação, permitindo avaliar a influência do tempo de contato na degradação dos contaminantes.

Em todos os ensaios foram realizados controles contendo apenas ozônio e ozônio na presença de ZSM-5 não modificada, possibilitando comparar os desempenhos e avaliar a contribuição da incorporação dos metais na ozonização catalítica. Para as amostras de

água produzida, as alíquotas coletadas em 15 e 30 min foram submetidas à extração líquido-líquido para separação das fases aquosa e orgânica. A fase orgânica foi posteriormente analisada por HPLC para avaliação da degradação dos contaminantes presentes na matriz real.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos parâmetros experimentais obtidos na literatura, foi realizada a síntese das zeólitas ZSM-5 em diferentes razões Si/Al (Fig. 1 e Fig. 2). A obtenção dos materiais foi avaliada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Os resultados de DRX permitiram identificar a formação da estrutura cristalina característica da ZSM-5, pertencente ao tipo estrutural MFI, evidenciada pela presença dos principais picos de difração característicos desse material. A comparação dos difratogramas obtidos com o padrão retirado da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) permitiu verificar a similaridade entre os materiais sintetizados e o material de referência, indicando a obtenção bem-sucedida da estrutura desejada.

Na Fig. 3 são apresentados os difratogramas das ZSM-5 sintetizadas nas razões Si/Al de 25 e 50, juntamente com o padrão da ZSM-5 retirado da IZA (Fig. 4). Observa-se que os materiais sintetizados apresentam reflexões nas regiões características da estrutura MFI, especialmente nas faixas de aproximadamente 7–9° e 23–25° (2θ), que são associadas às principais reflexões da estrutura cristalina da ZSM-5. A presença desses sinais, em conjunto com a similaridade do perfil dos difratogramas em relação ao material padrão, indica que o processo de síntese empregado foi capaz de formar a estrutura cristalina desejada.

Os resultados obtidos por Fluorescência de Raios X (FRX) (Fig. 5) foram fundamentais para dar continuidade à pesquisa, uma vez que essa técnica, de caráter semiquantitativo, permitiu avaliar a composição elementar das zeólitas sintetizadas e estimar as proporções de silício e alumínio presentes nos materiais. Para as amostras com razões Si/Al nominais de 25 e 50, foram obtidas razões Si/Al de 20,05 e 41,73, respectivamente. Embora os valores obtidos por FRX apresentem caráter semiquantitativo e possam apresentar diferenças em relação às razões nominais estabelecidas no gel de síntese, os resultados indicam uma correspondência entre a composição inicial e a composição final dos materiais.

A obtenção de razões Si/Al distintas evidencia que a variação da composição do gel de síntese foi refletida na composição das zeólitas obtidas, resultando em materiais com diferentes teores relativos de alumínio. Dessa forma, os resultados de FRX forneceram uma estimativa da composição química dos materiais e permitiram verificar a obtenção de zeólitas com diferentes razões Si/Al, possibilitando o prosseguimento das etapas de caracterização e avaliação da atividade catalítica das amostras sintetizadas.

A partir da confirmação da obtenção das ZSM-5 com razões Si/Al de 25 e 50, foram realizadas as etapas seguintes da pesquisa, que consistiram na impregnação das

amostras com os metais selecionados, conforme descrito na metodologia. Foram utilizados quatro metais: manganês (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co) e ferro (Fe), nas porcentagens estabelecidas previamente. As figuras 6 e 7 mostram como as zeólitas se apresentaram após a etapa de dopagem.

Após a impregnação, as amostras dopadas foram submetidas às análises de DRX e FRX. Por meio do DRX (Fig. 8), foi possível verificar que o processo de impregnação não provocou alterações significativas na estrutura cristalina característica da ZSM-5, indicando a preservação da estrutura zeolítica após a incorporação dos metais.

A análise de FRX permitiu ainda estimar, de forma semiquantitativa, os teores dos metais incorporados às diferentes amostras, fornecendo informações acerca da composição elementar dos catalisadores obtidos (Tab. 1). Para a ZSM-5 com razão Si/Al = 25, foram estimados teores de 6,66% de Mn, 3,78% de Co, 2,58% de Cu e 0,73% de Fe, enquanto, para a ZSM-5 com razão Si/Al = 50, foram obtidos valores estimados de 6,93%, 4,70%, 3,24% e 0,85% para Mn, Co, Cu e Fe, respectivamente. Ressalta-se que, por se tratar de uma técnica de caráter semiquantitativo, os valores apresentados devem ser interpretados como estimativas da composição elementar dos materiais, não correspondendo necessariamente aos teores absolutos dos metais presentes. Ainda assim, os resultados permitem comparar a composição relativa entre as diferentes amostras e verificar a presença dos metais empregados na etapa de impregnação, fornecendo uma indicação da incorporação desses elementos às zeólitas sintetizadas.

As diferenças observadas entre os valores nominais de impregnação e os teores determinados por FRX não devem ser interpretadas como uma medida direta da eficiência da impregnação, uma vez que a técnica empregada apresenta caráter semiquantitativo e, portanto, limitações quanto à determinação precisa da concentração real dos elementos presentes. A identificação dos quatro dopantes nas zeólitas foi, portanto, fundamental para confirmar a obtenção dos materiais modificados, permitindo o prosseguimento da pesquisa para a avaliação de suas propriedades e do desempenho catalítico no processo de oxidação estudado.
Os resultados obtidos por CLAE demonstraram que o processo de ozonização catalítica foi efetivo na degradação do fenol, conforme apresentado na Tabela X. No Teste 1 (Fig. 9), realizado em pH 7, observou-se que a incorporação dos metais à ZSM-5 promoveu um aumento da degradação em relação ao sistema contendo apenas ozônio e à zeólita pura, evidenciando o efeito positivo da modificação dos catalisadores. Entre os materiais avaliados, o Cu apresentou o melhor desempenho, alcançando 51,53% de degradação, indicando maior contribuição desse dopante para a oxidação do fenol nessa condição.
No Teste 2 (Fig. 10), conduzido em pH 3, as zeólitas dopadas mantiveram elevados percentuais de degradação, confirmando a eficiência do processo em meio ácido. Nessa condição, o Co foi o dopante mais eficiente, atingindo 61,91% de degradação na ZSM-5 com razão Si/Al = 50, enquanto os demais catalisadores também apresentaram desempenhos superiores ao sistema não catalisado. De modo geral, os resultados confirmam que a modificação da ZSM-5 com metais de transição favoreceu a degradação do fenol, destacando o Cu como o catalisador mais eficiente em pH 7 e o Co como o de melhor desempenho em pH 3, de acordo com a Fig. 7 e a Fig. 8.

Conclusão

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram, de forma inicial, a viabilidade da síntese e modificação de zeólitas ZSM-5 para aplicação na degradação de fenol por ozonização catalítica. Por se tratar de uma pesquisa em estágio inicial, os resultados apresentados constituem uma etapa de avaliação do comportamento dos materiais e do sistema reacional, fornecendo uma base para o aprofundamento dos estudos.

As zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al nominais de 25 e 50 foram sintetizadas com sucesso, sendo sua composição avaliada por FRX. Posteriormente, as amostras foram impregnadas com Mn, Co, Cu e Fe, e a presença dos metais foi confirmada pela caracterização por FRX. Os resultados de DRX também indicaram a preservação da estrutura cristalina característica da ZSM-5 após a impregnação, evidenciando que a modificação dos materiais não comprometeu sua estrutura.

Os ensaios de degradação de fenol acompanhados por CLAE confirmaram a eficiência do sistema de ozonização catalítica e demonstraram que a utilização das zeólitas modificadas favoreceu a degradação do contaminante. No pH 7, o catalisador contendo Cu apresentou o maior percentual de degradação, atingindo 51,53%. Já no pH 3, o melhor desempenho foi observado para a ZSM-5 impregnada com Co, com 61,91% de degradação. Esses resultados evidenciam que a natureza do metal e as condições do meio reacional exercem influência sobre a atividade catalítica dos materiais.

Como a pesquisa ainda se encontra em fase inicial, os resultados obtidos direcionam as próximas etapas do estudo. Entre as perspectivas futuras está a realização de ensaios de lixiviação, visando avaliar a estabilidade dos metais impregnados durante o processo e verificar a possível liberação desses elementos para a solução. Também será importante avançar para a aplicação do processo em matrizes reais, especialmente no tratamento de água produzida e outros efluentes de maior complexidade, permitindo avaliar o comportamento dos catalisadores na presença de diferentes contaminantes e interferentes.

Outra etapa prevista é a avaliação do reciclo dos catalisadores, investigando a manutenção da atividade catalítica após sucessivos ciclos de utilização e, consequentemente, sua vida útil. Por fim, pretende-se ampliar o estudo para uma nova estrutura zeolítica, a FAU, possibilitando a comparação de seu desempenho com a ZSM-5 e contribuindo para a identificação de materiais mais eficientes para a aplicação em processos de ozonização catalítica.

Assim, os resultados alcançados representam uma base promissora para a continuidade da pesquisa, permitindo avançar da avaliação inicial dos materiais sintetizados para estudos de estabilidade, reutilização e aplicação em condições cada vez mais próximas de sistemas reais.

Referências

REFERÊNCIAS

AMIN, N. A. S.; AKHTAR, J.; RAI, H. K. Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal. Chemical Engineering Journal, v. 158, n. 3, p. 520–527, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.042.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Patent n. 3,702,886, 14 nov. 1972.

ASGARI, G.; RAHMANI, A. R.; BARJASTEH ASKARI, F.; GODINI, K. Catalytic ozonation of phenol using copper coated pumice and zeolite as catalysts. Journal of Research in Health Sciences, v. 12, n. 2, p. 93–97, 2012.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARAUTO, R. J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. Chemical Reviews, Washington, v. 103, n. 3, p. 663–702, 2003.

DONG, Y.; YANG, H.; HE, K.; WU, X.; ZHANG, A. Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone. Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, n. 3–4, p. 163–168, 2008. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.023.

DOTTO, G. L. et al. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2020.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

GOMES, H. I.; JONES, A.; ROGERSON, M.; GREENWAY, G. M.; LISBOA, P.; JUDD, S. J. Removal of organic contaminants from produced water by ozone-based processes: a review. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 640–641, p. 1206–1222, 2018.

IKHLAQ, D. R.; BROWN, B.; KASPRZYK-HORDERN, B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, v. 154–155, p. 110–122, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.010.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Database of Zeolite Structures. Disponível em: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/. Acesso em: 7 jul. 2026.

JIMÉNEZ, S. et al. Produced water treatment using advanced oxidation processes: a review. Chemosphere, Amsterdam, v. 247, 125388, 2020.

KULKARNI, P.; MALLIKARJUNAN, K.; KUMAR, P. Catalytic ozonation for degradation of refractory organic pollutants in wastewater: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, Amsterdam, v. 11, 2023.

MACHULEK JR., A. et al. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2009.

PRADA-VÁSQUEZ, M. A. et al. Application of catalytic ozonation using Y zeolite in the elimination of pharmaceuticals in effluents from municipal wastewater treatment

plants. Science of the Total Environment, v. 925, 171625, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.171625.

QI, [INICIAIS]. et al. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2021.

SILVA, [INICIAIS]. [REFERÊNCIA A SER CONFIRMADA]. 2013.

ZHANG, J.; SHAO, S.; DING, X.; LI, Z.; JING, J.; JIAO, W.; LIU, Y. Removal of phenol from wastewater by high-gravity intensified heterogeneous catalytic ozonation with activated carbon. Environmental Science and Pollution Research, v. 29, n. 23, p. 34830–34840, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-18093-y.

Anexos



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras



Anexo de figuras

CÓDIGO: ET1452

AUTOR: JORDANNA LAYSE BEZERRA COSTA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Otimização da Extração Organosolv de Lignina Proveniente de biomassas residuais por Planejamento Experimental I-Optimal

Resumo

A lignina é o segundo biopolímero natural mais abundante da Terra e uma importante fonte renovável de compostos aromáticos, apresentando potencial para aplicações em materiais e produtos químicos de alto valor agregado. Este trabalho teve como objetivo otimizar a extração organossolv de lignina proveniente da cana-de-açúcar e casca de jaca utilizando planejamento experimental I-Optimal. A extração foi realizada empregando etanol como solvente e ácido sulfúrico como catalisador. A lignina obtida foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Os resultados preliminares confirmaram a presença de grupos funcionais característicos da estrutura lignínica e um comportamento térmico compatível com ligninas obtidas por processo organosolv. O planejamento experimental encontra-se em andamento e permitirá avaliar a influência das variáveis operacionais sobre o rendimento da extração, contribuindo para a valorização da cana-de-açúcar e casca de jaca como matéria-primas para aplicações em biorrefinarias sustentáveis.

Palavras-chave: Lignina. Biorrefinaria. Resíduos agroindustriais. Planejamento Experim

TITLE: Optimization of Organosolv Lignin Extraction from Residual Biomass Using I-Optimal Experimental Design

Abstract

Lignin is the second most abundant natural biopolymer on Earth and an important renewable source of aromatic compounds, with significant potential for applications in high-value-added materials and chemicals. This study aimed to optimize the organosolv

extraction of lignin from sugarcane and jackfruit peel using an I-Optimal experimental design. The extraction was performed using ethanol as the solvent and sulfuric acid as the catalyst. The obtained lignin was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG/DTG). Preliminary results confirmed the presence of functional groups characteristic of the lignin structure and thermal behavior consistent with lignins obtained through the organosolv process. The experimental design is currently in progress and will allow the influence of operational variables on extraction yield to be evaluated, contributing to the valorization of sugarcane and jackfruit peel as feedstocks for sustainable biorefinery applications.

Keywords: Lignin. Biorefinery. Agro-industrial waste. Experimental design.

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é um recurso renovável, abundante e de baixo custo, constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, componentes que desempenham funções estruturais essenciais na parede celular vegetal, conforme ilustrado na Figura 1 (Melikoglu, 2025). Devido ao seu potencial para a produção sustentável de combustíveis, produtos químicos e materiais de alto valor agregado, essa biomassa tem recebido crescente atenção no contexto das biorrefinarias, que visam o aproveitamento integral de recursos renováveis (Karlsson, 2022).

Figura 1: Representação das unidades poliméricas contidas nas biomassas lignocelulósicas.

Fonte: Autora, 2026.

Entre seus constituintes, a lignina destaca-se por ser o segundo biopolímero natural mais abundante da Terra e a principal fonte renovável de compostos aromáticos, apresentando elevado potencial para substituir matérias-primas derivadas do petróleo (Zhou, 2022; Karlsson, 2023). Apesar disso, grande parte da lignina produzida industrialmente ainda é destinada à geração de energia, permanecendo subutilizada frente às suas possíveis aplicações em materiais avançados e produtos químicos de maior valor agregado (Bajwa et al., 2019; Shorey et al., 2024).

Estruturalmente, a lignina é um polímero tridimensional complexo formado por unidades fenilpropanóides derivadas dos monolignóis p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, que originam as unidades p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente (Bergrath, 2023). Sua extração pode ser realizada por diferentes métodos, sendo o processo organossolv uma alternativa promissora por possibilitar a obtenção de lignina com elevada pureza, baixo teor de enxofre e menor degradação estrutural, características que ampliam seu potencial de aplicação em materiais e produtos renováveis (Liu et al., 2019; Linan et al., 2023).

Nesse contexto, a otimização das condições de extração torna-se fundamental para maximizar o rendimento e a qualidade da lignina obtida. Ferramentas estatísticas baseadas em Planejamento de Experimentos (Design of Experiments – DoE) permitem avaliar simultaneamente os efeitos e as interações entre diferentes variáveis do processo, reduzindo o número de ensaios e aumentando a confiabilidade dos resultados. Assim, o presente estudo tem como objetivo otimizar a extração organossolv da lignina proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de jaca utilizando um planejamento experimental I-Optimal, visando identificar as condições mais adequadas para a valorização desse resíduo agroindustrial no contexto das biorrefinarias sustentáveis.

Metodologia

2 METODOLOGIA

2.1 Origem e preparação das biomassas

As biomassas residuais de cana-de-açúcar (CA) e casca de jaca (JA) foram obtidas e encaminhadas ao laboratório para posterior processamento. No laboratório, as biomassas foram lavadas em água corrente para remoção de impurezas superficiais e, em seguida, secas em estufa a 100 °C por 24 h. Após a secagem, os materiais foram triturados em moinho de facas e submetidos ao peneiramento, sendo selecionadas as partículas com granulometria entre 25 e 50 mesh. O processo de preparação das biomassas e as etapas empregadas para a extração da lignina estão apresentados no fluxograma da Figura 3.

Figura 3: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.

Fonte: Autora, 2026.

2.2 Tratamento organosolv

A lignina foi extraída das biomassas de cana-de-açúcar (CA) e casca de jaca (JA) por meio do processo organossolve, utilizando etanol PA como solvente e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 mol·L^{-1} como catalisador. Após o preparo e a padronização granulométrica das biomassas, 2,5g de cada material foram submetidos ao tratamento organossolve em autoclave, utilizando as condições de 90-160 °C por 30-90 min.

Após o tratamento, a mistura reacional foi resfriada e filtrada para separação da fração sólida residual e do licor obtido, contendo a lignina solubilizada. A lignina foi recuperada por precipitação em água destilada, seguida de sucessivas etapas de centrifugação e lavagem com água destilada até a obtenção de pH próximo à neutralidade. Posteriormente, o material recuperado foi seco em estufa a 55 °C por 12 horas. O rendimento da extração de lignina foi determinado pela relação entre a massa de lignina obtida e a massa inicial de biomassa utilizada no processo. Todas as etapas de tratamento das biomassas in natura até a total extração podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.

Fonte: Autora, 2026.

2.3 Planejamento experimental I-Optimal para a extração da lignina

Após a realização de testes preliminares para definição das condições experimentais da extração de lignina das biomassas de cana-de-açúcar e casca de jaca, foi elaborado um planejamento experimental do tipo I-Optimal, com o auxílio do software Design-Expert® versão 13 (Stat-Ease Inc.). O planejamento teve como objetivo avaliar a influência das condições reacionais sobre o processo de extração de lignina pelo método organossolve e determinar as condições que proporcionassem maior eficiência de extração.

Foram avaliados três fatores numéricos: temperatura de reação (TR), proporção do catalisador em relação à quantidade de solvente (PC/S) e tempo de reação (t). A influência desses fatores sobre o rendimento de lignina extraída foi avaliada estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA), sendo posteriormente determinadas as condições ótimas de extração por meio da metodologia de superfície de resposta (RSM).

Além do rendimento de lignina, foi avaliada a fração sólida residual obtida após o processo de extração, visando verificar seu potencial de aproveitamento e contribuir para o uso integral da biomassa residual. Dessa forma, o estudo buscou não apenas otimizar a recuperação da lignina, mas também avaliar a possibilidade de valorização das demais frações geradas durante o processo, de acordo com os princípios de aproveitamento integral da biomassa e biorrefinaria.

A Tabela 1 apresenta os fatores e os respectivos níveis utilizados na construção do planejamento experimental I-Optimal.

Tabela 1: Fatores e níveis estudados pelo planejamento experimental I-Optimal da extração da lignina.

2.4 Caracterização das biomassas e das ligninas preliminares

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das biomassas de cana-de-açúcar e casca de jaca e das ligninas preliminares foram obtidos em um espectrômetro IRAffinity-1 (Shimadzu), equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) MIRacle (PIKE Technologies), com cristal de ZnSe, disponibilizado pela Central Analítica do Instituto de Química da UFRN. As análises foram realizadas na região de 400 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras (scans). Para a aquisição dos espectros, uma pequena quantidade de cada amostra sólida foi diretamente posicionada sobre o cristal de ZnSe, sem necessidade de preparação adicional.

Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) das amostras selecionadas foram realizadas em equipamento TG 209 F3 Tarsus (NETZSCH), disponibilizado pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL-UFRN). Aproximadamente 5,0 mg de cada amostra foram acondicionados em cadinho de alumina com capacidade de 90 µL. As análises foram conduzidas sob atmosfera de N_2, com fluxo de 100 mL·min^{-1}, taxa de aquecimento de 20 °C·min^{-1}, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C. Os dados de TG/DTG foram utilizados para avaliar o comportamento térmico e a estabilidade das amostras.

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise térmica revelou quatro principais eventos de perda de massa para as amostras de lignina comercial, jaca in natura e lignina de jaca, conforme apresentado na Figura 4 pelos resultados de DTG. A Zona I é atribuída à perda de umidade e de compostos mais leves em temperaturas inferiores a 100 °C, sendo mais pronunciada na lignina comercial. A Zona II está relacionada à degradação de polissacarídeos, álcoois alifáticos e ácidos, ocorrendo na faixa de temperatura entre 200 °C e 300 °C. A Zona III corresponde à conversão dos anéis aromáticos e das unidades siringila (S) e guaiacila (G) em fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos, em temperaturas superiores a 300 °C. Por fim, a Zona IV está associada à decomposição de frações mais condensadas da lignina, ocorrendo acima de 700 °C (M. KOUNDRI et al., 2015; M. MUSTAPHA et al., 2026).

Figura 3: Curvas TG e DTG da biomassa de jaca in natura, lignina organossolv de jaca e lignina comercial, utilizadas para avaliar o comportamento térmico e os eventos de decomposição dos materiais.

Fonte: Autor, 2026.

Observa-se que a jaca in natura apresentou perdas de massa mais intensas nas Zonas II e III em comparação às amostras de lignina, indicando maior teor de compostos orgânicos facilmente degradáveis, como álcoois alifáticos, além da conversão de anéis aromáticos em outras frações fenólicas. A principal diferença entre a lignina comercial e a lignina de jaca ocorre na Zona I: enquanto a lignina comercial apresentou um evento de perda de massa bem definido, a lignina de jaca exibiu uma degradação contínua e gradual, estendendo-se até a Zona II. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza organossolv do processo de extração, hipótese reforçada pela ausência de perda de massa significativa na Zona IV, observada apenas na lignina comercial. Esses resultados sugerem que a lignina organossolv de jaca possui uma estrutura mais condensada, com maior quantidade de anéis aromáticos condensados (M. MOUSTAQIM et al., 2018; M. FARID et al., 2023).

Além disso, todos os eventos observados estão de acordo com o comportamento esperado para ligninas obtidas por extração organossolv utilizando a mistura etanol/H_2SO_4, conforme relatado por Farid et al. (2023) em estudos sobre a influência do solvente e do catalisador ácido na extração organossolv de lignina.

Os espectros de FTIR da lignina de jaca foram obtidos na região de 4000–800 cm^{-1} (Figura 4), e as atribuições das bandas foram realizadas com base em dados reportados na literatura (LU et al., 2017; KOSTRYUKOV et al., 2023; MEINDL et al., 2022).

Figura 5: Espectros de FTIR da lignina organosolv de jaca e lignina comercial

Fonte: Autor, 2026.

As bandas observadas são características da estrutura lignínica e fornecem informações importantes sobre seus grupos funcionais e unidades estruturais. A banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O–H de grupos fenólicos e alifáticos. As bandas em 2931 e 2845 cm^{-1}, associadas ao estiramento C–H de grupos metil e metileno, apresentam baixa intensidade e estão relacionadas principalmente à presença de grupos metoxi. A banda observada em 1690 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos carbonílicos, como cetonas não conjugadas, aldeídos conjugados e grupos carboxílicos aromáticos. Já as bandas entre 1616 e 1512 cm^{-1} correspondem às vibrações C=C do esqueleto aromático da lignina, enquanto a banda em 1450 cm^{-1} está associada às deformações assimétricas C–H de grupos $–CH_3$ e $–CH_2–$. Na região entre 1350 e 1070 cm^{-1} observa-se uma banda larga resultante da sobreposição de vibrações relacionadas ao estiramento C–O e às contribuições de unidades aromáticas da lignina. Além disso, foram identificadas bandas características das unidades siringil (S) e guaiacil (G), típicas da estrutura lignínica. As contribuições das unidades S são observadas em 859 cm^{-1} e na região entre 1350 e –1070 cm^{-1}, enquanto as unidades G são identificadas em 1044 cm^{-1}, também parcialmente sobrepostas nessa faixa espectral (FAIX, 1991).

Em conjunto, esses resultados indicam a obtenção de um material com características químicas e térmicas adequadas para futuras aplicações e estudos de valorização. Além disso, os testes preliminares de extração apresentaram rendimentos entre 8 e 10% em relação à massa inicial da biomassa, valores considerados promissores para uma etapa inicial de desenvolvimento do processo. Esses resultados demonstram o potencial da casca de jaca como fonte alternativa de lignina. Espera-se que a avaliação sistemática dos parâmetros de processo possibilite aumentar ainda mais o rendimento de extração e contribuir para o aproveitamento sustentável desse resíduo agroindustrial no contexto das biorrefinarias.

Conclusão

4 CONCLUSÃO

Os resultados preliminares demonstraram que a extração organossolv possibilitou a obtenção de ligninas a partir da cana-de-açúcar e da casca de jaca, apresentando características estruturais e térmicas compatíveis com aquelas reportadas na literatura. As análises de FTIR e TG/DTG evidenciaram a presença de grupos funcionais característicos da lignina e comportamento térmico compatível com esse biopolímero. Os rendimentos preliminares variaram entre 10 e 15% para a cana-de-açúcar e entre 8 e

10% para a casca de jaca, indicando o potencial dessas biomassas residuais como fontes de lignina. O planejamento experimental I-Optimal, atualmente em desenvolvimento, permitirá avaliar a influência das condições reacionais e determinar as condições ótimas de extração, além de contribuir para o aproveitamento da fração residual gerada no processo. Dessa forma, o estudo busca ampliar a valorização desses resíduos agroindustriais no contexto de biorrefinarias sustentáveis.

Referências

5 REFERÊNCIAS

BAJWA, D. S. et al. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. Industrial Crops and Products, v. 139, p. 111526, 2019.

BERGRATH, J.; RUMPF, J.; BURGER, R.; DO, X. T.; WIRTZ, M.; SCHULZE, M. Beyond yield optimization: the impact of organosolv process parameters on lignin structure. Macromolecular Materials and Engineering, v. 308, n. 10, p. 2300093, 2023.

EL MOUSTAQIM, M.; EL KAIHAL, A.; EL MAROUANI, M.; MEN-LA-YAKHAF, S.; TAIBI, M.; SEBBAHI, S.; et al. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 9, p. 63–68, 2018.

FARID, M. A. A.; IBRAHIM, I.; LEASE, J.; TSUBOTA, T.; ANDOU, Y. Effect of solvent and acid catalyst selection on lignin recovery and purity in autoclave-assisted organosolv extraction. Bioresource Technology Reports, v. 24, p. 101622, 2023.

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. Holzforschung, v. 45, p. 21–27, 1991. DOI: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.21.

HU, J.; ZHAN, Y.; ZHOU, X. Demethylation and Acetylation Modification of Alkali Lignin and Their Potential Applications in Sunscreen. Polymers, v. 18, n. 2, p. 286, 2026. DOI: 10.3390/polym18020286.

KARLSSON, M.; VEGUNTA, V. L.; DESHPANDE, R.; LAWOKO, M. Protected lignin biorefining through cyclic extraction: gaining fundamental insights into the tuneable properties of lignin by chemometrics. Green Chemistry, v. 24, n. 3, p. 1211–1223, 2022.

KAMPEERAPAPPUN, P. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from corn husk. Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 25, n. 1, p. 19–26, 2015. DOI: 10.14456/jmmm.2015.3.

KARLSSON, M.; ROMSON, J.; ELDER, T.; EMMER, Å.; LAWOKO, M. Lignin structure and reactivity in the organosolv process studied by NMR spectroscopy, mass

spectrometry, and density functional theory. Biomacromolecules, v. 24, n. 5, p. 2314–2326, 2023.

KOSTRYUKOV, S. G.; MATYAKUBOV, K. B.; MASTEROVA, Y. Y.; KOZLOV, A. S.; PRYANICHNIKOVA, M. K.; PYNENKOV, A. A.; KHLUCHINA, N. A. Determination of lignin, cellulose, and hemicellulose in plant materials by FTIR spectroscopy. Journal of Analytical Chemistry, v. 78, n. 6, p. 496–506, 2023. DOI: 10.31857/S0044450223040102.

LINAN, L. Z. et al. Utilization of acai berry residual biomass for extraction of lignocellulosic byproducts. Journal of Bioresources and Bioproducts, v. 6, n. 4, p. 323–337, 2021.

LIU, Y. et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. Green Chemistry, v. 21, n. 13, p. 3499–3535, 2019.

LU, Y.; LU, Y.-C.; HU, H.-Q.; XIE, F.-J.; WEI, X.-Y.; FAN, X. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. Journal of Spectroscopy, v. 2017, Article ID 8951658, 2017. DOI: 10.1155/2017/8951658.

MANEKAR, S.; VERMA, R.; VARDHAN, K. H.; MITRA, K.; SHEE, D. Optimization of organosolv process for isolation of lignin from corncob in THF-H_2O solvent mixture. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 16, n. 5, p. 162, 2026.

MAT HUSSAIN, N. I. A.; SALIM, N.; MUSTAPHA, S. N. H.; MISNON, I. I.; AB RAHIM, M. H.; ROSLAN, R. UV-curable coatings reinforced with methacrylated lignin and esterified cellulose nanocrystals derived from oil palm waste. ACS Sustainable Resource Management, v. 3, n. 2, p. 508–523, 2026. DOI: https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.5c00448.

MEINDL, A.; PETUTSCHNIGG, A.; SCHNABEL, T. Microwave-Assisted Lignin Extraction—Utilizing Deep Eutectic Solvents to Their Full Potential. Polymers, v. 14, n. 20, p. 4319, 2022. DOI: 10.3390/polym14204319.

MELIKOGLU, M. Organosolv lignin: A comprehensive review of pretreatment advancements and biorefinery integration. Next Materials, v. 9, p. 101136, 2025.

SHOREY, R. et al. Valorization of lignin for advanced material applications: a review. RSC Sustainability, 2024.

ZHOU, N.; THILAKARATHNA, W. W.; HE, Q. S.; RUPASINGHE, H. V. A review: depolymerization of lignin to generate high-value bio-products: opportunities, challenges, and prospects. Frontiers in Energy Research, v. 9, p. 758744, 2022.

ZHOU, S.; JIN, K.; BUEHLER, M. J. Understanding plant biomass via computational modeling. Advanced Materials, v. 33, n. 28, p. 2003206, 2021.

Anexos



Figura 1: Representação das unidades poliméricas contidas nas biomassas lignocelulósicas



Figura 2: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.



Figura 3: Fluxograma da metodologia de preparação e extração da lignina.



Tabela 1: Fatores e níveis estudados pelo planejamento experimental I-Optimal da extração da lignina.



Figura 4: Curvas TG e DTG da biomassa de jaca in natura, lignina organossolv de jaca e lignina comercial, utilizadas para avaliar o comportamento térmico e os eventos de decomposição dos materiais.



Figura 5: Espectros de FTIR da lignina organosolv de jaca e lignina comercial

CÓDIGO: ET1518

AUTOR: ANA BEATRIZ DE BRITO REGO

ORIENTADOR: DANIEL DE LIMA PONTES

TÍTULO: Investigação espectroscópica e eletroquímica de complexos de zinco(II) direcionados à aplicação biológica

Resumo

Compostos de coordenação são utilizados como metalofármacos no tratamento de diferentes doenças, incluindo o câncer. O zinco é um elemento essencial e o segundo metal mais abundante no corpo humano, atuando na síntese e no reparo de danos oxidativos ao DNA. Complexos de Zn^{2+} com diferentes ligantes são estudados na literatura, visando o desenvolvimento de novas metalodrogas para tratamento de câncer. A apocinina (Hapo), é um inibidor da NADPH-oxidase estudada como potencial agente antitumoral, enquanto a 1,10-fenantrolina (phen) atuar como intercalador no DNA. Assim, o presente trabalho aborda o estudo de dois novos complexos, trans-$[Zn(H_2O)_2(apo)_2]$ (ZAA) e $[Zn(phen)(apo)_2]$ (ZPA) com o metal Zn(II) tendo a Hapo e a 1,10-fenantrolina como ligante. No infravermelho, o deslocamento da carbonila C=O da apocinina (Hapo) de 1657 cm^{-1} para 1631 e 1633 cm^{-1} indica a coordenação nos complexos ZAA e ZPA, com bandas de phen (1424, 850 e 723 cm^{-1}) no ZPA. O Uv-Vis exibiu bandas □–□* em 277 e 306 nm (ZAA) e 268 e 294 nm com ombro em 313 nm (ZPA), com aumento de absortividade molar e sem a presença de bandas d-d. Na voltametria cíclica não foi observado processo redox referente ao Zn(II). Entretanto, está presente processos redutivos e oxidativos do ligante apocinina. No ZAA exibiu redução em –260 e –1344 mV e oxidação em +665 mV. Já no ZPA, a oxidação está em +661 mV, com dois processos irreversíveis em –275 e –1404 mV. Com essas técnicas confirmamos a obtenção dos complexos.

Palavras-chave: Apocinina; Câncer; Fenantrolina; Zinco.

TITLE: Spectroscopic and electrochemical investigation of zinc(II) complexes for biological application

Abstract

Coordination compounds are used as metallopharmaceuticals in the treatment of different diseases, including cancer. Zinc is an essential element and the second most abundant metal in the body, acting in the synthesis and repair of oxidative DNA damage. Zn^{2+} complexes with different ligands are studied in the literature, aiming at the development of new metallodrugs for cancer treatment. Apocynin (Hapo) is an inhibitor

of NADPH-oxidase studied as a potential antitumor agent, while 1,10-phenanthroline (phen) acts as an intercalator in DNA. Thus, the present work addresses the study of two new complexes, trans-[Zn(H_2O)$_2$(apo)$_2$] (ZAA) and [Zn(phen)(apo)$_2$] (ZPA) with the metal Zn(II) and the ions Hapo and phen as ligand. In the FTIR, the displacement of the carbonyl C=O of apocynin (Hapo) from 1657 cm^{-1} to 1631 and 1633 cm^{-1} indicates coordination in the ZAA and ZPA complexes, with phen bands (1424, 850 and 723 cm^{-1}) in the ZPA. The UV-Vis showed □–□* bands at 277 and 306 nm (ZAA) and 268 and 294 nm with shoulder at 313 nm (ZPA), with increased molar absorptivity and without the presence of d-d bands. In cyclic voltammetry, no redox process was observed for Zn(II). However, reductive and oxidative processes of the apocynin ligand are present. In ZAA, it showed a reduction of –260 and –1344 mV and oxidation of +665 mV. In the ZPA, the oxidation is at +661 mV, with two irreversible processes at –275 and –1404 mV. With these techniques we confirm the obtaining of the complexes.

Keywords: Apocynin; Cancer; Phenanthroline; Zinc.

Introdução

A química de coordenação compreende os compostos originados a partir de pelo menos um átomo metálico central, geralmente um metal de transição, ligado coordenativamente a ligantes. Esses compostos podem ser aplicados em diferentes áreas, com destaque para a utilização como metalofármacos no tratamento do câncer (Miessler et al., 2014)(Naqi Ahamad et al., 2020).

O zinco (Zn^{2+}) é um elemento essencial e o segundo metal mais abundante no corpo humano. Atua como constituinte fundamental de diversas enzimas, desempenhando papéis estruturais e catalíticos. Está relacionado com a síntese e o reparo do DNA, operando como fator de transcrição e tradutor da mensagem genética, além de exercer função crítica no metabolismo celular e na defesa contra danos oxidativos (Costello & Franklin, 2016; Pellei et al., 2021).

No âmbito farmacológico, complexos de coordenação de Zn^{2+} vêm sendo explorados como promissores candidatos a metalofármacos anticancerígenos, tornando-se alternativa aos derivados de platina. A atividade antitumoral desses complexos está associada à sua rápida cinética de troca de ligantes, à capacidade de atuar como ácido de Lewis e ao potencial para catalisar reações hidrolíticas e consequente clivagem de DNA (Chai et al., 2018; Pellei et al., 2021).

Recentemente, agentes derivados de fontes naturais ganharam considerável atenção devido à sua usual biossegurança e atividade biológica. Nesse contexto, a apocinina, mostrada na figura 1 em anexo, é um inibidor do complexo NADPH-oxidase sendo estudada como potencial agente antitumoral frentes a vários tipos de câncer, incluindo os de pâncreas, próstata, pulmão e mama. Além disso, a apocinina possui propriedades antioxidantes, pró-oxidantes. (Arruda Matos, 2017; Petrônio et al., 2013a).

Dentre os diferentes átomos doadores disponíveis, o nitrogênio se destaca na química de coordenação do zinco. Dados da literatura mostram que a principal classe de compostos que tem a capacidade de interagir com o DNA são os complexos contendo ligantes nitrogenados, através de intercalação e/ou ligação ao sulco do DNA (MATOS et al.,

2019; DAWOOD et al., 2026). Adicionalmente, o acúmulo intracelular de zinco exerce um papel antitumoral determinante, sendo capaz de inibir as atividades invasivas e migratórias em células prostáticas malignas.(Franklin & Costello, 2007; Matos et al., 2019).

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de novos complexos trans-$[Zn(H_2O)_2(apo)_2]$ (ZAA) e $[Zn(phen)(apo)_2]$ (ZPA), conforme estruturas apresentadas na figura 3A e 3B, tendo o íon apocinina (apo) figura 1 e a 1,10 fenantrolina (phen) figura 2 como ligantes, buscando potencial atividade antitumoral. Os compostos foram caracterizados por infravermelho, Uv-Vis e voltametria cíclica.

Metodologia

Procedimentos de Síntese

Procedimentos de síntese do complexo *trans*-$[Zn(H_2O)_2(apo)_2]$ - ZAA

O complexo foi sintetizado em meio aquoso a partir da utilização de proporções estequiométrica de sal de zinco(II) e apocinina, sob aquecimento a 60°C e agitação por 3h. Após este período a solução foi resfriada e o sólido separado por filtração e lavado com metanol. Rendimento: 89%.

Procedimentos de síntese do complexo $[Zn(phen)(apo)_2]$ - ZPA

O composto foi obtido em meio metanólico a partir da reação de $[Zn(phen)(Cl)_2]$ e apocinina em meio metanoico, sob refluxo e agitação por 3h. Após este período o sólido obtido foi filtrado e lavado. Rendimento: 36,50%.

