36º CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFRN – CICT 2025

36º cict

Planeta Água: a cultura oceânica para enfrentar as mudanças climáticas no meu território.

ANAIS

CNPq UFRN PROPESQ Pró-Reitoria de Pesquisa

EXPEDIENTE

APRESENTAÇÃO

O Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica (CICT) é um evento aberto à comunidade no qual todos os aproximadamente 1.700 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 36ª edição do Congresso teve como tema “Planeta Água: a cultura oceânica para enfrentar as mudanças climáticas no meu território", 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 9º 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 2026.

Ainda em 2025, a Pró-Reitoria de Pesquisa realizou a 7ª 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 2025 em uma mesa redonda.

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

PROGRAMAÇÃO

Outubro - 2025

15/10 Divulgação da lista dos pré-selecionados para concorrer ao 9º Prêmio Destaque na Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN

Novembro - 2025

03/11	Abertura oficial do evento
03/11 a 07/11	CICT 2025 - Etapa presencial
04/11 A 06/11	Sessões de Apresentações Orais
07/11	Cerimônia de premiação e encerramento do evento

IQ

INSTITUTO DE QUÍMICA

CÓDIGO: ET0455

AUTOR: MARIA JESSICA FERREIRA DE ARAÚJO

COAUTOR: BRUNA LUIZA BATISTA DE LIMA

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Obtenção de copolímeros termorresponsivos como aditivos para sistemas de fluidos de perfuração Pump and Dump

Resumo

A técnica de perfuração sem riser, conhecida como pump and dump, enfrenta desafios logísticos e custos elevados devido ao manejo de grandes volumes de fluido diluído com água do mar. Este estudo explora o uso de copolímeros termorresponsivos, especificamente um copolímero de poli(N-isopropilacrilamida) e acrilamida (poli(NIPAM-co-AM)), como uma solução alternativa. A síntese do copolímero foi realizada utilizando 90% NIPAM e 10% acrilamida (m/m), e caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e medidas reológicas. Os resultados mostram que o poli(NIPAM-co-AM) possui uma LCST mais elevada em comparação a PNIPAM pura, indicando que o copolímero apresenta um comportamento termorresponsivo. Os resultados de reologia também foram promissores, mostrando que quanto maior a temperatura, maior sua viscosidade. Os dados indicam que o poli(NIPAM-co-AM) é uma alternativa promissora para melhorar os fluidos de perfuração no método pump and dump, com potencial para ajustar a viscosidade conforme a temperatura, mitigando as dificuldades logísticas associadas ao método tradicional.

Palavras-chave: Pump and dump.Poli(N-isopropilacrilamida).Síntese radicalar.

TITLE: Obtaining thermoresponsive copolymers as additives for Pump and Dump drilling fluid systems

Abstract

The riserless drilling technique, known as pump and dump, faces logistical challenges and high costs due to the handling of large volumes of fluid diluted with seawater. This study explores the use of thermoresponsive copolymers, specifically a copolymer of poly(N-isopropylacrylamide) and acrylamide (poly(NIPAM-co-AM)), as an alternative

solution. The copolymer was synthesized using 90% NIPAM and 10% acrylamide (w/w) and characterized by infrared (IR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, and rheological measurements. The results show that poly(NIPAM-co-AM) has a higher LCST compared to pure PNIPAM, indicating that the copolymer exhibits thermoresponsive behavior. Rheological results were also promising, showing that the higher the temperature, the higher its viscosity. The data indicate that poly(NIPAM-co-AM) is a promising alternative for improving drilling fluids in the pump and dump method, with the potential to adjust viscosity according to temperature, mitigating the logistical difficulties associated with the traditional method.

Keywords: Pump and dump. Poly(N-isopropylacrylamide). Thermoresponsive polymers.

Introdução

A perfuração sem riser com sistemas de fluido de perfuração chamada de estratégia de perfuração “pump and dump”, é uma técnica de perfuração estabelecida usada em poços de águas profundas. Nessas operações, o fluido é bombeado para circulação no poço uma única vez e depois é descarregado no leito marinho, ou seja, não há retorno. A diluição com água do mar, no entanto, resulta em um fluido subsaturado (AKERS, T. J. 2011).

Como a maioria das operações em águas profundas está localizada a uma distância significativa de seus pontos de reabastecimento, é crucial que todo o fluido necessário para a operação esteja disponível no local antes do início da perfuração. Em um estudo anterior, Alberty e colaboradores (1999) expressaram preocupações sobre a estratégia de "pump and dump", destacando as dificuldades logísticas e os custos associados ao manuseio de grandes volumes de fluido.

O polímero é um tipo muito importante de aditivo para fluidos de perfuração, com forte hidrofilicidade e maior volume hidrodinâmico após a hidratação, o que pode controlar a reologia do fluido de perfuração e a filtragem auxiliar de gotas de forma eficaz. A química de polímeros sintéticos tem uma contribuição significativa para a engenharia de perfuração de petróleo e gás em aplicações de alta temperatura e alta pressão (Yan et al., 2013).

Polímeros sintéticos foram formulados com sucesso para diversas finalidades, demonstrando sua ampla utilidade, mesmo em condições de alta temperatura. De acordo com suas características específicas, esses polímeros são comprovadamente eficazes em desfloculação, controle de perda de fluidos, aumento de viscosidade (Zhao et al., 2014).

Os copolímeros são formados pela combinação de dois ou mais tipos de monômeros, o que permite uma maior versatilidade em suas propriedades em comparação com homopolímeros. Uma alternativa para mitigar o problema de perfuração no cenário pump and dump é a utilização de copolímeros termorresponsivos, que são polímeros que apresentam a capacidade de mudar suas propriedades físicas e químicas em resposta a variações de temperatura, onde as condições estabelecidas pelos fluidos e o poço,

possam alcançar valores de viscosidade desejados.

A poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) é um dos polímeros termorresponsivos mais estudados, é da família das poliacrilamidas de origem sintética, que apresenta comportamento termorresponsivo devido à presença de grupos hidrofílicos (amida) e hidrofóbicos (isopropil) em sua estrutura.

Sistemas de polímero-solvente que precipitam com o aumento da temperatura apresentam uma temperatura consoluta inferior (LCST - do inglês lower critical solution temperature), que é uma temperatura crítica. A LCST é definida como o ponto mínimo da curva de composição versus temperatura do diagrama de fases para um sistema polímero-solvente e a concentração no qual isso ocorre é a concentração consoluta inferior. A LCST pode ser considerada como a menor temperatura de turvação (do inglês cloud point temperature – CPT), a temperatura no qual a solução turva, quando há a separação de fases macroscópica da solução polimérica (Liu, Fraylich, e Saunders, 2009).

A PNIPAM apresenta uma LCST por volta de 32ºC em água, abaixo da LCST ele é solúvel devido às interações de hidrogênio feitas com a água, enquanto acima da LCST as cadeias colapsam por efeito ao aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio da água com os grupos amida são enfraquecidas enquanto as interações dos grupos isopropil aumentam fazendo com que as cadeias se contraiam.

Para essa finalidade uma alternativa para a composição de fluidos de perfuração de sistema pump and dump pode ser a utilização de copolímeros termorreponsivos que em determinadas condições de temperatura e salinidade, podem se agregar resultando num aumento de viscosidade. Com esse objetivo tem-se a necessidade de sintetizar polímeros com propriedades termorresponsivas através de síntese radicalar entre acrilamida e N-isoprilacrilamida, com a fina

Metodologia

Materiais

N-isopropilacrilamida (NIPAM), acrilamida (AM) e N,N,N′,N′-tetrametiletilenodiamina (TEMED) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, e o persulfato de potássio (KPS) através da Lafan.

Síntese

Em um balão de 3 bocas, foi solubilizado os monômeros (NIPAM e/ou AM) em 50 ml de água destilada sob atmosfera inerte (N2(g)) durante 30 minutos. Em seguida, foram adicionados os iniciadores KPS e TEMED. A reação foi realizada sob a atmosfera de nitrogênio durante 1 hora. Após a síntese, o material foi purificado através de diálise (membrana com tamanho de corte de 12.000 g.mol-1) em água destilada durante 24h, e por fim, o produto foi liofilizado. As proporções utilizadas nas sínteses foram feitas de acordo com a Tabela 1.

Espectroscopia Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com refletância total atenuada (ATR-FTIR) da Perkin Elmer, modelo Spectrum Two. As amostras foram analisadas na faixa de 550 a 4000 cm-1.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A determinação da temperatura de turvação foi realizada a uma concentração de polímero de 5 g.L-1 em água destilada, em um espectrofotômetro Evolution One Plus acoplado a um banho termostático Peltier Control and Cooling Unit (PCCU1), da Thermo Scientific, operando a 550 nm.

Medidas reológicas

As medições reológicas foram realizadas utilizando um reômetro Thermo Haake Mars equipado com um sensor de cilindro coaxial (DG41Ti) e um controlador de temperatura (DC50) acoplado ao equipamento. As medições foram realizadas com concentração polimérica de 5 g.L-1 em água destilada, a 25 e 60°C, e com uma taxa de cisalhamento variando de 0,1 a 1000 s −1.

Resultados e Discussões

Espectroscopia Infravermelho

A figura 1 mostra o espectro na região do infravermelho dos polímeros e do copolímero sintetizado. No caso da PAM, o pico em 3364 cm-1 coincide com o estiramento N-H de amida primária, a banda por volta de 2930 cm-1 corresponde a deformação axial de carbono do tipo sp3. A banda em torno de 1600 cm-1 foi atribuída à deformação axial do grupo C=O proveniente da amida (amida I). Em 1456 cm-1, encontra-se o grupo N-H (amida II) acompanhada por uma interação com a vibração C-N (Schild, H. G. 1992). Duas bandas são notadas em 1600 cm-1 e 1620 cm-1 em relação a poliacrilamida, esses estiramentos podem surgir devido a diferentes conformações ou interações das cadeias amídicas (Heskins, M., & Guillet, J. E. 1968).

Para a PNIPAM, a banda em 3228 cm-1 corresponde ao estiramento do grupo N-H da amida secundária presente na estrutura do polímero. A banda em 2974 com-1 corresponde ao estiramento C-H dos carbonos do tipo sp3. Ainda, a banda em 1644 cm-1 refere-se ao grupo carbonila (C=O) de amida I. No pico de 1452 cm-1 foi atribuído a curva assimétrica do grupo isopropil. A banda em 1530 cm-1 é atribuída a amida II, ela reflete as interações moleculares específicas do grupo N-H com a cadeia polimérica (Abreu et al., 2016).

Já a poli(NIPAM-co-AM) apresenta a banda identificada em 3288 cm-1 relacionada ao estiramento N-H indicando a presença de segmentos de amida na estrutura do polímero,

sugerindo que ele contém características estruturais de ambos os polímeros (Luo, Y., Pan, Y., & He, J. 2011). Em 2980 cm-1 equivale ao estiramento dos carbonos do tipo sp3, a banda em 1646 cm-1 também está associada a carbonila indicando que esse grupo funcional é relevante na composição do copolímero é atribuída a deformação axial do grupo C=O onde também foi designada a amida (amida I). No pico de 1530 cm-1 coincide com o sinal de amida II onde representa as interações moleculares do grupo N-H com a cadeia polimérica. Em 1372 cm-1 é apresentado o pico do isopropil.

O desaparecimento da banda do alceno correspondente à ligação dupla dos monômeros no espectro, é um indicador crucial para comprovar que ocorreu a reação de copolimerização. A região aparece em 1640 a 1680 cm-1, no espectro apresentado observa-se que essa banda não é evidente na poli(NIPAM-co-AM), sugerindo que a reação de copolimerização foi bem-sucedida, uma vez que as reações duplas reagiram completamente.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A figura 2 mostra a transmitância em função da temperatura para os três polímeros todos em uma concentração de 5 g/L. A PNIPAM demonstra uma clara transição de fase ao redor de 32°C, em que a transmitância cai abruptamente devido à associação das porções hidrofóbicas das cadeias, diminuindo a solubilidade e resultando numa solução turva (Heskins, M., & Guillet, J. E. 1968) Quando esse fenômeno ocorre, é obtido a temperatura consoluta inferior da solução (LCST). A PAM, por outro lado, não mostra essa transição na faixa de temperatura estudada, mantendo uma transmitância constante, pois não possui comportamento termorresponsivo.

A poli(NIPAM-co-AM) exibe um comportamento intermediário entre a PNIPAM e a PAM, em que apresenta uma temperatura de turvação maior que a PNIPAM por causa da maior hidrofilicidade causada com a presença das cadeias de PAM. Isso indica que a adição de acrilamida (AM) ao durante a polimerização modifica a LCST do copolímero resultante em comparação a PNIPAM, resultando em uma resposta térmica mais controlada e diferenciada.