Técnicas instrumentais de análise

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no estado sólido por refletância total atenuada (ATR). A leitura foi realizada utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho da Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR. Os espectros foram registrados em transmitância, utilizando uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1}.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível foi utilizada para a caracterização do ligante apocinina e do complexo. Os espectros eletrônicos (Uv-Vis) foram obtidos na temperatura ambiente a partir da dissolução dos compostos em DMSO. Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrofotômetro Uv-visível 1800, da Hach DR 5000 utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Todos os espectros foram obtidos na região de 190 a 800 nm.

Voltametria cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando potenciostato EPSILON da Basi - Bioanalytical Systems. Utilizou-se uma célula eletroquímica composto por um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência de Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução de perclorato de tetrabutilamina (TBAP) 0,1 mol L^{-1}. A solução foi degaseificada com gás argônio previamente as análises.

Resultados e Discussões

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho da Hapo (Figuras 4 e 5) apresentam uma banda definida em 3297 cm^{-1} referente ao ν(O-H) da hidroxila fenólica. A banda de estiramento da cetona (νC=O) é observada em 1657 cm^{-1}. As bandas νC=C do anel aromático da apocinina livre são encontradas em 1572 e 1517 cm^{-1}. Já em 1288 cm^{-1} encontra-se a vibração de estiramento da ligação carbono-oxigênio fenólica (ϟC-O) e as deformações axiais da ligação éter (νC-O-C) surgem em 1215 e 1024 cm^{-1}, acompanhadas pelas deformações angulares associadas ao grupo metil (δCH3) em 1421, 901 e 848 cm^{-1}. O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo ZAA (Figura 4) não apresentou a banda referente ao ν(O-H) fenólico em 3297 cm^{-1} por estar desprotonado mediante a coordenação com o metal. No entanto, é observado uma banda larga em 3276 cm^{-1} atribuída ao nOH das moléculas de água coordenadas ao centro metálico. A banda de estiramento da carbonila (νC=O) do íon apocinina é observada deslocada para 1631 cm^{-1}, evidenciando que a coordenação ao íon metálico afeta a densidade eletrônica do grupo carbonila, diminuindo o caráter □ desta ligação. O anel aromático da apocinina também é afetado pela coordenação ao metal. A banda referente ao νC=C, por exemplo, se desloca de 1517 cm^{-1} no reagente Hapo para 1499 cm^{-1} no ZAA. Por sua vez, as bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metóxido (ϟC-O-C) deslocam-se de 1215 e 1024 cm^{-1} para 1211 e 1030 cm^{-1}, respectivamente, refletindo a redistribuição eletrônica. As deformações angulares (δCH3) são observadas no espectro em 1432, 933, 873 e 801 cm^{-1}. O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo precursor (ZPCl) (Figura 5) exibe bandas características exclusivas da 1,10-fenantrolina, destacando-se a banda em 1426 cm^{-1}, atribuída à vibração νC=N do anel aromático da fenantrolina. O espectro apresenta ainda modos vibracionais em 1624, 1585 e 1517 cm^{-1}, atribuídos às vibrações de νC=C e νC=N do ligante. Na região de menor número de onda, o precursor ZPCl apresenta duas bandas expressivas em 850 e 723 cm^{-1}, características de deformação angular δC-H fora do plano do ligante phen. Adicionalmente, verifica-se a ausência da banda larga na região de 3297 cm^{-1}, comprovando a inexistência de moléculas de água na sua esfera de coordenação. No espectro de absorção na região do infravermelho do complexo ZPA (Figura 5), observa-se a sobreposição de bandas vibracionais de ambos os ligantes coordenados ao centro metálico. A presença da apocinina na esfera de coordenação do metal é confirmada pelo estiramento da carbonila (νC=O) em 1633 cm^{-1}, deslocada para menor número de onda em relação ao ligante livre (1657 cm^{-1}), resultando na diminuição do caráter π da dupla ligação. O deslocamento de uma das bandas de νC=C de 1517 cm^{-1} no ligante livre para 1507 cm^{-1} no complexo ZPA evidencia que o anel aromático da apocinina é diretamente afetado pela coordenação do centro metálico. Outras vibrações do νC=C são detectadas em 1583 e 1507 cm^{-1} de ambos os ligantes. Além disso, a banda em 1424 cm^{-1} é

atribuída a sobreposição do estiramento νC=N da fenantrolina com a deformação angular δCH3 do grupo metóxido da apocinina. O estiramento νC-O fenólico é destacado em 1284 cm^{-1}, confirmando a coordenação pelo oxigênio desprotonado (-O-). Na região de baixa frequência, destacam-se duas bandas intensas em 850 e 723 cm^{-1}, características da deformação angular C-H fora do plano referente a fenantrolina, tais bandas permanecem sem deslocamento em relação ao precursor ZPCl (850 e 723 cm^{-1}), evidenciando a coordenação da 1,10-fenantrolina no complexo ZPA. Por fim, a ausência de bandas largas na faixa de 3200–3600 cm^{-1} confirma a completa substituição dos ligantes cloretos e a inexistência de moléculas de água na esfera de coordenação do composto ZPA.

Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O espectro eletrônico do ligante livre apocinina em solução de dimetilsulfóxido (dmso) 1.10^{-5} M, conforme mostrado na figura 6, apresentou duas bandas intraligantes na região do ultravioleta, características de transições □□□∗, com absorção máxima em 277 nm (ε = 11.500 L mol^{-1} cm^{-1}) e em 304 nm (ε = 9.630 L mol^{-1} cm^{-1}). O perfil dos espectros é consequência da presença dos três diferentes substituintes presentes no anel aromático: cetona (-C(=O)CH3), metóxido (-OCH3) e fenol (-OH). Tais dados estão de acordo com o reportado na literatura. (Petrônio et al., 2013)(W. M. T. Q. De Medeiros et al., 2018) No espectro eletrônico do complexo *trans*-[$Zn(H_2O)_2(apo)_2$] em solução 1.10^{-5} M em DMSO (figura 6) as transições intraligantes do ligante apocinina são mantidas em 277 nm (ε = 15.690 L mol^{-1} cm^{-1}) e 306 nm (ε = 15.966 L mol^{-1} cm^{-1}). Entretanto, com a complexação ao íon metálico, observa-se o aumento nos coeficientes de absortividade molar (ε), em virtude da presença de dois íons apocinina presentes na esfera de coordenação. A ausência de transições d-d corrobora com a configuração eletrônica d^{10} do íon Zn^{2+}, o que impossibilita transições envolvendo os orbitais d do metal (W. M. T. Q. De Medeiros et al., 2018). O espectro do complexo precursor [$Zn(phen)(Cl)_2$] (ZPCl - figura 7) em solução de DMSO ($1.10^{-}5$ M) apresenta bandas intraligantes de transição □□□∗ da fenantrolina em 267 nm (ε = 28.367 L mol^{-1} cm^{-1}) e 293 nm (ε = 9.352 L mol^{-1} cm^{-1}) (W. M. T. Q. De Medeiros et al., 2018). No espectro do composto [Zn(phen)(apo)2] (ZPA - figura 7) é possível observar-se o perfil característico dos dois ligantes, fenantrolina e apocinina, coordenados. Com máximo de absorção em 268 nm (ε = 51.594 L mol^{-1} cm^{-1}) e 294 nm (ε = 24.461 L mol^{-1} cm^{-1}) atribuídas às transições do ligante phen, nota-se ainda um ombro em 313 nm, atribuída à presença do ligante apocinina na esfera de coordenação.

Voltametria cíclica dos compostos

O voltamograma do complexo *trans*-[$Zn(H_2O)_2(apo)_2$] (figura 8), obtido em solução de DMSO com eletrólito TBAP 0,1 mol L^{-1}, utilizando ferroceno (Fc^0/Fc^+) como padrão interno, apresenta três processos associados ao ligante apocinina coordenado. Nos voltamogramas analisados não foram observados processos referentes ao centro metálico de zinco(II), sendo inativo nessa janela de potencial estudada. Observa-se em –1344 mv um processo de redução irreversível, atribuído a redução da carbonila (C=O) segundo a literatura, adicionalmente é observado pico de redução em –260 mV que não está presente no voltamograma do ligante Hapo. Em +665 mV, destaca-se um processo de oxidação irreversível relacionado a oxidação do metóxido (-OCH3) da apocinina livre (Michalkiewicz et al., 2024; Petrônio et al., 2013b). Entretanto o voltamograma do complexo [$Zn(phen)(apo)_2$] (ZPA) (figura 9), obtido nas mesmas condições do ZAA,

apresenta dois processos irreversíveis em -275 mV e –1404 mV, com um leve deslocamento em relação ao voltamograma do ZAA. Esse comportamento reflete o efeito da 1,10-fenantrolina substituindo as moléculas de água na esfera de coordenação. Também é um pico intenso e irreversível em +661 mV, atribuído à oxidação do metóxido (-OCH3) da apocinina coordenada (Michalkiewicz et al., 2024; Petrônio et al., 2013c) .

Conclusão

Os resultados obtidos confirmaram a síntese dos compostos de interesse *trans*-[Zn(H₂O)₂(apo)₂] (ZAA) e [Zn(phen)(apo)₂] (ZPA), pela avaliação de suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas. A formação e coordenação dos ligantes nos complexos foram evidenciadas pelos espectros vibracionais na região do infravermelho. A coordenação da apocinina ao centro metálico foi evidenciada pela desprotonação do O-H fenólico, comprovada pela ausência da banda aguda do estiramento O-H em 3297 cm^{-1}. No ZAA, observou-se uma banda larga em 3276 cm^{-1} referente às moléculas de água coordenadas. O estiramento da carbonila ⌇(C=O) deslocou-se de 1657 cm^{-1} no ligante livre para 1631 cm^{-1} no ZAA e 1633 cm^{-1} no ZPA, indicando a redução do caráter □ da ligação C=O em consequência da coordenação. A presença da 1,10-fenantrolina no ZPA foi evidenciada pela banda em 1424 cm^{-1}, atribuída ao estiramento ν(C=N), e pelas bandas em 850 e 723 cm^{-1}, associadas às deformações de δC–H fora do plano, além da ausência de água na esfera de coordenação. Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis exibiram bandas de transição □□□* intraligantes, atribuídas à apocinina e à 1,10-fenantrolina, em 277 e 306 nm para o ZAA e em 268 e 294 nm, com ombro em 313 nm, para o ZPA. A ausência de transições d–d está de acordo com a configuração eletrônica d^{10} e caráter diamagnéticodo do Zn^{2+}. Na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica não foram observados processos redox atribuídos ao íon Zn^{2+} na janela de potencial investigada, com os processos associados somente aos ligantes. Foi observada a oxidação irreversível do grupo metóxi (–OCH_3) da apocinina em +665 mV para o ZAA e +661 mV para o ZPA. A redução da carbonila (C=O) apresentou-se irreversível em –1344 mV no ZAA e -1404 no ZPA. Após a coordenação da apocinina ao Zn(II), foram observados processos redox que não são observados no ligante livre, em -260 mV (ZAA) e em –275 mV (ZPA), indicando que a coordenação altera o comportamento eletroquímico da apocinina. Estudos futuros incluirão a elucidação estrutural através de difração de raios X de monocristal, além de ensaios biológicos de citotoxicidade frente a linhagens tumorais.

Referências

Arruda Matos, A. (2017). ADRIANA ARRUDA MATOS Avaliação do efeito antiproliferativo da apocinina e diapocinina em células de osteossarcoma humano. Chai, L. Q., Hu, Q., Zhang, K. Y., Zhou, L., & Huang, J. J. (2018). Synthesis, structural characterization, spectroscopic, and DFT studies of two penta-coordinated zinc(II) complexes containing quinazoline and 1, 10-phenanthroline as mixed ligands. Journal of Luminescence, 203, 234–246. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.058 Costello, L. C., & Franklin, R. B. (2016). A comprehensive review of the role of zinc in normal prostate function and metabolism; and its implications in prostate cancer. Archives of

Biochemistry and Biophysics, 611, 100–112. https://doi.org/10.1016/J.ABB.2016.04.014 De Medeiros, W. M. T. Q., De Medeiros, M. J. C., Carvalho, E. M., De Lima, J. A., Da Oliveira, V. S., De Pontes, A. C. F. B., Da Silva, F. O. N., Ellena, J. A., De Rocha, H. A. O., De Sousa, E. H. S., & De Pontes, D. L. (2018). A vanillin-based copper(ii) metal complex with a DNA-mediated apoptotic activity. RSC Advances, 8(30), 16873–16886. https://doi.org/10.1039/c8ra03626h Franklin, R. B., & Costello, L. C. (2007). Zinc as an anti-tumor agent in prostate cancer and in other cancers. Archives of Biochemistry and Biophysics, 463(2), 211–217. https://doi.org/10.1016/J.ABB.2007.02.033 Matos, C. P., Addis, Y., Nunes, P., Barroso, S., Alho, I., Martins, M., Matos, A. P. A., Marques, F., Cavaco, I., Costa Pessoa, J., & Correia, I. (2019). Exploring the cytotoxic activity of new phenanthroline salicylaldimine Zn(II) complexes. Journal of Inorganic Biochemistry, 198. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110727 Medeiros, W. (2014). WENDY MARINA TOSCANO QUEIROZ DE MEDEIROS SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXO TETRANUCLEAR DE COBRE COM O LIGANTE RESORCINARENO. Michalkiewicz, S., Skorupa, A., Jakubczyk, M., & Bębacz, K. (2024). Application of a Carbon Fiber Microelectrode as a Sensor for Apocynin Electroanalysis. Materials, 17(7). https://doi.org/10.3390/ma17071593 Naqi Ahamad, M., Iman, K., Raza, M. K., Kumar, M., Ansari, A., Ahmad, M., & Shahid, M. (2020). Anticancer properties, apoptosis and catecholase mimic activities of dinuclear cobalt(II) and copper(II) Schiff base complexes. Bioorganic Chemistry, 95. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103561 Pellei, M., Del Bello, F., Porchia, M., & Santini, C. (2021). Zinc coordination complexes as anticancer agents. Coordination Chemistry Reviews, 445, 214088. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214088 Petrônio, M. S., Zeraik, M. L., Da Fonseca, L. M., & Ximenes, V. F. (2013a). Apocynin: Chemical and biophysical properties of a NADPH oxidase inhibitor. Molecules, 18(3), 2821–2839. https://doi.org/10.3390/molecules18032821

Anexos



Figura 1. Estrutura do ligante apocinina (Hapo).



Figura 2. Estrutura do ligante 1,10-fenantrolina (phen).



Figura 3. Estrutura proposta para os complexos (A) ZAA e (B) ZPA.



Figura 4. Espectros de infravermelho da apocinina livre (vermelho) e do complexo trans-[Zn(H2O)2(apo)2] (ZAA, preto), na região de 1700 a 600 cm-1.



Figura 5. Espectros vibracionais na região do infravermelho da apocinina livre (vermelho), do precursor [Zn(phen)Cl2] (ZPCl, azul) e do complexo [Zn(phen)(apo)2] (ZPA, preta), na faixa de 1700 a 600 cm-1.



Figura 6- Espectros eletrônicos de absorção UV-Vis da apocinina livre (vermelho) e do complexo trans-[Zn(H2O)2(apo)2] (ZAA, preto) em solução de DMSO



Figura 7- Espectros eletrônicos de absorção UV-Vis dos complexos [Zn(phen)(apo)2] (ZPA, preto), do precursor [Zn(phen)Cl2] (ZPCl, azul) e da apocinina livre (vermelho) em solução de DMSO.



Figura 8 - Voltamograma do complexo ZAA.



Figura 9 - Voltamograma do complexo ZPA.

CÓDIGO: ET1533

AUTOR: SOPHIA BARROS ARAUJO

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: Estudo de Catalisadores Baseados em LaNiO2 e Al2O3 para a Produção Sustentável de Hidrogênio via Reforma de Biometano

Resumo

A transição energética impulsionou o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para a produção de energia, destacando-se o hidrogênio renovável obtido a partir do aproveitamento do biometano. Neste projeto, foram desenvolvidos catalisadores à base de $LaNiO_3$ e Al_2O_3 para aplicação na reforma a seco do metano (DRM), visando à conversão de CH_4 e CO_2 em H_2 e CO. Os materiais foram sintetizados por combustão assistida por micro-ondas e síntese hidrotermal e caracterizados por técnicas como DRX, MEV, EDS, FTIR, BET e TG. Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de leito fixo, com análise dos produtos por cromatografia gasosa, permitindo avaliar o desempenho dos catalisadores quanto à atividade catalítica e à resistência à formação de coque, bem como identificar as formulações que apresentaram melhor desempenho.

Neste trabalho, os pellets foram confeccionados a partir de Al_2O_3, água e diferentes agentes aglutinantes, incluindo PAC, CMC, goma xantana e bentonita. Após as etapas de calcinação e caracterização, observou-se que o pellet produzido com bentonita apresentou comportamento distinto em relação às demais amostras, destacando-se por apresentar maior resistência mecânica e menor quantidade de alumina em sua composição.

Palavras-chave: LaNiO2; Al2O3; biometano; reforma a seco do metano; hidrogênio

TITLE: Study of LaNiO2 and Al2O3 Catalysts for Sustainable Hydrogen Production via Biomethane Reforming

Abstract

The energy transition has driven the development of sustainable alternatives for energy production, with renewable hydrogen standing out as a promising energy carrier. In this context, biomethane presented potential as a feedstock for dry reforming of methane (DRM), a process that converts CH_4 and CO_2 into H_2 and CO. The project aimed to develop and optimize $LaNiO_3$- and Al_2O_3-based catalysts for DRM applications, using synthesis methods, physicochemical characterization, statistical mixture design, and machine learning techniques. The materials were evaluated regarding their structure, morphology, composition, surface area, catalytic activity, and resistance to coke formation. Catalytic tests were conducted in a fixed-bed tubular reactor, with the reaction products analyzed by gas chromatography. The results obtained allowed different catalyst formulations and their relationship with reaction performance to be evaluated, contributing to the development of alternatives for sustainable hydrogen production and technologies associated with a low-carbon economy.

In this study, the pellets were prepared using Al_2O_3, water, and different binding agents, including PAC, CMC, xanthan gum, and bentonite. After the calcination and characterization steps, the pellet produced with bentonite exhibited distinct behavior compared to the other samples, showing greater mechanical strength and a lower alumina content in its composition.

Keywords: Pelletization; Alumina; Pellet; Catalyst; Lanthanum; Extrusion.

Introdução

A transição energética global tem impulsionado a busca por fontes renováveis e sustentáveis de energia, sendo o hidrogênio verde um dos principais vetores nesse cenário. No Brasil, o aproveitamento do biogás — subproduto de processos agroindustriais e de tratamento de resíduos — representa uma oportunidade estratégica para a produção de hidrogênio renovável. Nesse contexto, o biometano, fração purificada do biogás, surge como matéria-prima promissora para processos catalíticos como a reforma a seco do metano (Dry Reforming of Methane – DRM), que permite a conversão de CH_4 e CO_2 em H_2 e CO, agregando valor a resíduos e contribuindo para a mitigação de gases de efeito estufa.

Este projeto propõe o estudo e o desenvolvimento de catalisadores à base de perovskita $LaNiO_3$ suportada em Al_2O_3, visando aplicações na DRM do biometano. Os catalisadores serão obtidos com base em formulações nanoestruturadas desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM), utilizando ferramentas de planejamento estatístico de misturas e técnicas de inteligência artificial (machine learning) para otimização das composições. O projeto será estruturado em quatro fases principais: planejamento, desenvolvimento, operação e validação.

Os resultados esperados incluem a seleção das formulações catalíticas mais eficientes, bem como a validação técnica do processo de preparação e aplicação dos catalisadores. Além do potencial tecnológico, o projeto busca promover a inserção de estudantes de

graduação no desenvolvimento científico em temas estratégicos ligados à economia de baixo carbono, ampliando a formação de recursos humanos qualificados em Química, Engenharia Química e Engenharia de Materiais.

Metodologia

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica na base de dados científica “Scopus”, com o objetivo de identificar metodologias adequadas para a produção de pellets à base de Al2O3 destinados à aplicação como suporte de catalisadores. A partir dos métodos reportados na literatura, foram conduzidos testes experimentais empregando diferentes materiais como agentes aglutinantes, incluindo goma xantana, policloreto de alumínio (PAC), carboximetilcelulose (CMC) e bentonita.

Para as formulações contendo goma xantana, PAC e CMC, foi utilizada uma concentração de 20% de aglutinante em relação à massa de 5,0 g de Al2O3. Para a formulação contendo bentonita, empregou-se 1% em massa de bentonita em relação à massa de alumina, buscando evitar a alteração das propriedades catalíticas do suporte, com a adição de 1,25 mL de água, a fim de promover a homogeneização da mistura e conferir a plasticidade necessária à conformação dos pellets.

Após a homogeneização dos componentes, as formulações foram submetidas à etapa de conformação para obtenção dos pellets. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80 ºC durante 24 h, visando à remoção da umidade presente no material. Posteriormente, os pellets secos foram submetidos à calcinação a 600 ºC durante 3 h, com o objetivo de promover a decomposição e/ou eliminação dos componentes voláteis e orgânicos provenientes dos aglutinantes, além de favorecer a estabilidade estrutural e as propriedades mecânicas do material obtido.

Os suportes foram caracterizados quanto à sua composição química por fluorescência de raios-X (FRX), usando um equipamento EDX-720 operando entre 14 kV e 50 kV.

Os materiais produzidos foram caracterizados quanto à sua estrutura cristalina por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, equipado com radiação Cu Kα (λ = 0,154 nm), operando a 30 kV e 30 mA. As análises foram realizadas na faixa de 20º a 80º (2θ), com passo de 0,02º e velocidade de varredura de 2º.min-1.

Resultados e Discussões

Tabela 1:

A tabela apresenta diferentes materiais, aglutinantes e métodos utilizados na produção de pellets, destacando as condições de conformação, secagem e calcinação. Os métodos

mais empregados foram extrusão, prensagem hidráulica e disco de peletização, com diferentes aglutinantes, como CMC, amido, estearato de magnésio e Methocel.

De modo geral, os estudos demonstram que as condições de secagem e calcinação influenciam diretamente a resistência mecânica, estabilidade térmica, homogeneidade e manutenção da forma dos pellets. Para a alumina, por exemplo, a utilização de amido e extrusão apresentou boa manutenção da forma, enquanto a extrusão repetida aumentou a homogeneidade. Esses resultados fornecem referências para a escolha das condições mais adequadas de peletização de materiais catalíticos

Tabela 2: A tabela apresenta a composição química dos materiais analisados por Fluorescência de Raios-X (FRX). Observa-se uma elevada predominância de Al_2O_3, com valores superiores a 92% em todas as amostras, sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras PAC (98,678%), GX (98,460%) e CMC (98,265%). A amostra BENT apresentou menor teor de Al_2O_3 (92,114%) e maior presença de SiO_2 (5,710%) e Fe_2O_3 (1,548%). Os demais óxidos aparecem em menores proporções, indicando que os materiais, especialmente CMC, GX e PAC, apresentam elevada predominância de alumina.

O óxido não foi detectado na amostra

A análise por fluorescência de raios X (FRX) evidencia a elevada predominância de Al2O3 em todas as amostras produzidas com aglutinantes orgânicos, sendo observadas apenas pequenas quantidades de óxidos de outros elementos. Esse resultado indica que o emprego de goma xantana, PAC e CMC não promoveu alterações significativas na composição inorgânica da alumina após a etapa de calcinação.

Por outro lado, a amostra peletizada com bentonita apresentou quantidades significativas de SiO2 e Fe2O3, o que está de acordo com a composição mineralógica típica dessa argila, que apresenta silicatos e óxidos de ferro em sua constituição. Dessa forma, diferentemente dos aglutinantes orgânicos, a utilização de bentonita promove a incorporação de espécies inorgânicas à matriz de Al2O3, resultando em alterações na composição química do material peletizado.

A presença de SiO2 e Fe2O3 pode ser relevante para a aplicação desses pellets como suporte catalítico, uma vez que a incorporação desses óxidos pode modificar propriedades importantes da alumina, como acidez superficial, basicidade, área superficial e interação metal-suporte. Consequentemente, embora a bentonita possa favorecer a conformação e a resistência mecânica dos pellets, sua utilização pode introduzir modificações químicas capazes de influenciar o desempenho catalítico do material.

Os difratogramas das amostras PAC, GX, CMC e BENT apresentam reflexões bem definidas, indicando que os materiais possuem caráter predominantemente cristalino. De modo geral, as amostras contendo os aglutinantes orgânicos (PAC, goma xantana e CMC) apresentam padrões bastante semelhantes entre si, com reflexões características da γ-Al2O3. Essa fase apresenta reflexões típicas em aproximadamente 2θ = 32º, 37º, 39º, 46º, 61º e 67º, atribuídas, respectivamente, aos planos cristalográficos da estrutura tipo espinélio da γ-Al2O3. (Rutkowska et al., 2021)

Nos difratogramas apresentados pelas amostras, destacam-se especialmente as reflexões próximas a 37-38º, 39-40ºº, 45-46º, 51-52º, 64-66º, observadas nas quatro amostras. A presença dessas reflexões e a elevada similaridade entre os padrões indicam que o processo de peletização e a utilização dos diferentes aglutinantes não promoveram alterações significativas na estrutura cristalina da alumina após a calcinação a 600 °C.

Esse resultado é particularmente relevante para os aglutinantes orgânicos. Durante a etapa de calcinação, a goma xantana e a CMC, por exemplo, são submetidas à decomposição térmica, enquanto o PAC também sofre transformações e eliminação de espécies voláteis. Assim, após a calcinação, não são observadas novas fases cristalinas atribuíveis a esses materiais. Portanto, os resultados de DRX corroboram a interpretação obtida por FRX de que esses aglutinantes apresentam baixa contribuição inorgânica residual para a composição final dos pellets.

A amostra BENT, por outro lado, apresenta algumas diferenças em relação às demais formulações. Embora as principais reflexões da γ-Al2O3 permaneçam claramente presentes, a introdução de bentonita resulta no aparecimento ou aumento de determinadas reflexões adicionais, principalmente na região de 20-30º, além de contribuições em outras regiões do difratograma.

Esse comportamento é coerente com os resultados de FRX anteriormente discutidos, que indicaram a presença significativa de SiO2 e Fe2O3 na amostra contendo bentonita. A bentonita é uma argila constituída predominantemente por minerais do grupo das esmectitas, especialmente montmorilonita, podendo também apresentar fases minerais acessórias, como quartzo e óxidos de ferro. Reflexões próximas de 19-20º são frequentemente associadas à estrutura da montmorilonita, enquanto reflexões próximas de 20,8° e 26,6° podem estar relacionadas ao quartzo presente como fase acessória. (Caglar et al., 2009)

Assim, o aumento de intensidade e o surgimento de reflexões nessa região para a amostra BENT podem ser atribuídos à incorporação das fases minerais provenientes da bentonita à alumina. Esse comportamento demonstra que, diferentemente dos aglutinantes orgânicos, a bentonita não é simplesmente eliminada durante a calcinação, mas permanece no material na forma de espécies minerais cristalinas.

Conclusão

A partir da integração entre o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados à base de $LaNiO_3/Al_2O_3$ e o estudo sistemático das rotas de conformação física, o presente trabalho estabelece uma estratégia promissora para viabilizar a produção de hidrogênio renovável via reforma a seco do biometano. A combinação do planejamento estatístico de misturas com algoritmos de machine learning provou ser fundamental para otimizar a composição do material ativo, permitindo maximizar a eficiência catalítica e a resistência ao coque, ao mesmo tempo em que se reduz o teor de lantânio e os custos associados. Complementarmente, a avaliação dos parâmetros de peletização — como a seleção do aglutinante (a exemplo de compostos celulósicos ou amido), o método de conformação (extrusão ou prensagem) e as etapas térmicas de secagem e calcinação — demonstrou ser um fator determinante para conferir a integridade estrutural, a

porosidade e a estabilidade mecânica necessárias ao catalisador. Dessa forma, consolida-se uma rota tecnológica completa e escalável, que une inovação computacional, síntese nanostruturada e engenharia de materiais para impulsionar a transição energética e a economia de baixo carbono.

Referências

ORREGO-ROMERO, A. F. et al. Pelletization of catalysts supported on activated carbon. A Case Study: clean synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO2. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, n. 78, mar. 2015.

KAWAMURA, M. Preparação de pellets de catalisador de óxido de alumínio. Bdm.unb.br, 2016.

RODOLFO et al. Produção de álcoois de cadeia curta por hidrogenação de CO utilizando catalisadores Cu/Nb2O5/Al2O3. Materia-rio De Janeiro, v. 26, n. 2, 1 jan. 2021.

LAKISS, L. et al. Zeolites in a good shape: Catalyst forming by extrusion modifies their performances. Microporous and Mesoporous Materials, v. 299, p. 110114, jun. 2020.

HUBER, L. et al. On the Cycle Stability and Macroscopic Structure of Iron Oxide Pellets for Thermochemical Hydrogen Storage: Influence of Water Content during the Pelletizing Process. Applied Sciences, v. 13, n. 11, p. 6408–6408, 24 maio 2023

IMANISHI, N. et al. Pelletizing of nickel residue from laterite for direct reduction process. International Journal of Mineral Processing, v. 19, n. 1-4, p. 115–126, maio 1987.

Anexos



Tabela 1: metodos de peletização



Tabela 2: FRX

CÓDIGO: ET1566

AUTOR: JANIELLY MARIA SILVA DUARTE

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo de Nanozeolitas para Adsorção de CO2

Resumo

O aumento da concentração de gases de efeito estufa, como o CO_2, intensifica a busca por alternativas de captura, sendo a adsorção uma das mais promissoras por exigir baixo consumo energético. Entre os materiais estudados, destacam-se as zeólitas sintéticas, especialmente as nano zeólitas (<100 nm), que apresentam maior área superficial e eficiência na adsorção. Contudo, a síntese de nano zeólitas LTA sem agentes direcionadores (SDA) é desafiadora, devido à complexidade e ao controle estrutural limitado. Este trabalho propôs uma metodologia para síntese de LTA nanométrica sem SDA, avaliando sua formação e capacidade de adsorção de CO_2. O processo envolveu produção do gel, envelhecimento, aquecimento e caracterizações por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica (MEV) de Varredura e isotermas de adsorção. Os resultados de DRX mostraram que apenas o envelhecimento não promove cristalização completa, mas gera núcleos amorfos que, ao serem aquecidos, evoluem para cristais. A 80 °C obteve-se o melhor equilíbrio entre velocidade de cristalização e manutenção da escala nanométrica. As análises de MEV confirmaram a transformação de aglomerados amorfos em cristais cúbicos, enquanto os testes de adsorção demonstraram que apenas a estrutura zeolítica formada apresenta capacidade significativa de retenção de CO_2. Apesar dos avanços, o estudo permanece parcial, sendo necessárias análises adicionais para consolidar a metodologia.

Palavras-chave: Adsorção. Nano zeólitas. CO2 .

TITLE: Study of Nanozeolites for CO2 Adsorption

Abstract

The increasing concentration of greenhouse gases, such as CO_2, is intensifying the search for carbon capture alternatives. Adsorption is one of the most promising methods due to its low energy consumption. Among the materials being studied, synthetic

zeolites stand out, especially nanozeolites (<100 nm), which have a larger surface area and higher adsorption efficiency. However, the synthesis of LTA nanozeolites without structure-directing agents (SDA) is challenging because of its complexity and limited structural control. This study proposed a methodology for the synthesis of nanometric LTA without SDA, evaluating its formation and CO_2 adsorption capacity. The process involved gel production, aging, heating, and characterization using XRD, SEM, and adsorption isotherms. The results showed that aging alone does not promote complete crystallization but generates amorphous nuclei that evolve into crystals when heated. A temperature of 80 °C provided the best balance between crystallization speed and maintaining the nanometric scale. SEM analysis confirmed the transformation of amorphous clusters into cubic crystals, while adsorption tests showed that only the formed zeolite structure has a significant CO_2 retention capacity. Despite these advances, the study is still partial, and further analyses are needed to consolidate the methodology.

Keywords: Adsorption. Nanozeolites. CO_2.

Introdução

A maioria dos gases de efeito estufa são liberados na atmosfera por causa da industrialização global e da exploração desenfreada de fontes de energia não renováveis. O crescimento é impulsionado principalmente por atividades agrícolas, desmatamentos e queima de combustíveis fósseis. Isso resulta em um aumento da temperatura global, causando uma série de problemas e mudanças climáticas. Estudos afirmam que a concentração média global de dióxido de carbono (CO2) na atmosfera aumentou significativamente, uma diferença de aproximadamente 135 ppm, desde o período pré-industrial. Nesse contexto, pesquisadores preveem que as emissões globais de gases de efeito estufa devem aumentar em cerca de 50% até 2050 [2].

Considerando a dependência mundial de combustíveis fósseis como matriz energética predominante, torna-se imprescindível o desenvolvimento e a aplicação de métodos eficientes para a captura, o armazenamento e/ou a utilização do carbono, a fim de viabilizar a transição para uma economia de baixo carbono e o cumprimento das metas de neutralidade de emissões de CO2 [2]. Nesse cenário, a adsorção com zeólitas pode ser mais viável pela sustentabilidade e economia de energia [1].

A adsorção é um processo em que há acúmulo de um ou mais constituintes contidos num fluido sobre uma superfície sólida (adsorvente), podendo ocorrer através da quimissorção ou fisissorção. Sua eficiência está relacionada com a superfície interna do material, devido à estrutura cristalina que pode ser caracterizada por cavidades espaçosas [3].

A pesquisa sobre materiais nanoporosos, como as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos com poros de dimensões moleculares, continua a revelar novas aplicações. Classificadas por anéis de oxigênio (com 8, 10 ou 12 átomos), as zeólitas são materiais cristalinos e microporosos e são usadas como catalisadores e adsorventes em diferentes processos. No entanto, as zeólitas naturais têm limitações na produção e controle

estrutural, dificultando sua utilização industrial em larga escala. Por isso, as zeólitas sintéticas têm se destacado, oferecendo alta pureza, estabilidade térmica e estrutura de poros ajustáveis, o que aprimora suas funcionalidades para aplicações específicas [6].

Uma inovação significativa neste campo é a síntese de nanozeólitas, que são cristais de zeólita com tamanho inferior a 100 nm. A redução do tamanho para a escala nanométrica confere-lhes maior área superficial e caminhos de difusão mais curtos, o que resulta em capacidade de sorção e atividade catalítica aprimoradas. As nanozeólitas coloidais, como as zeólitas LTA, são carregadas negativamente, super-hidrofílicas e apresentam dispersão estável em água, expandindo o seu potencial para aplicações em campos como o biomédico e o ambiental. No contexto da adsorção de CO2, o tamanho dos cristais, a organização dos poros, a composição química e a natureza dos cátions, especialmente o teor de sódio, são cruciais para as propriedades de sorção [7][8].

A síntese de nano zeólitas LTA sem agentes direcionadores de estrutura (SDA) orgânico enfrenta desafios como complexidade operacional, altos custos e dificuldades na escalabilidade industrial. A ausência de SDA orgânico impede a organização das unidades estruturais, resultando em nucleação desordenada, cristais de tamanho variável e baixa cristalinidade, além de fases metaestáveis, e compromete a pureza cristalina e propriedades essenciais, como seletividade química e capacidade de adsorção. O controle do tamanho das partículas também pode ser afetado em aplicações que exigem partículas com dimensões específicas, como adsorção de gases e catálise [9][10][11][12].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para a síntese da zeólita LTA em escala nanométrica, sem a utilização de agentes direcionadores de estrutura (SDA), bem como avaliar sua capacidade de adsorção de dióxido de carbono (CO2).

Metodologia

Síntese da zeólita

O procedimento é separado em 4 fases. A primeira consiste na produção do Gel seguindo a metodologia baseada no site da IZA (THOMPSON; HUBER, 1982): foi feita uma solução com 40 g de H2O e 0,506 g de NaOH, essa solução então foi dividida em duas partes iguais, (a) e (b), na solução (a) foi adicionado 3,860 g de aluminato de sódio e agitado até dissolver, na solução (b) foi adicionado 7,471 g de H2O, 3,079 g de NaOH e 2,510 g de Sílica aerosil e agitado até homogeneizar. Após a completa homogeneização de ambas as soluções, foi vertida rapidamente a solução (a) na solução (b) e mantida em agitação por 30 minutos. Então, o gel formado foi transferido para autoclaves de teflon. O procedimento está esquematizado na Figura 1.

A segunda fase é a do envelhecimento onde o gel permanece sem agitação, correspondente a quantidade de dias de interesse numa temperatura ambiente de aproximadamente 24°C, podendo ter ou não diluição do gel com água destilada, correspondendo a 100% da quantidade utilizada durante a preparação do gel. A fase 3

corresponde a adição do gel envelhecido na estufa para que passe por aquecimento, essas etapas estão contidas na Figura 2. Para observar a influencia do tempo de envelhecimento, foi realizado a análise dessas amostras apos a segunda fase, passando direto para a fase 4.

Na fase 4, o material retirado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até que a água da lavagem atingisse pH 7. Essa etapa está ilustrada na Figura 3.

Após a síntese de todas as amostras de zeólita, elas foram analisadas, permitindo que as informações fossem reunidas e organizadas na Tabela 1.

Caracterizações dos materiais obtidos após a síntese

Nessa seção, estão apresentadas e detalhadas as técnicas e metodologia empregados para a caracterização dos materiais zeolíticos sintetizados, sendo elas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de experimentos de obtenção das isotermas de adsorção de CO2.

Difração de Raios X

A análise de DRX (Difração de Raios X) foi realizada em um equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuKα, λ=1,54Å) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye, com uma faixa 2-theta entre 3° e 50°, uma fenda divergente de 0,6 mm uma fenda central de 1 mm com passo igual a 0,02° e um tempo de aquisição de 0,1 s. Após o fim da análise, as fases cristalinas foram identificadas com auxílio do software HighScorePlus versão 3.0.4.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens dos materiais foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN MIRA 4, com ajuda do detector secundário in-Beam SE com energia de 10 KeV. O procedimento é iniciado com a cobertura das amostras por um filme de ouro utilizando um vaporizador Denton Cacuum, Voltagem de 30 V por 60 segundos. As amostras foram dispersas em fitas de carbono para análise em alto vácuo ao microscópio eletrônico de varredura.

Adsorção de CO2

Os dados de adsorção de CO2 foram obtidos na ASAP 2050 Micromeritics. Para as isotermas obtidas em temperaturas ambientes, numa temperatura de aproximadamente 25°C e com variação de pressão entre 5 mmHg e 7500 mmHg, em 0,200 g das amostras é realizado um pré-tratamento de aquecimento a 1 °C/min até 60 °C enquanto ocorria a formação de um vácuo a 10 mmHg/s de 760 mmHg até 10 mmHg. Após atingir a temperatura e a pressão desejada, é feita uma redução de pressão para 50 µmHg e permanece por 10 minutos. Logo após os 10 minutos, ocorre um aquecimento de 10 °C/min até 200 °C e permanece nessa temperatura por 10 horas. Após esse tratamento, o porta amostra é transferido para a porta de análise, o qual ainda passa por um alto vácuo

de 5 µmHg por 1 hora antes de iniciar a análise. O processo de análise nessas condições ocorreu por variação de pressão à temperatura constante, onde são observadas 56 pressões de equilíbrio entre 5 mmHg e 7500 mmHg.

Resultados e Discussões

Serão apresentados os resultados das sínteses e caracterização dos materiais por Difração de Raios X, seguidos pelos resultados da formação dos cristais das amostras, observado a partir das imagens da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, e a adsorção de CO2 nas zeólitas sintetizadas.

Difração de Raios X

Amostras sem diluição do gel

Na Figura 4, o difratograma da amostra NL-4D mostra um estado pré-cristalino, onde a estrutura apresenta um pequeno crescente com o tempo, sinais pequenos da LTA e ausência de picos, condizente com um gel rico em núcleos [15].

Quando o envelhecimento é combinado com aquecimento, a curva de amorfo se reduz e os reflexos da LTA passam a ganhar intensidade. Com o envelhecimento prolongado há o aumento do número de núcleos (3 e 4 horas), mas não completa a cristalização sem aquecimento. Por isso, quando comparamos as amostras aquecidas em diferentes temperaturas (60–100 °C), a cristalização é muito mais rápida, o platô de cristalinidade é atingido cedo porque o aging já “preparou” o gel [14].

Na figura 5, tem-se os difratogramas apresentados para as amostras envelhecidas por 4 dias e submetidas ao aquecimento a 60 °C, observa-se que a amostra de 1 hora ainda apresenta baixa intensidade e definição dos picos característicos da zeólita LTA, o que indica um baixo grau de cristalinidade. À medida que o tempo de aquecimento aumenta para 2, 3 e 4 horas, há um crescimento progressivo na intensidade e definição dos picos, refletindo uma maior organização estrutural e desenvolvimento da fase cristalina. Esse comportamento é consistente com o reportado por KIANFAR, E. (2019) [15], que destacam que temperaturas mais baixas prolongam o processo de nucleação, retardando a cristalização, mas favorecendo a formação de partículas de menor tamanho, típicas de nano zeólitas.

Na Figura 6, para os tempos de cristalização de 1, 2, 3 e 4 horas, as amostras apresentam reflexões características da estrutura LTA em todas as condições avaliadas. Já em 1 hora, é possível identificar os principais picos de difração, indicando que a formação da fase cristalina ocorre em um período relativamente curto a 80 °C. Com o aumento do tempo de cristalização, observa-se uma melhor definição e aumento da intensidade, indicando o desenvolvimento progressivo da estrutura cristalina. Entretanto, o perfil geral dos difratogramas permanece semelhante entre os diferentes tempos,

sugerindo que a maior parte da estrutura LTA já se encontra formada nas primeiras horas de tratamento.

As amostras submetidas a 100 °C (figura 7), apresentaram picos cristalinos bem definidos desde o primeiro tempo de aquecimento (1h), o que evidencia que temperaturas mais elevadas favorecem a cristalização quase imediata. No entanto, o incremento de intensidade entre 2h e 4h é menos expressivo do que o observado a 80 °C. Esse comportamento está em concordância com os estudos de ZHANG, X. et al. (2014) [17], os quais relatam que temperaturas elevadas aceleram o processo de cristalização, mas também tendem a favorecer o crescimento de cristais maiores, o que pode não ser desejável quando o objetivo é a obtenção de nano zeólitas.

Amostras com diluição do gel

Na Figura 8, as amostras cristalizadas a 60 °C apresentam características de uma transformação mais lenta do material precursor em zeólita cristalina, nas amostras DDDE, observa-se a presença de um halo amorfo bastante pronunciado, principalmente nos menores tempos de cristalização, sobreposto a reflexões de baixa intensidade. Esse comportamento indica que, embora a nucleação possa estar ocorrendo, a quantidade de material efetivamente convertido em LTA ainda é limitada. Com o aumento do tempo de cristalização, as reflexões características da LTA tornam-se gradualmente mais perceptíveis, indicando o avanço da cristalização. Nas amostras DDAE, o caráter amorfo também é evidente, com reflexões menos definidas em determinados tempos, sugerindo que a diluição realizada antes do envelhecimento pode modificar a concentração das espécies presentes no gel e retardar a formação de uma estrutura cristalina bem organizada. Assim, 60 °C apresenta uma cinética de cristalização mais lenta, sendo necessário maior tempo de tratamento para obter uma estrutura LTA bem desenvolvida. Esse comportamento é coerente com a influência da temperatura sobre a mobilidade das espécies e sobre as etapas de nucleação e crescimento cristalino.

O difratograma obtido a 80 °C (figura 9) apresenta, para as amostras diluídas após o envelhecimento (DDDE), reflexões bem definidas e características da estrutura zeolítica LTA, indicando que o processo de cristalização ocorreu de maneira efetiva nessa temperatura. Observa-se ainda que, com o aumento do tempo de cristalização, há uma definição progressiva dos picos, evidenciando a evolução da fase cristalina a partir dos precursores formados durante o envelhecimento. As amostras submetidas à diluição antes do envelhecimento (DDAE) também apresentam as principais reflexões da LTA, porém com diferenças na intensidade e na definição dos picos, sugerindo que a etapa de diluição interfere na organização das espécies precursoras e, consequentemente, na cinética de nucleação e crescimento dos cristais. De modo geral, os resultados indicam que 80 °C favorece a formação da estrutura LTA com boa definição cristalina, apresentando um equilíbrio adequado entre a velocidade de cristalização e o crescimento dos cristais.

Para as amostras cristalizadas a 100 °C, observa-se uma evolução mais rápida da estrutura cristalina, com reflexões características da LTA claramente identificáveis mesmo nos menores tempos de cristalização. Os difratogramas apresentam picos de maior intensidade e definição quando comparados às amostras obtidas a 60 °C, indicando maior grau de organização cristalina e uma conversão mais rápida do material precursor. Tanto

as amostras DDDE quanto DDAE apresentam o conjunto de reflexões associado à LTA, embora diferenças de intensidade entre elas indiquem que o momento da diluição influencia o desenvolvimento da fase cristalina.

O comportamento observado demonstra que o aumento da temperatura acelera significativamente a cristalização; entretanto, essa maior velocidade pode favorecer não apenas a nucleação, mas também o crescimento dos cristais, o que é uma característica importante quando se busca a obtenção de zeólitas nanométricas. Dessa forma, apesar de 100 °C proporcionar uma cristalização mais rápida e picos mais definidos, a temperatura de 80 °C pode apresentar uma condição mais favorável para conciliar a formação da estrutura LTA com o controle do crescimento cristalino, especialmente considerando o objetivo de obtenção de partículas em escala nanométrica.

A LTA padrão (Figura 11) apresenta um difratograma com reflexões intensas e bem definidas, características de uma estrutura cristalina bem desenvolvida. A presença de picos estreitos e de elevada intensidade, associada à baixa contribuição da região amorfa, indica um alto grau de cristalinidade do material. Esse difratograma pode ser utilizado como padrão de referência para comparar as amostras sintetizadas, permitindo avaliar a formação da estrutura LTA e sua evolução ao longo do tempo e das diferentes temperaturas de cristalização. Assim, quanto maior a semelhança entre os difratogramas das amostras sintetizadas e o padrão, principalmente em relação à posição e à definição das reflexões características, maior a evidência de formação da fase LTA.

Os resultados mostram que a temperatura influencia diretamente a cristalização da zeólita LTA. A 60 °C, a formação da fase cristalina é mais lenta, enquanto a 100 °C ocorre de forma mais rápida. Já a 80 °C apresenta um equilíbrio favorável entre cristalização e controle do crescimento dos cristais, sendo a condição mais promissora para a obtenção de LTA nanométrica. As diferenças entre DDDE e DDAE também indicam que o momento da diluição influencia o processo de cristalização.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 12, tem-se a amostra NL-4D (que só envelheceu sem passar pelo aquecimento). Durante o envelhecimento, o gel precursor sofre rearranjos estruturais que levam à formação de núcleos iniciais, mas sem a energia suficiente para que o processo de cristalização se complete. Esses aglomerados podem ser observados na Figura X e representam fases intermediárias do processo, em que há apenas a organização parcial dos precursores de sílica e alumina. Esse comportamento já foi descrito por CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005) [13], que apontam que a etapa de envelhecimento é essencial para aumentar o número de núcleos, mas por si só não garante o desenvolvimento da morfologia cúbica típica da LTA.

A presença de aglomerados menores misturados com partículas de superfícies, na Figura 13, já mais definidas, indica que diferentes núcleos cristalinos crescem em velocidades distintas, em função da disponibilidade de nutrientes no meio reacional. Esse fenômeno é consistente com os resultados de VALTCHEV, V. P. et al. (2005) [18], que demonstraram que, em nano zeólitas, a etapa intermediária é marcada por uma

distribuição de tamanhos mais ampla, refletindo o equilíbrio dinâmico entre dissolução e recristalização.

Para a amostra NL-4D-80 ° (Figura 14), observa-se uma evolução mais evidente da morfologia cristalina ao longo do tempo de cristalização. Em 1 h, predominam partículas pequenas e aglomeradas, porém já é possível identificar estruturas mais definidas. Com o aumento do tempo para 2 e 3 h, ocorre maior organização das partículas, com formação de cristais de morfologia mais regular e aproximadamente cúbica, característica da zeólita LTA. Em 4 h, os cristais apresentam maior definição e crescimento, embora ainda seja observada a presença de aglomerados. Esses resultados indicam que 80 °C favorece uma cristalização mais eficiente, permitindo o desenvolvimento da estrutura LTA em tempos relativamente curtos, sem apresentar inicialmente um crescimento excessivo. Dessa forma, a análise morfológica reforça os resultados de DRX e evidencia que essa temperatura apresenta condições favoráveis para conciliar a formação dos cristais com o controle de seu tamanho. Esses resultados estão de acordo com CHEONG, Y. et al. (2020) [16], que relataram que temperaturas mais elevadas favorecem a transição de fases amorfas para estruturas cristalinas estáveis em tempos reduzidos [19].

Na Figura 15, verifica-se uma transformação mais rápida das partículas ao longo do processo de cristalização. Já em 1 h são observadas partículas com maior definição, enquanto, com o aumento do tempo para 2, 3 e 4 h, ocorre intensificação do crescimento e da aglomeração dos cristais. As partículas apresentam morfologia mais desenvolvida, porém o maior grau de crescimento observado em tempos prolongados indica que a elevada temperatura acelera não somente a nucleação, mas também o crescimento cristalino. Esse comportamento é importante para a síntese de zeólitas nanométricas, pois, apesar de 100 °C proporcionar uma cristalização rápida e uma estrutura bem definida, o prolongamento do tratamento pode resultar em partículas maiores e aglomeradas. Segundo ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. (1996) [19], a formação de cristais LTA bem delineados está associada à etapa final do processo de cristalização, quando ocorre um crescimento mais controlado e homogêneo das unidades estruturais a partir dos núcleos previamente formados. Assim, os resultados de MEV corroboram os dados de DRX e indicam que 100 °C favorece a cristalização, mas pode ser menos adequada para o controle do tamanho dos cristais quando comparada à condição de 80 °C.

A LTA padrão (Figura 16) apresenta cristais com morfologia predominantemente cúbica e bem definida, característica típica da estrutura LTA. Observa-se que os cristais possuem superfícies relativamente regulares e encontram-se agrupados em aglomerados, com partículas de diferentes dimensões. Na maior magnificação, é possível visualizar claramente as faces e arestas dos cristais, evidenciando um grau elevado de desenvolvimento morfológico. A presença dessa morfologia cúbica bem definida pode ser utilizada como referência para comparação com as amostras sintetizadas, permitindo avaliar a evolução do crescimento cristalino e verificar a formação da estrutura LTA. Em comparação com as amostras obtidas nos menores tempos de cristalização, a LTA padrão apresenta cristais mais desenvolvidos, servindo, portanto, como parâmetro morfológico para identificar o avanço da cristalização durante a síntese.

De modo geral, as análises por MEV demonstram que o tempo e a temperatura de cristalização influenciam diretamente o desenvolvimento morfológico da zeólita LTA. Em 60 °C, a formação dos cristais ocorre de maneira mais lenta, enquanto em 100 °C o aumento da temperatura acelera a cristalização e favorece o crescimento das partículas.

A condição de 80 °C apresentou um comportamento intermediário e mais favorável, permitindo a formação de cristais bem definidos sem crescimento excessivo nos menores tempos de síntese. A LTA padrão, por apresentar cristais cúbicos mais desenvolvidos, serviu como referência para a identificação da evolução morfológica das amostras. Assim, os resultados de MEV, em conjunto com os difratogramas de DRX, indicam que o controle da temperatura e do tempo de cristalização é fundamental para obter cristais de LTA com morfologia e tamanho adequados ao objetivo de síntese nanométrica.

Adsorção de CO2

As isotermas de adsorção de CO2 das amostras NL-4D-60 ° (Figura 17) mostram uma forte influência do tempo de cristalização sobre a capacidade de adsorção. As amostras NL-4D-60°-1H e NL-4D-60°-2H apresentam capacidades significativamente inferiores, atingindo valores próximos a 0,7 mmol/g, enquanto as amostras cristalizadas por 3 e 4 h apresentam comportamento semelhante ao da LTA padrão, com capacidade próxima a 4,3 mmol/g em altas pressões. Esse comportamento indica que, nos menores tempos de cristalização, a estrutura zeolítica ainda não está suficientemente desenvolvida para disponibilizar seus sítios de adsorção. Com o aumento do tempo de tratamento, ocorre maior formação da estrutura LTA, resultando em um aumento expressivo da capacidade de adsorção de CO2.

Na Figura 18, a partir das amostras NL-4D-80 °, observa-se um comportamento bastante semelhante entre os diferentes tempos de cristalização, com as isotermas apresentando rápida adsorção em baixas pressões e posterior aproximação a um patamar. As capacidades obtidas em altas pressões situam-se aproximadamente entre 4,3 e 4,5 mmol/g, valores próximos aos observados para a LTA padrão. A pequena diferença entre as amostras indica que, nessa temperatura, mesmo os menores tempos avaliados foram suficientes para promover a formação de uma estrutura capaz de adsorver CO_2 de maneira eficiente. Esse resultado reforça a hipótese de que 80 °C proporciona uma condição adequada para a cristalização da LTA, permitindo alcançar boa capacidade de adsorção sem a necessidade de tempos prolongados de tratamento. A concordância entre os resultados de DRX, MEV e adsorção evidencia que a formação da estrutura cristalina está diretamente relacionada ao desenvolvimento da capacidade de retenção de CO_2.

As isotermas da Figura 19 também apresentam comportamento semelhante entre os diferentes tempos de cristalização, com rápida adsorção nas menores pressões e aumento progressivo da quantidade adsorvida até valores superiores a 4,4 mmol/g em altas pressões. A proximidade entre as curvas demonstra que a estrutura responsável pela adsorção de CO_2 foi formada rapidamente nessa temperatura, corroborando os resultados de DRX, que indicaram uma cristalização mais acelerada a 100 °C. Apesar da elevada capacidade de adsorção, os resultados de MEV mostraram que o aumento da temperatura e do tempo pode favorecer o crescimento dos cristais. Dessa forma, embora 100 °C permita obter rapidamente materiais com elevada capacidade de adsorção, a temperatura de 80 °C apresenta-se como uma alternativa interessante quando, além da capacidade de adsorção, busca-se o controle do tamanho dos cristais.

Os resultados de adsorção de CO2 evidenciam que a formação da estrutura LTA é fundamental para o desenvolvimento da capacidade de adsorção. A 60 °C, os menores

tempos de cristalização resultaram em baixa adsorção, enquanto os tempos maiores proporcionaram capacidades próximas à LTA padrão. Por outro lado, a 80 e 100 °C, as amostras apresentaram elevada capacidade de adsorção mesmo nos menores tempos avaliados, indicando uma cristalização mais rápida.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a influência decisiva das condições de envelhecimento e temperatura de cristalização na formação de zeólitas do tipo LTA. As análises de difração de raios X mostraram que o envelhecimento isolado promove apenas a formação de núcleos incipientes em meio amorfo, confirmando sua função como etapa preparatória para a cristalização, mas insuficiente para gerar picos intensos característicos da estrutura LTA. A aplicação de aquecimento hidrotermal revelou que temperaturas mais elevadas aceleram a transição para a fase cristalina estável, embora o equilíbrio mais favorável entre cristalinidade e preservação do caráter nanométrico tenha sido alcançado em torno de 80 °C.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmaram essas observações, revelando que os sistemas envelhecidos consistem em aglomerados amorfos ou semicristalinos, os quais evoluem para cristais cúbicos bem definidos apenas após o aquecimento e que a evolução morfológica observada foi de núcleos pequenos e irregulares a partículas cúbicas de maior definição. Além disso, a avaliação da adsorção de CO2 demonstrou que os núcleos da zeólita não possuem capacidade de adsorção, porém, com o aparecimento da estrutura zeolítica, já é possível realizar o processo de adsorção.

Referências

[1] PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REI, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. Chemical Reviews, v. 122, n. 24, p. 17647–17695, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140.

[2] LOBUS, N. V. et al. Carbon footprint reduction and climate change mitigation: a review of the approaches, technologies, and implementation challenges. Carbon, v. 9, n. 4, p. 120, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.3390/c9040120.

[3] SOO, X. Y. D. et al. Advancements in CO2 capture by absorption and adsorption: A comprehensive review. Journal of CO2 Utilization, v. 81, p. 102727, mar. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102727.

[4] FERREIRA, I. UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CO2: UMA REVISÃO DA LITERATURA. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2021.

[5] LUZ, A. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM, 1995.

[6] CONFALONIERI, G. et al. CO2 adsorption in nanosized RHO zeolites with different chemical compositions and crystallite sizes. Microporous and Mesoporous Materials, [S. l.], v. 306, p. 110394, jun. 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110394.

[7] JAWOR, A.; JEONG, B.-H.; HOEK, E. M. V. Synthesis, characterization, and ion-exchange properties of colloidal zeolite nanocrystals. Journal of Nanoparticle Research, [S. l.], v. 11, p. 1795-1803, jul. 2009. DOI: 10.1007/s11051-009-9688-9.

[8] WANG, W. et al. Synthesis and application of core-shell, hollow, yolk-shell multifunctional structure zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, [S. l.], v. 362, p. 112766, ago. 2023. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112766.

[9] ROZHKOVSKAYA, A.; KOTOV, A.; et al. Synthesis of LTA zeolite beads using alum sludge and fly ash. Journal of Hazardous Materials, 2021.

[10] PILAR, R.; MORAVKOVA, J.; et al. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: Factors governing crystal selection and polymorphism. Microporous and Mesoporous Materials, 2022.

[11] MEI, J.; WANG, X.; LIU, Z.; et al. A Brief Review on Solvent-Free Synthesis of Zeolites. Frontiers in Chemistry, 2021.

[12] ALTUNDAL, O. F.; et al. The Directing Role of Aluminum in the Synthesis of Zeolites. The Journal of Physical Chemistry C, 2023.

[13] CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous and Mesoporous Materials, Amsterdam, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, 2005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016.

[14] POUR, Z. A.; ALASSMY, Y. A..; SEBAKHY, K. O. Uma pesquisa sobre a síntese de zeólita e o processo de cristalização: mecanismo de nucleação e etapas de crescimento. Crystals, Basel, v. 13, n. 6, p. 959, 2023. DOI:https://doi.org/10.3390/cryst13060959.

[15] KIANFAR, E. Nanozeolites: synthesized, properties, applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, [S.l.], v. 91, p. 415–429, 2019. DOI: 10.1007/s10971-019-05012-4

[16] CHEONG, Y.; WONG, K.; OOI, B. S.; LING, T. C.; KHOERUNNISA, F.; NG, E. Effects of synthesis parameters on crystallization behavior of K-MER zeolite and its morphological properties on catalytic cyanoethylation reaction. Crystals, Basel, v. 10, n. 2, p. 64, 2020. DOI:https://doi.org/10.3390/cryst10020064.

[17] ZHANG, X.; MA, F.; WANG, C.; YANG, R. Influence of crystallization temperature on crystal size and morphology in the synthesis of zeolite NaX. Nanoscience and Nanotechnology Letters, v. 6, n. 11, nov. 2014.

[18] VALTCHEV, V. P.; TOSHEVA, L.; BOZHILOV, K. N. Synthesis of Zeolite Nanocrystals at Room Temperature. Langmuir, v. 21, n. 23, p. 10724–10729, 30 set. 2005.

[19] ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. Zeolite materials: recent discoveries and future prospects. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 1, n. 1, p. 107-117, fev. 1996.

Anexos



Tabela 1 - Nomenclatura das amostras.



Figura 19 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-100° em diferentes tempos de síntese.



Figura 18 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-80° em diferentes tempos de síntese.



Figura 17 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-60° em diferentes tempos de síntese.



Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita LTA padrão com magnitude de 20 mil vezes e 50 mil vezes.



Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-100°-1H com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-80° sintetizadas em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-80° sintetizada em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.



Figura 12 - NL-4D.



Figura 11 - Difratograma da LTA Padrão



Figura 10 - Amostras com diluição do gel cristalizadas à 100°C.



Figura 9 - Amostras com diluição do gel cristalizadas à 80°C.



Figura 8 - Amostras com diluição do gel cristalizadas à 60°C.



Figura 7 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 100°C em diferentes tempos.



Figura 6 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 80°C em diferentes tempos.



Figura 5 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 60°C em diferentes tempos.



Figura 4 - Difratograma de Raios X da amostra NL-4D.



Figura 3 - Ilustração da fase 4 da síntese.



Figura 2 - Ilustração das fases 2 e 3 da síntese.



Figura 1 - Ilustração da primeira fase da metodologia de síntese.

CÓDIGO: ET1567

AUTOR: FERNANDA FREIRE SILVA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo do potencial de adsorção de CO_2 em zeolita LTA sintetizada a partir de um residuo industrial rico em SiO2

Resumo

A zeólita LTA é um aluminossilicato microporoso com alto potencial para captura de CO_2 . Sua síntese tradicional usa reagentes caros, mas este estudo propõe uma rota sustentável ao empregar resíduo industrial da LIASA, com ~96% de sílica amorfa, como fonte de silício. O resíduo foi calcinado a 900 °C/2h e usado no gel precursor, cristalizado hidro termicamente a 100 °C por 2 e 4 horas. Difratograma de raios X e Microscopia eletrônica de varredura confirmaram a formação da fase LTA com morfologia cúbica típica. A amostra de 2h apresentou maior adsorção de CO_2 (2,9 mmol/g) que a de 4h (2,2 mmol/g), possivelmente por gerar cristais menores, que favorecem a difusão do gás. Ambos os materiais mostraram desempenho próximo ao da LTA padrão (4,4 mmol/g). O resíduo calcinado mostrou-se precursor viável e econômico para adsorventes eficientes na mitigação de CO_2 .

Palavras-chave: zeolitas, adsorção, CO_2, residuo.

TITLE: Study of CO_2 adsorption potential on LTA zeolite synthesized from an SiO2-rich industrial waste

Abstract

LTA zeolite is a microporous aluminosilicate with high potential for CO_2 capture. While traditional synthesis relies on expensive reagents, this study proposes a sustainable route by using industrial waste from LIASA—containing ~96% amorphous silica—as the silicon source. The waste was calcined at 900 °C for 2 hours, incorporated into a precursor gel, and hydrothermally crystallized at 100 °C for 2 and 4 hours. X-ray diffraction and scanning electron microscopy confirmed the formation of the LTA phase with its characteristic cubic morphology. The 2-hour sample exhibited higher CO_2

adsorption (2.9 mmol/g) than the 4-hour sample (2.2 mmol/g), likely due to the formation of smaller crystals that facilitate gas diffusion. Both materials demonstrated performance comparable to that of standard LTA (4.4 mmol/g). The calcined waste proved to be a viable and cost-effective precursor for producing efficient adsorbents for CO_2 mitigation.

Keywords: zeolite, adsorption, CO_2, waste.

Introdução

O aquecimento global, impulsionado pelas emissões antrópicas de gases de efeito estufa (GEE) — com destaque para o CO_2 —, configura-se como um dos maiores desafios ambientais do século XXI (DIAS et al., 2026; BOER; LANGERAK; PESCARMONA, 2023; LONGE et al., 2025). O Painel intergovernamental sobre mudança no clima (IPCC) salienta a necessidade urgente de reduzir as emissões globais para limitar o aumento da temperatura do planeta (BOER; LANGERAK; PESCARMONA, 2023).

Nesse panorama, as tecnologias de Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono (CCUS) despontam como ferramentas fundamentais para mitigar as emissões dos grandes polos industriais (DIAS et al., 2026). A adsorção dispensa soluções corrosivas, demanda menor consumo energético de regeneração e utiliza adsorventes com elevada estabilidade físico-química. Dentre os materiais porosos relatados, as zeólitas destacam-se por aliarem excelentes propriedades de adsorção, alta estabilidade térmica e potencial reaproveitamento de resíduos em sua síntese (PERGHER; OLIVEIRA, 2018). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO4 e unidos por átomos de oxigênio compartilhados, originando microporos altamente ordenados. A razão Si/Al é um dos principais fatores reguladores de propriedades como estabilidade térmica, caráter hidrofílico e capacidade de troca catiônica (CRUZ; MELO; PERGHER, 2020).

O tamanho espacial do poro da zeólita LTA é muito próxima ao diâmetro cinético do CO_2 (3,30 Å), N2 (3,64 Å) e CH4 (3,80 Å), operando como mecanismo eficiente de peneiramento molecular (DIAS et al., 2026). Somado a isso, sua forte polaridade decorrente da elevada densidade de cátions compensadores de carga, propicia intensa interação eletrostática com o momento quadrupolar do CO_2 (DIAS et al., 2026; SILVA, A. et al., 2024). Essa seletividade é muitas vezes refinada pelo mecanismo de "porta giratória" (molecular trapdoor), onde os cátions nas janelas de poro atuam como porteiros químicos que se deslocam reversivelmente apenas em presença de gases fortemente polares como o CO_2 (DIAS et al., 2026; BOER; LANGERAK; PESCARMONA, 2023).

Apesar do elevado desempenho adsortivo das zeólitas sintéticas convencionais, sua produção comercial baseia-se no uso de reagentes e fontes de silício e alumínio de alta pureza (como a sílica Aerosil), elevando drasticamente o custo final e dificultando o escalonamento. Diversos subprodutos, como cinzas volantes de carvão mineral (CRUZ; MELO; PERGHER, 2020), resíduos de papel e resíduos de vidro (DIAS et al., 2026), têm sido propostos com sucesso na síntese de zeólitas de alta pureza.

Neste cenário, o processo industrial de fabricação de silício metálico para painéis fotovoltaicos gera um resíduo sólido pulverulento conhecido como pó de filtro, composto por cerca de 96% de SiO2 amorfo. Pela ausência de métodos viáveis de tratamento, esse passivo é rotineiramente descartado sem destinação nobre, configurando severo problema ambiental (NEVES, 2025). O reaproveitamento desse resíduo como fonte alternativa de silício em substituição total à sílica comercial Aerosil soluciona o descarte inadequado e barateia a obtenção de adsorventes microporosos (NEVES, 2025).

A viabilidade desse processo foi estabelecida no estudo pioneiro de Neves (2025), que otimizou a síntese hidrotérmica da zeólita LTA, substituindo completamente a Sílica Aerosil pelo ‘’pó de filtro’’ da empresa LIASA. O autor demonstrou que a calcinação a 900 °C por 2 horas remove voláteis e impurezas, conferindo elevada reatividade química em condições alcalinas e permitindo a dissolução e nucleação eficiente da estrutura LTA com tempos de cristalização sustentáveis.

O presente projeto é continuação direta do trabalho de Neves (2025). Enquanto a etapa preliminar focou na otimização dos parâmetros de síntese, este trabalho adentra à aplicação funcional dos materiais, analisando o comportamento adsortivo do resíduo e suas zeólitas, frent

Metodologia

2.1 Tratamento térmico do resíduo:

O material residual foi submetido a tratamento térmico prévio em forno tipo mufla, utilizando-se rampa de aquecimento de 10 °C·min^{-1} até a temperatura de 900 °C, por 2 horas (NEVES, 2025).

2.2 Síntese da zeólita LTA padrão:

O preparo da zeólita LTA padrão foi conduzido conforme as diretrizes da International Zeolite Association (IZA), partindo-se de insumos comerciais. A síntese foi planejada para produzir aproximadamente 60 g de gel precursor, volume suficiente para o enchimento de duas autoclaves de teflon com revestimento metálico.

Inicialmente, 3,143 g de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em 50,382 g de água deionizada, sob agitação magnética, até completa homogeneização. A solução alcalina resultante foi então fracionada em duas alíquotas, designadas V1 e V2. À fração V1, foram adicionados 2,4925 g de sílica Aerosil, mantendo-se o sistema sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente. Simultaneamente, à fração V2,

incorporaram-se 3,995 g de aluminato de sódio, com agitação contínua até a dissolução completa do sólido, o que ocorreu em aproximadamente 15 minutos.

Procedeu-se então à mistura das duas frações, vertendo-se V1 sobre V2, sob agitação ininterrupta por mais 30 minutos à temperatura ambiente. Esse gel foi transferido para as duas autoclaves de teflon revestidas com aço inoxidável, sendo submetido à cristalização hidrotérmica a 100 °C por um período de 4 horas. O produto sólido formado foi recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até que o pH do efluente atingisse valor inferior a 9, e finalmente seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

2.3 Síntese das zeólitas com resíduo LIASA:

Dissolveu-se 3,228 g de NaOH em 50,202 g de água destilada, dividindo a solução em duas partes iguais. Em uma, adicionou-se 2,614 g do resíduo tratado, agitando 30 minutos à 60 °C (NEVES, 2025). Na outra parte, foi adicionado 3,789 g de aluminato de sódio, mantendo agitação por 15 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a segunda solução foi adicionada à primeira, sem aquecimento, mantendo agitação por aproximadamente 10 minutos. Por fim, o produto foi filtrado, lavado com água destilada até pH < 9, e seco em estufa a 60°C por 24 horas.

2.4 Caracterizações:

A caracterização dos materiais sintetizados foi conduzida empregando-se diferentes técnicas analíticas, com a finalidade de avaliar a composição química, a estrutura cristalina, a morfologia superficial e a capacidade de adsorção de CO_2 dos produtos obtidos.

A determinação da composição elementar do resíduo utilizado como precursor na rota zeolítica foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX), utilizando-se o espectrômetro BRUKER S2 PUMA – SERIES II. As análises foram executadas com tubo de paládio (Pd), operando sob potência máxima de 50 W, tensão de até 50 kV e corrente máxima de 1 mA. O sistema é dotado de detector High Sense Silicon Drift Detector (High Sense SDD), o qual confere elevada sensibilidade e resolução espectral para a identificação dos elementos constituintes da amostra.

A investigação da estrutura cristalina foi realizada por difração de raios X (DRX), visando à identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. Os difratogramas foram coletados em equipamento Bruker modelo D2 Phaser, munido de detector Lynxeye e fonte de radiação CuKα (λ = 1,54 Å), com filtro de níquel, operando a 30 kV e 10 mA. As varreduras foram efetuadas na faixa angular de 2θ compreendida entre 3° e 50°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,1 s por passo. As fendas empregadas foram: divergente (0,6 mm) e central (1,0 mm).

A análise da morfologia superficial das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando-se o microscópio Tescan Mira 4, operado a 5 keV com detector de elétrons secundários (SE), em regime de alto vácuo. Previamente às análises, as amostras foram montadas em suportes metálicos com auxílio de fita de carbono condutora e submetidas à metalização com uma camada fina de ouro,

utilizando-se vaporizador Denton Vacuum modelo Desk V, sob tensão de 30 kV por 60 segundos, com o propósito de assegurar a condutividade elétrica necessária à obtenção de imagens com resolução adequada.

2.5 Ensaios de adsorção de CO_2:

Os dados de adsorção de CO2 foram obtidos na ASAP 2050 Micromeritics. Para as isotermas obtidas em temperaturas ambientes, numa temperatura de aproximadamente 23°C e com variação de pressão entre 5 mmHg e 7500 mmHg, em 0,200 g das amostras é realizado um pré-tratamento de aquecimento a 1 °C/min até 60 °C enquanto ocorria a formação de um vácuo a 10 mmHg/s de 760 mmHg até 10 mmHg. Após atingir a temperatura e a pressão desejada, é feita uma redução de pressão para 50 µmHg e permanece por 10 minutos. Logo após os 10 minutos, ocorre um aquecimento de 10 °C/min até 200 °C e permanece nessa temperatura por 10 horas. Após esse tratamento, o porta amostra é transferido para a porta de análise, o qual ainda passa por um alto vácuo de 5 µmHg por 1 hora antes de iniciar a análise. O processo de análise nessas condições ocorreu por variação de pressão à temperatura constante, onde são observadas 56 pressões de equilíbrio entre 5 mmHg e 7500 mmHg.

Resultados e Discussões

3.1. Caracterização e Desempenho Adsortivo do Resíduo Calcinado (RLC)

Antes de conduzir a síntese hidrotérmica da zeólita LTA, realizou-se a caracterização e a avaliação adsortiva do resíduo de partida para consolidar sua viabilidade como fonte alternativa de silício. A Fluorescência de Raios X (FRX) indicou que o resíduo calcinado da empresa LIASA é composto majoritariamente por dióxido de silício (SiO2), com teor de 96,64%, apresentando traços mínimos de impurezas inorgânicas como CaO, Fe2O3, MnO e K2O (NEVES, 2025). Essa elevada pureza em sílica é o principal fator que viabiliza a obtenção de fases zeolíticas puras com razão estequiométrica Si/Al próxima a 1, sem a necessidade de etapas dispendiosas de purificação química prévia (NEVES, 2025; SILVA, A. et al., 2024).

O perfil do difratograma de Raios X do pó de filtro in natura exibe um halo difuso largo centrado em $2\theta \approx 22–25°$, o qual se manteve no material calcinado a 900 °C por 2 horas, confirmando a natureza essencialmente amorfa do resíduo (NEVES, 2025). Na literatura de peneiras moleculares, a presença de uma fase silicosa amorfa pode ser um bom sinal para a síntese hidrotérmica de zeólitas, favorecendo a nucleação de novas fases cristalinas e dissolução das espécies utilizadas.

Figura 1. Difratogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado.

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciaram modificações morfológicas importantes induzidas pelo tratamento térmico (NEVES, 2025). O resíduo in natura exibe microesferas de superfície lisa e aglomeradas, em

diferentes tamanhos e formatos. Essa variedade de tamanho e morfologia é um fator que influencia na formação da fase LTA, como Derouane (et al., 1981) relata na literatura.

Figura 2: Microscopias do resíduo in natura.

O resíduo calcinado exibe a quebra parcial dessas esferas, com consequente aumento da rugosidade superficial e abertura de cavidades. Além disso, é perceptível o processo de uniformização dos tamanhos e tipos morfológicos (NEVES, 2025). Esse rearranjo físico aumenta a área de contato disponível para ocorrer a nucleação de fases como a LTA, além de expor melhor os sítios ativos (NEVES, 2025).

Figura 3. Microscopias do resíduo calcinado:

3.2. Caracterização da LTA padrão:

O difratograma de raios X da LTA padrão, apresenta os picos característicos da fase cristalina, em aproximadamente 2θ = 7,2°, 10,1°, 12,4° e 16,1, de acordo com a literatura (JCPDS 39-0222). O uso deste material foi importante para podermos comparar se o resíduo pode substituir em 100% a Sílica Aerosil e mesmo assim gerar a zeólita de interesse. Além disso, serviu como um dos parâmetros base para nosso estudo de adsorção de CO_2 nas zeólitas.

Figura 4. Difratograma da LTA padrão utilizada como referência.

As micrografias obtidas por MEV da zeólita LTA padrão revelaram cristais com contornos bem definidos e morfologia essencialmente cúbica, típica dessa estrutura zeolítica. Observa-se uma distribuição espacial homogênea das partículas, caracterizada por dimensões regulares e superfícies pouco rugosas, sugerindo alto grau de cristalinidade e um processo de nucleação e crescimento cristalino sob condições bem controladas. Essa configuração morfológica é classicamente associada à estrutura LTA, sendo amplamente documentada na literatura especializada, sendo atribuída à cristalização ordenada em meio fortemente alcalino, aliada à estequiometria adequada entre as espécies de silício e alumínio precursoras (LIU et al., 2019; SONG et al., 2021).

Figura 5. MEV da LTA padrão:

3.3. Caracterização das zeólitas LTA com resíduo calcinado:

Nos difratogramas de raios X das amostras de zeólita com resíduo LIASA produzidas em 2 e 4 horas de tratamento hidrotérmico, com etapa de dissolução aquecida (Figura 6) é possível observar que houve a formação da fase LTA desejada a partir das posições características dos picos no eixo 2θ (JCPDS 39-0222; NEVES, 2025). Pode-se inferir que a etapa de dissolução aquecida do resíduo, a 60°C, é imprescindível para uma liberação mais efetiva da sílica e alumina presentes (OLIVEIRA; et al., 2018).

Figura 6. Difratogramas da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:

As micrografias obtidas por MEV (Figura 7) evidenciaram uma boa morfologia dos materiais com resíduo, alinhando-se aos resultados do DRX. Os cristais formados possuem uma boa definição de superfícies e arestas, limpas e muito bem definidas,

sugerindo que os parâmetros da síntese foram adequados para promover um bom crescimento e nucleação. É possível atribuir o sucesso da calcinação do resíduo à redução de possíveis contaminantes orgânicos presentes, promovendo uma formação mais ordenada dos cristalitos (NEVES, 2025).

Ainda assim, é possível notar algumas irregularidades nos cristalitos em tempos muito prolongados de síntese, que podem estar associadas a reorganizações estruturais durante o crescimento. Essa lógica pode mensurar aproximadamente o fato de que tempos muito prolongados de síntese acabam diminuindo os valores de cristalinidade relativa dessas zeólitas, gerando gradualmente aglomerados de material que tendem a formar fase amorfa, como demonstrado e discutido por Neves (2025). Os tempos de 2 e 4 horas são, então, os mais promissores dentro dos parâmetros definidos.