Medidas reológicas

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros estudados são apresentadas na Figura 3. Todos os polímeros apresentaram comportamento pseudoplástico, ou seja, há uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. A PNIPAM apresentou um maior valor de viscosidade aparente. Em altas temperaturas, no caso de 60°C (figura b) a escolhida para o ensaio maior será a viscosidade. Os outros polímeros obtiveram viscosidades menores, mas comportamentos semelhantes, com o aumento da temperatura eles aumentaram a viscosidade, como mostra a diferença no gráfico correspondente a temperatura de 25°C (figura a) e a 60°C (figura b).

Conclusão

Todos os polímeros foram sintetizados com sucesso, devido ao desaparecimento da banda de ligação dupla (presentes no monômero) no espectro de infravermelho. Através das caracterizações, de UV-VIS foi possível observar que o copolímero apresenta uma LSCT intermediaria entre a PNIPAM e a PAM (que não possue). Pelas medidas de reologia foi observado que quanto maior a temperatura, maior será a viscosidade naquela região, assim o copolímero sintetizado apresenta um grande interesse em fluidos de perfuração, visto que os poços apresentam temperaturas mais elevadas e eles vão agregar conferindo maior viscosidade.

Com isso, espera-se que os próximos passos do trabalho forneçam informações importantes sobre a utilização dos copolímeros como aditivo de fluido de perfuração. Os resultados dos testes em laboratório poderão indicar se os copolímeros sintetizados apresentarão a capacidade de viscosificar o fluido diluído em função da temperatura e da salinidade. As viabilidades econômica e ambiental da utilização dos copolímeros também serão avaliadas, considerando aspectos como custos de produção, disponibilidade e impactos ambientais.

Referências

DE LIMA, B. L. B.; MARQUES, N. D. N.; VILLETTI, M. A.; BALABAN DE, R. C. HPAM-g-PEOPPO: Rheological modifiers in aqueous media of high temperature and high ionic strength. Journal of Applied Polymer Science, 136, n. 18, 2019. Article.

DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Effect of added co-solutes on the rheological behaviour. Polymer, 41, n. 2, p. 545-557, 2000.

BOKIAS, G.; DURAND, A.; HOURDET, D. Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. Macromolecular Chemistry and Physics, 199, n. 7, p. 1387-1392, 1998.

Zhang, J. e Pelton, R. (1999), A tensão superficial da poli(N -isopropilacrilamida-co-acrilamida) aquosa. J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 37: 2137-2143.

Luo, Y., Pan, Y., & He, J. (2011). "Synthesis and Characterization of Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels." Journal of Applied Polymer Science, 120(1), 162–169.

Schild, H. G. (1992). Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. Progress in Polymer Science, 17(2), 163-249.

Kirby, B. J. and E. F. Hasselbrink Jr (2004). "Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations." ELECTROPHORESIS 25(2): 187-202.

Stetefeld, J., McKenna, S.A., Patel, T.R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. Biophysical Reviews, 8, 409-427.

AKERS, T. J. Salinity-Based Pump-and-Dump Strategy for Drilling Salt With Supersaturated Fluids. SPE Drilling & Completion, Society of Petroleum Engineers, v. 26, n. 1, p. 151-159, mar. 2011. DOI: 10.2118/128405-PA.

LIU, R.; FRAYLICH, M.; SAUNDERS, B. R. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. Colloid and Polymer Science, 287, n. 6, p. 627-643, June 01 2009. journal article.

do Nascimento Marques, N., de Lima, BLB e de Carvalho Balaban, R. (2016), Carboximetilcelulose Enxertada em Poli(N- isopropilacrilamida Aminoterminada): Preparação, Caracterização e Avaliação do Comportamento Termoassociativo em Baixas Concentrações. Macromol. Symp., 367: 126-135.

MAO, Hui; QIU, Zhengsong; SHEN, Zhonghou; HUANG, Weian. Compósito de nanopartículas de sílica à base de polímero hidrofóbico associado com estrutura núcleo-casca como redutor de filtrado para fluido de perfuração em temperatura ultra-alta. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 129, p. 1-14, maio 2015.

YAN, Lili et al. Preparation of a novel amphiphilic comb-like terpolymer as viscosifying additive in low-solid drilling fluid. Materials Letters, v. 50, n. 1, p. 232-235, abr. 2013.

ZHAO, Chunhua et al. Colloidal properties of montmorillonite suspensions modified with polyetheramine. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 457, p. 9-15, set. 2014.

ABREU, C. M.W.S.; PAULA, H. C. B.; SEABRA, V.; FEITOSA, J. P. A.; SARMENTO, B.; DE PAULA, R. C. M. Synthesis and characterizationof non-toxic and thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-grafted cashew gum nanoparticles as a potentialepirubicin delivery matrix. Carbohydrate Polymers,v. 154, p. 77-85, 2016.

Anexos

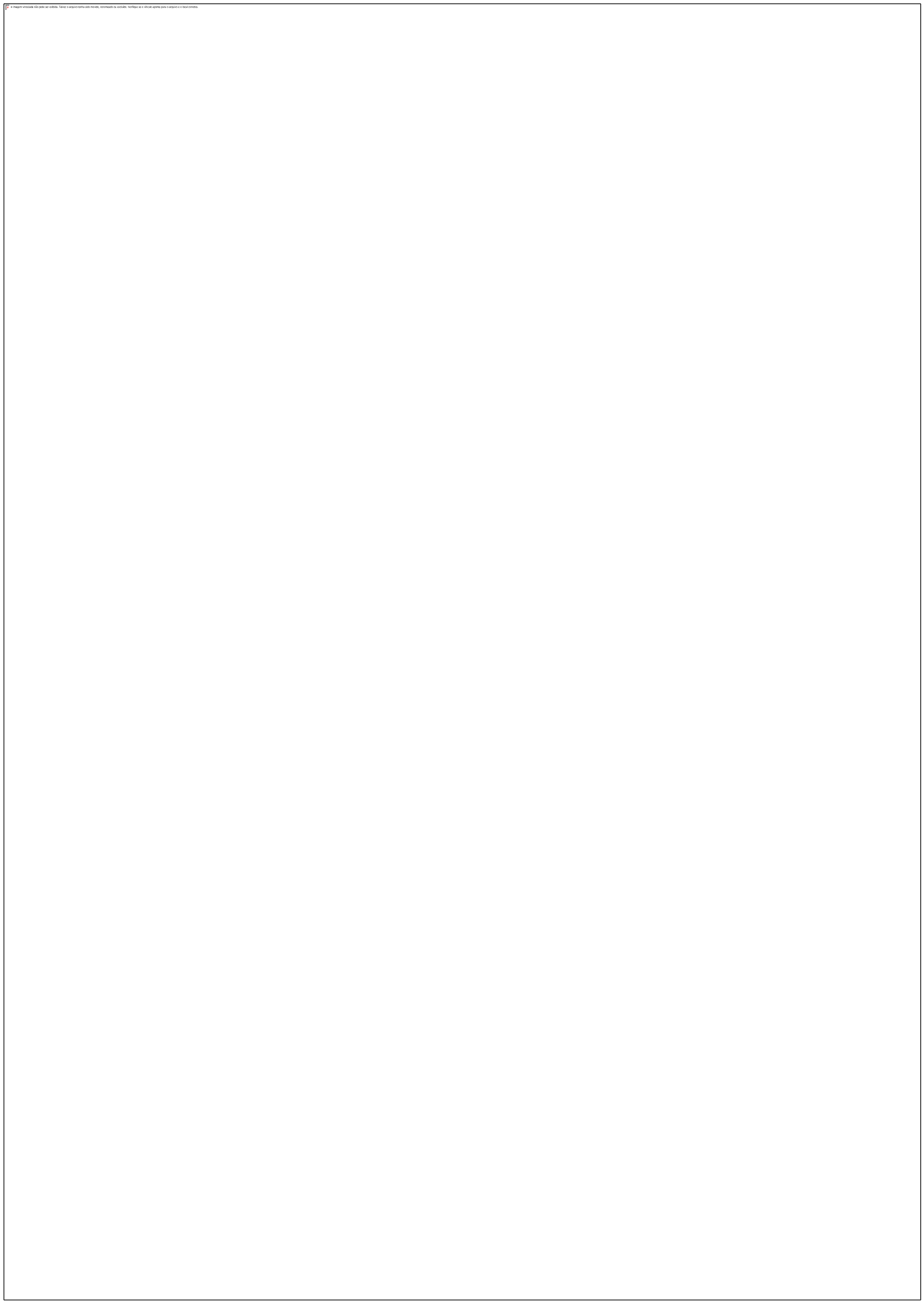


Tabela-1. Massa dos polímeros usadas na síntese

Figura 1. Espectro na região do infravermelho da PAM, PNIPAM e a poli(NIPAM-co-AM).

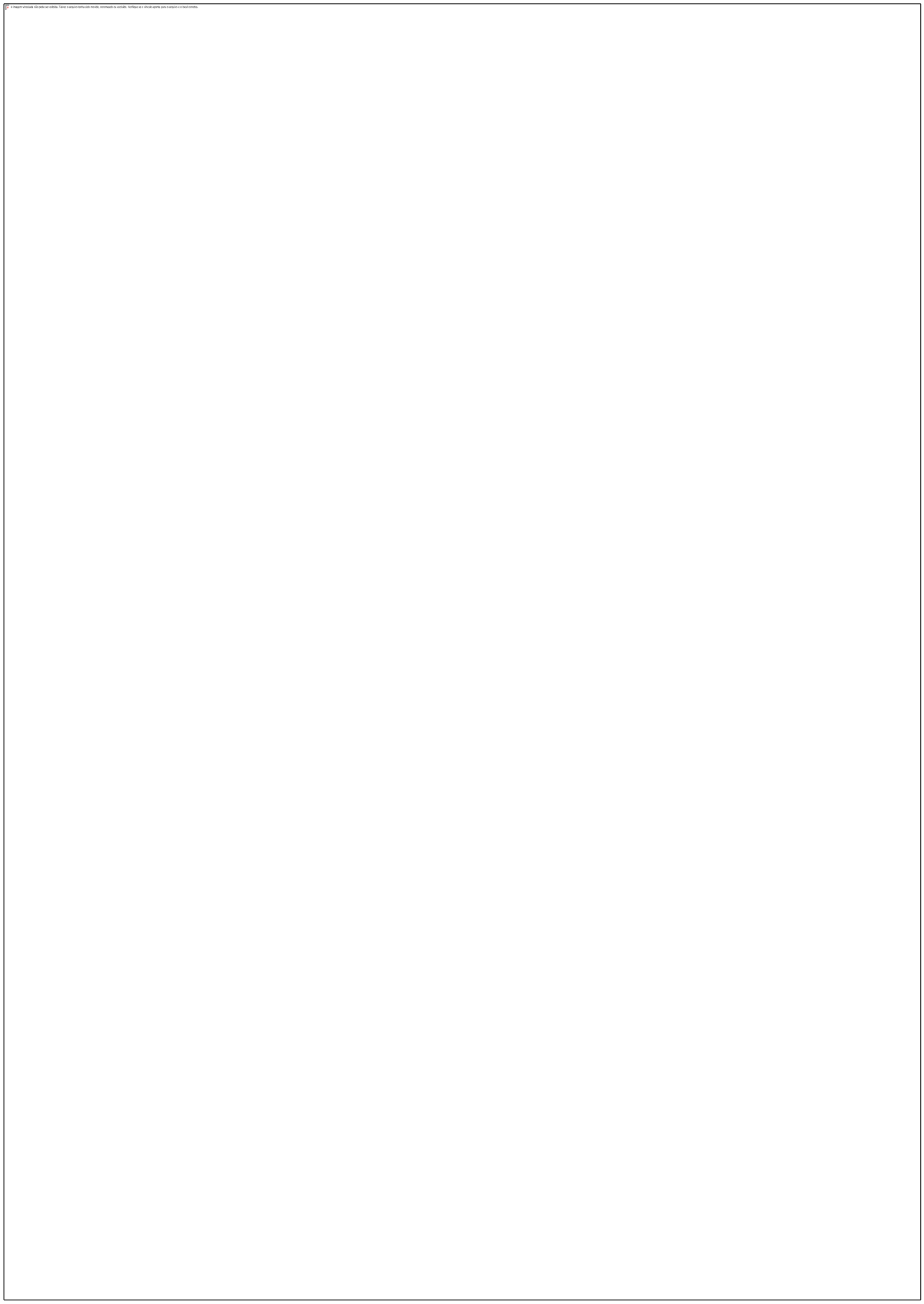


Figura 2. Transmitância (%) em função da temperatura (°) para PAM, PNIPAM e poli(NIPAM-co-AM), numa concentração polimérica de 5 g/L-1.

Figura 3. Curvas de viscosidade para PAM, PNIPAM e Poli(NIPAM-co-AM com concentração polimérica de 5 g/L-1, a 25°C (figura a) e 60°C (figura b).