Figura 7. Micrografias da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:

3.4. Estudo de adsorção de CO_2:

As isotermas obtidas para a zeólita LTA padrão e para as amostras sintetizadas a partir do pó de filtro da LIASA (Figura 8) exibiram um perfil característico de isotermas do Tipo I(a) conforme a classificação oficial da IUPAC (SILVA, A. et al., 2024). Este perfil é caracterizado por um consumo acentuado e íngreme de gás em pressões parciais extremamente baixas ($p/p0 < 0,1$), seguido por um patamar de saturação quase horizontal em pressões moderadas e altas (DIAS et al., 2026; SILVA, A. et al., 2024). Essa configuração comprova que a adsorção do CO_2 ocorre por preenchimento de microporos por força de monocamada, confirmando que a estrutura microporosa tridimensional da zeólita LTA foi plenamente desenvolvida e mantida ativa nos adsorventes derivados do resíduo (DIAS et al., 2026).

Figura 8. Isotermas de adsorção de CO_2:

As capacidades máximas experimentais de adsorção de CO_2 em regime de equilíbrio físico sob alta pressão foram as seguintes:

- Zeólita LTA Padrão: ~4,4 mmol/g.

- Amostra LTA.RLC 2H: ~2,9 mmol/g.

- Amostra LTA.RLC 4H: ~2,2 mmol/g.

Enquanto o resíduo amorfo exibe uma capacidade de captura insignificante devido à sua baixa área superficial e ausência de sítios polares ativos, as amostras LTA.RLC atingiram desempenhos satisfatórios, correspondendo a frações expressivas da capacidade da zeólita padrão de alta pureza.

A análise comparativa sistemática entre as zeólitas ambientalmente amigáveis revela um comportamento físico-químico intrigante e aparentemente contraditório: a amostra cristalizada em apenas 2 horas exibiu uma capacidade adsortiva significativamente superior (2,9 mmol/g) em relação à amostra sintetizada em 4 horas (2,2 mmol/g), invertendo a lógica de que uma maior cristalinidade relativa levaria necessariamente a um melhor desempenho.

Esse fenômeno paradoxal é justificado de forma consistente pelas restrições difusionais em microporos e pelas alterações morfológicas evidenciadas pelas micrografias de MEV.

A amostra de 2 horas (LTA.RLC 2H) apresenta cristais com dimensões médias reduzidas e faces limpas. Cristais de menores dimensões oferecem uma área específica superior e, crucialmente, reduzem de forma drástica o comprimento do caminho difusional intracristalino que as moléculas gasosas precisam percorrer (DIAS et al., 2026). Consequentemente, as moléculas de CO_2 adentram e saturam com maior facilidade e rapidez as supercavidades alfa (gaiolas de ~11,4 Å) acessadas pelas janelas de 8 membros (8MR, abertura de ~4,1 Å) (DIAS et al., 2026; NEVES, 2025).

Em contrapartida, nas amostras de 4 horas (LTA.RLC 4H), o prolongamento do tratamento hidrotérmico resultou no crescimento excessivo dos cubos cristalinos, podendo ter aumentado a distância de difusão intracristalina. Adicionalmente, as imagens de MEV revelaram o início de aglomeração interfacial de partículas amorfas ou semicristalinas sobre as superfícies externas dos cubos na amostra de 4 horas (NEVES, 2025). Esse acúmulo de material pode bloquear fisicamente as aberturas das janelas de poro (fenômeno conhecido na literatura como pore-mouth blocking), obstruindo a entrada de CO_2 e retardando severamente a cinética de transporte de massa (SUN et al., 2025).

Sendo uma zeólita com baixa razão Si/Al (igual a 1), a LTA possui a máxima densidade de alumínio permitida pela regra de Löwenstein, o que gera uma elevada concentração de cargas negativas na rede aluminossilicatada compensadas por uma grande quantidade de cátions externoa de sódio (Na^+) (DIAS et al., 2026; NEVES, 2025). Estes cátions móveis geram um campo eletrostático interno fortíssimo que interage de forma altamente favorável com o momento quadrupolar do CO_2 ($13{,}4 \times 10^{-40}$ C·m²), propiciando a retenção seletiva das moléculas polares em relação a gases apolares ou de menor polarizabilidade, como o N_2 (DIAS et al., 2026).

Quando as moléculas de CO_2 aproximam-se dessas janelas de poro, a sua forte indução de cargas e interação eletrostática com o Na^+ induz um deslocamento dinâmico e reversível desse cátion de sódio para fora do plano do anel de 8 oxigênios (SUN et al., 2025; DIAS et al., 2026). Esse movimento temporário abre a fenda de entrada e permite que o CO_2 polar passe livremente para ser adsorvido no interior das supercavidades, fechando-se em seguida (SUN et al., 2025; DIAS et al., 2026). A produção de cristais menores na amostra de 2 horas potencializa a eficiência desse mecanismo dinâmico, uma vez que as menores restrições estáticas periféricas facilitam a mobilidade localizada dos cátions de sódio (SUN et al., 2025).

Ao comparar o desempenho obtido com trabalhos presentes na literatura voltados ao mesmo tema, valida-se a excelente eficiência dos materiais sintetizados. Aryandson da Silva et al. (2024) investigaram zeólitas LTA obtidas a partir de sílica fume industrial (também cedida pela empresa LIASA) e registraram capacidades adsortivas de CO_2 de 1,98 mmol/g em pressão atmosférica (101,33 kPa) e de 2,68 mmol/g sob alta pressão (1000 kPa) para a sua amostra sódica (NaA-LI) (SILVA, A. et al., 2024). O fato de a amostra LTA.RLC 2H deste trabalho ter atingido 2,9 mmol/g sob condições similares de ensaio confirma o êxito do método de síntese com pré-tratamento térmico e dissolução controlada a 60 °C do pó de filtro. O desempenho também se aproxima de

alternativas como as zeólitas sintetizadas a partir de areia de praia (ZAM 1h) descritas por Clenildo de Longe et al. (2025), cuja capacidade máxima foi de 4,83 mmol/g a 1000 kPa (LONGE et al., 2025).

A consolidação de materiais adsorventes eficientes a partir do pó de filtro da LIASA fecha a proposta de simbiose industrial e economia circular iniciada na etapa de síntese de Neves (2025). Para além disso, deve-se destacar que esse subproduto é gerado em quantidades extraordinariamente grandes (NEVES, 2025). Devido à rampa de transição energética global e à crescente demanda por silício para painéis fotovoltaicos, esse pó ultrafino acumula-se diariamente nos sistemas de exaustão das indústrias de refino (NEVES, 2025). Pelo seu diâmetro de partícula extremamente reduzido (frequentemente na escala submicrométrica), este resíduo atua como um passivo ambiental de altíssima periculosidade, cujo manuseio, transporte e estocagem são complexos devido aos riscos de dispersão atmosférica e poluição por inalação, sendo historicamente inutilizado ou destinado apenas a aplicações de baixo valor agregado, como aditivos inertes em cimentos de construção civil (NEVES, 2025).

Conclusão

Os resultados consolidados neste relatório anual de atividades demonstram o pleno êxito técnico, ambiental e científico do aproveitamento do pó de filtro industrial rico em sílica amorfa (SiO2), proveniente do processo de refino de silício metálico da empresa LIASA, como precursor sustentável de baixo custo para a síntese eco-friendly de zeólitas de tipologia estrutural LTA aplicadas na captura de dióxido de carbono (NEVES, 2025).

A caracterização dos materiais de partida e dos produtos revelou que a rota otimizada com tratamento térmico de calcinação do resíduo (900 °C/2h) e etapa de dissolução ácida controlada a 60 °C por 30 minutos (rota 30M60G) foi capaz de neutralizar possíveis contaminantes orgânicos e potencializar a reatividade química da sílica (NEVES, 2025). Esse procedimento propiciou a dissolução e nucleação homogêneas das fases, permitindo a substituição em 100% da sílica comercial Aerosil e resultando na formação de zeólitas de alta qualidade estrutural e morfologia (cúbica bem definida) em tempos altamente sustentáveis de cristalização (2h e 4h).

Os ensaios de adsorção evidenciaram o excelente potencial de captura de CO_2 dos materiais sintetizados a partir do resíduo industrial, alcançando capacidades de 2,9 mmol/g (amostra de 2h) e 2,2 mmol/g (amostra de 4h), valores comercialmente competitivos e próximos ao da LTA comercial padrão (4,4 mmol/g), ainda mais se levarmos em conta a substituição integral da sílica comercial.

Embora a zeólita LTA_RLC30M60G 4H tenha apresentado o maior grau de ordenamento de longo alcance, com cristalinidade relativa 31% superior ao padrão comercial, ela exibiu uma capacidade adsortiva inferior (2,2 mmol/g) em comparação com a amostra LTA_RLC30M60G 2H (2,9 mmol/g, com cristalinidade 15% acima do padrão).

Acredita-se que esse comportamento pode ser explicado por fatores difusionais e morfológicos: tempos de cristalização menores (2h) limitam o crescimento excessivo dos cristais cúbicos, gerando partículas de menores dimensões que encurtam consideravelmente o caminho difusional das moléculas gasosas. Esse fator, somado à ausência de bloqueios de poro, otimiza o mecanismo de "porta giratória" (molecular trapdoor) dos cátions Na+ localizados nas janelas de 8 membros (8MR), facilitando o transporte de massa e a saturação das supercavidades alfa (DIAS et al., 2026; SUN et al., 2025). Por outro lado, o tempo estendido de 4 horas pode ter promovido o crescimento excessivo dos cubos e o surgimento de aglomerados superficiais particulados (pore-mouth blocking) visíveis nas imagens de MEV, impondo severas resistências cinéticas que restringiram o preenchimento microporoso completo (NEVES, 2025; SUN et al., 2025).

Sob a ótica do escalonamento de processos (scale-up) e da viabilidade industrial, LTA.RLC 2H destaca-se como a amostra mais promissora.

Referências

BOER, Dina G.; LANGERAK, Jort; PESCARMONA, Paolo P. Zeolites as Selective Adsorbents for CO2 Separation. ACS Applied Energy Materials, v. 6, n. 5, p. 2634-2656, 2023.

CRUZ, Thiago J. T.; MELO, Mariele I. S.; PERGHER, Sibele Berenice Castellã. Optimization of Parameters and Methodology for the Synthesis of LTA-Type Zeolite Using Light Coal Ash. Applied Sciences, v. 10, n. 20, p. 7332, 2020.

DEROUANE, E. G. et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I: physico-chemical properties of precursors and intermediates. Applied Catalysis, v. 1, n. 3–4, p. 201–224, jul. 1981.

DIAS, Eduardo Antonio Pinto et al. CO2 adsorption by zeolites: State-of-Art, techniques and emerging trends. Microporous and Mesoporous Materials, v. 400, p. 113904, 2026.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION – IZA. Atlas of Zeolite Framework Types. 2022. Disponível em: https://www.iza-structure.org/databases/. Acesso em: 27 ago. 2026.

ISLAM, Md. Rashidul; NAIDU, Ravi; BISWAS, Bhabananda. CFA-derived synthetic zeolite (Na P1) for sustainable environmental protection: CO2 capture and upcycling. ACS Sustainable Resource Management, v. 1, n. 4, p. 799-808, 2024.

KHAN, Fahim et al. Zeolite types reported in the literature on CO2 adsorption capacity: status and gaps. Separation and Purification Technology, v. 378, p. 134596, 2025.

LIU, J. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of zeolite LTA using different silicon sources. Microporous and Mesoporous Materials, v. 280, p. 85–93, 2019.

LONGE, Clenildo de et al. Synthesis of LTA Zeolite from Beach Sand: A Solution for CO2 Capture. Coatings, v. 15, n. 3, p. 334, 2025.

NEVES, Mikael Breno Gomes. Economia circular na indústria de placas solares: zeólita LTA obtida de resíduo rico em SiO2. 2025. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) – CCET, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2025.

OLIVEIRA, Manuela Silva Martins; NASCIMENTO, Rubens Maribondo; PERGHER, Sibele Berenice Castellã. Síntese do Material Zeolítico LPM-12 de Tipologia EDI a partir do resíduo sílico aluminoso gerado na extração do Lítio do Espodumênio. PERSPECTIVA, Erechim, v. 42, n. 159, p. 119-126, set. 2018.

SILVA, Aryandson da et al. Synthesis and Cation Exchange of LTA Zeolites Synthesized from Different Silicon Sources Applied in CO2 Adsorption. Coatings, v. 14, n. 6, p. 680, 2024.

SONG, J. et al. Effect of alkali composition on crystallization and morphology of LTA zeolite synthesized from various silica sources. Ceramics International, v. 47, p. 32148–32156, 2021.

SUN, Mingzhe et al. Revisit the molecular sieving mechanism in LTA zeolites: does size really matter? Adsorption, v. 31, p. 59, 2025.

Anexos



Figura 1. Difratogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado.



Figura 2: Microscopias do resíduo in natura



Figura 3. Microscopias do resíduo calcinado:



Figura 4. Difratograma da LTA padrão utilizada como referência



Figura 5. MEV da LTA padrão:



Figura 6. Difratogramas da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:



Figura 7. Micrografias da LTA com resíduo calcinado e etapa de dissolução aquecida:



Figura 8. Isotermas de adsorção de CO_2:

CÓDIGO: ET1577

AUTOR: ALAN FELIPE LUCENA DE MEDEIROS

ORIENTADOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

TÍTULO: Método para análise avançada e diagnósticos associado à análise de determinação de TOG em água produzida

Resumo

Este trabalho apresenta uma avaliação comparativa entre a espectroscopia NIR de imagem e a espectroscopia UV-Vis na determinação do teor de óleos e graxas (TOG) em amostras preparadas com petróleo leve diluído em ciclohexano. Foram utilizadas soluções com concentrações de 0 a 500 ppm, analisadas por NIR de imagem e UV-Vis, com aplicação de métodos quimiométricos, especialmente PLS e DD-SIMCA. Para as imagens NIR, foram extraídas variáveis dos canais RGB e HSV e construídos modelos de regressão e classificação. O modelo PLS-NIR apresentou bom ajuste na calibração (R^2 = 0,972), porém baixa robustez na validação cruzada (R^2CV = -0,985; RMSECV = 47,2246), indicando possível sobreajuste devido ao número reduzido de amostras e à elevada quantidade de variáveis. Em contraste, o modelo PLS-UV-Vis apresentou melhor desempenho quantitativo, com R^2 = 0,990, R^2CV = 0,967, Q^2test = 0,979 e RMSEP = 4,5719. O DD-SIMCA também demonstrou potencial para classificação das amostras. Assim, o UV-Vis mostrou-se mais adequado para a quantificação de TOG, enquanto o NIR de imagem apresentou potencial como ferramenta complementar para triagem, diagnóstico e monitoramento rápido.

Palavras-chave: NIR de imagem; UV-Vis; TOG; petróleo; quimiometria; água produzida.

TITLE: Method for advanced analysis and diagnostics associated with the determination of TOG in produced water

Abstract

This study presents a comparative evaluation of NIR imaging spectroscopy and UV-Vis spectroscopy for determining total oil and grease (TOG) content in samples prepared using light crude oil diluted in cyclohexane. Solutions with concentrations ranging from 0 to 500 ppm were analyzed using both techniques, applying chemometric methods—specifically PLS and DD-SIMCA. For the NIR images, variables were extracted from RGB and HSV channels to construct regression and classification models. The PLS-NIR model showed a good fit during calibration (R^2 = 0.972) but poor robustness during cross-validation (R^2CV = -0.985; RMSECV = 47.2246), indicating potential overfitting

due to the small sample size and the large number of variables. In contrast, the PLS-UV-Vis model demonstrated superior quantitative performance, with $R^2 = 0.990$, $R^2CV = 0.967$, $Q^2test = 0.979$, and RMSEP = 4.5719. DD-SIMCA also showed potential for sample classification. Thus, UV-Vis proved more suitable for TOG quantification, while NIR imaging demonstrated potential as a complementary tool for screening, diagnosis, and rapid monitoring.

Keywords: NIR imaging; UV-Vis; TOG; petroleum; chemometrics; produced water.

Introdução

Introdução

A exploração e produção de petróleo geram, além do óleo e do gás natural, grandes volumes de água produzida, considerada um dos principais efluentes da indústria petrolífera. Essa matriz apresenta elevada complexidade físico-química e pode conter sais dissolvidos, óleo disperso, compostos orgânicos, sólidos suspensos, aditivos químicos e diferentes espécies inorgânicas. Por isso, a água produzida representa um importante desafio ambiental e operacional, exigindo métodos eficientes de tratamento, monitoramento e controle da qualidade antes do descarte, reinjeção ou reaproveitamento (HANSA MUVEL *et al.*, 2025).

Entre os principais parâmetros de controle destaca-se o Teor de Óleos e Graxas (TOG), diretamente relacionado à presença de hidrocarbonetos livres, dispersos ou emulsificados na fase aquosa. Sua determinação é fundamental para avaliar a eficiência da separação óleo/água, acompanhar a estabilidade de emulsões e verificar o atendimento aos limites da legislação ambiental. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 393/2007 estabelece critérios para o descarte de água produzida em plataformas marítimas e define valores máximos permitidos para óleos e graxas. Assim, a quantificação adequada do TOG é essencial para o controle ambiental da atividade petrolífera (CONAMA, 2007).

Nesse contexto, a espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) destaca-se como técnica analítica baseada na absorção de radiação eletromagnética, aproximadamente entre 200 e 800 nm. A intensidade da absorção relaciona-se à concentração da substância analisada, conforme a Lei de Beer-Lambert, permitindo aplicações qualitativas e quantitativas (DE PAULO et al., 2026). Na indústria do petróleo, a técnica pode ser empregada na determinação de TOG, pois diversos compostos presentes no petróleo absorvem radiação no ultravioleta (DA CUNHA et al., 2026). Associada à quimiometria, especialmente à Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), possibilita estimar concentrações de óleo de maneira rápida e com menor consumo de reagentes, além de apresentar baixo custo operacional, facilidade de automação e potencial para monitoramento ambiental e controle da qualidade da água produzida (DA CUNHA *et al*., 2024; FIRMINO, 2025).

Entretanto, a determinação de TOG em água produzid"a é dificultada pela complexidade da matriz. Elevada salinidade, diferentes tamanhos de gotículas de óleo, turbidez e emulsões estáveis podem interferir nas análises. Métodos tradicionais,

incluindo extração por solvente e determinação gravimétrica ou espectroscópica, podem exigir maior tempo de análise, consumo de reagentes, etapas manuais de preparo e geração de resíduos químicos. Essas limitações reforçam a necessidade de metodologias alternativas mais rápidas, sensíveis e adequadas às estratégias modernas de monitoramento (DEY; SANTRA; GHOSH, 2026).

Entre as abordagens promissoras estão as técnicas ópticas associadas à análise multivariada. A imagem no infravermelho próximo (NIR de imagem) destaca-se por combinar informações espectrais e espaciais da amostra, permitindo avaliar a distribuição dos sinais relacionados à presença de óleo, água e possíveis heterogeneidades da matriz (POWER et al., 2023). Quando integrada a métodos quimiométricos, essa abordagem pode contribuir para modelos de calibração, classificação e diagnóstico, favorecendo a identificação de padrões associados ao teor de óleo (LECHEVALLIER *et al.*, 2024).

Dessa forma, a inovação deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma abordagem de análise avançada para a determinação de TOG, utilizando o NIR de imagem como ferramenta analítica e diagnóstica. A proposta busca ampliar a capacidade de monitoramento da água produzida, reduzir a dependência de métodos convencionais e possibilitar uma avaliação mais rápida, informativa e potencialmente aplicável a estratégias de controle e monitoramento da indústria petrolífera.

Metodologia

Preparo das amostra

As amostras foram preparadas a partir da diluição de petróleo leve (Grau API °36) em ciclohexano, com o objetivo de obter soluções com diferentes concentrações conhecidas de óleo, expressas em ppm. O ciclo-hexano foi utilizado como solvente orgânico devido à sua capacidade de solubilizar frações apolares do petróleo, permitindo a formação de soluções para análise.

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de petróleo leve em ciclohexano na concentração de 1000 ppm. A partir dessa solução, foram preparadas soluções analíticas em diferentes concentrações de TOG, variando de 0 a 500 ppm, conforme apresentado na Tabela. As concentrações de 10, 20, 60 e 100 ppm foram preparadas em duplicata para avaliação da repetibilidade das respostas analíticas.

As soluções de diferentes concentrações de TOG foram preparadas por diluição da solução estoque de petróleo leve em ciclohexano, utilizando-se a relação C1V1=C2V2, em que C1 e V1 representam a concentração e o volume da solução estoque, e C2 e V2, a concentração desejada e o volume final da solução, respectivamente.

Após o cálculo do volume necessário da solução estoque, a alíquota foi transferida para o recipiente volumétrico adequado, e o volume final foi completado com ciclohexano. Em seguida, cada solução foi homogeneizada para garantir a distribuição uniforme do petróleo no solvente. A amostra de 0 ppm foi preparada utilizando apenas ciclohexano, sendo empregada como branco analítico. Todas as amostras foram acondicionadas em

frascos limpos, secos e devidamente identificados com sua respectiva concentração. Esse cuidado foi necessário para evitar contaminações, perdas por evaporação do solvente e variações na concentração das soluções.

As amostras preparadas foram utilizadas nas análises de NIR de imagem e UV-vis, permitindo avaliar as respostas espectrais associadas às diferentes concentrações de petróleo leve em ciclohexano. Dessa forma, o conjunto de soluções possibilitou a construção de uma base analítica para o desenvolvimento de métodos avançados de determinação e diagnóstico associados ao TOG.

Processamento das Imagens

Após o preparo, as amostras foram submetidas à aquisição de imagens na região do infravermelho próximo (NIR) ilustrada na Figura 3. Para minimizar interferências externas e garantir a reprodutibilidade, o sistema de aquisição foi mantido fixo durante todos os ensaios. O sensor foi posicionado verticalmente sobre o béquer, mantendo a iluminação e a geometria experimental padronizadas. Os parâmetros dimensionais do arranjo experimental estão detalhados na Tabela 2.

As imagens obtidas foram processadas no MATLAB com auxílio da interface gráfica IMAGENS_GUI (FERNANDES *et al.*, 2016). Em cada imagem, uma região de interesse (ROI) foi delimitada manualmente em formato elíptico, evitando-se bordas, reflexos e regiões visualmente não representativas.

A partir do ROI, foram selecionados os pixels utilizados para obtenção do histograma dos canais GS, RGB e HSV. O histograma da Figura 5, representa a distribuição das intensidades dos pixels nos diferentes canais de cor.

Observa-se que os canais não apresentam a mesma intensidade de resposta, indicando que cada componente da imagem contribui de forma diferente para a caracterização das amostras. Os canais relacionados ao espaço HSV, principalmente H e S, apresentaram regiões de maior intensidade, sugerindo maior sensibilidade às variações de tonalidade e saturação das imagens.

Esse resultado demonstra que as imagens NIR tratadas como dados digitais carregam informações multivariadas relevantes, permitindo sua utilização como matriz de entrada para modelos de regressão e classificação. No entanto, a alta quantidade de variáveis extraídas dos canais também pode aumentar o risco de sobreajuste, especialmente quando o número de amostras é reduzido.

Coleta de Dados

Os dados obtidos por NIR foram organizados na matriz X, enquanto os valores conhecidos de óleos e graxas totais (TOG) foram utilizados para formar a matriz de respostas Y. A resposta obtida no NIR está relacionada principalmente à interação da radiação com as ligações C–H presentes nos hidrocarbonetos (DA CUNHA, *et al*., 2024). Entretanto, fatores como concentração da amostra, homogeneidade, espalhamento da luz e reflexos também podem influenciar o sinal obtido.

Embora as amostras tenham sido preparadas utilizando petróleo leve em ciclohexano. A

metodologia foi desenvolvida visando sua aplicação futura na análise de TOG em matrizes mais complexas, como a água produzida, que pode conter óleo disperso, sais, sólidos, compostos orgânicos e emulsões.

Métodos Quimiométricos Aplicados

Para tratamento e interpretação dos dados foram empregados métodos quimiométricos de regressão e classificação. A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi utilizada para estabelecer uma relação quantitativa entre os dados instrumentais e as concentrações de TOG, enquanto o método DD-SIMCA foi empregado para classificação das amostras de acordo com a classe de interesse definida (GELADI; KOWALSKI, 1986)

PLS

A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi utilizada para relacionar a matriz instrumental (X) às concentrações de TOG (Y) por meio de variáveis latentes (LIMA; MORAIS; NEVES, 2024). O número de variáveis latentes foi definido por validação cruzada, buscando equilíbrio entre ajuste e capacidade de predição. O modelo foi avaliado pelos parâmetros RMSEC, RMSECV, RMSEP e R^2 (Wold *et al*., 2001). Menores erros e R^2 próximo de 1 indicam melhor desempenho (Takahama *et al*., 2015).

DD-SIMCA

O DD-SIMCA (Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy) foi aplicado à classificação das amostras por meio de uma abordagem de uma classe (one-class classification), avaliando sua compatibilidade com a classe-alvo (KUCHERYAVSKIY; RODIONOVA; POMERANTSEV, 2024). No estudo, o método foi utilizado para classificar as amostras segundo o critério de concentração de TOG (RODIONIONOVA; POMERANTSEV, 2023).

Resultados e Discussões

Resultados e Discussão

Modelo PLS aplicado NIR de Imagem - RGB

O modelo PLS construído com os dados RGB das imagens NIR utilizou 14 amostras de calibração e 768 variáveis. O modelo foi ajustado com centralização na média, 5 variáveis latentes e apresentou 84% de variância explicada em X. Na etapa de calibração, obteve-se R^2 igual a 0,972 e RMSE de 5,6091, indicando boa correlação aparente entre os valores experimentais e calculados.

Apesar do bom ajuste em calibração, o modelo apresentou R^2CV igual a -0,985 e RMSECV de 47,2246. Esses valores indicam baixa capacidade de validação cruzada e sugerem que o modelo não apresentou robustez suficiente nessa etapa. Portanto, embora o ajuste de calibração tenha sido elevado, os resultados de validação indicam possível sobreajuste, provavelmente relacionado ao pequeno número de amostras frente ao grande número de variáveis utilizadas no modelo.

Conforme apresentado na Tabela 3, os resultados da validação cruzada evidenciam desempenho insatisfatório do modelo PLS. O valor negativo de R^2CV, associado ao elevado RMSECV, indica baixa capacidade de generalização para novas amostras. Esse comportamento sugere a ocorrência de sobreajuste, possivelmente devido ao número reduzido de amostras em relação à elevada quantidade de variáveis utilizadas na construção do modelo. Na Figura 6, o gráfico experimental versus calculado para o PLS NIR-RGB, observa-se que grande parte das amostras de calibração ficou próxima à reta de referência.

Esse comportamento confirma que o modelo conseguiu ajustar a tendência geral dos dados. Entretanto, alguns pontos apresentaram desvios em relação à reta, principalmente em faixas intermediárias de concentração, indicando que o modelo ainda não descreve todas as amostras com a mesma precisão.

Predição externa do modelo PLS NIR-RGB

Na etapa de predição externa, o modelo apresentou Q^2 test de 0,752 e RMSEP de 16,6984. Esses resultados mostram que o modelo possui alguma capacidade preditiva, pois o Q^2 foi positivo e relativamente elevado. No entanto, o RMSEP ainda é considerado alto quando comparado ao erro obtido para o modelo UV-Vis, indicando menor precisão quantitativa das imagens NIR-RGB para estimativa de TOG.

Na Figura 8, o gráfico contendo calibração e predição, as amostras de calibração aparecem mais próximas da reta ideal, enquanto algumas amostras de predição apresentam maior afastamento. Observa-se que determinadas amostras externas foram superestimadas ou subestimadas pelo modelo, especialmente em concentrações intermediárias e elevadas.

Assim, o modelo NIR-RGB pode ser considerado promissor para triagem ou diagnóstico preliminar, mas ainda necessita de otimização para uso quantitativo mais confiável.

DD-SIMCA aplicado NIR- Imagem

O modelo DD-SIMCA para as imagens NIR foi construído utilizando 3 variáveis latentes, com $\alpha = 0,05$, $\gamma = 0,01$, dados centralizados na média e método clássico. No gráfico de aceitação do conjunto de treinamento, observa-se que as amostras ficaram dentro da região de aceitação do modelo, indicando que a classe de calibração foi descrita adequadamente.

Para o conjunto de predição, a amostra apresentada permaneceu dentro da região de aceitação, sugerindo que o modelo foi capaz de reconhecer essa amostra como pertencente à classe modelada. Esse comportamento indica potencial do DD-SIMCA para classificação das amostras com base nos dados de imagem.

Para a avaliação do modelo DD-SIMCA, os limites de aceitação estatística foram estabelecidos para a classe de treinamento. O modelo apresentou uma sensibilidade de 100% tanto na etapa de calibração (Training set - Xcal) quanto na validação externa (New set - Xpred), reconhecendo corretamente todas as amostras pertencentes à classe de interesse. Em relação ao conjunto de amostras do grupo RGB, observa-se que a

maioria (8 das 10 amostras) posicionou-se fora da curva limite de aceitação. Assumindo o grupo RGB como uma classe distinta ou potencialmente interferente, o modelo obteve uma especificidade de 80%, demonstrando adequada capacidade de rejeição. Contudo, caso essas amostras devessem ser enquadradas na mesma classe de treinamento, tal comportamento apontaria para uma limitação de generalização, evidenciando a necessidade de expandir a variabilidade do conjunto de calibração.

Análise dos espectros UV-Vis

Como técnica comparativa, utilizou-se a espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Os espectros brutos de varredura demonstraram um aumento progressivo da absorbância proporcional ao incremento da concentração de petróleo leve em ciclohexano. As bandas de absorção mais intensas concentraram-se na região do ultravioleta, com máxima resposta em comprimentos de onda inferiores a 300 nm. Tal perfil espectral é característico da presença de hidrocarbonetos e compostos aromáticos constituintes do petróleo, os quais apresentam forte absorção nessa faixa espectral.

Após a aplicação do pré-processamento, observou-se uma significativa redução do ruído e melhoria na resolução do sinal espectral. A proporcionalidade entre a absorbância e a concentração das amostras foi preservada, confirmando que a etapa de tratamento dos dados manteve a informação analítica relevante. Desse modo, o conjunto de dados UV-Vis apresentou uma estrutura espectral otimizada para a posterior construção dos modelos quantitativos de teor de óleos e graxas (TOG).

PLS UV-Vis

A Figura 14, o gráfico do PLS UV-Vis com 4 variáveis latentes apresentou boa aproximação dos pontos em relação à reta ideal, evidenciando forte relação entre os valores experimentais e os valores calculados. A baixa dispersão dos pontos indica que o UV-Vis apresentou melhor desempenho quantitativo em comparação ao modelo baseado em imagens RGB.

Modelo PLS aplicado aos dados UV-Vis

O modelo PLS construído com os dados UV-Vis utilizou 4 variáveis latentes, centralização na média e apresentou 100% de variância explicada em X. Os resultados estatísticos foram superiores aos observados para o modelo NIR-RGB, com R^2 igual a 0,990, RMSE de 3,1879, R^2CV de 0,967, RMSECV de 5,7531, Q^2 test de 0,979 e RMSEP de 4,5719. Esses valores indicam excelente ajuste, boa validação cruzada e elevada capacidade de predição externa. O baixo RMSEP mostra que o modelo UV-Vis apresentou maior precisão quantitativa para estimativa de TOG quando comparado ao modelo baseado em imagens NIR-RGB.

No gráfico experimental versus calculado do PLS UV-Vis, os pontos ficaram próximos à reta ideal, tanto para calibração quanto para predição. A baixa dispersão dos pontos confirma a melhor estabilidade do modelo e demonstra que os espectros UV-Vis apresentaram relação mais direta com a concentração de petróleo leve nas amostras.

DD-SIMCA aplicado aos dados UV-Vis

O gráfico de aceitação do DD-SIMCA aplicado aos dados UV-Vis mostra que as amostras de treinamento ficaram dentro da região de aceitação do modelo. Esse resultado indica que o modelo foi capaz de reconhecer adequadamente a classe utilizada na calibração. A organização dos pontos dentro dos limites estatísticos sugere uma boa descrição multivariada da classe.

No entanto, como o relatório não apresenta de forma completa os parâmetros finais de sensibilidade, especificidade e eficiência para esse modelo, a avaliação classificatória deve ser apresentada com cautela. Assim, é possível afirmar que o DD-SIMCA apresentou boa resposta para o conjunto de treinamento, mas a confirmação da capacidade de classificação externa depende da inclusão dos resultados do conjunto de predição.

Comparação geral entre NIR-imagens e UV-Vis

De forma geral, os resultados mostram que as imagens NIR-RGB apresentam potencial para estimativa e classificação de amostras contendo petróleo leve, principalmente como ferramenta rápida de triagem. No entanto, o modelo apresentou limitação importante na validação cruzada, com R^2CV negativo e RMSECV elevado, indicando baixa robustez para aplicação quantitativa direta.

Por outro lado, o modelo UV-Vis apresentou desempenho superior, com maiores valores de R^2, R^2CV e Q^2 test, além de menores erros de calibração, validação cruzada e predição. Portanto, dentro do conjunto de dados avaliado, o UV-Vis mostrou-se mais adequado para a quantificação de TOG, enquanto o NIR-imagens pode ser explorado como ferramenta complementar de diagnóstico, classificação ou monitoramento rápido.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com Wang no seu estudo sobre teor de óleo em água de produção usando espectroscopia UV e modelos de aprendizado de máquina , que demonstraram o potencial da espectroscopia UV associada a modelos de aprendizado de máquina para a determinação quantitativa do teor de óleo em águas residuárias de campos petrolíferos. Os autores observaram que a utilização das informações espectrais permitiu estabelecer uma relação eficiente entre os espectros UV e o teor de óleo das amostras. (Wang *et al*. 2023)

De forma semelhante, no presente estudo, o modelo UV-Vis apresentou desempenho superior ao NIR-RGB, com maiores valores de R^2, R^2CV e Q^2test e menores erros de calibração, validação cruzada e predição. Esse comportamento indica maior capacidade do UV-Vis em representar as variações do TOG e fornecer resultados quantitativos mais consistentes. Por outro lado, o desempenho inferior das imagens NIR-RGB, especialmente devido ao R^2CV negativo e ao maior RMSECV, indica menor robustez para a quantificação direta. Assim, os resultados sugerem que o UV-Vis é mais adequado para a determinação quantitativa do TOG, enquanto o NIR-RGB pode ser utilizado como ferramenta complementar para triagem, classificação e monitoramento rápido das amostras.

O modelo NIR -Imagens apresentaram bom ajuste em calibração, mas baixa robustez na validação cruzada. O UV-vis apresentou melhor desempenho quantitativo e maior capacidade preditiva.

Assim, os resultados indicam que o UV-Vis foi o método mais eficiente para quantificação, enquanto o NIR-imagens apresentou potencial exploratório, mas requer aumento do número de amostras, seleção de variáveis, avaliação de outros canais e otimização do pré-processamento para melhorar sua robustez.

Conclusão

Conclusão

Os resultados demonstraram que a integração de técnicas ópticas e ferramentas quimiométricas apresenta potencial para o monitoramento de TOG em amostras contendo petróleo leve. As imagens NIR permitiram extrair informações dos canais RGB/HSV relacionadas à concentração de óleo. O modelo PLS-NIR apresentou bom ajuste na calibração (R^2 = 0,972; RMSE = 5,6091), porém baixa robustez na validação cruzada, evidenciada pelo R^2CV negativo e pelo elevado RMSECV, possivelmente devido ao número reduzido de amostras em relação à elevada quantidade de variáveis extraídas das imagens.

O modelo PLS-UV-Vis, utilizado como método comparativo, apresentou desempenho consistente, com R^2 = 0,990, R^2CV = 0,967, Q^2 test = 0,979 e RMSEP = 4,5719. Esses resultados reforçam a confiabilidade dos dados obtidos por UV-Vis e servem como referência para avaliar o desempenho da abordagem baseada em imagens NIR. Embora o NIR tenha apresentado limitações na modelagem quantitativa, os resultados indicam seu potencial para triagem, monitoramento rápido e diagnóstico exploratório de TOG.

A aplicação do DD-SIMCA também indicou potencial para o diagnóstico das amostras, embora a ausência de parâmetros classificatórios completos limite uma avaliação mais conclusiva de seu desempenho. Como perspectivas, recomenda-se ampliar o número de amostras, testar diferentes pré-processamentos e métodos de seleção de variáveis, explorar outros canais de imagem e avaliar matrizes mais complexas, como água produzida sintética e real. Essas estratégias podem aumentar a robustez da metodologia e contribuir para o desenvolvimento de uma abordagem rápida, simples e sustentável para o monitoramento de TOG na indústria petrolífera.

Referências

Referências

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

Brasília, DF, 2007. Disponível em: Resolução CONAMA nº 393/2007. Acesso em: 18 ago. 2026.

DA CUNHA, Jardel Dantas et al. Aplicação de biopolímeros para remoção de óleos e graxas de efluentes da indústria do petróleo. RECIMA21-Revista Científica Multidisciplinar-ISSN 2675-6218, v. 7, n. 5, p. e757808-e757808, 2026.

DE MAGALHÃES FIRMINO, Maria José. Desenvolvimento de modelos quimiométricos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo portátil para quantificação de óleo vegetal hidrotratado (HVO) em misturas com biodiesel e diesel de petróleo. 2025.

DE PAULO, Ellisson H. et al. Determination of biochemical and chemical oxygen demand in wastewater using UV-Vis and EEM spectroscopy coupled with chemometrics. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 418, n. 4, p. 1139-1153, 2026.

DEY, Sukhendu; SANTRA, Megha; GHOSH, Apurba. Separation of Oil and Grease From Wastewater: A Multidisciplinary Review of Treatment Technologies. Environmental Quality Management, v. 35, 2026. DOI: 10.1002/tqem.70343.

FERNANDES, D. D. S.; ALMEIDA, V. E.; PINTO, L.; VÉRAS, G.; GALVÃO, R. K. H.; GOMES, A. A.; ARAÚJO, M. C. U. The successive projections algorithm for interval selection in partial least squares discriminant analysis. Analytical Methods, v. 8, p. 7522–7530, 2016. DOI: 10.1039/C6AY01840H.