CÓDIGO: ET0540

AUTOR: YASMIN LIMA NEVES DE ARAUJO

COAUTOR: JANNYELY MOREIRA NERI

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: desenvolvimento e análise fotoluminescente de derivados de 12h-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina

Resumo

Moléculas que possuem propriedades fotoluminescentes vem ganhando bastante destaque não só na química orgânica mas também na de materiais, visto que podem atuar em diferentes âmbitos tecnológicos, como sensores químicos de alta sensibilidade ou até mesmo agentes terapêuticos. Nesse contexto, os derivados de 12H-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina (BTQX), resultantes da fusão dos núcleos quinoxalínico e tiazínico, destacam-se como quimiossensores promissores devido à sua estrutura conjugada e à presença de heteroátomos que promovem interações eletrônicas, modulando suas propriedades ópticas frente a estímulos externos. O presente trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e estudo fotoluminescente dos compostos DHTQX e BTQX , com foco em aplicações como sensores ópticos. As moléculas foram obtidas a partir de metodologias adaptadas da literatura, com rendimentos entre 75% e 80%, e caracterizadas por espectroscopia de Infravermelho e RMN de ^{1}H.. No estudo solvatocrômico, realizado apenas para o BTQX, verificou-se maior emissão em DMSO, ACN e EtOAc. Em meio aquoso, o BTQX apresentou supressão de fluorescência por agregação (ACQ), enquanto o DHTQX evidenciou alterações na intensidade e no perfil espectral, indicando reorganizações estruturais. No estudo acidocrômico, o BTQX destacou-se como quimiossensor ácido-base eficiente, respondendo tanto a ambientes ácidos quanto básicos, enquanto o DHTQX mostrou sensibilidade significativa apenas em condições ácidas.

Palavras-chave: Quinoxalina; Fenoatiazina; Acidocromismo ; Quimiossensor;Fluorescência

TITLE: Development and Photoluminescent Analysis of 12h-Benzo[5,6][1,4]Thiazino[2,3-B]Quinoxaline Derivatives

Abstract

Molecules with photoluminescent properties have been gaining prominence not only in organic chemistry but also in materials chemistry, as they can be used in various technological fields, such as highly sensitive chemical sensors or even therapeutic agents. In this context, 12H-benzo[5,6][1,4]thiazino[2,3-b]quinoxaline (BTQX) derivatives, resulting from the fusion of the quinoxaline and thiazine nuclei, stand out as promising chemosensors due to their conjugated structure and the presence of heteroatoms that promote electronic interactions, modulating their optical properties upon external stimuli. This work aimed to synthesize, characterize, and study the photoluminescence of the compounds DHTQX and BTQX, focusing on applications as optical sensors. The molecules were obtained using methodologies adapted from the literature, with yields ranging from 75% to 80%, and characterized by infrared spectroscopy and ^{1}H NMR. In the solvatochromic study, performed only for BTQX, higher emission was observed in DMSO, ACN, and EtOAc. In aqueous media, BTQX showed aggregation quenching (ACQ), while DHTQX showed changes in intensity and spectral profile, indicating structural reorganization. In the acidochromic study, BTQX stood out as an efficient acid-base chemosensor, responding to both acidic and basic environments, while DHTQX showed significant sensitivity only under acidic conditions.

Keywords: Quinoxaline; Phenothiazine; Acidochromism; Chemosensor; Fluorescence.

Introdução

Moléculas que possuem propriedades fotoluminescentes vem ganhando bastante destaque não só na química orgânica mas também na de materiais, visto que podem atuar em diferentes âmbitos tecnológicos, como sensores químicos de alta sensibilidade ou até mesmo agentes terapêuticos (Zhao et al., 2024). Sob esse viés, compostos que possuem heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, despertam visibilidade acadêmica por suas propriedades especiais, uma vez que ao serem inseridos em estruturas conjugadas podem modificar parâmetros ópticos e fotoluminescentes de acordo com sua variação estrutural, permitindo uma maior versatilidade para a molécula em diferentes finalidades. (Luo e Liu, 2024).

Posto isto, o composto 12H-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina (BTQX), possui uma estrutura que combina dois núcleos heterocíclicos de grande importância: a quinoxalina e a tiazina. Diante disso, a quinoxalina, amplamente estudado pelo nosso grupo [Silva, 2020; Neri et al., 2020; Costa, 2023], alia estabilidade química e reatividade, possibilitando a síntese de diversos derivados funcionalizados, cuja versatilidade amplia suas aplicações tanto em contextos biológicos quanto em materiais avançados (Gedefaw et al., 2017; Costa, 2023). Já a tiazina, marcada pela presença de nitrogênio e enxofre, apresenta reconhecido potencial farmacológico (Asif et al., 2023), além de aplicações em materiais optoeletrônicos e sensores moleculares (Yin et al., 2025; Somaraj et al., 2022). Logo, a união desses núcleos resulta em compostos com propriedades ópticas e eletrônicas relevantes, fortalecendo seu interesse tecnológico e científico.

Sendo assim, os quimiossensores ganham destaque como ferramentas de alta sensibilidade e seletividade, capazes de detectar espécies químicas de interesse em diferentes âmbitos. Suas aplicações vão do controle de qualidade em alimentos

(Wanniarachchi; Kumarasinghe; Jayathilake, 2024) ao monitoramento ambiental de poluentes (Pundi e Chang, 2023), além de usos biomédicos, como no diagnóstico precoce de câncer (Singh et al., 2018). Essa amplitude de atuação reforça o papel estratégico dos sensores químicos na interface entre inovação científica e demandas sociais.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo investigar as propriedades fotoluminescentes do BTQX e DHTQX, avaliando seu potencial como quimiossensores. Assim, foram utilizadas análises de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência, cuja pesquisa foi estruturada em quatro etapas: Síntese e caracterização dos derivados de BTQX; Estudo do comportamento em diferentes solventes, buscando compreender efeitos solvatocrômicos; Avaliação da resposta óptica em meio aquoso e Análise das variações ácido-base sobre suas propriedades espectroscópicas, explorando efeitos acidocrômicos. Dessa forma, pretende-se compreender a sensibilidade e a seletividade dessas moléculas frente a diferentes estímulos, contribuindo para seu futuro emprego em sensores e materiais funcionais.

Metodologia

2.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados nos procedimentos de reação foram:: 1,2diaminobenzeno; Ácido Oxálico; Ácido Clorídrico (HCl); Cloreto de tionila (SOCl2), DCQX, Cisteamina, Aminotiofenol, Hidróxido de Potássio (KOH) e Ácido Nítrico (HNO3). Já os solventes utilizados foram: Dimetilsulfóxido (DMSO), Dimetilformamida (DMF), Acetona, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Acetonitrila (ACN), Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (Hex), Água destilada e Água Ultrapura, cujos solventes foram de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Synth e Dinâmica). Além disso, utilizou-se placas de cromatografia de camada delgada (Marcas: MachereyNagel, ALUGRAM, Xtra G/UV254). Para as análises de ressonância magnética nuclear de 1H, fez-se uso dos solventes DMSO-d6.

2.2 Equipamentos

Utilizou-se o Aparelho de Microquímica/MQAPF-301 disponível no Laboratório de Ensino de Química Orgânica do Instituto de Química da UFRN (IQ/UFRN), com o intuito de determinar os Pontos de Fusão (PF). Para mais, fez-se as análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, cujos espectros foram adquiridos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com 16 varreduras e resolução de 4,0 cm^{-1}, e os dados foram coletados no Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET/UFRN) e a caracterização da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), com espectrômetros Bruker FT200 e Bruker Avance 300, instrumentos reconhecidos por sua precisão na obtenção de espectros de ^{1}H, em que o solvente utilizado foi o deuterado DMSO-d_6. Por fim, o estudo fotoluminescente foi realizado por um espectofluorímetro Shimadzu, modelo UV-1800, para espectros de UV-Vis e em um fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC para as análises de fluorescência, ambos localizados na Central Analítica do Instituto de Química da UFRN.

2.3 Síntese Reacional

As sínteses dos derivados foram realizadas com base em metodologias previamente relatadas na literatura, aplicando adaptações pontuais quando necessário, de modo a assegurar a obtenção eficiente e reprodutível dos compostos de interesse. Inicialmente, procedeu-se à síntese da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (3), obtida a partir da ciclização de 1,2-diaminobenzeno (1) com ácido oxálico (2) , sob catálise ácida (Alswah et al., 2013). Em seguida, o composto (3) foi submetido a cloração com cloreto de tionila ($SOCl_2$), resultando no precursor 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX- 4), conforme ilustrado na Figura 1 (Alswah et al., 2013). O DCQX, portanto, serviu como ponto de partida para a síntese dos derivados almejados.

Para a obtenção do primeiro derivado, foram reagidos 1g de DCQX com 2,5 equivalentes de cisteamina (5) em 2 mL de metanol sob refluxo. Após a conclusão da reação, o produto foi purificado por adição de uma mistura de água/etanol, seguida de filtração a vácuo, resultando em produto inédito de sólido amarelo-esverdeado puro, identificado como 3,4-dihydro-2H-[1,4]thiazino[2,3-b]quinoxaline (DHTQX- 6), com rendimento de 75%. Já a síntese do segundo derivado, utilizaram-se 0,004 mol de DCQX, 3 mols de aminotiofenol, 3 mols de hidróxido de potássio (KOH) e uma solução de DMF:H_2O (3:1, v/v), mantida sob agitação por 8 horas e acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD). Após a reação, o sistema foi resfriado, adicionou-se água e o produto foi filtrado. O derivado obtido (BTQX- 8), de coloração amarelo-esverdeada, foi purificado em etanol, alcançando um rendimento de 80%. Essa síntese seguiu o procedimento previamente descrito por Luo et al. (2022). Logo, todo o procedimento reacional dos derivados é ilustrado na Figura 2.

Resultados e Discussões

3.1 Caracterização

As estruturas foram comprovadas utilizando técnicas espectroscópicas na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H. Diante disso, ao analisar o IV dos derivados, na Figura 3, é possível observar que ambos os derivados são caracterizados pela presença de uma banda larga observada em 3320~3300 cm^{-1} é atribuída a ligação N–H, compatível com a presença de uma amina secundária cíclica. A banda em 3100~2921 cm^{-1} indica a presença de ligações C–H. Já as absorções em 1648 cm^{-1} e 1611 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às vibrações do estiramento C=N e C=C, características do sistema quinoxalínico aromático. Por fim, a absorção em 1130~1062 cm^{-1} é compatível com a vibração de estiramento axial da ligação C–N, enquanto a banda em 596~576 cm^{-1} é atribuída à ligação C–S, confirmando a presença do anel tiazínico para ambos os derivados.

Já com o objetivo de caracterizar de forma mais precisa a estrutura molecular dos compostos, foi realizada a análise do espectro de RMN de 1H. No espectro do DHTQX, na Figura 4, nota-se a presença de sinais de grupos metilas em 3 ppm, característico do anel tiazínico, em que o sinal de 3,6ppm se destaca por sua maior desblindagem devido a

sua proximidade com o átomo de nitrogênio, deslocando para valores mais baixos no espectro. Além disso, a região aromática é confirmada pela presença dos sinais em 7,2 ppm e 7,6 ppm, com a presença da integração de quatro prótons que confirmam as interações de acoplamento para os hidrogênio aromáticos do composto almejado. Por fim, o perfil do próton N-H é caractertizado pelo sinal isolado próximo a 7,8ppm com uma integração. Logo, os deslocamentos químicos observados corroboram com a proposta estrutural do DHTQX.

Para mais, o espectro de RMN 1H do BTQX, apresentou um singleto atribuído ao próton N-H em 10,22 ppm, visto que seu deslocamento elevado é coerente com a alta acidez desse hidrogênio no anel conjugado. Além disso, a região aromática é definida pela presença de multiplos sinais em 7,5 ppm e 6,8ppm, cujos prótons Hb/Hb' e Hd/Hd' apresentaram uma multiplicidade sobreposta na faixa de 7,5 a 7,3ppm, enquanto que o Hc/Hc' se revelou como dubleto na faixa de 7,0ppm devido ao acoplamento com o próton vizinho na posição orto e os prótons Ha e Ha se manifestou como dupleto de dupletos em 6,88ppm por causa do seu acoplamento com dois prótons vizinhos em posições distintas, influenciado pela proximidade com o enxofre e nitrogênio, reforçando a diferença do sinal. Portanto, esses aspectos confirmam a relação entre o espectro e a estrutura do BTQX, sendo bastante coesivo com os valores descritos na literatura para esse composto, reforçando a validade da atribuição estrutural. (Hu, Zhang; 2015).