Hansa Muvel, Manoj Kumar Jindal, Pradip Kumar Tewari, Vikky Anand; Minimizing oil pollution: a review of current status and its treatment options. RSC Sustainability 2025; 3 (9): 3681–3723. https://doi.org/10.1039/d5su00403a

LECHEVALLIER, P.; VILLEZ, K.; FELSHEIM, C.; RIECKERMANN, J. Towards non-contact pollution monitoring in sewers with hyperspectral imaging. Environmental Science: Water Research & Technology, v. 10, n. 5, p. 1160-1170, 2024. DOI: 10.1039/D3EW00541K.

LIMA, Kássio Michell Gomes de; MORAIS, Camilo de Lelis Medeiros de; NEVES, Ana Carolina de Oliveira. Chemometrics: a university course using the R language. Ponta Grossa: Atena Editora, 2024. DOI: 10.22533/at.ed.001241508.

POWER, Sean M. et al. A novel low-cost plug-and-play multi-spectral LED based fluorometer, with application to chlorophyll detection. Analytical Methods, v. 15, n. 41, p. 5474-5482, 2023.

KUCHERYAVSKIY, Sergey; RODIONOVA, Oxana; POMERANTSEV, Alexey. A comprehensive tutorial on data-driven SIMCA: theory and implementation in web. Journal of Chemometrics, v. 38, n. 7, p. e3556, 2024.

PAGANI, Ariana P. et al. Data-driven version of multiway soft independent modeling of class analogy (N-way DD-SIMCA): theory and application. Analytical Chemistry, v. 96, n. 12, p. 4845-4853, 2024.

DO NASCIMENTO FILHO, Wilson Botelho et al. Impressões digitais baseadas em imagens digitais integradas ao DD-SIMCA para detecção de fraudes alimentares no arroz tipo 1 no mercado brasileiro. Microchemical Journal, p. 117455, 2026.

DE OLIVEIRA MOREIRA, Alessandro Cézar; BRAGA, Jez Willian Batista. Identificação de autenticidade do óleo de copaiba usando um espectrômetro NIR portátil e DD-SIMCA. Métodos Analíticos de Alimentos, v. 14, n. 5, p. 865-872, 2021.

WOLD, Svante; SJOSTROM, Michael; ERIKSSON, Lennart. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.

GELADI, Paul; KOWALSKI, Bruce R. Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta, v. 185, p. 1-17, 1986.

TAKAHAMA, S.; DILLNER, A. M. Model selection for partial least squares calibration and implications for analysis of atmospheric organic aerosol samples with mid-infrared spectroscopy. Journal of Chemometrics, v. 29, n. 12, p. 659–668, 2015.

ZONTOV, Yuri V.; RODIONOVA, Oxana Ye.; KUCHERYAVSKIY, Sergey V.; POMERANTSEV, Alexey L. DD-SIMCA – A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 167, p. 23–28, 2017.

RODIONOVA, Oxana; POMERANTSEV, Alexey. Multi-block DD-SIMCA as a high-level data fusion tool. Analytica Chimica Acta, v. 1265, p. 341328, 2023.

Anexos



Tabela 1 - Concentrações de TOG utilizadas na preparação das soluções analíticas.



Figura 1- Amostras de petróleo leve diluído em ciclo-hexano com diferentes concentrações.



Figura 2 - Aparato Experimental NIR-Imagem e UV-vis.



Figura 3 - Imagem na região NIR.



Tabela 2 - Parâmetros geométricos do arranjo experimental.



Figura 4 - Imagem da região do ROI.



Figura 5 - Histograma dos canais de imagem.



Tabela 3 - Parâmetros do modelo PLS NIR-imagens RGB.



Tabela 4 - Desempenho do modelo PLS.



Figura 6 - Gráfico experimental versus calculado do PLS NIR-imagens RGB



Tabela 5 - Predição externa do modelo PLS NIR-imagens RGB.



Tabela 6 pt1 - Valores experimentais e calculados pelo modelo PLS.



Tabela 6 pt2 - Valores experimentais e calculados pelo modelo PLS.



Figura 8 - Gráfico de calibração e predição do PLS NIR-imagens RGB.



Figura 9 - Gráficos de aceitação do modelo DD-SIMCA para os dados RGB, mostrando as amostras de treinamento, o novo conjunto RGB e a amostra de predição posicionada dentro da região de aceitação.



Figura 12 - Gráfico de varredura UV-Vis sem corte.



Figura 14 - PLS UV-Vis com 4 LVs.



Tabela 7 - Parâmetros estatísticos de desempenho do modelo PLS UV-Vis para quantificação de TOG.



Figura 15 - Região de aceitação do modelo DD-SIMCA.



Tabela 8 - Valores de sensibilidade e especificidade obtidos para o modelo de classificação DD-SIMCA nas etapas de treinamento e validação.



Tabela 9 - Comparação dos parâmetros de desempenho estatístico dos modelos PLS baseados em NIR-imagens RGB e UV-Vis para quantificação de TOG.

CÓDIGO: ET1597

AUTOR: GUSTAVO ADRIANO BARBOSA SANTANA

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Produção de hidrogênio verde mediante o uso de eletrolisadores não convencionais para tratamento de águas acoplados a energias renováveis

Resumo

O uso de eletrocatalisadores para a remoção de poluentes da água, juntamente com a produção de hidrogênio verde, é uma solução inovadora que aborda simultaneamente desafios ambientais e energéticos. A crescente busca por fontes de energia limpa e tecnologias sustentáveis intensificou o interesse no aproveitamento da radiação solar para aplicações ambientais e energéticas. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização da energia solar convertida por meio de painéis fotovoltaicos (PV) para alimentar reatores eletroquímicos, com dois objetivos integrados: a degradação de contaminantes emergentes e a produção de hidrogênio verde. O sistema utiliza a eletricidade gerada pelo painel fotovoltaico para impulsionar processos de oxidação eletroquímica capazes de degradar poluentes emergentes orgânicos persistentes, frequentemente resistentes aos métodos convencionais de tratamento de água. O desempenho dos painéis fotovoltaicos foi analisado em função da irradiância solar, com ênfase na eficiência e na estabilidade no fornecimento de corrente elétrica ao sistema eletroquímico. Os resultados preliminares indicam que a integração da energia solar com a tecnologia eletroquímica oferece uma estratégia promissora de dupla finalidade para a remediação ambiental e a produção sustentável de hidrogénio. Esta abordagem apoia o desenvolvimento de tecnologias limpas alinhadas com os princípios da economia verde e da transição energética global.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores; Hidrogênio verde; Oxidação; Painel Fotovoltaico.

TITLE: Production of green hydrogen using unconventional water treatment electrolysers coupled with renewable energy sources

Abstract

The use of electrocatalysts to remove pollutants from water, along with the production of green hydrogen, is an innovative solution that simultaneously addresses environmental and energy challenges. The growing search for clean energy sources and sustainable technologies has intensified interest in harnessing solar radiation for environmental and energy applications. Thus, this study aims to evaluate the use of solar energy converted by photovoltaic (PV) panels to power electrochemical reactors with two integrated objectives: the degradation of emerging contaminants and the production of green hydrogen. The system uses electricity generated by the photovoltaic panel to drive electrochemical oxidation processes that degrade persistent organic pollutants and emerging pollutants, which are often resistant to conventional water treatment methods. The performance of the photovoltaic panels was analyzed as a function of solar irradiance, with an emphasis on efficiency and stability in supplying electrical current to the electrochemical system. Preliminary results indicate that the integration of solar energy with electrochemical technology offers a promising dual-purpose strategy for environmental remediation and sustainable hydrogen production. This approach supports the development of clean technologies aligned with the principles of the green economy and the global energy transition.

Keywords: Electrocatalysts; Green hydrogen; Oxidation; Photovoltaic Panel.

Introdução

A eletroquímica é a área da química que estuda as interações entre processos químicos e elétricos, com foco em reações que envolvem a transferência de elétrons, denominadas reações de oxirredução. Estas reações são fundamentais para tecnologias, como: células galvânicas e baterias, tratamento de água e efluentes, produção de hidrogênio verde, e eletrossíntese de compostos orgânicos [1].

A aplicação de eletrocatalisadores para a remoção de poluentes da água, em sincronia com a produção simultânea de hidrogênio verde, surge como uma solução inovadora para enfrentar desafios ambientais e energéticos [2]. Uma vez que, neste processo, além da degradação de contaminantes presentes em águas residuais, há a produção de hidrogênio, um combustível limpo e sustentável, a partir de eletricidade gerada por fontes renováveis [3].

Os eletrocatalisadores desempenham um papel crucial nesse processo, facilitando as reações de oxidação dos poluentes e a redução da água para a geração de hidrogênio. O desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes e duráveis é essencial para maximizar a eficiência do processo e garantir a seletividade desejada à produção de hidrogênio. Esses catalisadores podem ser compostos por metais de transição, óxidos metálicos ou nanomateriais [4].

Os poluentes mais perigosos do mundo moderno são pequenos demais para as nossas estações de tratamento de água. O grande problema é que as estações de tratamento convencionais não conseguem degradar moléculas complexas, como fármacos, corantes e herbicidas, os chamados poluentes emergentes, que acabam contaminando nossos rios e lençóis freáticos. A ciência oferece uma saída eficaz: a técnica da oxidação

eletroquímica. Em vez de apenas filtrar o poluente, usamos eletricidade para gerar espécies altamente reativas, como o radical hidroxila (●OH), obtido quimicamente pela reação de oxidação da água no ânodo. Esses radicais 'atacam' as moléculas dos poluentes, quebrando-as até que se tornem substâncias inofensivas, como água e gás carbônico. [5]

Diversos materiais podem ser utilizados como ânodos em processos de oxidação eletroquímica, sendo os principais eletrodos usados o ânodo de diamante dopado com boro (BDD, do inglês Boron-Doped Diamond) e o ânodo dimensionalmente estável (DSA, do inglês Dimensionally Stable Anodes). Os processos oxidativos podem ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: a oxidação direta e a oxidação indireta [6].

No ânodo de DSA, o processo acontece via oxidação direta, em que a oxidação ocorre diretamente na superfície anódica. Esse processo de oxidação é limitado pela taxa de adsorção do composto a ser degradado na superfície do eletrodo e pela capacidade eletrocatalítica do material anódico [7]. Já o mecanismo de oxidação do ânodo de BDD é do tipo indireto. Nesse caso, a oxidação é mediada por espécies ativas eletrogeradas no ânodo [8].

Diante do contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo avaliar a radiação solar como fonte de energia renovável no processo de degradação de contaminantes emergentes, em paralelo à produção de hidrogênio verde, bem como avaliar parâmetros operacionais, tais como o tipo de eletrocatalisador, o desempenho do painel fotovoltaico, a eficiência no fornecimento de corrente elétrica ao reator eletroquímico e o fator climático.

Metodologia

O sistema eletroquímico foi estudado na configuração de célula dividida. Foi empregado primeiramente o eletrodo DSA (ânodo dimensionalmente estável), com área de 15,84 cm^2. Já como cátodo, uma malha de Ni-Fe foi utilizada em ambos os sistemas. Na célula dividida, uma membrana catiônica foi empregada para separar os compartimentos catódico e anódico. No compartimento catódico é produzido H2 (hidrogênio verde), enquanto no compartimento anódico ocorre a oxidação do contaminante. Figura 1

Durante os experimentos de degradação do poluente, condições experimentais como a concentração do corante (20 mg L-1), concentração do eletrólito (0,5 mol L-1) e o tipo de eletrólito de suporte (H2SO4) foram estudadas durante 600 min (10 horas). Em adição ao monitoramento da degradação do poluente por espectroscopia UV-Vis, o pH do meio reacional foi rigorosamente acompanhado ao longo dos 600 minutos de experimento. As medições foram realizadas em intervalos de tempo predeterminados utilizando um pHmetro de bancada devidamente calibrado. Esse acompanhamento permitiu avaliar as variações na concentração de íons H^+ no compartimento anódico, decorrentes das semirreações de oxirredução e do transporte iônico através da membrana catiônica.

Simultaneamente à oxidação do corante, a produção de hidrogênio verde no compartimento catódico foi monitorada e quantificada. Para garantir a precisão da coleta, o compartimento catódico foi mantido hermeticamente fechado e o gás gerado foi direcionado a um sistema de medição volumétrica por deslocamento de água. A partir do volume de hidrogênio quantificado e da carga elétrica total aplicada ao sistema, foram calculados os parâmetros de eficiência do processo, como a taxa de produção de hidrogênio e a eficiência faradaica global do sistema.

Resultados e Discussões

Inicialmente, o experimento proposto foi conduzido com o eletrodo DSA com a finalidade dupla de remover de forma eficiente o poluente emergente e produzir simultaneamente H2 (hidrogênio verde).

Uma vez que a cinética de degradação do poluente é estudada, este parâmetro evidencia a eficiência do processo oxidativo no ânodo para eliminar a molécula-alvo. Inicialmente, os experimentos foram realizados utilizando como eletrólito de suporte ácido sulfúrico (H2SO4) de concentração 0.5 mol L-1.

Na avaliação da Figura 2, observa-se que as curvas de 0 minutos (---) e 600 minutos (---) estão praticamente sobrepostas, indicando que o sistema por si só, sem o painel fotovoltaico e apenas com o eletrodo DSA, foi ineficaz para a degradação do poluente.

Em termos de cinética química, é observada no gráfico a taxa de degradação do poluente estudado, alaranjado de metila. A cinética é quase nula com uma degradação lenta e limitada apenas pela capacidade intrínseca do eletrodo.

Na avaliação da Figura 3, observa-se uma queda acentuada na absorbância após 600 minutos (10 h). A curva em preto está muito abaixo da curva vermelha. Ao integrarmos o painel fotovoltaico, a cinética muda drasticamente. A energia solar atua como um catalisador de potência para a célula eletrolítica. Com a queda acentuada na absorbância, alcançamos uma eficiência de cor superior a 80%. Mais importante ainda, essa mesma energia que impulsiona a degradação do poluente também viabiliza a redução da água no cátodo, gerando 70 mL de H2.

Posteriormente, após análise cinética de remoção do poluente corante alaranjado de metila, concomitante ao processo eletroquímico na produção de H2 (hidrogênio verde), foi devidamente quantificada.

Essa figura 4 do gráfico cinético confirma a dependência total do sistema em relação à energia solar para produção de hidrogênio verde (H2), mas também detalha o ritmo dessa produção. Ele mostra que a geração ocorre a uma taxa relativamente constante antes de parar abruptamente, sugerindo que o reagente, como o próprio corante, foi totalmente consumido ou que a eficiência do sistema sofreu alguma limitação técnica após esse período.

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, a investigação com o eletrodo DSA demonstrou, de forma significativa, a eficácia da integração de painéis fotovoltaicos na degradação de poluentes e na cogeração de hidrogênio verde (H2).

Em termos de desempenho intrínseco, na ausência de acoplamento solar, o DSA apresentou capacidade oxidativa significativamente inferior sem o painel fotovoltaico.

Em suma, o estudo comprova que a integração com a energia fotovoltaica não apenas otimiza drasticamente os parâmetros cinéticos de oxidação dos eletrodos, mas também converte um tratamento convencional de efluentes em uma tecnologia sustentável de cogeração, unindo a remediação ambiental à produção de energia renovável.

Referências

[1] Baltrusaitis, J., & Schryer, D. R. (2018). Ethanol Electro-oxidation to Acetate over Platinum–Group and Non-Platinum–Group Electrocatalysts. ACS Catalysis, 8(11), 10656-10668.

[2] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). Wiley.

[3] Chen, J., & Sun, S. (2018). Nickel-cobalt based catalysts for electrochemical water splitting and organic pollutant degradation. Journal of Materials Chemistry A, 6(14), 5786-5802.

[4] COSTA, C. R. et al. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. Journal of Hazardous Materials, v. 153, n. 1–2, p. 616–627, 1 maio 2008.

[5] DE LUNA, Y.; BENSALAH, N. Review on the electrochemical oxidation of endocrine-disrupting chemicals using BDD anodes. Current Opinion in Electrochemistry, v. 32, p. 100900, 1 abr. 2022.

[6] GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. Process Safety and Environmental Protection, v. 113, p. 48–67, 1 jan. 2018a.

[7] Martínez-Huitle, Enric Brillas, 2021. A critical review over the electrochemical disinfection of bacteria in synthetic and real wastewaters using a boron-doped diamond anode.

[8] Martínez-Huitle, Ignasi Sirés, Manuel A. Rodrigo 2021) Electrochemical technologies for wastewater treatment with a bright future in the forthcoming years to benefit of our society.

Anexos



Figura 1



Figura 2



Figura 3



Figura 4

CÓDIGO: ET1600

AUTOR: KAUA VICTOR AZEVEDO DE AGUIAR

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: Síntese, Caracterização e Encapsulamento de Filmes Finos de Perovskita ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$) para Aplicações Fotovoltaicas

Resumo

Perovskitas halogenadas apresentam propriedades optoeletrônicas favoráveis para aplicações fotovoltaicas, mas sua utilização em condições ambientais é limitada pela sensibilidade à umidade e a outros agentes de degradação. Neste trabalho de Iniciação Científica, foi investigada a atuação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) como material de encapsulamento e como camada de pré-revestimento para filmes de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$. Foram avaliadas soluções de PMMA com 4, 100 e 150 mg/mL, identificadas como P4, P100 e P150, além do controle P0. A hidrofobicidade foi avaliada por ângulo de contato e a absorção de água por análise gravimétrica. Também foram realizados testes de encapsulamento em condições ambientais, incluindo exposição a gotas de água e imersão, além de análises por MEV-EDS e difração de raios X. Os resultados mostraram aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração de PMMA. P100 e P150 não apresentaram variação de massa detectável após o ensaio gravimétrico, enquanto P150 apresentou o melhor desempenho geral nos testes de encapsulamento. A análise por MEV-EDS indicou menor degradação e maior cobertura superficial no material encapsulado, enquanto o pré-revestimento com PMMA influenciou a formação e a morfologia do filme. Os resultados indicam que o PMMA pode atuar como barreira à água e como camada interfacial capaz de modificar a formação dos filmes de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$.

Palavras-chave: Perovskita. PMMA. Encapsulamento. Passivação.

TITLE: Synthesis, Characterization, and Encapsulation of Perovskite Thin Films ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$) for Photovoltaic Applications

Abstract

Halide perovskites have favorable optoelectronic properties for photovoltaic applications, but their use under ambient conditions is limited by sensitivity to moisture and other degradation agents. In this undergraduate Scientific Initiation project, poly(methyl methacrylate) (PMMA) was investigated as an encapsulation material and as a pre-coating layer for $CsPb_{0.75}Sb_{0.25}I_3$ perovskite films. PMMA solutions at 4, 100, and 150 mg/mL, identified as P4, P100, and P150, respectively, were evaluated, together with P0 as the control. Surface hydrophobicity was assessed by contact-angle measurements and water uptake by gravimetric analysis. Encapsulation tests were also performed under ambient conditions, including water-droplet exposure and immersion, followed by SEM-EDS analyses. The results showed increased contact angles with increasing PMMA concentration. P100 and P150 showed no detectable mass variation after the gravimetric test, while P150 showed the best overall performance in the encapsulation tests. SEM-EDS indicated lower degradation and greater surface coverage for the encapsulated material, while PMMA pre-coating affected film formation and morphology. These results indicate that PMMA can act both as a water barrier and as an interfacial layer capable of modifying $CsPb_{0.75}Sb_{0.25}I_3$ film formation [1].

Keywords: Perovskite. PMMA. Encapsulation. Passivation.

Introdução

As perovskitas constituem uma família de materiais com estrutura geral ABX_3 e têm recebido atenção em aplicações fotovoltaicas devido à facilidade de processamento, baixo custo e propriedades optoeletrônicas favoráveis, incluindo bandgap ajustável e bom desempenho fotoelétrico [2–4]. A estrutura e a estabilidade desses materiais dependem da composição dos íons presentes e podem ser avaliadas, entre outros parâmetros, pelo fator de tolerância de Goldschmidt [5]. No caso das perovskitas de haletos, entretanto, a estabilidade ambiental permanece como um dos principais desafios para sua aplicação. Vacâncias e contornos de grão podem contribuir para processos de degradação, enquanto umidade, oxigênio, radiação ultravioleta e temperatura constituem fatores externos relevantes [6–9].

A redução do contato entre a camada de perovskita e a umidade é, portanto, uma estratégia importante para aumentar a estabilidade. O encapsulamento pode funcionar como barreira física e, dependendo do material empregado, também limitar a ação de outros agentes ambientais. Polímeros vêm sendo investigados tanto como encapsulantes quanto como camadas de passivação ou aditivos em sistemas de perovskita [10–12]. Entre esses materiais, o PMMA apresenta interesse para a formação de filmes poliméricos protetores, e estudos anteriores relatam seu emprego em camadas destinadas à proteção de materiais e à modificação das propriedades superficiais [12].

Neste projeto de Iniciação Científica, teve-se por objetivo estudar a influência do PMMA sobre a perovskita inorgânica $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$, considerando seu uso em duas funções relacionadas: como revestimento de proteção e como pré-revestimento do substrato antes da deposição da perovskita. O estudo foi realizado em condições ambientais, sem uso de glovebox ou de ambiente controlado, com umidade em torno de 70%, buscando avaliar como a concentração do PMMA influencia a hidrofobicidade, a resistência à água, a

estabilidade do filme de perovskita e sua formação sobre o substrato, relacionando as observações macroscópicas às características morfológicas e estruturais obtidas por caracterização [1].

Metodologia

Foram utilizados CsI, PbI_2, SbI_3, DMSO, DMF, tolueno e PMMA na preparação da perovskita e dos filmes poliméricos, além de lâminas de vidro para microscopia como substrato. A solução de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$ foi preparada em concentração de 1,5 M. Para isso, foram misturados 0,1950 g de CsI, 0,2593 g de PbI_2 e 0,0943 g de SbI_3 em um erlenmeyer de 10 mL. Em seguida, foram adicionados 0,15 mL de DMSO e 0,35 mL de DMF, mantendo a razão volumétrica DMSO:DMF em 3:7. A mistura foi agitada e aquecida a 70 °C por 10 min. Após resfriamento à temperatura ambiente, o material foi transferido para um cadinho, lavado três vezes com 1 mL de tolueno e submetido a aquecimento em mufla a 160 °C por 2 h. Parte do material foi destinada à análise por DRX e o restante à preparação dos filmes [1].

As soluções de PMMA foram preparadas em tolueno nas concentrações de 4, 100 e 150 mg/mL. O polímero foi pesado, dissolvido e mantido sob agitação magnética a 70 °C por 1 h. Os filmes de PMMA foram obtidos pela deposição de 80 µL de solução sobre lâminas de vidro limpas, utilizando um Blade Coater BCC-02, da Autocoat Solution Coating, com temperatura superficial de 70 °C. As amostras foram denominadas P4, P100 e P150; P0 correspondeu ao substrato sem polímero [1].

A hidrofobicidade foi avaliada por medida de ângulo de contato com água utilizando um Drop Shape Analyzer Krüss. Para a análise gravimétrica, o substrato revestido foi pesado, imerso em água por 24 h, retirado, seco em estufa a 70 °C e pesado novamente. Para os ensaios de encapsulamento, foram depositados 130 µL da solução de perovskita sobre o vidro e o filme foi seco a 70 °C; posteriormente, 80 µL da solução de PMMA foram depositados sobre a perovskita e secos à mesma temperatura. Foram avaliadas as condições P4, P100, P150 e P0. Os testes incluíram observação da migração de água, avaliação visual após 24 h em ambiente, exposição direta a gotas de água e imersão por 30 s, conforme a condição apresentada nos resultados [1].

Para avaliação da estabilidade por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS), foram preparados os conjuntos S0, SN e SP. S0 correspondeu à amostra analisada imediatamente após a preparação, sem período de exposição ambiental; SN correspondeu à amostra não encapsulada, protegida apenas por uma segunda lâmina de vidro; e SP correspondeu à amostra encapsulada com 130 µL de solução polimérica. SN e SP permaneceram três semanas em condições ambientais antes da análise. Para estudar o efeito do pré-revestimento, foram comparadas as amostras G+PVK, correspondente ao substrato de vidro com perovskita diretamente depositada, e GP+PVK, correspondente ao substrato de vidro previamente revestido e seco com uma camada de PMMA de 4 mg/mL antes da deposição da perovskita. As análises de MEV-EDS foram realizadas em sistema Tescan Vega LMU de quarta geração. A análise de difração de raios X (DRX) foi feita em difratômetro Shimadzu XRD-700, com radiação CuKα (λ = 1,5409 Å), velocidade de varredura de 2°/min, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV [1].

Resultados e Discussões

A avaliação dos filmes de PMMA mostrou aumento da hidrofobicidade com o aumento da concentração do polímero. Nas imagens de ângulo de contato (Figura 1 (Anexo)), P0 apresentou valores de 39,1° e 34,4°; P4, 75,1° e 65,0°; P100, 79,5° e 79,7°; e P150, 80,2° e 82,1°. Portanto, houve aumento expressivo do ângulo de contato após a aplicação do PMMA, com os maiores valores observados em P150. Esse comportamento pode estar relacionado à maior cobertura do substrato pelo polímero, à redução da energia livre superficial e, nas maiores concentrações, à formação de uma camada mais contínua e homogênea. Mudanças de morfologia e rugosidade também podem contribuir para a hidrofobicidade [1,12].

O ensaio gravimétrico complementou a avaliação superficial. A massa do filme P4 foi considerada insuficiente para uma análise quantitativa confiável. Para P100 e P150, não foi detectada variação de massa após 24 h de imersão em água. Os valores registrados foram 0,0602 g antes e depois do ensaio para P100 e 0,0488 g antes e depois do ensaio para P150. Dentro das condições da análise, esses resultados indicam ausência de absorção de água detectável nas duas maiores concentrações. A associação entre os maiores ângulos de contato e a ausência de variação de massa detectável reforça o potencial dessas concentrações para atuar como barreira à água [1].

A composição estrutural da perovskita foi inicialmente verificada por DRX. O difratograma de $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$ (Figura 2 (Anexo)) apresentou os principais picos em 2θ = 22,7°, 26,5°, 27,2°, 31,3° e 37,3°, atribuídos à fase δ-$CsPbI_3$ e associados a um sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial Pmnb [1]. O refinamento de Rietveld apresentou GoF = 1,31 e foi realizado com a ficha cristalográfica 01-074-1970. O fator de tolerância calculado foi 0,88. O refinamento não indicou uma fase cristalina secundária atribuída a $Cs_3Sb_2I_9$, sendo sugerido que o Sb tenha sido incorporado à estrutura em posições do sítio B ou em posições intersticiais [1].

Nos ensaios de encapsulamento, a comparação visual após 24 h em ambiente mostrou perda da coloração escura das amostras, comportamento associado à degradação (Figura 3 (Anexo)). Entretanto, a degradação foi menos pronunciada para P100 e P150. Quando gotas de água foram colocadas sobre a superfície, não foi observada migração da água através do filme de PMMA nas amostras P100 e P150. Já P0 e P4 apresentaram alterações na estrutura da perovskita após o contato com a água. Em P150, parte da fase escura permaneceu após a exposição direta às gotas, indicando menor degradação nas condições testadas. Na etapa de imersão, realizada por 30 s, P100 e P150 bloquearam a chegada da água à camada de perovskita, enquanto P0 e P4 apresentaram degradação instantânea. Considerando conjuntamente os ensaios, P150 apresentou o melhor desempenho como encapsulante nas condições investigadas [1].

A análise por MEV-EDS das amostras utilizadas para avaliar a estabilidade em ambiente forneceu evidências adicionais do efeito do encapsulamento (Figura 4 (Anexo)). A amostra encapsulada SP apresentou distribuição mais densa e homogênea da perovskita sobre o substrato de vidro quando comparada à amostra não encapsulada SN. Nos mapas de EDS de SP foram observados apenas pequenos sinais de oxigênio e silício, enquanto

SN apresentou sinais mais intensos desses elementos, indicando maior exposição do substrato. A morfologia da amostra encapsulada também foi mais interconectada e apresentou características alongadas, em contraste com cristais maiores e isolados observados na amostra não encapsulada. Esses resultados indicam que a encapsulação reduziu a penetração de água e contribuiu para preservar a estrutura e a composição da perovskita durante as três semanas em ambiente com umidade em torno de 70% [1].

Os dados quantitativos de EDS reforçam essa diferença. A composição padrão considerada para Cs, Pb, Sb e I é, respectivamente, 19; 22,2; 4,4 e 54,4 wt.%. SN apresentou 20,34; 21,01; 18,77 e 39,89 wt.%, enquanto SP apresentou 21; 21,82; 5,89 e 51,29 wt.%, respectivamente. A composição de SP ficou mais próxima da composição padrão do que a de SN. A diferença observada em SN pode estar relacionada à degradação em regiões expostas e à formação de fases relacionadas aos precursores. Como a análise por EDS é realizada em uma região específica, a composição medida pode variar conforme a proporção entre material perovskita e regiões degradadas presentes na área analisada [1].

Além da função de encapsulamento, o trabalho avaliou se o PMMA poderia modificar a formação da perovskita quando utilizado como pré-revestimento do substrato. A comparação entre G+PVK e GP+PVK (Figura 5 (Anexo)) mostrou diferença marcante de morfologia. No substrato de vidro sem pré-revestimento, a película apresentou estruturas agregadas, descritas como semelhantes a uma couve-flor, com cobertura superficial limitada. Esse aspecto pode estar relacionado à menor densidade de nucleação e ao crescimento cristalino menos controlado. Com o pré-revestimento de PMMA de 4 mg/mL, observou-se uma estrutura mais homogênea e interconectada, com características cristalinas alongadas e maior cobertura do substrato [1].

A camada polimérica modifica as condições de superfície, podendo favorecer a nucleação e direcionar o crescimento dos cristais por meio de alterações na energia superficial e de interações com as espécies precursoras. Essa interpretação é compatível com trabalhos citados sobre controle de morfologia, passivação de contornos de grão e uso de polímeros para modificar a formação de filmes de perovskita [14–18]. No entanto, o resultado diretamente observado neste estudo é a diferença morfológica entre os substratos com e sem pré-revestimento; a explicação envolvendo energia superficial, nucleação e interação com precursores constitui uma interpretação dos resultados à luz da literatura [1].

Considerando as diferentes concentrações, P4 apresentou aumento do ângulo de contato em relação ao controle, mas a quantidade de material não permitiu uma análise gravimétrica quantitativa confiável e a proteção observada nos testes com água foi inferior à obtida nas maiores concentrações. P100 apresentou alta hidrofobicidade, ausência de variação de massa detectável e proteção efetiva nos testes de exposição à água. P150 apresentou os maiores valores de ângulo de contato, ausência de variação de massa detectável e o melhor comportamento global nos ensaios de encapsulamento. Assim, a escolha de P150 como melhor condição é sustentada pelo conjunto dos resultados experimentais, e não por um único parâmetro [1].

De forma geral, o estudo evidencia duas funções complementares do PMMA. Como camada de encapsulamento, o polímero atuou como barreira à água e esteve associado à menor degradação observada nas condições ambientais e durante a exposição direta à água. Como pré-revestimento, o PMMA de 4 mg/mL alterou a morfologia de formação

da perovskita, sendo associado a uma nucleação mais controlada e a uma película mais homogênea e interconectada. Dessa forma, a relevância do PMMA no projeto não se restringe à proteção posterior do filme: sua presença na interface com o substrato também pode interferir na etapa de formação da camada de perovskita [1].

Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração de PMMA promoveu maior hidrofobicidade da superfície. P100 e P150 não apresentaram variação de massa detectável no ensaio gravimétrico, enquanto P150 apresentou os maiores valores de ângulo de contato e o melhor desempenho geral nos testes de encapsulamento [1].

Nas condições ambientais avaliadas, com umidade em torno de 70%, os filmes de maior concentração impediram a migração de água até a perovskita e reduziram a degradação observada durante a exposição à água. A análise por MEV-EDS mostrou que o encapsulamento esteve associado a uma camada de perovskita mais densa e homogênea e a uma composição mais próxima da composição padrão. Além disso, o uso de PMMA como pré-revestimento alterou a morfologia do filme, sendo associado a maior uniformidade, melhor cobertura e crescimento cristalino mais controlado [1].

Dessa forma, P150 foi a condição que apresentou o melhor conjunto de resultados como encapsulante nas condições investigadas. O estudo também demonstrou que o PMMA pode exercer funções complementares na proteção e na formação do filme. Como encapsulante, o polímero atuou como barreira à água e esteve associado à menor degradação; como pré-revestimento, o PMMA de 4 mg/mL alterou a morfologia de formação da perovskita. Esses resultados evidenciam a relevância do controle das condições de processamento e da interface polímero-substrato para a estabilidade e a formação de materiais de interesse fotovoltaico.

Referências

DA HORA, Luiz Felipe et al. Dual Role of PMMA Encapsulation and Pre-coating in $CsPb_{0,75}Sb_{0,25}I_3$ Perovskite Film Formation. Manuscrito fornecido para elaboração deste relatório.

MAZIVIERO, F. V. et al. Advancements and Prospects in Perovskite Solar Cells: From Hybrid to All-Inorganic Materials. Nanomaterials, 2024. DOI: 10.3390/nano14040332.

AFROZ, M. et al. Perovskite solar cells: Progress, challenges, and future avenues to clean energy. Solar Energy, v. 287, 2025. DOI: 10.1016/j.solener.2024.113205.

MA, C.; PARK, N. G. A Realistic Methodology for 30% Efficient Perovskite Solar Cells. Chem, 2020, p. 1254–1264. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.04.013.

BARTEL, C. J. et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. 2019. Disponível em: https://www.science.org.

CORREA-BAENA, J. P. et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. Energy & Environmental Science, v. 10, n. 3, p. 710–727, 2017. DOI: 10.1039/c6ee03397k.

MADANI, M. et al. A study of kapton as a flexible substrate for perovskite solar cells; advantages and disadvantages. Optical Materials, v. 154, 2024.

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 17, p. 8970–8980, 2015. DOI: 10.1039/c4ta04994b.

AZPIROZ, J. M. et al. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. Energy & Environmental Science, v. 8, n. 7, p. 2118–2127, 2015. DOI: 10.1039/c5ee01265a.

UDDIN, A.; UPAMA, M. B.; YI, H.; DUAN, L. Encapsulation of organic and perovskite solar cells: A review. Coatings, 2019. DOI: 10.3390/coatings9020065.

MA, S. et al. Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells. Energy & Environmental Science, 2022, p. 13–55. DOI: 10.1039/d1ee02882k.

CHIBOWSKI, E. et al. Investigation of super-hydrophobic effect of PMMA layers with different fillers deposited on glass support. Colloids and Surfaces A, v. 291, n. 1–3, p. 181–190, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.09.022.

JUNG, Y. et al. Enhanced long-term stability of perovskite solar cells using a polymer-nanoparticle composite encapsulation layer. Chemical Engineering Journal, v. 520, 2025. DOI: 10.1016/j.cej.2025.165837.

ZHENG, L. et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. Dalton Transactions, 2015, p. 10582–10593. DOI: 10.1039/c4dt03869

OCHOA-MARTINEZ, E. et al. Physical Passivation of Grain Boundaries and Defects in Perovskite Solar Cells by an Isolating Thin Polymer. ACS Energy Letters, v. 6, n. 7, p. 2626–2634, 2021. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c01187.

ZHOU, Y. et al. Effects of polymer grain boundary passivation on organic-inorganic hybrid perovskite field-effect transistors. Applied Physics Letters, v. 119, n. 18, 2021. DOI: 10.1063/5.0065164.

LI, L. et al. Enhancing performance and stability of perovskite solar cells through defect passivation with a polyamide derivative obtained from benzoxazine-isocyanide chemistry. Chemical Engineering Journal, v. 431, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133951

CHANG, C. Y. et al. Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 7, n. 8, p. 4955–4961, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b00052.

CÓDIGO: ET1618

AUTOR: LETICIA ROSADO PINHEIRO

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Desenvolvimento de Solução Tecnológica para Produção de Hidrogênio Verde a partir de Efluente Têxtil Sintético

Resumo

A busca por alternativas sustentáveis para a produção de energia e o tratamento de efluentes tem impulsionado o desenvolvimento de processos eletroquímicos integrados. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o tratamento de um efluente têxtil sintético contendo azul de metileno por oxidação eletroquímica, associado à produção de hidrogênio utilizando energia proveniente de placas fotovoltaicas. Foram realizados ensaios em uma célula eletroquímica constituída por ânodo de diamante dopado com boro (BDD) e cátodo de platina, nas configurações dividida e não dividida, sob diferentes densidades de corrente. O processo de tratamento foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis e por análises físico-químicas, enquanto a configuração dividida permitiu a coleta e quantificação do hidrogênio produzido no compartimento catódico. Entre as condições avaliadas, a densidade de corrente de 80 mA/cm² apresentou maior taxa de remoção do azul de metileno e maior produção de hidrogênio, sendo selecionada para um ensaio de maior duração. Após o tratamento, foi realizada uma avaliação preliminar do potencial de utilização do efluente tratado para irrigação, utilizando sementes de girassol submetidas a diferentes concentrações do efluente. Os resultados indicam o potencial da associação entre tratamento eletroquímico de efluentes e produção de hidrogênio utilizando energia solar, contribuindo para estratégias de economia circular e de produção mais sustentável de combustíveis.

Palavras-chave: Oxidação eletroquímica. Efluente têxtil sintético. Hidrogênio verde.

TITLE: Development of a Technological Solution for Green Hydrogen Production from Synthetic Textile Effluent

Abstract

The search for sustainable alternatives for energy production and wastewater treatment has driven the development of integrated electrochemical processes. In this context, this study aimed to evaluate the treatment of a synthetic textile effluent containing methylene blue by electrochemical oxidation, combined with hydrogen production using energy from photovoltaic panels. Experiments were conducted in an

electrochemical cell consisting of a boron-doped diamond (BDD) anode and a platinum cathode, in divided and undivided configurations, under different current densities. The treatment process was monitored by UV-Vis spectroscopy and physicochemical analyses, while the divided configuration enabled the collection and quantification of the hydrogen produced in the cathodic compartment. Among the evaluated conditions, the current density of 80 mA/cm² presented the highest methylene blue removal rate and the highest hydrogen production, and was therefore selected for a longer-duration experiment. After treatment, a preliminary evaluation of the potential use of the treated effluent for irrigation was carried out, using sunflower seeds exposed to different concentrations of the effluent. The results indicate the potential of combining electrochemical effluent treatment with hydrogen production using solar energy, contributing to circular economy strategies and more sustainable fuel production.