3.3 Solvatocromismo

O estudo das propriedades ópticas do composto foi conduzido por meio de análise de solvatocromismo, em solventes como: DMSO, MeOH, EtOH, ACN, EtOAc, DCM e Hex Sendo assim, o espectro de absorção UV-Vis do BTQX, na Figura 6, apresentou duas bandas principais entre 313 e 427 nm, evidenciando um efeito solvatocrômico moderado. O deslocamento batocrômico observado com o aumento da polaridade dos solventes indica que o estado excitado é mais polar que o fundamental, sendo estabilizado em meios polares (Goszczycki et al., 2021). Em solventes próticos (MeOH, EtOH), a absorção foi menos intensa, provavelmente devido à formação de ligações de hidrogênio que limitam a deslocalização eletrônica. Já em solventes apróticos (ACN, DMSO), a intensidade aumentou, refletindo uma solvatação mais favorável. Em meio apolar, como o hexano, tanto a intensidade quanto o deslocamento foram reduzidos, demonstrando menor estabilização do estado excitado. Logo, esses resultados confirmam que o BTQX possui um estado excitado mais polar, característico de sistemas conjugados com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (Lakowicz, 2006).

.

No espectro de fluorescência do BTQX (Figura 7), verificou-se um efeito solvatocrômico ainda mais pronunciado do que no UV-Vis. Em solventes polares apróticos, como DMSO e ACN, observaram-se emissões intensas entre 507–518 nm, refletindo maior estabilização do estado excitado e favorecimento do processo emissivo. Em contrapartida, em solventes próticos (MeOH, EtOH), a intensidade de emissão foi reduzida, sendo que, no caso do EtOH, o espectro apresentou um perfil atípico com duas bandas adicionais em menores comprimentos de onda (408 e 433 nm), possivelmente associadas a múltiplos estados excitados ou à formação de agregados induzidos por interações específicas, como ligações de hidrogênio. Já em meio apolar (Hex), não foi detectada emissão, sugerindo

predominância de processos de relaxação não radiativa e baixa interação com o solvente (Gupta & Milton, 2022). Em suma, além dos dados espectroscópicos, foi possível observar o efeito solvatocromico visualmente, como ilustrado na figura 10, devido às mudanças de coloração da emissão das soluções, variando de amarelo ao verde, dependendo do solvente utilizado.

3.4 Análise da adição de água

O estudo da adição de água aos compostos orgânicos é de suma importância, uma vez que ele é indicativo que o composto pode induzir agregação molecular e com isso sofrer alterações em sua luminescência por três efeitos principais: AIEE (emissão aumentada pela agregação), AIE (emissão apenas após a agregação) e ACQ (supressão da emissão pela agregação). Diante disso, ao analisar o BTQX, na Figura 8, em solução pura de DMSO observa-se forte fluorescência devido à boa solvatação do sistema π-conjugado. Porém, a adição progressiva de água gera um efeito hidrofóbico, levando à autoassociação das moléculas e interações π–π, que favorecem estados excitados não emissivos. Como consequência, há queda acentuada da intensidade de fluorescência, desaparecendo quase totalmente quando a fração de água ultrapassa 70%. Logo, o composto foi caracterizado com ACQ, cujo perfil já foi observado em quinoxalinas semelhantes. Além dos espectros, a perda de emissão também foi visível sob luz UV à 365 nm.

Ao analisar o mesmo comportamento no composto DHTQX, na Figura 9, nota-se que a excitação em 340 nm gera emissão intensa em 387 nm com baixa proporção água/solvente, mas à medida que a água aumenta, ocorre redução da intensidade e desvio batocromático, indicando maior sensibilidade à agregação e supressão da emissão. Por outro lado, a excitação em 360 nm apresenta comportamento diferente: enquanto as bandas em 389 nm e 412 nm diminuem, a banda em 446 nm cresce até 70% de água, sugerindo a formação de arranjos supramoleculares mais organizados e rígidos. Acima desse limite, agregados densos se formam, favorecendo transferência de energia não radiativa e diminuindo novamente a emissão.

3.5 Estudo acidocrômico

3.5.1 Efeito da adição de Ácido

As análises de acidocromismo permitem investigar o comportamento das moléculas em diferentes condições de pH. Diante disso, observa-se no espectro de fluorescência do BTQX (Figura 10) que a intensidade de emissão diminui gradativamente à medida que o pH se reduz. Esse comportamento indica que, em meio fortemente ácido, a molécula perde eficiência no processo emissivo e passa a favorecer predominantemente os processos de decaimento não radiativo, tais como a relaxação vibracional e a conversão externa. Nessa condição, a energia absorvida não é liberada na forma de luz, mas dissipada por vias alternativas, fenômeno característico de sistemas π-conjugados que apresentam grupos protonáveis.

Uma justificativa plausível para esse fenômeno é a sua ligação com a protonação do nitrogênio da quixonalina do composto, ilustrado na Figura 11, visto que, em sua forma neutra, esse heteroátomo contribui para a deslocalização eletrônica do anel aromático, participando ativamente da conjugação do sistema. Essa conjugação é fundamental na

estabilização do estado excitado após a absorção da energia, favorecendo a emissão de luz. Logo, ao ser protonado, o nitrogênio adquire uma carga positiva que é estabilizada por ressonância, interrompendo a continuidade da conjugação eletrônica e aumentando a instabilidade entre a separação energética entre os orbitais HOMO e LUMO. Para mais, essa protonação compromete a rigidez estrutural e eletrônica da molécula, os quais são importantes para a manutenção de altos rendimentos quânticos de fluorescência e, como consequência, a energia absorvida pela molécula deixa de ser liberada principalmente como forma de emissão de fótons e passa a ser redirecionada para caminhos alternativos de dissipação de energia. Portanto, o efeito observado no BTQX reforça a sensibilidade das quinoxalinas à variações de pH, demonstrando que modificações na protonação de seus grupos funcionais impactam diretamente suas propriedades fotoluminescente.

No caso do DHTQX, na Figura 12, também se observou uma diminuição gradativa da emissão. Em 20% de meio aquoso, ocorre uma queda inicial acentuada na intensidade, acompanhada da redução das bandas em 414 e 445 nm, além de um deslocamento da fluorescência para maiores comprimentos de onda à medida que o pH diminui. Isso indica que a forma protonada possui um estado excitado mais estabilizado, resultando em emissão em regiões mais vermelhas do espectro. Já em 60%, o comportamento é distinto: inicialmente há perda de intensidade pela protonação de centros doadores de elétrons, seguida de aumento da emissão em 447 nm e deslocamento batocrômico da banda em 477 nm, sugerindo a formação de uma espécie protonada estabilizada em solução aquosa. Abaixo de pH 4, a fluorescência volta a diminuir, provavelmente pela predominância de uma forma menos emissora em condições mais ácidas.