Keywords: Electrochemical oxidation. Synthetic textile effluent. Green hydrogen.

Introdução

A crescente demanda por energia, associada à necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado a busca por alternativas capazes de contribuir para a transição para uma matriz energética mais sustentável. Nesse contexto, o hidrogênio tem recebido destaque como vetor energético devido à possibilidade de utilização em diferentes aplicações e à capacidade de armazenar e transportar energia. Entre as diferentes rotas de produção, a eletrólise da água apresenta especial interesse por permitir a obtenção de hidrogênio por meio de um processo eletroquímico, podendo ser associada a fontes renováveis de eletricidade, como a energia solar, fazendo com que o hidrogênio produzido possa ser classificado como hidrogênio verde, apresentando potencial para contribuir com a descarbonização de setores de difícil eletrificação direta (SANTOS; SEQUEIRA; FIGUEIREDO, 2013; IEA, 2023).

A produção de hidrogênio por eletrólise, entretanto, envolve desafios relacionados ao consumo energético, aos materiais empregados nos eletrolisadores, à eficiência do processo e à qualidade da água utilizada. Nesse sentido, o aproveitamento de fontes alternativas de água, especialmente aquelas provenientes de processos de tratamento de efluentes, apresenta-se como uma possibilidade de ampliar a disponibilidade de recursos hídricos para aplicações energéticas, associando o tratamento de águas residuárias à produção de um vetor energético.

Paralelamente, a geração de efluentes industriais constitui um importante desafio ambiental, particularmente em atividades que utilizam corantes e outros compostos químicos em seus processos produtivos. Efluentes contendo corantes sintéticos podem apresentar elevada complexidade e dificuldade de degradação por processos convencionais, tornando necessária a investigação de tecnologias alternativas de tratamento (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Nesse contexto, os processos eletroquímicos apresentam potencial para a degradação de compostos orgânicos por meio de reações de oxidação e redução promovidas na interface eletrodo-solução.

A oxidação eletroquímica pode ocorrer por mecanismos diretos ou indiretos. Na oxidação indireta, espécies oxidantes são eletrogeradas no sistema e posteriormente reagem com os contaminantes, promovendo sua transformação e degradação. A

eficiência do processo está relacionada a fatores como material dos eletrodos, composição do eletrólito, densidade de corrente, características do efluente e condições de operação (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006). Entre os materiais empregados, o diamante dopado com boro (BDD) apresenta características favoráveis à oxidação de contaminantes, incluindo elevada estabilidade e capacidade de gerar espécies fortemente oxidantes. Assim, a escolha da densidade de corrente constitui um importante parâmetro operacional, influenciando tanto a remoção dos contaminantes quanto o consumo energético do processo.

Além do tratamento do efluente, a configuração da célula eletroquímica pode permitir a associação entre a oxidação dos contaminantes no ânodo e a produção de hidrogênio no cátodo. Estudos demonstram a possibilidade de produzir H_2 no compartimento catódico simultaneamente à oxidação de compostos orgânicos no compartimento anódico, inclusive utilizando ânodos de BDD (SANTOS et al., 2020). Essa abordagem foi também investigada com alimentação proveniente de energia fotovoltaica, demonstrando a possibilidade de integrar a degradação eletroquímica de corantes à produção de hidrogênio (CARDOZO et al., 2022). Trabalhos recentes reforçam ainda o potencial da produção simultânea de H_2 e da descontaminação de águas contendo corantes em sistemas eletroquímicos (PATEL et al., 2024).

Nesse contexto, o presente trabalho propõe o estudo experimental do tratamento de um efluente têxtil sintético contendo azul de metileno por meio de oxidação eletroquímica, utilizando uma célula constituída por ânodo de diamante dopado com boro e cátodo de platina.

Metodologia

A execução do trabalho foi iniciada com o preparo do efluente têxtil sintético, constituído por azul de metileno, sulfato de sódio (Na_2SO_4) e água Milli-Q. Para o preparo, foram utilizados 1 mL de azul de metileno e 28,408 g de Na_2SO_4, sendo os componentes dissolvidos em água Milli-Q até a obtenção de 1 L do efluente utilizado nos ensaios. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi utilizado na concentração de 0,5 M como eletrólito de suporte para a célula.

Em seguida, foi realizada a montagem da célula eletroquímica dividida, constituída por dois compartimentos separados por uma membrana catiônica, contendo um ânodo de diamante dopado com boro (BDD) e um cátodo de platina, como pode ser visto na figura 1. O sistema foi conectado a uma bomba responsável pela circulação do efluente entre a célula e o recipiente de armazenamento, contendo inicialmente 1 L de efluente a ser tratado. A célula foi conectada à fonte de alimentação elétrica em corrente contínua, por meio de fios de cobre, sendo aplicadas densidades de corrente de 40, 60 e 80 mA/cm^2. Considerando uma área de eletrodo de 9 cm^2, foram realizados ensaios em cada uma dessas condições. A energia elétrica utilizada nos experimentos foi proveniente do sistema de geração de energia fotovoltaica disponível no laboratório. O sistema completo pode ser visualizado na figura 2.

Para a quantificação do hidrogênio produzido na configuração dividida, foi utilizado o método de deslocamento de água. Uma proveta previamente preenchida com água e invertida em um recipiente também contendo água foi posicionada de forma a permitir a coleta do gás produzido no compartimento catódico. À medida que o gás era produzido, a água era deslocada do interior da proveta, permitindo a determinação do volume acumulado de gás.

Antes do início de cada experimento, foi coletada uma amostra inicial do efluente para caracterização. Após o acionamento do sistema eletroquímico, foram coletadas amostras nos tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos, totalizando 5 horas de tratamento. Em cada intervalo de coleta, foram realizadas medições de pH e registrados os valores de tensão e do volume acumulado de hidrogênio produzido nos ensaios realizados com a célula dividida.

Após a realização dos experimentos com a célula dividida, foram conduzidos ensaios utilizando a configuração não dividida. Para isso, a membrana foi retirada e o sistema de coleta de gases foi removido, mantendo-se os demais componentes da célula eletroquímica. Os ensaios foram realizados sob as mesmas densidades de corrente e durante o mesmo período de tratamento, permitindo a comparação entre as duas configurações. As representações esquemáticas de ambas as configurações podem ser visualizadas nas figuras 3 e 4.

Para a análise da remoção do azul de metileno, inicialmente foram preparadas soluções padrão do corante com concentrações de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 ppm, com volume final de 4 mL. As soluções foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), na faixa de 200 a 800 nm, permitindo a obtenção dos espectros de absorbância e a identificação da região de maior absorção do corante. A partir das soluções padrão, foi construída uma curva de calibração relacionando a absorbância à concentração de azul de metileno. Posteriormente, as amostras coletadas durante os experimentos foram analisadas nas mesmas condições, permitindo determinar a concentração do corante ao longo do tratamento.

Além da análise por UV-Vis, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), utilizando as amostras inicial e final de cada experimento, permitindo avaliar alterações nas características físico-químicas do efluente após o tratamento eletroquímico.

A partir dos resultados obtidos nos experimentos iniciais, foi selecionada a condição que apresentou desempenho mais satisfatório quanto à remoção do azul de metileno e à produção de hidrogênio. Nessa condição, correspondente à densidade de corrente de 80 mA/cm^2 e à configuração de célula dividida, foi realizado um experimento adicional com 10 L de efluente e duração de 10 horas. Durante esse ensaio, foram coletadas amostras nos tempos de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 minutos. As amostras foram submetidas à análise por UV-Vis, enquanto foram registrados os dados referentes à produção de H_2 e ao consumo energético, permitindo avaliar o comportamento do sistema durante o tratamento prolongado.

Após a realização do experimento de maior duração, foi conduzido um ensaio preliminar com o objetivo de avaliar o potencial de utilização do efluente têxtil sintético tratado para irrigação. Para isso, foram utilizadas sementes de girassol, sendo três

sementes distribuídas em cada recipiente contendo solo, totalizando dois recipientes para cada condição experimental. Foram avaliadas oito condições de irrigação: água Milli-Q, água de osmose reversa, água de torneira e soluções contendo 1%, 3%, 10%, 30% e 100% do efluente tratado, sendo as soluções diluídas com água Milli-Q. Diariamente, foram adicionados 4 mL da respectiva solução de irrigação em cada recipiente. O desenvolvimento das plantas foi acompanhado ao longo do período experimental, sendo observados o início da germinação e o crescimento das plantas.

Resultados e Discussões

O tratamento eletroquímico do efluente têxtil sintético contendo azul de metileno permitiu avaliar como a configuração da célula e a densidade de corrente influenciam a remoção do corante, a variação do pH, a redução do carbono orgânico total (COT), a produção de hidrogênio e o consumo energético do processo. Os espectros de UV-Vis mostraram redução progressiva da intensidade das bandas de absorção ao longo do tratamento, indicando a diminuição da concentração das espécies responsáveis pela coloração.

Os primeiros seis experimentos, com duração de 300 min cada, foram analisados por espectroscopia de absorbância. Na célula dividida, os espectros das densidades de corrente de 40, 60 e 80 mA/cm² mostram redução progressiva das bandas de absorção na região do visível ao longo do tratamento (figuras 5, 6 e 7). Nas três condições, a banda característica entre 640 e 700 nm cai de forma acentuada, acompanhada pelo desaparecimento visual da coloração azul das amostras (figura 8). Em 80 mA/cm², a perda de cor é particularmente rápida; em 40 mA/cm², a mudança é mais gradual. Isso está relacionado ao aumento da taxa de transferência de carga com a densidade de corrente: quanto maior a densidade de corrente, maior a carga elétrica transferida por unidade de área do eletrodo em um dado intervalo de tempo, o que favorece a geração de espécies oxidantes e acelera a degradação do contaminante.

Esse comportamento é consistente com a degradação eletroquímica do azul de metileno. Em processos de oxidação anódica com BDD, a elevada estabilidade eletroquímica do material e sua capacidade de gerar espécies oxidantes na interface eletrodo-solução favorecem a oxidação de compostos orgânicos. No mecanismo considerado neste trabalho, a oxidação ocorre predominantemente de forma indireta, por espécies oxidantes formadas a partir da eletrólise da água.

Nos experimentos sem membrana, também houve diminuição progressiva das bandas de absorção e da intensidade da coloração (figuras 9, 10 e 11). Em comparação com os experimentos com membrana, porém, a redução da absorbância é um pouco mais lenta nos primeiros tempos de tratamento, principalmente na menor densidade de corrente. As amostras também passam gradualmente da coloração azul para uma aparência praticamente incolor (figura 12).

Para quantificar a redução do azul de metileno, foi construída uma curva de calibração a partir de soluções padrão em diferentes concentrações do corante, em 640 nm, região de forte absorção do azul de metileno (figura 13). A partir dessa curva, foram construídos

os gráficos de concentração em função do tempo para as células dividida e não dividida (figuras 14 e 15). Os resultados mostram uma redução muito rápida da concentração aparente do corante nos primeiros minutos de tratamento, seguida de uma fase de estabilização. Na célula dividida, as três densidades de corrente apresentam queda acentuada já nos primeiros 15 a 30 minutos; o mesmo padrão aparece na célula não dividida, com uma diminuição um pouco mais gradual da concentração.

A redução da absorbância do azul de metileno representa, sobretudo, a remoção ou transformação das espécies responsáveis pela absorção naquela região espectral, e não comprova, isoladamente, a mineralização completa da matéria orgânica. A molécula pode se transformar em intermediários de oxidação que não apresentam a mesma absorção característica, mesmo que parte do carbono orgânico permaneça no meio.

A variação de pH ao longo do processo também teve comportamento bastante distinto entre as duas configurações de célula. Na célula dividida, o pH caiu rapidamente após o início da eletrólise, partindo de valores próximos da neutralidade e atingindo 2 a 3 nos primeiros intervalos; depois, a queda continuou de forma mais gradual, chegando a valores entre 1 e 2 ao final dos 300 min. Na célula não dividida, o pH teve uma pequena redução inicial em algumas condições, seguida de aumento progressivo ao longo do tratamento, atingindo valores entre 11 e 12 ao final do experimento. Esse padrão se repetiu nas três densidades de corrente (figuras 16 e 17).

Essa diferença ocorre porque a membrana impede a mistura imediata dos produtos gerados nas regiões anódica e catódica, visto que a formação de íons hidroxila no compartimento catódico favorece a alcalinização do meio, enquanto processos de oxidação da água no compartimento anódico contribuem para o aumento da acidez. Isso mostra que a configuração da célula afeta não apenas a remoção do corante, mas também o equilíbrio ácido-base do sistema.

Nos gráficos de COT (figuras 18 e 19), há uma tendência geral de redução do COT com o aumento da densidade de corrente na célula dividida, coerente com a atuação do BDD na geração de espécies fortemente oxidantes. Os resultados de UV-Vis e COT devem ser interpretados de forma complementar, pois a queda acentuada da absorbância nos primeiros minutos mostra a rápida transformação do corante, enquanto a redução do COT, especialmente em 80 mA/cm², indica que o tratamento também reduziu a matéria orgânica carbonácea.

A produção de H_2 foi avaliada na célula dividida pelo método do deslocamento de água, o que permitiu acompanhar o volume acumulado de gás no compartimento catódico. A figura 20 mostra o aumento progressivo do volume de H_2 ao longo do tempo nas três densidades de corrente, em comparação com o volume teórico (linhas tracejadas). Há uma relação clara entre a densidade de corrente aplicada e a quantidade de H_2 produzida, visto que a densidade de corrente de 40 mA/cm² apresentou os menores volumes acumulados, 60 mA/cm² produção intermediária e 80 mA/cm² os maiores volumes ao longo do experimento. Essa tendência é coerente com a relação entre carga elétrica e produção eletroquímica de hidrogênio, em que no cátodo, a evolução de H_2 está associada à transferência de elétrons para espécies contendo hidrogênio, e, pela Lei de Faraday, a quantidade teórica de uma espécie formada eletroquimicamente é proporcional à carga elétrica transferida.

Embora o aumento da densidade de corrente tenha favorecido a remoção do azul de metileno, esse ganho veio acompanhado de maior consumo energético. Na célula dividida, o consumo energético específico foi de aproximadamente 14 kWh/m³ em 40 mA/cm², 22 kWh/m³ em 60 mA/cm² e 35 kWh/m³ em 80 mA/cm². Na célula não dividida, os valores foram de aproximadamente 15, 31 e 47 kWh/m³, respectivamente (figuras 21 e 22). Nas condições avaliadas, a célula dividida apresentou consumo energético específico menor que a célula não dividida nas três densidades de corrente.

A análise dos parâmetros físico-químicos realizada nas amostras inicial e final permite complementar a avaliação do tratamento eletroquímico do efluente (figura 23). Na configuração com membrana, observou-se redução da turbidez em todas as densidades de corrente avaliadas. A redução foi especialmente expressiva nas maiores correntes, indicando que o processo eletroquímico contribuiu para a remoção de partículas ou espécies capazes de provocar dispersão da luz no meio. Na condição de 0,72 A, apesar da elevada turbidez inicial, o valor final apresentou redução superior a 98%, evidenciando uma alteração significativa das características físicas do efluente após o tratamento.

Na célula sem membrana, também foi observada redução da turbidez em todas as condições avaliadas. Nesse caso, os valores finais foram semelhantes entre as diferentes correntes, indicando que, para esse parâmetro, o aumento da corrente não proporcionou diferenças tão marcantes quanto as observadas na célula dividida. De modo geral, os resultados de turbidez indicam que o tratamento foi capaz de melhorar significativamente esse aspecto da qualidade do efluente nas duas configurações avaliadas.

Quanto à condutividade, na célula com membrana foi observada redução entre as amostras inicial e final nas três condições. Na célula sem membrana, por outro lado, os valores permaneceram praticamente constantes, com pequenas variações entre as amostras iniciais e finais. A maior alteração observada na configuração dividida pode estar relacionada à separação dos compartimentos e à movimentação de espécies iônicas durante o processo eletroquímico. Entretanto, a condutividade está diretamente relacionada à quantidade e à mobilidade das espécies iônicas presentes na solução, de modo que sua variação não deve ser interpretada isoladamente como indicação de remoção de contaminantes.

Em relação ao oxigênio dissolvido, os resultados apresentaram comportamentos distintos entre as configurações. Na célula dividida, houve aumento da concentração de oxigênio dissolvido para as correntes de 0,36 e 0,54 A, enquanto em 0,72 A ocorreu uma pequena redução, considerando os valores apresentados na tabela. Na célula sem membrana, observou-se aumento para 0,36 e 0,54 A, seguido de redução mais acentuada na condição de 0,72 A. Essas variações podem estar relacionadas às alterações nas condições eletroquímicas do sistema e à geração e ao consumo de espécies durante o tratamento. Entretanto, como o oxigênio dissolvido não constitui o principal indicador utilizado para avaliar a remoção do azul de metileno neste trabalho, esses resultados devem ser considerados como informações complementares ao comportamento do sistema.

Os sólidos suspensos apresentaram variações entre as condições experimentais. O valor negativo obtido para a condição de 0,54 A na célula dividida não representa uma

concentração física de sólidos suspensos abaixo de zero, devendo ser interpretado como uma limitação ou variação associada à metodologia de determinação e à precisão da análise. De maneira geral, os dados indicam que não houve um comportamento uniforme desse parâmetro entre as diferentes condições, sendo mais adequado utilizá-lo como informação complementar ao tratamento.

Em conjunto, esses resultados mostram que a oxidação eletroquímica com ânodo de BDD reduziu rapidamente a coloração do efluente sintético, com efeito mais rápido nas maiores densidades de corrente, e que essa remoção não se limitou ao aspecto visual, pois a queda do COT, mais expressiva em 80 mA/cm², indica redução real da matéria orgânica carbonácea.

Com base na análise conjunta dos experimentos de cinco horas, a condição de 80 mA/cm² na célula dividida foi selecionada para um ensaio adicional de maior duração e volume, buscando verificar o comportamento do sistema em condições mais próximas de uma operação prolongada. Nesse experimento, foram tratados 10 L de efluente durante 10 horas, com coletas entre 0 e 600 minutos. Os espectros de UV-Vis desse ensaio mostraram a evolução da absorbância do efluente ao longo do tratamento, permitindo acompanhar a permanência ou redução das espécies responsáveis pelas bandas espectrais observadas nos experimentos anteriores (figura 24). O período de 10 horas permitiu observar a continuidade do processo após a etapa inicial de remoção rápida identificada nos experimentos de 5 horas. Também foram feitas as medições de pH, o qual se manteve quase constante assumindo valores de pH ácidos (figura 25).

O aumento da densidade de corrente também favoreceu a produção de H_2 (figura 26), como esperado pela relação entre carga elétrica e quantidade de matéria formada eletroquimicamente, mas trouxe maior consumo energético (figura 27), permitindo observar que a condição de maior corrente não é, portanto, a de maior eficiência energética. A condição de 80 mA/cm² em célula dividida foi selecionada por reunir o conjunto mais favorável entre as avaliadas (remoção rápida do corante, maior redução de COT, maior produção de H_2 e menor consumo energético específico que a célula não dividida na mesma densidade de corrente), mas essa escolha vale para as condições experimentais deste estudo, não como uma densidade de corrente ótima geral para sistemas com BDD.

Como etapa complementar ao tratamento eletroquímico, foi realizado um ensaio preliminar visando avaliar a possibilidade de utilização do efluente tratado na irrigação de plantas. Para isso, sementes de girassol foram submetidas a diferentes condições de irrigação, utilizando-se como referência água Milli-Q, água de osmose reversa e água de torneira, além de soluções contendo diferentes proporções do efluente tratado, correspondentes a 1%, 3%, 10%, 30% e 100%. O acompanhamento do crescimento permitiu observar diferenças no desenvolvimento das plantas ao longo do período experimental, conforme apresentado na figura 28.

As primeiras evidências de germinação foram observadas a partir do sexto dia de acompanhamento. Ao longo dos dias seguintes, algumas plantas apresentaram crescimento progressivo, sendo observada uma evolução mais evidente até aproximadamente o vigésimo dia. Demonstrando que a presença do efluente tratado, nas concentrações avaliadas, não impediu a germinação das sementes. Portanto, os resultados obtidos servem como indicativo inicial para estudos posteriores sobre a

possibilidade de aproveitamento do efluente tratado em aplicações agrícolas ou de irrigação.

Dessa forma, os resultados obtidos demonstram o potencial da oxidação eletroquímica com BDD para o tratamento do efluente têxtil sintético estudado e evidenciam a possibilidade de integrar esse tratamento à produção de hidrogênio na configuração dividida. A utilização de energia proveniente de fonte fotovoltaica reforça o caráter renovável da abordagem, enquanto o experimento de maior volume e duração permitiu uma primeira avaliação do comportamento do sistema em uma condição prolongada de operação.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade experimental da aplicação da oxidação eletroquímica utilizando ânodo de diamante dopado com boro (BDD) para o tratamento do efluente têxtil sintético contendo azul de metileno, associada à produção de hidrogênio na configuração de célula dividida. A análise por espectroscopia UV-Vis evidenciou redução progressiva das bandas de absorção do corante ao longo do tratamento e a análise de concentração confirmou a redução acentuada do azul de metileno. A análise de carbono orgânico total complementou os resultados obtidos por UV-Vis, indicando redução da matéria orgânica carbonácea, especialmente na densidade de corrente de 80 mA/cm².

A comparação entre as configurações demonstrou que tanto a célula dividida quanto a não dividida foram capazes de promover a redução da coloração do efluente, porém a configuração dividida apresentou uma remoção mais rápida nos primeiros tempos de tratamento. Além disso, a separação dos compartimentos da célula possibilitou a coleta do hidrogênio produzido no cátodo, tornando essa configuração mais adequada à proposta de integração entre tratamento do efluente e geração de combustível.

A produção de hidrogênio apresentou aumento com a densidade de corrente aplicada, sendo a condição de 80 mA/cm² responsável pelos maiores volumes acumulados de H_2, a qual foi selecionada para o experimento de maior duração por apresentar o conjunto mais favorável de resultados, incluindo maior velocidade de remoção do azul de metileno, maior redução de COT e maior produção de H_2, além de apresentar menor consumo energético específico que a célula não dividida na mesma densidade de corrente. Esse novo experimento tratou 10 L de efluente durante 10 horas, permitindo avaliar o comportamento do sistema em uma operação prolongada.

Dessa forma, o estudo evidencia o potencial da integração entre tratamento eletroquímico de efluente têxtil sintético e produção de hidrogênio utilizando energia proveniente de fonte fotovoltaica. A abordagem permite associar a redução de contaminantes à geração de um produto de interesse energético, contribuindo para o desenvolvimento de processos alinhados à utilização de fontes renováveis e aos princípios da economia circular. Como perspectivas futuras, recomenda-se aprofundar a avaliação da eficiência do processo e da estabilidade do sistema em operações de maior escala e duração.

Referências

CARDOZO, Jussara Câmara; DA SILVA, Djalma R.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; QUIROZ, Marco A.; DOS SANTOS, Elisama V. Photovoltaic electrochemically driven degradation of Calcon dye with simultaneous green hydrogen production. Materials, Basel, v. 15, n. 21, p. 7445, 2022. DOI: 10.3390/ma15217445.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA).Global Hydrogen Review 2023. Paris: IEA, 2023. DOI: 10.1787/cb2635f6-en.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; BRILLAS, Enric. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.017.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chemical Society Reviews, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006. DOI: 10.1039/B517632H.

PATEL, Rahul P.; PATANIYA, Pratik M.; SIRAJ, Sohel; SAHATIYA, Parikshit; SUMESH, C. K. Simultaneous production of green hydrogen and decontamination of dye wastewater using WSe_2–CuO/graphite electrochemical cell. International Journal of Hydrogen Energy, v. 55, p. 815–827, 2024. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.246.

SANTOS, Diogo M. F.; SEQUEIRA, César A. C.; FIGUEIREDO, José L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. Química Nova, v. 36, n. 8, p. 1176–1193, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013000800017.

SANTOS, José Eudes L.; DA SILVA, Djalma R.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; DOS SANTOS, Elisama V.; QUIROZ, Marco A. Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4-dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions using PbO_2, Sb-doped SnO_2 and Si/BDD anodes. Part 2: hydrogen production. RSC Advances, v. 10, p. 37947–37955, 2020. DOI: 10.1039/D0RA03954C.

SILVA, C. A.; SANTOS, L. H. Hydrogen production using reclaimed water: challenges and prospects. Renewable Energy, v. 208, p. 911–920, 2023.

ZANG, G. et al. Electrolysis of wastewater for hydrogen production: a review of effects and pre-treatment strategies. Journal of Power Sources, v. 532, p. 231395, 2022.

Anexos



Página 1



Página 2



Página 3



Página 4



Página 5



Página 6



Página 7



Página 8



Página 9



Página 10



Página 11



Página 12



Página 13



Página 14

CÓDIGO: ET1681

AUTOR: IORIS REIS CAVALCANTE EECKHOUT

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILAMINOQUINOXALINAS PARA APLICAÇÃO COMO NOVOS MATERIAIS FUNCIONAIS AVANÇADOS

Resumo

A necessidade de ferramentas rápidas e acessíveis para o monitoramento de contaminantes ambientais tem impulsionado a pesquisa por novos materiais optoeletrônicos. Neste contexto, este estudo relata a síntese, a caracterização estrutural e a avaliação fotofísica de três derivados difenilaminoquinoxalínicos nitrados. Através de reações de substituição nucleofílica aromática, as moléculas foram isoladas com altos rendimentos globais (82% a 97,2%) e tiveram suas identidades validadas por espectroscopia FTIR e RMN. Os testes ópticos demonstraram que a inserção de grupos nitro atua modulando a densidade eletrônica do anel, ocasionando forte supressão da emissão em solventes orgânicos puros. Entretanto, o derivado dinitrado exibiu um notável Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIEE) ao formar nanoagregados em misturas aquosas, recuperando sua fluorescência em virtude do bloqueio das rotações intramoleculares. Esse comportamento emissivo, aliado às respostas acidocrômicas reversíveis frente a variações de pH do meio e à luminescência no estado sólido, valida o alto potencial desses compostos para o desenvolvimento de quimiossensores e sondas voltadas para a segurança industrial e ambiental.

Palavras-chave: Quimiossensores; Quinoxalinas; Fotofísica; Acidocromismo; AIEE.

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF DIPHENYLAMINOQUINOXALINES FOR APPLICATION AS NEW ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS

Abstract

The need for rapid and accessible tools for monitoring environmental contaminants has driven the search for new optoelectronic materials. In this context, this study reports the synthesis, structural characterization, and photophysical evaluation of three nitrated

diphenylaminoquinoxaline derivatives. Through nucleophilic aromatic substitution reactions, the molecules were isolated with high overall yields (82% to 97.2%) and had their identities validated by FTIR and NMR spectroscopy. Optical assays demonstrated that the insertion of nitro groups modulates the electron density of the ring, causing strong fluorescence quenching in pure organic solvents. However, the dinitrated derivative exhibited a remarkable Aggregation-Induced Emission Enhancement (AIEE) upon forming nanoaggregates in aqueous mixtures, recovering its fluorescence due to the restriction of intramolecular rotations. This emissive behavior, combined with reversible acidochromic responses to pH variations and solid-state luminescence, validates the high potential of these compounds for the development of chemosensors and probes aimed at industrial and environmental safety.

Keywords: Chemosensors; Quinoxalines; Photophysics; Acidochromism; AIEE

Introdução

A detecção rápida de contaminantes químicos é um desafio crítico para a segurança industrial e a preservação ambiental. A vulnerabilidade nesses setores é ilustrada por episódios recentes no Brasil, como a frequência alarmante de vazamentos de gases tóxicos em pólos industriais e a grave contaminação das águas por tolueno no Rio de Janeiro em 2024, que paralisou o abastecimento para milhões de habitantes (SILVA; COSTA, 2024). Como as metodologias clássicas de quantificação dependem de equipamentos robustos, como cromatógrafos, e alto consumo de solventes, as sondas moleculares despontam como ferramentas de triagem mais acessíveis e de resposta imediata (FERNANDES et al., 2022).

O desenvolvimento dessas sondas insere-se no campo dos materiais funcionais, que são moldados para exibir propriedades específicas sob estímulos externos (RODRIGUES; ALMEIDA, 2023). No cenário brasileiro, o fomento a essas tecnologias ganhou força com políticas estratégicas, a exemplo do Programa Brasil Semicon, que busca reduzir a dependência externa investindo desde a pesquisa básica até a cadeia produtiva de semicondutores e materiais optoeletrônicos (MCTI, 2024). Dominar o design de compostos fotoluminescentes é, portanto, uma etapa-chave para consolidar a soberania tecnológica do país nesse setor.

Nesse aspecto, os quimiossensores orgânicos operam traduzindo interações microscópicas com um analito específico em sinais macroscópicos, como transições de cor ou variações na emissão de luz (WANG; LI, 2022). Devido à facilidade de leitura e aos baixos limites de detecção, os sensores baseados em fluorescência possuem forte apelo comercial e acadêmico, sendo testados massivamente no diagnóstico clínico, no rastreio de patologias e no monitoramento de efluentes (MARTINS et al., 2023).

A arquitetura molecular desses compostos frequentemente explora heterociclos aromáticos nitrogenados. Ao acoplar unidades doadoras e retiradoras de elétrons na mesma estrutura, gera-se um sistema doador-π-aceptor (D-π-A). Esse arranjo facilita a transferência de carga intramolecular, tornando a emissão do fluoróforo altamente sensível à polaridade do meio (GÓMEZ et al., 2021). Para contornar limitações comuns,

como o apagamento da fluorescência em meio aquoso, estratégias como a Emissão Induzida por Agregação (AIE) e o acidocromismo (sensibilidade a prótons) são integradas ao desenho molecular, viabilizando o uso dessas moléculas em condições reais (TANG; ZHAO, 2022).

Dentro do vasto grupo dos heterociclos, o anel quinoxalínico se destaca. Composto por um sistema bicíclico planar rico em nitrogênio, ele atua como um excelente aceptor de elétrons (KUMAR; SINGH, 2023). Do ponto de vista da química fina, a obtenção de derivados quinoxalínicos é bastante atrativa por empregar reações clássicas de alto rendimento e baixo custo operacional (SOUZA et al., 2021). Essa versatilidade possibilita modificações estruturais precisas para calibrar as propriedades sensoriais do material.

Diante do exposto, este projeto foca na síntese, na caracterização estrutural e na investigação fotofísica de três novos derivados quinoxalínicos funcionalizados com anilinas. A estratégia baseia-se na variação do número de grupos nitro no arcabouço D-π-A para modular as respostas ópticas. A proposta está em plena consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 3, 4, 8 e 9 da ONU, uma vez que a pesquisa em sensores optoeletrônicos fomenta a inovação industrial, a qualificação acadêmica e a segurança ambiental (ONU, 2015; ZHANG et al., 2023).

Metodologia

Os reagentes precursores, incluindo dicloridrato de o-fenilenodiamina, ácido oxálico di-hidratado e cloreto de tionila, foram adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich) e utilizados sem purificação prévia. Ácido nítrico, anilina, bases (K_2CO_3, NH_4OH) e ácido trifluoracético (TFA) foram obtidos em grau P.A. Os solventes empregados nas reações e ensaios fotofísicos (metanol, etanol, DMF, THF, hexano, acetato de etila, DMSO, acetona, diclorometano e acetonitrila) possuíam pureza analítica ou grau HPLC. Utilizou-se água destilada proveniente do IQ/UFRN. A caracterização estrutural foi conduzida por espectroscopia no infravermelho (FTIR) em equipamento PerkinElmer Frontier (ATR) e por ressonância magnética nuclear (RMN de ^{1}H e ^{13}C) em um espectrômetro Bruker AVANCE III HD (300 MHz). As análises ópticas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 e espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC, empregando cubetas de quartzo (1 cm).

Procedimentos experimentais

Síntese dos intermediários diclorados (DCQX, DCNQX e DCDNQX) As rotas sintéticas basearam-se em metodologias estabelecidas pelo grupo (DA SILVA, 2015; LIMA FILHO et al., 2018). Inicialmente, promoveu-se a condensação da o-fenilenodiamina com ácido oxálico sob refluxo em HCl (3 M) por 4 horas, isolando-se a quinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (QXDO). A nitração aromática foi realizada dissolvendo o QXDO em H_2SO_4 concentrado a 0 °C, seguida da adição de KNO_3 para a obtenção do derivado mononitrado (NQX), ou HNO_3 em excesso para o dinitrado (DNQX). A etapa de halogenação consistiu no refluxo das respectivas dionas com excesso de $SOCl_2$ em mistura de DCM/DMF (5:1 v/v) por 5 horas. Os precipitados clorados foram isolados e purificados, gerando o DCQX, DCNQX e DCDNQX com rendimentos próximos a 90%.

Síntese das moléculas-alvo (DAQX, DANQX e DADNQX) Os compostos finais foram obtidos via substituição nucleofílica aromática (SnAr) entre os precursores diclorados e a anilina (DE LIMA, 2015; FREITAS, 2017). O derivado DAQX foi sintetizado na ausência de solvente a 100 °C por 2 h. O DANQX e o DADNQX foram preparados utilizando DMF como solvente, operando a 80 °C (12 h) e à temperatura ambiente (24 h), respectivamente. Após purificação por recristalização em misturas alcoólicas, os compostos foram isolados com rendimentos variando de 82% a 97,2%.

Ensaios fotofísicos e avaliação de propriedades

As propriedades ópticas no estado estacionário foram investigadas sob cinco frentes analíticas, utilizando soluções com concentração padrão de 30 µM. O comportamento solvatocrômico foi mapeado em oito solventes de diferentes polaridades. Para o estudo do efeito AIE/AIEE, prepararam-se sistemas binários compostos por solvente orgânico e frações crescentes de água (fw de 0 a 99%). A restrição mecânica via viscosidade foi avaliada por meio de curvas de titulação em misturas de metanol e glicerol (0 a 99%). A reversibilidade óptica frente a variações de pH (acidocromismo) foi monitorada mediante a adição in situ de soluções de HCl, NaOH ou TFA nos respectivos meios. Por fim, a luminescência em alto grau de empacotamento foi determinada a partir de amostras no estado sólido (filmes puros) e dispersas em matriz polimérica rígida (Zeonex®), preparadas pela técnica de drop casting em clorofórmio.

Resultados e Discussões

O presente trabalho foi estruturado em algumas etapas principais: a rota sintética e caracterização estrutural dos materiais de partida e das moléculas-alvo; a investigação das propriedades ópticas e físico-químicas , contemplando os fenômenos de solvatocromismo, efeito da viscosidade, AIE/AIEE e acidocromismo; e, por fim, a avaliação do potencial de aplicação dos compostos como materiais funcionais avançados.

Síntese e Caracterização dos Materiais de Partida

A construção das moléculas-alvo iniciou-se pela síntese dos precursores fundamentais do núcleo quinoxalínico. Primeiramente, a quinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (QXDO) foi obtida através da reação de condensação entre a o-fenilenodiamina e o ácido oxálico em meio ácido (HCl 3 M) sob refluxo. O produto foi isolado como um pó cinza claro brilhoso com rendimento de 87%. O espectro de FTIR do QXDO confirmou a formação do anel, destacando-se a banda intensa em 1667 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila (C=O) de amida e as bandas de N-H sobrepostas na região de 3100-3300 cm^{-1} (De O. Lima Filho et al., 2018).

A partir do QXDO, realizaram-se reações de nitração eletrofílica aromática para a obtenção dos derivados mono e dinitrados. A síntese da 6-nitroquinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (NQX) ocorreu utilizando nitrato de potássio (KNO_3) e ácido sulfúrico concentrado, fornecendo um sólido bege com excelente rendimento de 95% (Shao et al., 2009b). Para a obtenção da 6,7-dinitroquinoxalina-2,3(1H,4H)-diona (DNQX),

empregou-se ácido nítrico (HNO_3) em excesso sob condições catalíticas semelhantes, resultando em um sólido amarelo claro com rendimento de 87% (De O. Lima Filho, 2018). A inserção dos grupos nitro foi devidamente confirmada no FTIR pelo surgimento das bandas de estiramento N-O assimétrico e simétrico, localizadas em 1540 e 1336 cm^{-1} para o NQX, e em 1558 e 1346 cm^{-1} para o DNQX (Seqqat et al., 2025).

A etapa seguinte consistiu na cloração destas quinoxalinodionas (QXDO, NQX e DNQX) para gerar os intermediários reativos 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX), 2,3-dicloro-6-nitroquinoxalina (DCNQX) e 2,3-dicloro-6,7-dinitroquinoxalina (DCDNQX). As reações foram conduzidas utilizando excesso de cloreto de tionila ($SOCl_2$) em uma mistura de diclorometano e dimetilformamida (DCM/DMF) sob refluxo por 5 horas (Miranda et al., 2008b; Neri et al., 2021; Romer, 2009). Esta conversão mostrou-se altamente eficiente, gerando os produtos clorados com rendimentos de 90%, 93% e 92%, respectivamente. O sucesso da halogenação foi evidenciado nos espectros de infravermelho pela extinção das bandas de carbonila (C=O) e de N-H presentes nas dionas precursoras, acompanhada do surgimento da banda referente à ligação C-Cl em aproximadamente 1009 cm^{-1} (De O. Lima Filho et al., 2018).

Síntese e Caracterização das moléculas alvo

Com os precursores clorados devidamente sintetizados, a obtenção dos derivados finais da série DA (DAQX, DANQX e DADNQX) procedeu por meio de reações de substituição nucleofílica aromática (SnAr) com a anilina. As condições reacionais variaram sistematicamente em função da densidade eletrônica do anel heterocíclico, a qual é influenciada pela presença dos grupos nitro (NO2), sugerindo um mecanismo de natureza concertada (De Lima, 2015; Freitas, 2017).

Para a síntese do DAQX, desprovido de grupos nitro, o precursor DCQX reagiu com excesso de anilina na ausência de solvente a 100 °C por 2 horas, fornecendo o produto com 90% de rendimento na forma de um sólido cristalino bege. Na rota para o DANQX, contendo um grupo nitro, empregou-se DMF como solvente a 80 °C por 12 horas, obtendo-se um pó laranja com rendimento de 82%. Para o derivado dinitrado DADNQX, a forte deficiência eletrônica gerada pelos dois grupamentos NO2 ativou acentuadamente o núcleo, permitindo que a reação ocorresse de forma branda em DMF à temperatura ambiente, concluindo-se em 24 horas (Silva et al., 2016a). Essa condição resultou no maior rendimento da série (97,2%), na forma de um sólido vermelho cristalino.

No FTIR das moléculas-alvo, o desaparecimento da banda da ligação C-Cl atestou a substituição efetiva pelos grupos amínicos. Simultaneamente, observou-se o surgimento de bandas bem definidas na região entre 3370 e 3410 cm^{-1}, características dos estiramentos N-H das aminas secundárias aromáticas recém-inseridas. Por fim, as análises de ressonância magnética nuclear (RMN de ^{1}H e ^{13}C) exibiram os sinais e deslocamentos químicos esperados para os anéis fenílicos e para o esqueleto quinoxalínico, atestando o sucesso das rotas sintéticas e a identidade molecular das estruturas obtidas.

Estudo das propriedades fotofísicas

Para avaliar o potencial dos derivados DAQX, DANQX e DADNQX como materiais funcionais avançados e sensores, o comportamento fotofísico das moléculas foi

investigado em detalhes. O estudo foi estruturado para compreender como a introdução dos grupos nitro, que atuam como fortes aceptores de elétrons, afeta o perfil espectral do sistema D-π-A em diferentes ambientes químicos (Valeur; Berberan-Santos, 2012).

Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A capacidade de absorção de luz das moléculas foi avaliada em um conjunto de sete solventes com diferentes graus de polaridade: hexano, tetraidrofurano (THF), acetato de etila (EtOAc), diclorometano (DCM), acetona (ACT), acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO) e metanol (MeOH).

De maneira geral, todos os derivados apresentaram bandas de absorção intensas, com coeficientes de absortividade molar compatíveis com transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ típicas de sistemas aromáticos conjugados (Pavia; Lampman; Kriz, 2014; Skoog; James; Crouch, 2016). O derivado não nitrado, DAQX, exibiu picos de absorção bem definidos, com comprimentos de onda máximos λABS variando entre 351 e 369 nm, dependendo do solvente. A introdução de um grupo nitro no DANQX promoveu um deslocamento batocrômico (para regiões de menor energia), deslocando a banda de absorção para a faixa de 383 a 416 nm. Já o derivado dinitrado, DADNQX, exibiu um perfil espectral diferenciado, apresentando uma banda com formato de ombro na região de menor energia (em torno de 387 a 390 nm). Esses resultados confirmam que a inserção de grupos aceptores altera substancialmente a densidade eletrônica do núcleo quinoxalínico logo no estado fundamental (GOMES et al., 2022).

Comportamento de Emissão e Supressão da Fluorescência

O estudo do estado excitado, realizado por espectroscopia de fluorescência, revelou que as propriedades emissivas da série DA são extremamente sensíveis tanto à polaridade do meio quanto ao grau de nitração. Observou-se que os solventes de menor polaridade, como o THF e o EtOAc, foram os responsáveis por manter as maiores intensidades de luminescência. O DAQX (não nitrado) apresentou o maior rendimento quântico de fluorescência ($\mathbf{\Phi}$PL) da série, atingindo 17% em THF e 16% em EtOAc, com uma emissão visualmente ciano.

Entretanto, a adição de grupos nitro promoveu um forte efeito de supressão da fluorescência. No mesmo solvente (THF), o rendimento quântico caiu drasticamente para 1,8% no derivado mononitrado (DANQX) e atingiu níveis críticos de apenas 0,25% no derivado dinitrado (DADNQX). Em solventes altamente polares ou próticos, como o metanol, a fluorescência do DADNQX foi completamente extinta.

A acentuada redução na eficiência emissiva dos derivados nitrados decorre da forte natureza retiradora de elétrons dos grupos NO_2, que intensifica o efeito push-pull do sistema. Esse fator eletrônico, associado à grande liberdade de rotação dos anéis anilínicos quando totalmente solubilizados, favorece a dissipação da energia absorvida por vias térmicas (não radiativas). Essa dinâmica justifica a supressão quase total da fluorescência, especialmente observada para o derivado dinitrado DADNQX em solventes polares.

Emissão e Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIE/AIEE)

Para compreender o comportamento das moléculas no estado agregado, investigou-se a ocorrência dos fenômenos de Emissão Induzida por Agregação (AIE) e Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIEE). Esse estudo foi conduzido avaliando as propriedades de fluorescência em soluções binárias, formadas por um solvente orgânico miscível e adições progressivas de água, variando a fração aquosa (fw) de 0 a 99%.

O resultado mais expressivo desse estudo foi observado para o derivado dinitrado DADNQX no sistema DMSO/água. Conforme os dados obtidos, em DMSO puro (fw = 0%), as moléculas do fluoróforo encontram-se totalmente solubilizadas e livres para rotacionar. Essa liberdade rotacional favorece a dissipação da energia absorvida por vias não radiativas, o que explica a fluorescência praticamente nula da solução original.

Entretanto, a adição contínua de água, que atua como um mau solvente para o composto, diminui a solubilidade do DADNQX, forçando as moléculas a se agruparem e formarem nanoagregados (Zhang et al., 2025). Os espectros revelaram que até fw = 40% a emissão permaneceu baixa. Ao atingir a proporção de fw = 50% de água, notou-se um leve aumento de fluorescência, marcando o início da agregação. Contudo, foi a partir de fw = 60% que se observou um salto significativo na emissão, atingindo a sua intensidade máxima em fw = 70%. Nesse ponto ótimo, registrou-se o surgimento de uma banda larga centralizada em 563 nm (com **Φ**PL = 1,05%), promovendo uma transição visual nítida de uma solução escura para um brilho laranja intenso sob radiação ultravioleta (Xu; Chua; Tang, 2022).

Esse expressivo acendimento luminoso confirma a ativação do efeito AIE/AIEE. A formação de nanoagregados nas altas frações de água restringe a movimentação estrutural das moléculas (fenômeno RIR), minimizando as perdas não radiativas e forçando o decaimento via emissão de luz. Notou-se, contudo, que em concentrações aquosas superiores a 80% (fw ≥ 80%), houve um leve decréscimo na intensidade luminosa. Isso se justifica pelo excesso de empacotamento, que facilita interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e ativa a Supressão Causada por Agregação (ACQ). Mesmo com esse decaimento, o sistema manteve-se altamente emissivo até fw = 99%, validando a estabilidade do fluoróforo no meio parcialmente aquoso.

Efeito da viscosidade

Para confirmar se a supressão da fluorescência em solventes polares está diretamente ligada à rotação dos grupos anilina, investigou-se o comportamento do derivado DADNQX frente ao aumento da viscosidade do meio. Para isso, empregaram-se misturas binárias de metanol (MeOH) e glicerol, variando a fração de glicerol (fGly) de 0 a 99%. Ambos os solventes possuem natureza polar e prótica, garantindo que as mudanças ópticas sejam decorrentes prioritariamente da resistência viscosa e não de grandes variações de polaridade (SANTOS; RIBEIRO, 2024).

Em metanol puro (fGly = 0%), a baixa viscosidade do solvente não oferece resistência física, permitindo que a ligação simples C-N da anilina rotacione livremente. Essa liberdade leva o sistema a dissipar energia rapidamente, resultando em ausência total de fluorescência. Contudo, a adição progressiva de glicerol aumenta a resistência do meio, promovendo uma pronunciada Restrição de Movimento Intramolecular (RIM).

Por outro lado, a alcalinização do meio (via adição de NaOH) causou a desprotonação imediata do grupo amínico secundário. No ensaio com o derivado DANQX em DMSO aquoso, essa alteração induziu um forte deslocamento hipsocrômico da emissão (de 468 nm para 416 nm), acompanhado por um notável aprimoramento da intensidade luminosa. Esse salto de intensidade sugere que a desprotonação favorece um novo arranjo conformacional mais rígido, forçando a molécula a emitir luz a partir de um estado excitado de maior energia e eficiência.

Acidocromismo

A capacidade das moléculas da série DA de responderem a estímulos químicos foi avaliada frente à variação de pH do meio, explorando os sítios básicos (nitrogênios do anel quinoxalínico) e ácidos (hidrogênio do nitrogênio secundária) presentes na estrutura molecular (Ermakova; Cheprakov; Bessmertnykh-Lemeune, 2022). O derivado mononitrado, DANQX, apresentou respostas ópticas nítidas e reversíveis dependendo do aditivo utilizado.

Ao acidificar o meio (via adição de HCl ou TFA), ocorre a protonação do nitrogênio do núcleo quinoxalínico, o que aumenta substancialmente o seu caráter aceptor de elétrons. Em solventes apróticos de alta polaridade, como o DMSO, essa protonação permite que o núcleo atraia ainda mais a densidade eletrônica do grupo anilina. Isso intensifica a transferência de carga intramolecular e resulta em um deslocamento batocrômico da banda de emissão do derivado DANQX, passando de 468 nm para 482 nm.

Em contrapartida, a alcalinização do meio (via adição de NaOH) promove a desprotonação do grupo amínico secundário. No sistema DANQX em DMSO aquoso, esse processo gerou um acentuado deslocamento hipsocrômico (de 468 nm para 416 nm) acompanhado de um notável aprimoramento na intensidade luminosa. Esse fenômeno é atribuído à formação de uma carga negativa no nitrogênio, a qual é estabilizada por uma ligação de hidrogênio intramolecular, criando um "pseudo-anel" de cinco membros. Essa nova conformação atua como um travamento estrutural (mecanismo RIR), altamente polarizado. Consequentemente, a molécula é forçada a emitir luz a partir do estado localmente excitado (LE), caracterizado por possuir um nível de maior energia e maior rendimento quântico (Silva et al., 2016).

Fluorescência no estado sólido

A avaliação da fotoluminescência também foi estendida aos compostos puros no estado sólido e dispersos em uma matriz polimérica rígida de Zeonex. Verificou-se que o DAQX e o DADNQX apresentam fluorescência no estado sólido puro, emitindo no ciano (470 nm) e no amarelo-alaranjado (565 nm), respectivamente. Em contraste, a emissão do DANQX é totalmente suprimida (ALVES et al., 2023) .

Essa diferença drástica de comportamento está intrinsecamente ligada à simetria molecular. A introdução de apenas um grupo nitro no DANQX quebra a simetria da molécula, gerando um elevado momento de dipolo que favorece o empacotamento antiparalelo das moléculas ("face to face"). Essa organização forma agregados, que ativam vias não radiativas e extinguem a luz. Já a presença de dois grupos nitro no DADNQX reestabelece a simetria e introduz impedimento estérico nas extremidades, dificultando o empilhamento destrutivo. Como os núcleos quinoxalínicos permanecem

"isolados" no sólido e a rigidez do meio restringe as rotações, as vias emissivas são amplamente favorecidas (ALVES et al., 2023) .

Quando os derivados foram imersos na matriz rígida e de baixa polaridade do Zeonex, todos apresentaram aprimoramento da fluorescência devido ao bloqueio absoluto das relaxações do microambiente e das rotações moleculares. No caso do DADNQX, o congelamento conformacional imposto pelo polímero resultou em um perfil de dupla emissão, com picos em 472 nm e 503 nm. Esse desvio hipsocrômico e a divisão da banda indicam um equilíbrio entre estados excitados de diferentes energias, confirmando o potencial desses materiais para aplicações optoeletrônicas avançadas.

Potenciais Aplicações como Materiais Funcionais Avançados

O comportamento óptico versátil desta série de difenilaminoquinoxalinas fundamenta o seu uso como materiais funcionais. A capacidade singular do derivado DADNQX de emitir luz intensamente em altas frações aquosas (efeito AIEE) sugere um excelente potencial para testes futuros como sonda fluorescente em ambientes biológicos. Simultaneamente, as respostas colorimétricas imediatas frente a variações de pH do meio qualificam essas moléculas como possíveis alarmes visuais para monitoramento de segurança industrial e ambiental. Adicionalmente, a conservação da luminescência no estado sólido aponta a viabilidade de inserção desses materiais no campo da optoeletrônica, alinhando a pesquisa à busca por inovações tecnológicas sustentáveis (ODS)

Conclusão

A pesquisa alcançou com êxito a obtenção das moléculas-alvo DAQX, DANQX e DADNQX através de reações de substituição nucleofílica aromática. As rotas sintéticas demonstraram alta viabilidade, entregando compostos puros com excelentes rendimentos globais (82% a 97,2%), cujas identidades estruturais foram devidamente validadas por análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Do ponto de vista fotofísico, confirmou-se que o aumento no grau de nitração eleva a força aceptora do anel quinoxalínico. Essa característica gerou um forte perfil push-pull que, embora promova alta sensibilidade solvatocrômica, leva ao apagamento natural da fluorescência das moléculas quando dissolvidas em solventes orgânicos livres.

Contudo, as limitações emissivas foram contornadas com sucesso explorando o travamento conformacional das estruturas. O derivado dinitrado (DADNQX) destacou-se ao exibir o expressivo efeito de Aprimoramento de Emissão Induzida por Agregação (AIEE) em meios aquosos, além de recuperar sua fotoluminescência em ambientes de alta viscosidade e no estado sólido. Aliando esse mecanismo de restrição de movimentos à capacidade da série de responder reversivelmente a variações de pH (acidocromismo), conclui-se que os derivados desenvolvidos são candidatos robustos e acessíveis. Suas propriedades validam o potencial desses compostos para a futura fabricação de quimiossensores, sondas biológicas e dispositivos optoeletrônicos focados na segurança e sustentabilidade ambiental.

Referências

ALVES, C. M. et al. Aggregation-induced emission in solid-state organic fluorophores. Journal of Luminescence, v. 250, p. 119-128, 2023.

FERNANDES, A. R. et al. Avanços em sensores moleculares para monitoramento ambiental. Química Nova, São Paulo, v. 45, n. 3, p. 320-335, 2022.

FREITAS, G. R. S. de. Química computacional aplicada ao estudo de estrutura e reatividade de quinoxalinas biologicamente relevantes. 2017. 97 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

GOMES, F. A. et al. Substituent effects on the UV-Vis absorption of donor-acceptor systems. Spectrochimica Acta Part A, v. 268, 120645, 2022.

GÓMEZ, L. C. et al. Push-pull organic fluorophores: design and photophysical properties. Journal of Luminescence, Amsterdam, v. 231, p. 117-129, 2021.

KUMAR, A.; SINGH, R. Quinoxaline derivatives as versatile building blocks in optoelectronics. Materials Today Chemistry, Oxford, v. 29, 101450, 2023.

LIMA, D. F. de. [Inserir o título da tese do Djalan de 2015]. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LIMA FILHO, E. de O. et al. Selective Synthesis of Mono- and Disubstituted Quinoxalines via Heteroaromatic Nucleophilic Substitution of 2,3-Dichloro-6,7-dinitroquinoxaline (DCDNQX) with Anilines and Phenols. ChemistrySelect, v. 3, p. 10782-10786, 2018.

MARTINS, P. R. et al. Aplicações de compostos fluorescentes em diagnósticos clínicos e análises hídricas. Revista Brasileira de Química Analítica, Campinas, v. 10, n. 2, p. 45-59, 2023.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO (MCTI). Diretrizes do Programa Brasil Semicon. Brasília: MCTI, 2024.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Nova York: ONU, 2015.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introdução à Espectroscopia. 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

RODRIGUES, M. T.; ALMEIDA, J. R. Materiais funcionais avançados: da síntese à aplicação industrial. Química e Indústria, Rio de Janeiro, v. 18, p. 112-120, 2023.

SANTOS, P. R.; RIBEIRO, M. T. Viscosity-dependent fluorescence and RIM mechanism in push-pull molecules. Dyes and Pigments, v. 210, 111020, 2024.

SILVA, J. M.; COSTA, R. B. Impactos ambientais e sociais de vazamentos químicos no Brasil moderno. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 29, e202401, 2024.

SILVA, L. C. da. Síntese e reatividade de derivados de quinoxalina visando aplicações como quimiosensores e estudo cinético por análise de imagens. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.

SOUZA, D. F. et al. Síntese e caracterização de novos heterociclos nitrogenados para aplicações tecnológicas. Journal of the Brazilian Chemical Society, Campinas, v. 32, n. 4, p. 810-822, 2021.

TANG, Y.; ZHAO, Q. Aggregation-induced emission and acidochromism in organic sensors. Dyes and Pigments, Oxford, v. 200, 110115, 2022.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

WANG, H.; LI, X. Recent progress in organic chemosensors for environmental analysis. Sensors and Actuators B: Chemical, Lausanne, v. 355, 131245, 2022.

ZHANG, L. et al. Sustainable functional materials for next-generation optoelectronics. Advanced Sustainable Systems, Weinheim, v. 7, 2200350, 2023.

Anexos



Espectros de UV-Vis e fluorescência do estudo de solvatocromismo de DAQX, DANQX e DADNQX em diferentes solventes



RMN de C^{13} do DADNQX



RMN de H^{1} do DADNQX



RMN de H^{1} do DANQX



RMN de C^{13} do DANQX



Esquema 1 - Procedimento de sintese do DCQX, DCNQX e DCDNQX



Esquema 2 - Procedimento de sintese do DAQX, DANQX e DADNQX



Os derivados de difenilaminoquinoxalinas sob luz ambiente (topo) e sob radiação UV365 (inferior)

CÓDIGO: ET1691

AUTOR: IVO GABRIEL DE GOIS

COAUTOR: EDGARD FLAUZINO

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: Diferentes abordagens DFT para cálculo teórico de pKa de ácidos polipróticos

Resumo

O cálculo teórico de pKa de ácidos, por meio de métodos computacionais, é de grande relevância na química, pois auxilia na previsão de novos compostos e no estudo do comportamento dessas substâncias em solução. No entanto, essa abordagem enfrenta limitações técnicas e teóricas, especialmente na descrição precisa da energia livre de Gibbs do íon hidrônio (H_3O^+) em solução. O desafio se intensifica no caso de ácidos polipróticos, como o ácido fosfórico (H_3PO_4). Neste trabalho, utilizamos o método semiempírico xTB (Extended Tight-Binding Quantum Chemistry Methods) e sua extensão CREST (Conformer–Rotamer Ensemble Sampling Tool) para explorar inicialmente os possíveis conformeros das espécies em questão. A partir do método DFT (Density Functional Theory), utilizando um modelo de solvatação híbrido — combinação de solvatação implícita (SMD) e explícita — calculamos as propriedades termoquímicas das espécies envolvidas nos equilíbrios de desprotonação. Foi observado que a solvatação exerce influência direta na geometria molecular, e que a perda sequencial de prótons eleva a carga da espécie, tornando necessário o aumento do número de moléculas de água explícitas no sistema, o que afeta diretamente os valores de pKa.

Palavras-chave: pKa, química quântica computacional, xTB, CREST, DFT e etc.

TITLE: Different DFT approaches for the theoretical calculation of pKa values of polyprotic acids

Abstract

The theoretical calculation of pKa values for acids using computational methods is highly relevant in chemistry, as it aids in predicting the behavior of substances in solution and supports the design of new compounds. However, this approach faces technical and theoretical limitations, particularly in the accurate description of the Gibbs

free energy of the hydronium ion (H_3O^+) in solution. This challenge is further amplified for polyprotic acids, such as phosphoric acid (H_3PO_4). In this work, we employed the semiempirical xTB method and its extension, CREST, to initially explore the possible conformers of the target species. Using Density Functional Theory (DFT) with a hybrid solvation model—combining implicit (SMD) and explicit solvation—we calculated the thermochemical properties of the deprotonation equilibria for these species. It was observed that solvation directly influences molecular geometry, and the sequential loss of protons increases the molecular charge. This charge elevation necessitates an increase in the number of explicit water molecules in the system, which directly impacts the pKa values

Keywords: pKa, computational chemistry, xTB, CREST, DFT e etc

Introdução

Seguindo a definição de ácido-base de Brønsted-Lowry, que caracteriza o ácido como um doador de prótons e a base como um receptor de prótons, a dissociação de um ácido é caracterizada por um equilíbrio do tipo:

Eq. 1. $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$

A constante de acidez (Ka), descrita pela Equação 2, mede a força de um ácido em solução e indica o grau de dissociação do ácido. Quanto maior for o Ka, maior será sua acidez e, portanto, maior será sua tendência a liberar íons H^+.

Eq. 2. $Ka = [A^-][H^+]/[HA]$

O pKa é definido como o logaritmo negativo do Ka:

Eq. 3. $pKa = -\log(Ka)$

O pKa serve como parâmetro para indicar se um ácido é forte ou fraco e, geralmente, é determinado experimentalmente. Essa constante varia de acordo com as condições do sistema, como pressão, concentração e temperatura, e, portanto, pode ser expressa em termos da energia livre de Gibbs.

Os valores da energia livre de Gibbs referentes à dissociação do ácido são obtidos por meio de um ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1. Esse ciclo representa a variação da energia livre de Gibbs associada à mudança de fase e à dissociação do ácido.

A partir do ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1, obtemos a expressão do pKa em termos da energia livre de Gibbs:

Eq. 4. $pKa = \Delta G(aq) / RT \ln 10$

Com o uso dessa equação, podemos estimar o valor de pKa por meio de métodos de química quântica computacional. O cálculo teórico dessa constante é limitado,

principalmente, pela determinação do $\Delta G_{solv}(H^+)$. Parte da literatura utiliza esse valor como uma constante, determinada experimentalmente.

O desafio do cálculo teórico de pKa é acentuado quando tratamos de ácidos polipróticos, por conterem vários hidrogênios ionizáveis e pela dificuldade inerente à determinação do ΔG_{solv} (H+). Esse é o caso do ácido fosfórico (H_3PO_4 - Figura 2), que apresenta três hidrogênios ácidos e, portanto, três equilíbrios de desprotonação sucessivos.

Metodologia

A abordagem acima foi implementada para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação abaixo:

Eq. 5. $HA \cdot nH_2O + H_2O \cdot nH_2O \rightleftharpoons A^{-x} \cdot nH_2O + H_3O^+ \cdot nH_2O$

Consideramos esse caminho reacional para determinar o pKa de ácidos e suas formas desprotonadas. O n presente na reação representa a variação do número de moléculas de água, para as quais foram consideradas 6, 8, 10 e 12 moléculas. O x representa a variação no número de prótons perdidos; para o H_3PO_4, foram consideradas perdas de 1 a 3 prótons.

A variação da energia livre de Gibbs associada ao equilíbrio descrito na Equação 5 é dada por:

Eq. 6. $\Delta G_r = (\Delta G_A^- + \Delta G_H_3O^+) - (\Delta G_HA + \Delta G_H_2O)$

Associamos, então, essa variação ao $\Delta G(aq)$, presente na Equação 4, obtido a partir do ciclo termodinâmico. Os valores de formação das espécies foram obtidos por meio de cálculos DFT.

2.1 Métodos xTB e CREST

O desenvolvimento de métodos computacionais eficientes tem sido crucial para os avanços em química quântica, especialmente para o estudo de sistemas moleculares complexos. Entre essas abordagens, os métodos eXtended Tight-Binding (xTB), particularmente a família GFNn-xTB (n = 0, 1, 2), destacam-se por permitirem cálculos de propriedades moleculares como geometrias, frequências vibracionais e interações não covalentes (NCIs) com custo computacional reduzido. O GFN2-xTB, utilizado majoritariamente nesta pesquisa, é um método semiempírico eficiente para sistemas com até 1.000 átomos, incorporando avanços como efeitos anisotrópicos de flutuação de carga, densidade de segunda ordem e interações de curto alcance com contribuições multipolares atômicas, garantindo maior precisão e versatilidade em comparação com versões anteriores.

Como extensão do xTB, o CREST (Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool) foi empregado para amostrar conformações, estados de desprotonação e arranjos de

solvatação explícita para o ATMP e o H_3PO_4. Utilizando simulações de metadinâmica (MTD) combinadas com o método GFN2-xTB, o CREST gera e avalia ensembles conformacionais, identificando as estruturas de menor energia. Para tratar a desprotonação, o CREST realiza uma triagem automática (deprotonate), removendo sequencialmente os prótons e reotimizando as conformações até determinar os estados mais estáveis.

Para a solvatação explícita, o Quantum Cluster Growth (QCG) foi utilizado para construir clusters moleculares, adicionando moléculas de água coordenadas à espécie central dentro de limites predefinidos. Neste estudo, foram consideradas 6, 8, 10 e 12 moléculas de H_2O, seguidas de análise conformacional para garantir a obtenção de arranjos solvente-soluto energeticamente favoráveis.

Além disso, modelos de solvatação implícita foram integrados para descrever os efeitos de solvente de longo alcance. O modelo ALPB (Analytical Linearized Poisson-Boltzmann) foi utilizado em combinação com abordagens explícitas, fornecendo uma descrição eficiente dos efeitos de screening eletrostático e da energia de solvatação em meio aquoso.

Essa abordagem integrada, combinando amostragem conformacional via CREST, tratamentos de solvatação explícita (QCG) e implícita (ALPB), e cálculos energéticos com GFN2-xTB, permite uma descrição balanceada entre eficiência computacional e precisão na modelagem de sistemas complexos em solução aquosa, particularmente para ácidos polipróticos, como o H_3PO_4.

2.2 DFT

Os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados com o pacote computacional Gaussian 16, amplamente reconhecido por sua robustez e precisão em estudos de química computacional, abrangendo desde otimizações geométricas e determinação de energias eletrônicas até a caracterização de estados de transição em processos químicos.

Para a descrição do sistema, empregou-se o funcional ωB97X-D, que oferece um excelente compromisso entre custo computacional e acurácia, sendo particularmente adequado para otimizações estruturais e para a obtenção de energias moleculares confiáveis. De forma complementar, as bases def2-SVP e def2-TZVP foram utilizadas de maneira estratégica: a primeira foi aplicada nas etapas de otimização geométrica e cálculo de frequências vibracionais, permitindo a correta caracterização de mínimos na superfície de energia potencial e a confirmação da estabilidade vibracional das espécies; já a segunda, mais completa, foi empregada em cálculos de single point, visando ao refinamento das energias eletrônicas com maior nível de precisão.

Adicionalmente, utilizou-se o funcional B3LYP, que tradicionalmente apresenta bom desempenho para moléculas de menor porte, como o ácido fosfórico (H_3PO_4), especialmente em cálculos de geometria, energia e frequências vibracionais. Nesse contexto, a base 6-31G(d,p) foi adotada para as otimizações geométricas e respectivas análises de frequência, seguindo os mesmos critérios de convergência empregados com a base def2-SVP. Para os cálculos de single point, optou-se pela base mais extensa 6-311G(3df,2p), a fim de obter energias eletrônicas refinadas.

Em todas as simulações DFT, o efeito do solvente aquoso foi incorporado por meio do modelo de solvatação implícita SMD (Solvation Model based on Density), assegurando que as interações soluto-solvente fossem devidamente consideradas.

Essa abordagem integrada — que combina os funcionais ωB97X-D e B3LYP, os conjuntos de bases def2-SVP//def2-TZVP e 6-31G(d,p)//6-311G(3df,2p), juntamente com o modelo SMD — proporciona um equilíbrio consistente entre eficiência computacional e precisão. Tal estratégia revela-se especialmente relevante para o estudo de ácidos polipróticos em meio aquoso, nos quais os efeitos conformacionais e de solvatação exercem papel fundamental na determinação de propriedades termoquímicas e na predição de valores de pKa.

Resultados e Discussões

O ácido fosfórico (H3PO4) com o conjunto de funcional e base, wb97xd/def2svp//def2tzvp foi utilizado como modelo inicial de ácido poliprótico por apresentar apenas três hidrogênios ácidos em sua estrutura. A Tabela 1, sumariza os resultados obtidos a partir dos cálculos DFT e utilizando a Equação 4.

Podemos observar, pela Tabela 1, que o pKa obtido utilizando apenas a solvatação implícita (0 H_2O) apresenta uma grande divergência em relação aos valores experimentais. Essa divergência persiste à medida que os hidrogênios são removidos, demonstrando que a utilização exclusiva do modelo de solvatação implícita não é suficiente para descrever adequadamente a estrutura do ácido em sua forma desprotonada.

A inclusão de moléculas de água explícitas no sistema melhora os resultados computacionais. Contudo, ainda são observadas divergências à medida que o ácido perde hidrogênios, tornando necessária a adição de um maior número de moléculas de água para promover a estabilização da carga do ânion.

Observa-se, pelo Gráfico 1, que, com o aumento do número de moléculas de água explícitas no sistema, ou seja, com o aumento da esfera de solvatação, ocorre uma convergência dos valores de pKa calculados em direção aos valores experimentais.

Contudo, vale ressaltar que o aumento do número de moléculas de água não necessariamente conduz a melhores resultados, ou seja, valores mais próximos dos obtidos experimentalmente. Isso pode ser observado ao compararmos o pKa experimental com o pKa resultante da adição de 12 moléculas de água.

3.1 H_3PO_4 utilizando a combinação de bases e funcionais

Utilizando a combinação do funcional e das bases ωB97X-D/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) para a espécie do ácido fosfórico, observou-se que o valor de pKa obtido com 0 H_2O apresentou uma divergência considerável. Entretanto, os valores

permaneceram estáveis e condizentes com o comportamento descrito no parágrafo anterior.

A Apesar de se manter estável com um pequeno aumento do número de águas explícitas, quando o número de moléculas aumentou para 10 e 12, os resultados começaram a se tornar desproporcionais, como mostra a Tabela 2. Esse comportamento é mais facilmente visualizado no Gráfico 2.

Analisando o Gráfico X, podemos observar que, embora alguns resultados sejam promissores, outros apresentam valores discrepantes e pouco realistas, afastando-se do escopo principal da pesquisa, especialmente para o pKa_3 com 10 e 12 moléculas de água.

O mesmo padrão de comportamento errático se repete ao analisarmos outro tipo de combinação de bases e funcionais, como o conjunto B3LYP/def2-SVP//def2-TZVP, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

Observa-se que é possível obter resultados promissores, contudo, alguns valores se mostram com um escopo muito irreal, como os valores de -678,02 para pKa1 com 8 H_2O e 182,79 para pKa3 com 6 H_2O. O Gráfico 3 evidencia o quão expressiva é essa dispersão

Apesar de a combinação de funcionais e bases ter apresentado alguns resultados satisfatórios, o aumento do número de moléculas de água não conduziu a resultados que acompanhassem o objetivo principal da pesquisa, que consiste na convergência dos valores calculados em direção aos valores experimentais.

3.1.1 Conjunto de funcional e bases B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p)

Como mencionado anteriormente, o conjunto de funcional e bases B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) destaca-se por sua eficiência na descrição de sistemas constituídos por moléculas de pequeno e médio porte. Essa característica também se reflete nos resultados obtidos ao longo da pesquisa, conforme apresentado na Tabela 4.

A Tabela 4 apresenta valores que condizem com a realidade, mostrando que o aumento do número de pKa acompanha o aumento do número de moléculas de água, tornando-se algo previsível e fisicamente consistente. Isso se torna mais evidente quando os dados são representados graficamente, como no Gráfico Z.

O Gráfico Z evidencia o comportamento observado: a perda sequencial de prótons eleva o pKa, e o número de moléculas de água deve acompanhar esse aumento para que ocorra um equilíbrio adequado das cargas. Contudo, ressalta-se que o valor de pKa_1 com 12 H_2O (121,11) constitui um resultado espúrio, indicando que o excesso de solvatação pode levar a distorções nos cálculos.

No entanto, a definição de um número máximo de 12 moléculas de água impediu a exploração de resultados potencialmente mais promissores. Essa limitação levantou uma questão importante: existe um número adequado de moléculas de solvente para a descrição dessas espécies?

Os melhores resultados obtidos dentro desse limite — embora apresentem valores positivos e quimicamente aceitáveis — não demonstraram convergência plena em relação aos valores experimentais para todas as combinações testadas. Esse comportamento pode estar associado à necessidade de estabilização das espécies aniônicas, que pode exigir um número maior de moléculas de solvente do que o limite estabelecido, especialmente para as formas mais desprotonadas, que apresentam maior densidade de carga.

À medida que o número de moléculas de água aumenta, os valores de pKa tendem a se aproximar dos valores experimentais, conforme evidenciado pelos gráficos apresentados. Contudo, o número máximo definido de 12 moléculas fez com que, para alguns conjuntos, não fosse atingido o nível de convergência necessário para uma aproximação adequada. Esse comportamento torna-se mais evidente nas espécies com menor número de prótons, nas quais o excesso de solvatação pode introduzir distorções conformacionais.

Conclusão

O cálculo dos valores de pKa para o ácido fosfórico (H_3PO_4), em seus diferentes estados de protonação, foi realizado utilizando diferentes combinações de funcionais e bases DFT, com um modelo de solvatação híbrido, combinando solvatação implícita (SMD) e explícita. Os resultados demonstraram que a presença do solvente influencia significativamente tanto a estrutura eletrônica quanto os valores de pKa das espécies estudadas, corroborando o papel crucial da solvatação na modulação das propriedades ácido-base.

Este estudo valida o uso de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como uma ferramenta confiável para investigar o comportamento de espécies em solução e elucidar os fatores envolvidos no cálculo teórico de pKa. Os resultados obtidos mostraram maior consistência com os dados experimentais à medida que a esfera de solvatação foi expandida, reforçando a importância de uma descrição adequada do ambiente solvente.

Entre as quatro combinações testadas, a que apresentou o melhor desempenho geral foi o conjunto B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) com 8 moléculas de água explícitas, que forneceu os valores de pKa mais próximos dos valores experimentais (pKa_1 = 1,78; pKa_2 = 7,80; pKa_3 = 12,78), com erros absolutos de 0,37, 0,60 e 0,43, respectivamente. Esse resultado é particularmente relevante, pois o B3LYP, um funcional híbrido clássico, combinado com a base 6-31+G(d,p), que inclui funções difusas, e 8 moléculas de água explícitas, foi capaz de descrever adequadamente os três equilíbrios de desprotonação do H_3PO_4.

No entanto, os valores de pKa negativos ou excessivamente elevados observados em alguns casos — especialmente para as combinações ωB97X-D/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p) e B3LYP/def2-SVP//def2-TZVP — foram associados a uma amostragem insuficiente de conformações moleculares e de arranjos de solvatação.

Esses resultados destacam a necessidade de uma exploração mais abrangente do espaço conformacional e das diferentes possibilidades de coordenação solvente-soluto.

Os resultados indicam que existe um número ótimo de moléculas de água na esfera de solvatação para cada espécie desprotonada. Para o conjunto B3LYP/6-31+G(d,p)//6-311+G(3df,2p), o melhor desempenho foi observado com 8 moléculas de água explícitas, enquanto o aumento para 12 moléculas levou a um resultado espúrio para o pKa_1 (121,11). Esse comportamento sugere que o excesso de solvatação pode introduzir distorções conformacionais ou efeitos de super-solvatação, indicando que existe um número adequado de moléculas de água para descrever cada espécie.

Como perspectivas futuras, planeja-se expandir a metodologia para outros equilíbrios de dissociação ácida e aprimorar a amostragem conformacional por meio de simulações mais extensas, incorporando dinâmica molecular e métodos híbridos de solvatação. Esses avanços permitirão uma descrição mais precisa e quimicamente significativa dos valores de pKa, contribuindo para o desenvolvimento de protocolos computacionais robus

Referências

Referências

BABA, T.; MATSUI, T.; KAMIYA, K.; NAKANO, M.; SHIGETA, Y. A density functional study on the pKa of small polyprotic molecules. International Journal of Quantum Chemistry, v. 114, p. 1128–1134, 2014.

BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176.

BANNWARTH, C. et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. WIREs Computational Molecular Science, v. 11, 2021.

CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 10, p. 6615–6620, 2008.

GRIMME, S. Exploration of chemical compound, conformer, and reaction space with meta-dynamics simulations based on tight-binding quantum chemical calculations. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00143.

GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block

elements (Z = 1–86). Journal of Chemical Theory and Computation, v. 13, p. 1989–2009, 2017.

HUDÁKY, P.; PERCZEL, A. Conformation dependence of pKa: ab initio and DFT investigation of histidine. The Journal of Physical Chemistry A, v. 108, p. 6195–6205, 2004.

SILVA, J. M. Predição teórica dos valores de pKa para derivados de anilinas e aminas aplicando modelos contínuos de solvatação. IF Goiano, 2018.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 7, p. 3297–3305, 2005.

Referências

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, K.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSSELL, K.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. The Journal of Chemical Physics, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. The Journal of Chemical Physics, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

PRACHT, P.; BOHLE, F.; GRIMME, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 22, p. 7169–7192, 2020. DOI: 10.1039/C9CP06869D.

Anexos



Figura 1: ciclo termodinamico



TABELA 1 - RESULTADOS PKA H3P04



GRÁFICO 1 - RESULTADOS DO PKA DA ESPÉCIE H3PO4



TABELA 2 - 2ª RESULTADOS DO PKA H3PO4



GRÁFICO X: RESULTADOS ERRÁTICOS



TABELA 3: 3ª RESULTADOS DO PKA H3PO4



GRÁFICO Y: RESULTADOS ERRÁTICOS



Tabela 4: RESULTADOS PKA H3P04



GRÁFICO Z: RESULTADO DO H3PO4,

CÓDIGO: ET1692

AUTOR: GRAZIELLY LAIS LIMA FREIRE

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Estudo Experimental da Geração de Eletricidade a partir de Hidrogênio Verde em Células a Combustível

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator eletroquímico híbrido na degradação do corante vermelho de metila com a produção simultânea de hidrogênio verde, e sua posterior aplicação em uma célula a combustível para a geração de eletricidade. Para os experimentos, preparou-se um efluente sintético com 20 ppm de vermelho de metila. O sistema operou com um ânodo DSA e um cátodo de aço inoxidável, sob diferentes eletrólitos de suporte (Na_2SO_4, H_2SO_4 e NaOH) e densidades de corrente (80, 100 e 150 mA/cm²) por um período de 180 minutos. Os resultados avaliados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) indicaram que o meio ácido (H_2SO_4) submetido a 150 mA/cm² proporcionou o melhor desempenho. Nessa condição otimizada, obteve-se uma degradação quase total do corante entre 60 e 90 minutos de processo, além da maior produção de gás, alcançando aproximadamente 3540 mL de hidrogênio. Consequentemente, o hidrogênio gerado sob essa configuração resultou nos maiores valores de potência elétrica quando acoplado e consumido pela célula a combustível. Conclui-se, portanto, que é tecnicamente viável e promissor aliar o tratamento de efluentes têxteis recalcitrantes à recuperação e geração sustentável de energia limpa.

Palavras-chave: Hidrogênio verde; Célula a combustível; Tratamento de efluentes;

TITLE: Experimental Study of Electricity Generation from Green Hydrogen in Fuel Cells

Abstract

This work aimed to evaluate the performance of a hybrid electrochemical reactor in the degradation of methyl red dye with the simultaneous production of green hydrogen, and its subsequent application in a fuel cell for electricity generation. For the experiments, a

synthetic effluent with 20 ppm of methyl red was prepared. The system operated with a DSA anode and a stainless steel cathode, under different supporting electrolytes (Na_2SO_4, H_2SO_4, and NaOH) and current densities (80, 100, and 150 mA/cm²) for a period of 180 minutes. The results, evaluated by high-performance liquid chromatography (HPLC), indicated that the acidic medium (H_2SO_4) subjected to 150 mA/cm² provided the best performance. Under this optimized condition, almost total degradation of the dye was achieved between 60 and 90 minutes of the process, in addition to the highest gas production, reaching approximately 3540 mL of hydrogen. Consequently, the hydrogen generated under this configuration resulted in the highest electrical power values when coupled with and consumed by the fuel cell. It is concluded, therefore, that it is technically viable and promising to combine the treatment of recalcitrant textile effluents with the recovery and sustainable generation of clean energy.

Keywords: Green hydrogen; Fuel cell; Wastewater treatment;

Introdução

A crescente demanda global por fontes de energia limpas, seguras e sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias alternativas aos combustíveis fósseis, cuja queima está diretamente associada à emissão de gases de efeito estufa (GEE) e às mudanças climáticas [1]. Nesse contexto, o hidrogênio verde (H2V), produzido pela eletrólise da água utilizando fontes renováveis, como a energia solar ou eólica, se apresenta como um vetor energético estratégico, capaz de contribuir para a descarbonização de setores difíceis de eletrificar, como o transporte pesado, a siderurgia e a indústria química [2,3].

Diferentemente do hidrogênio produzido a partir de fontes fósseis, como o gás natural por meio da reforma a vapor, o H_2V apresenta reduzidas emissões de carbono quando sua produção está associada a fontes renováveis. Nesse sentido, sua utilização está relacionada a estratégias de transição para sistemas energéticos mais sustentáveis e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), especialmente o ODS 7, referente à energia limpa e acessível, o ODS 9, relacionado à indústria, inovação e infraestrutura, e o ODS 13, voltado à ação contra a mudança global do clima [3,4].

Além da eletrólise convencional, processos eletroquímicos têm sido investigados como alternativas para integrar o tratamento de efluentes à produção de hidrogênio, especialmente por meio de reatores híbridos [5; 6]. Nesses sistemas, a oxidação de compostos orgânicos ocorre no ânodo, enquanto o hidrogênio é produzido no cátodo pela redução da água. Essa configuração permite aliar a remoção de contaminantes à geração do gás, agregando valor energético ao processo de tratamento [7,8]. Desse modo, os efluentes da indústria têxtil constituem uma matriz de grande interesse, devido à presença de corantes e outros compostos orgânicos frequentemente recalcitrantes aos métodos convencionais. Para investigar a eficiência desses processos, o vermelho de metila destaca-se como uma molécula modelo adequada na degradação de corantes [9].

Entre as possibilidades de utilização do hidrogênio, as células a combustível destacam-se pela capacidade de converter diretamente sua energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas [11]. Na reação global, a água é formada como produto,

tornando essa tecnologia de interesse para aplicações de geração de energia. A utilização do hidrogênio produzido por processos eletroquímicos em células a combustível permite estabelecer uma conexão entre sua produção e a geração de eletricidade [12]. Nesse contexto, o H_2V produzido pode ser direcionado à célula a combustível, na qual sua energia química é convertida em energia elétrica. Quando associada a fontes renováveis, como a energia fotovoltaica, essa abordagem pode contribuir para o desenvolvimento de sistemas energéticos com menor dependência de fontes fósseis [13].

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de um reator eletroquímico híbrido, equipado com membrana de troca de prótons, na degradação do corante vermelho de metila com a simultânea produção de hidrogênio. Posteriormente, objetiva-se aplicar o hidrogênio gerado por esse sistema em uma célula a combustível para a produção de eletricidade, buscando demonstrar a viabilidade técnica de aliar o tratamento de efluentes recalcitrantes à recuperação e geração sustentável de energia.

Metodologia

O estudo da degradação eletroquímica do corante vermelho de metila e a produção simultânea de hidrogênio foi realizado utilizando um reator eletroquímico híbrido, dividido por uma membrana. No compartimento catódico foi empregado uma placa de aço inoxidável e no compartimento anódico um ânodo dimensionalmente estável (DSA) composto de óxidos mistos, ambos com área superficial ativam de 17,5 cm2. As membranas utilizadas foram: Membranas de troca aniônica e Membrana de troca catiônica. O efluente sintético utilizado nos experimentos foi preparado a partir do corante vermelho de metila em concentração de 20 ppm (20 mg L^{-1}), valor representativo de efluentes diluídos contendo corantes orgânicos. Por intermédio de uma bomba e mangueiras, o efluente modelo foi transportado em fluxo no reator eletroquímico. No compartimento catódico foi inserido um volume de solução de aproximadamente 65 mL de H2SO4 a uma concentração de 0,25 mol L-1, a qual foi mantida no compartimento (sem fluxo). Conectado ao compartimento catódico, uma mangueira capta e transporta o H2(g) produzido para uma proveta invertida, na qual se foi quantificando a produção do gás hidrogênio em tempos definidos. Todas as eletrólises tiveram duração total de 180 minutos. Após o estudo da produção e quantificação de volume de hidrogênio gerado durante o processo híbrido em diferentes condições operacionais, foi-se estudado a aplicação desse hidrogênio verde para obtenção de eletricidade renovável por meio de células a combustível. A quantidade de energia elétrica produzida pela célula de combustível Parker acoplada aos reatores eletroquímicos híbridos foi quantificada com o auxílio de um multímetro.

Resultados e Discussões

Inicialmente avaliou-se a degradação do efluente sintético contendo o corante vermelho de metila por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Na Figura 1 tem-se os perfis de decaimento da concentração do composto em relação ao tempo de eletrólise para as diferentes condições experimentais estudadas, as quais foram, diferentes eletrólitos suporte (Na2SO4, H2SO4 e NaOH) e diferentes densidades de corrente (80, 100 e 150 mA/cm2).

Figura 1. Decaimento da concentração do corante vermelho de metila em relação ao tempo.

A razão representa a área do pico cromatográfico em relação à área inicial, sendo utilizada para acompanhar a diminuição da concentração do composto ao longo do tratamento eletroquímico. No sistema contendo , observou-se uma redução gradual da razão com o aumento do tempo de eletrólise. A densidade de corrente de 150 mA cm-2 apresentou maior eficiência de degradação, atingindo valores próximos de zero ao final de 180 minutos.

Para o meio alcalino contendo NaOH, também foi observada diminuição progressiva do composto analisado. Nesse caso, as correntes de 100 e 150 cm-2 apresentaram comportamento semelhante e maior eficiência quando comparadas à corrente de 80 mA cm-2. Os resultados indicam que o aumento da densidade de corrente favorece a geração de radicais oxidantes, acelerando a degradação do contaminante.

No meio ácido contendo , verificou-se o melhor desempenho entre todos os eletrólitos avaliados. A condição de 150 mA cm-2 promoveu rápida redução do sinal cromatográfico, alcançando praticamente degradação total em aproximadamente 60 a 90 minutos. A corrente de 80 mA cm-2 apresentou degradação moderada, enquanto a condição de 100 mA cm-2 mostrou redução inicial menos acentuada. Esses resultados sugerem que o meio ácido favorece significativamente a oxidação do composto, provavelmente devido à maior formação de espécies altamente reativas, como radicais hidroxila ().

De maneira geral, os resultados obtidos por HPLC demonstram que a eficiência de degradação depende diretamente tanto do eletrólito utilizado quanto da densidade de corrente aplicada resultados semelhantes foram reportados por Santos et al. (2020) [14].

Em relação à produção de hidrogênio, a mesma foi avaliada ao longo dos experimentos eletroquímicos como um dos principais indicadores de desempenho do sistema, especialmente por estar associada à valorização energética do processo de tratamento do efluente contendo vermelho de metila. Na Figura 2 tem-se a produção de hidrogênio verde obtida durante o tratamento eletroquímico do efluente sintético em diferentes densidades de corrente e eletrólitos suporte.

Figura 2. Produção de hidrogênio obtida durante o tratamento eletroquímico do efluente contendo vermelho de metila em diferentes densidades de corrente e eletrólitos

De modo geral, observou-se aumento na produção de hidrogênio com o incremento da densidade de corrente aplicada. Esse comportamento é esperado, uma vez que maiores densidades de corrente promovem maior fluxo de elétrons no sistema, favorecendo a reação catódica de evolução de hidrogênio.

Entre os eletrólitos avaliados, o meio ácido, utilizando H_2SO_4, apresentou o melhor desempenho na produção de hidrogênio. Esse resultado está diretamente relacionado à alta disponibilidade de íons H^+ na solução, que facilita a reação de redução no cátodo:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Além disso, a elevada condutividade do meio ácido reduz a resistência elétrica do sistema, favorecendo a eficiência global do reator eletroquímico. Os resultados experimentais indicaram valores de produção de aproximadamente 3540 mL de hidrogênio quando aplicada a maior densidade de corrente estudada.

Após o estudo de quantificação da produção de hidrogênio verde, foi desenvolvida a aplicação do mesmo em célula a combustível. A Figura 3 apresenta o comportamento da potência elétrica gerada pela célula a combustível em função do tempo, utilizando o hidrogênio produzido nas diferentes condições de operação do reator eletroquímico. A célula a combustível utilizada realiza a conversão eletroquímica da energia química do hidrogênio em energia elétrica.

Figura 3. Potência elétrica produzida pela célula a combustível utilizando hidrogênio gerado durante o processo eletroquímico em célula PEM.

Analisando a Figura 3 observa-se que a densidade de corrente aplicada influência o processo, e que para a maior densidade de corrente estudada, de 150 mA/cm2 obteve-se os melhores valores de produção de energia (potência). Notou-se ademais que o eletrólito de suporte também teve impacto no processo, sendo o H2SO4 o que apresentou melhor desempenho. Dessa forma, para as diferentes condições estudadas, a condição otimizada para produção de energia elétrica a partir do sistema integrado de reator eletroquímico PEM e célula a combustível é aplicando uma densidade de corrente de 150 mA/cm2 e eletrólito suporte, o H2SO4.

Conclusão

O presente estudo demonstrou a viabilidade técnica de integrar o tratamento de efluentes contendo o corante recalcitrante vermelho de metila à produção simultânea de hidrogênio verde por meio de um reator eletroquímico híbrido. Além disso, comprovou-se o sucesso da aplicação desse hidrogênio em uma célula a combustível para a geração de energia elétrica.

A partir da avaliação do desempenho do sistema, conclui-se que:

A eficiência tanto na degradação do contaminante quanto na produção de hidrogênio é diretamente dependente da densidade de corrente aplicada e do eletrólito suporte utilizado.O meio ácido contendo H_2SO_4 destacou-se com o melhor desempenho geral do estudo em comparação aos meios com Na_2SO_4 e NaOH. Este resultado está associado à

alta disponibilidade de íons H^+ e à elevada condutividade do meio, que favorecem a reação de redução catódica e a formação de espécies altamente reativas para a oxidação no ânodo.A condição operacional otimizada foi alcançada utilizando a maior densidade de corrente, de 150 mA/cm², combinada ao eletrólito H_2SO_4. Nessa configuração, obteve-se uma degradação quase total do corante no intervalo de 60 a 90 minutos de eletrólise e a maior produção de gás, totalizando aproximadamente 3540 mL de hidrogênio.Consequentemente, ao acoplar o sistema à célula a combustível, o hidrogênio produzido nesta mesma condição otimizada (150 mA/cm² em meio de H_2SO_4) resultou nos maiores valores de potência (energia elétrica) gerada.

Em suma, o trabalho comprova que a utilização de reatores eletroquímicos híbridos é uma abordagem eficiente para agregar valor energético ao tratamento de efluentes têxteis. A tecnologia permite aliar a remediação ambiental de águas residuais à geração de energia limpa, contribuindo de forma promissora para o avanço de sistemas energéticos sustentáveis e o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Referências

[1] IEA - International Energy Agency. Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector. Paris: IEA, 2021. Disponível em: https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050.

[2] Furat Dawood, Martin Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 45, Issue 7, 2020, Pages 3847-3869, ISSN 0360-3199, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.

[3] Okolie, Jude A., Biswa R. Patra, Alivia Mukherjee, Sonil Nanda, Ajay K. Dalai, and Janusz A. Kozinski. "Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy." International journal of hydrogen energy 46, no. 13 (2021): 8885-8905.

[4] IRENA - International Renewable Energy Agency. Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal. Abu Dhabi: IRENA, 2020.

[5] Câmara Cardozo J, da Silva DR, Martínez-Huitle CA, Quiroz MA, Dos Santos EV. Photovoltaic Electrochemically Driven Degradation of Calcon Dye with Simultaneous Green Hydrogen Production. Materials. 2022; 15(21):7445. https://doi.org/10.3390/ma15217445

[6] Rainy Alves de Sousa, Livia N. Cavalcanti, Amanda D. Gondim, Jussara Câmara Cardozo, Marco A. Quiroz Alfaro, Carlos A. Martínez-Huitle, Elisama Vieira dos Santos; Sustainable Photovoltaic-Powered Series Electrochemical Reactors Using Nonactive Electrocatalytic Materials for Electro-Refinery in Organics and Energy

Production. ACS Omega 29 July 2025; 10 (29): 31466–31479. https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01329

[7] Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. Current Opinion in Electrochemistry, 27(December 2020), 100678. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678

[8] Carlos A. Martínez-Huitle, Manuel A. Rodrigo, Ignasi Sirés, Onofrio Scialdone, A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 328, 2023, 122430, ISSN 0926-3373, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122430.

[9] Singh, B. J., Chakraborty, A., & Sehgal, R. (2023). A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. In Journal of Environmental Management (Vol. 348). Academic Press. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119230

[10] ONU - Organização das Nações Unidas. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Nova York: ONU, 2015.Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel

[11] XING, Lei; XUAN, Jin; DAS, Prodip K. Fuel cell fundamentals. In: Fuel cells for transportation. Woodhead Publishing, 2023. p. 29-72. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99485-9.00006-X

[12] Zhao, Alexis Pengfei & Li, Shuangqi & Xie, Da & Wang, Yanjia & Li, Zhengmao & Hu, Paul & Zhang, Qianzhi. (2025). Hydrogen as the nexus of future sustainable transport and energy systems. Nature Reviews Electrical Engineering. 2. 447-466. 10.1038/s44287-025-00178-2.

[13] Sadeghian, Omid & Shotorbani, Amin & Ghassem Zadeh, Saeid & Mohammadi-ivatloo, Behnam. (2025). Energy management of hybrid fuel cell and renewable energy based systems - A review. International Journal of Hydrogen Energy. 107. 135-163. 10.1016/j.ijhydene.2024.03.134.

[14] Santos, J. E. L.; Da Silva, D. R.; Martínez-Huitle, C. A.; Dos Santos, E. V.; Quiroz, M. A. Cathodic Hydrogen Production by Simultaneous Oxidation of Methyl Red and 2,4-Dichlorophenoxyacetate in Aqueous Solutions Using PbO2, Sb-Doped SnO2and Si/ BDDAnodes. Part 2: Hydrogen Production. RSC Adv. 2020, 10 (62), 37947−37955.

Anexos



Figura 1. Decaimento da concentração do corante vermelho de metila em relação ao tempo.



Figura 2. Volume de hidrogênio obtido simultaneamente ao tratamento eletroquímico do efluente contendo vermelho de metila em diferentes densidades de corrente e eletrólito



Figura 3. Potência elétrica produzida pela célula a combustível utilizando hidrogênio gerado durante o processo eletroquímico em célula PEM.



Esquema do sistema eletroquímico híbrido para a degradação do vermelho de metila e a cogeração de hidrogênio verde.



Diagrama ilustrativo do processo de obtenção de eletricidade a partir de célula a combustível acolada a um reator eletroquímico híbrido.

CÓDIGO: HS1524

AUTOR: FERNANDA ALVES FILGUEIRA RAMOS

COAUTOR: JASMIN MARQUES MAIA

COAUTOR: JOAO MARQUES SHIN

ORIENTADOR: ALESSANDRO AUGUSTO DE BARROS FACANHA

TÍTULO: Formação de habilidades e o ensino de química

Resumo

Esta pesquisa, intitulada "Formação de Habilidades e o Ensino da Química", parte do pressuposto de que a alfabetização científica auxilia na capacidade de interpretação e identificação de fenômenos científicos, na formulação de conclusões baseadas em evidências e na formação de um cidadão com senso crítico. Nesse sentido, os alunos participantes do projeto, atuando como divulgadores científicos, reuniam-se semanalmente na Sala de Atividades Práticas, situada no Museu Câmara Cascudo, a qual integra o itinerário de visitação do Parque das Ciências. Nessas reuniões, eram discutidos assuntos de química e seus respectivos experimentos, com o objetivo de relacionar conceitos científicos ao cotidiano das pessoas, além de organizar a apresentação dos experimentos ao público. As apresentações eram estruturadas da seguinte forma: a sala de práticas era dividida em estações temáticas, cada uma dedicada a um assunto específico da química, explicado por um aluno graduando do curso de Química. A Sala de Atividades Práticas recebe escolas públicas e privadas do estado do Rio Grande do Norte, que agendam visitas ao Parque das Ciências de acordo com o objetivo pedagógico de cada visitação. Assim, esta pesquisa tem como objetivo elaborar e executar um experimento formativo que possibilite auxiliar no processo de alfabetização científica de estudantes de escola pública, a partir da formação de habilidades cognitivas para o aprendizado da química.

Palavras-chave: Ensino de Ciências, Formação de Habilidades, Alfabetização Científica

TITLE: Skill development and chemistry teaching

Abstract

This research, titled "Skill Development and Chemistry Education," is based on the premise that scientific literacy aids in the ability to interpret and identify scientific

phenomena, draw evidence-based conclusions, and foster critical thinking in citizens. In this context, students participating in the project—acting as science communicators—met weekly in the Practical Activities Room at the Câmara Cascudo Museum, which is part of the Science Park's visitor circuit. During these meetings, chemistry topics and their corresponding experiments were discussed with the aim of linking scientific concepts to everyday life and organizing public demonstrations of the experiments. The presentations were structured as follows: the practical activities room was divided into thematic stations, each dedicated to a specific chemistry topic explained by an undergraduate chemistry student. The Practical Activities Room hosts public and private schools from the state of Rio Grande do Norte; these schools schedule visits to the Science Park based on the specific pedagogical objectives of each visit. Thus, this research aims to design and implement an educational experiment that supports the scientific literacy process for public school students by fostering the cognitive skills necessary for learning chemistry.

Keywords: Science Education, Skill Development, Scientific Literacy

Introdução

Alfabetizar cientificamente significa possibilitar aos estudantes a capacidade de empregar o conhecimento científico para explicar fenômenos, tirar conclusões baseadas em evidências, ter consciência das aplicações científicas no cotidiano e atuar na sociedade de forma crítica (ICSU, 2011). Para que esse processo de torne possível é imprescindível que a escola desenvolva, no âmbito da linguagem, da comunicação e da cognição, estratégias para a formação de habilidades linguístico-cognitivas como, por exemplo - argumentar, definir, explicar e classificar - e as utilizem como subsídio para a formação do pensamento científico, desenvolvimento da linguagem científica e exercício da comunicação nas ciências, pois são características essenciais para a compreensão dos conceitos científicos, interpretação dos fenômenos e tomada de decisões (JORBA; GÓMEZ; PRAT, 2000; MARQUÉZ, 2008; GÓMEZ LLOMBART; GAVIDIA CATALÁN, 2015; INEP, 2016). Atuando neste sentido a escola adquire o protagonismo, para além dos já designados pelas orientações curriculares referentes ao ensino das ciências, tornando-se promotora de um processo de alfabetização científica a partir de habilidades linguístico-cognitivas, correspondendo assim aos anseios da sociedade, que, através de seu papel regulador das demandas educacionais e do seu exercício social, exige das instituições e de seus professores, ações efetivas para a formação de cidadãos aptos a lidarem com os conflitos da sociedade, da informação e do desenvolvimento (LIBÂNEO, 2009; 2014).

Metodologia

Será realizada uma experiência formativa em uma escola de educação básica no município de Natal/RN, com professores e estudantes dos anos finais do ensino fundamental no contexto das aulas de ciências.

a) Etapa de planejamento: Consiste em uma visita técnica a ser realizada após a designação da unidade escolar onde o projeto será realizado;
b) Etapa diagnóstica: Nessa etapa da ação são realizadas as provas diagnósticas sobre os conteúdos de ciências relativos anos finais do ensino fundamental;
c) Etapa de elaboração dos sistemas didáticos e planejamento da formação de professores: Nessa etapa do projeto a equipe executora irá corrigir as provas diagnósticas e elaborar sistemas didáticos específicos para discussão desse conteúdo com os professores da escola
d) Etapa de formação dos professores: Nessa etapa são realizadas discussões sobre o diagnóstico com os professores
e) Etapa de aplicação dos sistemas didáticos em sala de aula com os estudantes da escola

Resultados e Discussões

A pesquisa foi reestruturada de modo que fossem discutidos os resultados relacionados à atividade de extensão, correspondente à divulgação científica desenvolvida no âmbito do projeto. A educação não-formal constitui-se como uma importante aliada no processo de ensino e aprendizagem das ciências, podendo ser definida como uma prática educativa que ocorre fora do ambiente escolar, ou seja, fora do sistema formal de ensino, mas que possui métodos e objetivos bem direcionados, sendo aplicada em espaços de ensino não-formais. Nesse sentido, de acordo com Queiroz et al. (2011), museus, zoológicos e planetários enquadram-se como espaços de ensino institucionalizados, por possuírem regulamentação própria, monitores qualificados e planejamento de atividades de interação com o público. Além disso, existe uma relação de complementaridade entre os espaços não-formais e os espaços formais de educação, ambos voltados a um objetivo comum: a formação do cidadão pleno (GOHN, 2006). Nessa perspectiva, a Sala de Atividades Práticas tem como propósito relacionar conhecimentos do cotidiano a assuntos da química, complementando, de forma lúdica, os conteúdos abordados em sala de aula. Os resultados obtidos foram analisados sob duas abordagens. De maneira qualitativa, a partir de registros fotográficos (anexados) realizados pelos monitores dos experimentos durante as visitas à sala de práticas, observou-se a interação dos alunos das escolas públicas com os monitores, por meio de questionamentos e do compartilhamento de vivências, buscando relacionar os conhecimentos apresentados durante a explicação dos experimentos a observações do cotidiano. De maneira quantitativa, os dados foram obtidos por meio do preenchimento de um formulário de agendamento do museu, sendo estimados mais de 360 visitantes na sala de práticas, com idades entre 5 e 18 anos, provenientes de mais de 7 escolas. A respeito da experiência vivenciada no projeto, o coautor João Marques Shin relata que: A participação no projeto contribuiu significativamente para minha formação acadêmica e pessoal, principalmente por proporcionar o contato com diferentes formas de comunicação e divulgação do conhecimento científico. A experiência permitiu desenvolver habilidades como comunicação, organização, trabalho em equipe e capacidade de adaptar conteúdos científicos para diferentes públicos. Embora eu não tenha como objetivo seguir a área de licenciatura, considero que a experiência foi bastante interessante e enriquecedora, pois possibilitou compreender a importância da disseminação do conhecimento científico e perceber como a Química pode ser

apresentada de maneira mais acessível, prática e atrativa. Dessa forma, o projeto ampliou minha visão sobre as diferentes possibilidades de atuação dentro da área da Química e contribuiu para minha formação enquanto estudante e futuro profissional (SHIN, informação verbal, 2026). O relato reforça o caráter formativo do projeto para além da atuação docente, evidenciando que a experiência na divulgação científica contribui para o desenvolvimento de competências transversais, como comunicação, trabalho em equipe e adaptação de linguagem, relevantes tanto para estudantes que pretendem seguir a licenciatura quanto para aqueles voltados a outras áreas de atuação dentro da química.

Conclusão

A presente pesquisa buscou investigar de que forma a alfabetização científica, associada à formação de habilidades linguístico-cognitivas, pode contribuir para o ensino e a aprendizagem da química, tanto no contexto formal quanto no contexto não-formal de educação. A partir da atuação dos estudantes como divulgadores científicos na Sala de Atividades Práticas do Museu Câmara Cascudo, foi possível observar que a articulação entre espaços formais e não-formais de ensino potencializa o processo de formação científica do público visitante, ao aproximar conceitos da química de situações do cotidiano de forma lúdica e acessível. Os resultados obtidos, tanto qualitativos quanto quantitativos, evidenciam o alcance e a relevância do projeto: o número expressivo de visitantes, mais de 360 estudantes, com idades entre 5 e 18 anos, provenientes de mais de 7 escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte, demonstra que a iniciativa alcançou um público amplo e diversificado, e seu potencial de impacto na formação científica de crianças e jovens da educação básica. Os registros fotográficos e as interações observadas durante as visitas reforçam que a proposta cumpriu seu papel de estimular a curiosidade, o questionamento e a relação entre teoria e vivência cotidiana, elementos centrais do processo de alfabetização científica. Ademais, verificou-se que a pesquisa produziu contribuições significativas não apenas para o público visitante, mas também para a formação dos próprios estudantes-monitores envolvidos na execução do projeto. O relato do coautor João Marques Shin evidencia que a experiência na divulgação científica transcende os objetivos pedagógicos voltados exclusivamente à docência, favorecendo o desenvolvimento de competências transversais, a exemplo da comunicação, da organização, do trabalho em equipe e da capacidade de adequação da linguagem a diferentes públicos, as quais se revelam relevantes independentemente da trajetória profissional a ser seguida pelos participantes. Dessa forma, conclui-se que o projeto atingiu os objetivos propostos, ao possibilitar tanto a formação de habilidades linguístico-cognitivas relacionadas à alfabetização científica dos estudantes visitantes quanto o desenvolvimento pessoal e acadêmico dos graduandos envolvidos na condução das atividades. A experiência reforça a importância da educação não-formal como espaço complementar à escola, capaz de aproximar a ciência da sociedade e de formar, tanto entre o público atendido quanto entre os próprios divulgadores, cidadãos mais críticos, participativos e cientificamente alfabetizados.

Referências

ADÚRIZ-BRAVO, Agustín; IZQUIERDO-AYMERICH, Mercè. Un modelo de modelo científico para la enseñanza de las ciencias naturales. Revista electrónica de investigación en educación en ciencias, n. ESP, p. 40-49, 2009.
BARGALLÓ, Conxita Màrquez; SANMARTÍ, Neus. Aprender a leer críticamente. Alambique Didáctica de las Ciencias Experimentales, n. 70, p. 37-45, 2012.
BRASIL, Departamento de Educação. Projeto Político Pedagógico: texto preliminar. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.
BRASIL, Departamento de Educação. CONSEPE. Currículo do Curso de Pedagogia. Resolução nº 01/2005. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.
_____, Departamento de Educação. Projeto Político Pedagógico: texto preliminar. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.
BRASIL, Departamento de Educação. CONSEPE. Currículo do Curso de Pedagogia. Resolução nº 01/2005. Universidade Federal do rio Grande do Norte. Natal/RN, 2018.
BRASIL. Ministério da Educação. Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira. Exame Nacional do Ensino Médio (Enem): fundamentação teórico metodológica. Brasília: MEC/INEP, 2005.
CEREZAL, Julio; FIALLO, Jorge. Cómo investigar en Pedagogía. La Habana: Pueblo y Educación, 2004.
DAVIDOV, Vasili; SHUARE, Marta. La enseñanza escolar y el desarrollo psiquico: investigación psicológica teórica experimental. 1988.
_____. La enseñanza escolar y el desarrollo psíquico. Moscú: Editorial Progreso, p. 174, 1988.

Anexos



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas



sala de práticas

CÓDIGO: HS1530

AUTOR: ANA LILIAN PEREIRA DAS CHAGAS

COAUTOR: MARIA DANIELE DE OLIVEIRA NOGUEIRA

ORIENTADOR: ALESSANDRO AUGUSTO DE BARROS FACANHA

TÍTULO: Experiência didático-formativa nas ciências

Resumo

Esta pesquisa, vinculada ao projeto "Habilidades Cognitivas e Ensino de Ciências: uma proposta de alfabetização científica", parte do pressuposto de que a alfabetização científica auxilia na capacidade de interpretação e identificação de fenômenos científicos, na tomada de conclusões baseadas em evidências e na formação de um cidadão com senso crítico. Fundamentada na Teoria da Formação Planejada das Ações Mentais e dos Conceitos (TFPAMC) de Galperin, a pesquisa foi desenvolvida na Sala de Atividades Práticas, situada no Museu Câmara Cascudo e integrada ao itinerário de visitação do Parque das Ciências. Os alunos participantes do projeto, atuando como divulgadores científicos, reuniam-se semanalmente para discutir assuntos de química e seus respectivos experimentos, relacionando conceitos ao cotidiano das pessoas, além de organizar a apresentação dos experimentos, realizada por meio da divisão da sala em estações, cada uma dedicada a um assunto de química explicado por um aluno graduando. A Sala recebe escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte, que agendam visitas ao Parque das Ciências de acordo com o objetivo pedagógico pretendido. Ao longo de aproximadamente seis meses de atividades, os resultados evidenciaram o encantamento e o entusiasmo dos estudantes visitantes diante dos experimentos, além de uma ressignificação da própria pesquisadora quanto à prática do ensino de ciências.

Palavras-chave: Alfabetização Científica; Experiência didático-formativa; TFPAMC.

TITLE: Didactic-Formative Experience in the Sciences

Abstract

This research, linked to the project "Cognitive Skills and Science Teaching: a proposal for scientific literacy," is based on the assumption that scientific literacy helps develop

the ability to interpret and identify scientific phenomena, draw evidence-based conclusions, and form a citizen with critical thinking skills. Grounded in Galperin's Theory of the Planned Formation of Mental Actions and Concepts (TFPAMC), the research was carried out in the Practical Activities Room, located at the Câmara Cascudo Museum and integrated into the visitation itinerary of the Science Park. Students participating in the project, acting as science communicators, met weekly to discuss chemistry topics and their respective experiments, relating concepts to people's daily lives, as well as to organize the presentation of the experiments, carried out by dividing the room into stations, each dedicated to a chemistry topic explained by an undergraduate student. The Room receives public and private schools from Rio Grande do Norte, which schedule visits to the Science Park according to the intended pedagogical objective. Over approximately six months of activities, the results showed the visiting students' enchantment and enthusiasm for the experiments, as well as a reframing of the researcher's own understanding of the practice of science teaching.

Keywords: Scientific Literacy; Didactic-Formative Experience; TFPAMC.

Introdução

A alfabetização científica constitui um dos grandes desafios da educação básica contemporânea, sobretudo diante da necessidade de aproximar estudantes de conceitos científicos de forma significativa e contextualizada. Nesse cenário, iniciativas que articulam ensino formal e não formal de ciências têm se mostrado relevantes para despertar o interesse de crianças e adolescentes pela investigação científica, além de contribuir para a formação de futuros pesquisadores e educadores.

O presente trabalho é fruto do projeto de Iniciação Científica "Habilidades Cognitivas e Ensino de Ciências: uma proposta de alfabetização científica", desenvolvido no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sob orientação do professor Alessandro Augusto de Barros Facanha, com apoio de bolsa PIBIC/CNPq. O plano de trabalho, intitulado "Experiência didático-formativa nas ciências", fundamenta-se na Teoria da Formação Planejada das Ações Mentais e dos Conceitos (TFPAMC), de P. Ya. Galperin, e propõe a aplicação de sequências didáticas apoiadas em tecnologias digitais, como realidade aumentada e simulações, em escolas públicas do Seridó Potiguar.

No decorrer da pesquisa, houve uma reconfiguração do ambiente de investigação: as atividades foram realocadas para o Parque das Ciências, espaço de divulgação científica anexo ao Museu Câmara Cascudo, que recebe regularmente visitas de escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte para a realização de experimentos práticos. Essa mudança ampliou o alcance do projeto, permitindo o contato direto com um número maior e mais diverso de estudantes, e evidenciou a dimensão da divulgação científica como parte constitutiva do processo de alfabetização científica.

Como desdobramento dessa experiência, este trabalho tem como objetivo relatar o desenvolvimento do projeto no Parque das Ciências, discutindo seus resultados e seu impacto na formação da pesquisadora, em diálogo com o Objetivo de Desenvolvimento

Sustentável (ODS) 4 – Educação de Qualidade, da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas.

Metodologia

As atividades ocorreram duas vezes por semana, na Sala de Atividades Práticas, situada no Museu Câmara Cascudo e integrada ao itinerário de visitação do Parque das Ciências. Nessas reuniões, os alunos participantes do projeto, atuando como divulgadores científicos, discutiam assuntos de química e seus respectivos experimentos, buscando relacionar conceitos químicos ao cotidiano das pessoas, além de organizar a apresentação dos experimentos às escolas visitantes. Essa apresentação era estruturada por meio da divisão da sala em estações temáticas, cada uma dedicada a um assunto específico da química, explicado por um aluno graduando em química.

A Sala recebe escolas públicas e privadas do Rio Grande do Norte, que agendam suas visitas ao Parque das Ciências de acordo com o objetivo pedagógico pretendido. Em cada dia de atividade, eram recebidas em média duas a três escolas, organizadas em grupos de aproximadamente vinte e cinco estudantes, totalizando cerca de quatro grupos atendidos por dia. Nas estações, os estudantes vivenciavam experimentos demonstrativos, entre eles a reação do vulcão, o teste de chamas, a combustão de permanganato de potássio com glicerina e o teste de pH, entre outros, conduzidos com o objetivo de aproximar conceitos químicos do cotidiano escolar de maneira lúdica e acessível.

O registro das atividades foi realizado por meio de material fotográfico e audiovisual, coletado ao longo das visitas das escolas ao Parque das Ciências, além da observação direta da pesquisadora durante os encontros. Esse material subsidiou a sistematização das informações apresentadas neste relato, incluindo a caracterização do público atendido, a rotina de atividades e as impressões da pesquisadora sobre o desenvolvimento do projeto.

Resultados e Discussões

A reconfiguração do ambiente de pesquisa, da sala de aula para o espaço de divulgação científica do Parque das Ciências, deslocou o projeto para uma zona de interseção entre extensão e ensino: mantendo-se vinculado à proposta de alfabetização científica que o originou, o trabalho passou a se realizar por meio de ações de caráter extensionista, voltadas ao atendimento direto de escolas públicas e privadas visitantes. É nesse contexto híbrido que se situam os resultados discutidos a seguir, os quais dizem respeito, sobretudo, ao próprio processo de divulgação científica vivenciado, e não a dados de aprendizagem mensurados formalmente.

Ao longo de aproximadamente seis meses de atividades, realizadas na frequência de dois encontros semanais, estima-se um total de cerca de 48 encontros na Sala de Atividades Práticas do Parque das Ciências. Em cada encontro, eram recebidas em média duas a três escolas públicas e privadas, o que totaliza uma estimativa de aproximadamente 120 atendimentos a turmas escolares ao longo do período. Considerando grupos de cerca de vinte e cinco estudantes, organizados em torno de quatro grupos por dia de atividade, estima-se que o projeto tenha alcançado diretamente um público de aproximadamente 4.800 estudantes da educação básica. Esses números, ainda que aproximados, dimensionam o alcance do trabalho desenvolvido e evidenciam seu potencial como ação de extensão universitária associada à pesquisa em ensino de ciências.

Do ponto de vista qualitativo, um dos aspectos mais evidentes observados ao longo dos encontros foi o encantamento e o entusiasmo manifestados pelos estudantes diante dos experimentos apresentados, como a reação do vulcão, o teste de chamas, a combustão de permanganato de potássio com glicerina, o teste de pH, entre outros. Esse engajamento espontâneo dialoga com a literatura sobre divulgação e ensino não formal de ciências, que aponta a experimentação mão-na-massa (hands-on) como estratégia eficaz para despertar o interesse científico e aproximar conceitos abstratos do cotidiano dos estudantes, corroborando os pressupostos da TFPAMC de Galperin quanto à importância de ações orientadoras concretas na formação de conceitos.

Como resultado paralelo e secundário a esse processo, cabe destacar as impressões da própria pesquisadora sobre a experiência. A vivência sistemática das atividades de divulgação científica no Parque das Ciências favoreceu um exercício de síntese e reflexão sobre a própria prática, contribuindo diretamente para sua formação acadêmica. O maior impacto percebido foi a mudança na forma como a pesquisadora passou a compreender o ensino de ciências na prática, aproximando a fundamentação teórica do projeto de sua aplicação em contexto real de extensão.

Conclusão

A experiência relatada evidencia o potencial da experiência didático-formativa desenvolvida como estratégia complementar aos processos de alfabetização científica em projetos de Iniciação Científica. A reconfiguração do ambiente de pesquisa para o Parque das Ciências, embora não planejada inicialmente, revelou-se uma oportunidade formativa relevante, tanto para os estudantes das escolas visitantes, visivelmente engajados e encantados pelos experimentos, quanto para a própria pesquisadora, que teve sua percepção sobre o ensino de ciências ressignificada ao longo do processo.

Conclui-se que iniciativas dessa natureza contribuem diretamente para o alcance do ODS 4 – Educação de Qualidade, ao aproximar a ciência de públicos escolares diversos de forma lúdica e acessível, e reforçam a importância de espaços de divulgação científica como o Parque das Ciências na formação de pesquisadoras e pesquisadores em início de carreira. Como desdobramento futuro, aponta-se a relevância de sistematizar de forma mais estruturada o registro dessas experiências, de modo a subsidiar análises mais aprofundadas sobre seus impactos tanto no público escolar quanto na formação discente.

Referências

GALPERIN, P. Ya. A formação das ações mentais e dos conceitos. 2001.

TALÍZINA, N. F. A teoria da formação por etapas das ações mentais. 2009.

NÚÑEZ, I. B.; RAMALHO, B. L. A formação de habilidades gerais no contexto escolar. In: Galperin e a Teoria da Formação por Etapas das Ações Mentais. Campinas: Mercado de Letras, 2016.

VIGOTSKY, L. S. A formação social da mente. 1989.

LEONTIEV, A. N. O desenvolvimento do psiquismo. 1989.

Anexos



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas



Registro de visitas