Figura 12: Análise de Acidocromismo Ácido – Espectro de emissão do composto DHTQX medido em DMSO:H2O (80:20 v/v e 60:40 v/v) com diferentes quantidades de HCl

Diante disso, buscou-se compreender esse comportamento espectral, de modo que , na Figura 13, observa-se que a protonação do nitrogênio quinoxalínico introduz uma carga positiva no sistema aromático, alterando a distribuição eletrônica e afetando diretamente a conjugação π ao longo da molécula (More et al., 2018). A estabilização dessa carga ocorre de maneira semelhante ao observado para o sistema BTQX-H^+ (Figura 13), mas de forma mais eficiente devido à maior disponibilidade eletrônica do grupo –NH ligado ao carbono do núcleo quinoxalínico. Essa perturbação eletrônica compromete a estabilidade do estado excitado, favorecendo processos de relaxação não radiativos e, consequentemente, reduzindo a intensidade de fluorescência (More et al., 2018). Além disso, a protonação diminui a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO, ocasionando um deslocamento batocrômico no espectro de emissão, com fluorescência em comprimentos de onda mais longos (Li et al., 2024).

3.5.2 Estudo da adição de Base D

Em meio básico, à medida que o pH da solução aumenta pela adição gradativa de NaOH, observa-se na Figura 14 que o BTQX apresenta uma mudança progressiva de coloração, passando de verde para amarelo e, posteriormente, para laranja. No espectro UV-Vis, o composto exibe inicialmente bandas intensas entre 300 e 425 nm; entretanto, com o aumento do pH, tanto a intensidade quanto o perfil espectral sofrem modificações,

evidenciando alterações estruturais. No espectro de fluorescência, verifica-se uma diminuição gradativa da emissão, atribuída à desprotonação da molécula.

Uma explicação plausível para esse comportamento está associada à remoção do próton ligado ao nitrogênio do heterociclo tiazínico. Essa desprotonação gera uma carga negativa que é incorporada ao sistema ressonante (Figura 15), promovendo um aumento da densidade eletrônica e modificando a distribuição dos orbitais moleculares envolvidos nos processos de absorção e emissão. Como consequência, ocorre a redução do intervalo energético entre os orbitais HOMO e LUMO, resultando em um deslocamento batocrômico das bandas para a região de 475 a 545 nm (Li, Huang e Tu, 2023), o que justifica a mudança visível na cor da solução, de amarelo-esverdeado para laranja (Fumoto et al., 2021).

Além disso, a carga negativa proveniente da desprotonação afeta a estabilidade eletrônica da molécula, tornando o sistema menos eficiente na estabilização do estado excitado. Esse desequilíbrio favorece processos de relaxação não radiativos em detrimento da emissão de fótons, o que explica a diminuição perceptível na intensidade de fluorescência (Esquivel et al., 2023). Assim, em condições básicas, o BTQX apresenta não apenas variação de cor, mas também perda gradual de eficiência emissiva devido à modificação de sua estrutura eletrônica.

Na análise da emissão do DHTQX em meio básico (Figura 16), observa-se não apenas a supressão da fluorescência original, mas também o surgimento de uma nova banda em 437 nm. Essa emissão adicional indica que a molécula sofreu uma modificação estrutural, coerente com as formas de ressonância apresentadas na Figura 17. Tal reorganização eletrônica é reforçada pela diminuição da banda em 414 nm acompanhada do aumento relativo da intensidade em 445 nm, evidenciando alterações na distribuição eletrônica do sistema (Xu et al., 2006). Entretanto, quando a proporção do meio aquoso é elevada para 60%, o comportamento espectral se torna distinto. Mesmo com o aumento do pH, praticamente não se observam modificações no espectro de fluorescência, sugerindo que, nessas condições, o DHTQX apresenta baixa sensibilidade às variações de pH em meio básico, tornando-se ineficiente como quimiossensor.

Perante o exposto, uma hipótese plausível é que, em meio básico, o DHTQX sofra desprotonação, ocasionando uma alteração significativa na distribuição eletrônica (Yamaguchi et al., 2008), conforme ilustrado na Figura 17. Esse processo leva à deslocalização de carga de maneira semelhante ao observado para o BTQX, estendendo a ressonância por grande parte da molécula. A redistribuição da densidade eletrônica modifica profundamente a natureza do sistema conjugado e, consequentemente, suas propriedades ópticas (Chen et al., 2022). Como resultado, a fluorescência característica da forma neutra é enfraquecida, uma vez que a nova distribuição eletrônica torna o estado excitado menos estável, favorecendo processos de relaxação não radiativos em detrimento da emissão de luz (Chen et al., 2022).

No espectro correspondente a 20% de meio aquoso, observa-se o surgimento de uma nova banda de absorção e emissão em torno de 437 nm. Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda indica uma redução do intervalo energético entre os orbitais HOMO e LUMO, permitindo transições eletrônicas com menor energia (Shimizu et al., 2020). Dessa forma, essa nova emissão pode ser atribuída ao estado aniônico da molécula,

representando uma forma de conjugação eletrônica distinta da observada para a espécie neutra (Diana et al., 2023). Assim, a desprotonação não apenas suprime a fluorescência original, mas também introduz uma nova assinatura espectral marcada por um deslocamento batocrômico.

Entretanto, em meio contendo 60% de água, o DHTQX não apresenta alterações espectrais relevantes. Esse comportamento pode ser explicado pela estabilização da forma neutra através da solvatação, que desfavorece o equilíbrio ácido-base responsável pela formação da espécie aniônica (Hemdan et al., 2023). Adicionalmente, a elevada polaridade da mistura solvente/água pode reduzir a diferença energética entre os estados fundamental e excitado, minimizando os efeitos espectrais da desprotonação (Hemdan et al., 2023). Outro aspecto a ser considerado é a possibilidade de agregação supramolecular em meio aquoso, a qual poderia restringir a resposta fotoluminescente da espécie aniônica, justificando a ausência de modificações espectrais perceptíveis (Hemdan et al., 2023).

Conclusão

O presente trabalho permitiu a síntese e caracterização dos derivados de 12H-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina, bem como a avaliação de suas propriedades fotofísicas e potenciais aplicações como quimiossensores. A fusão dos núcleos quinoxalínico e tiazínico conferiu aos compostos características eletrônicas favoráveis à fluorescência, e a metodologia empregada resultou em produtos inéditos com bons rendimentos e estruturas confirmadas por técnicas de caracterização. As análises espectroscópicas mostraram que o BTQX é altamente sensível à polaridade e apresentou comportamento de supressão de fluorescência em meio aquoso (ACQ), enquanto o DHTQX com a adição de água demonstrou reorganização supramolecular que inicialmente intensifica a emissão, mas que, em excesso, leva ao decaimento não radiativo. Em meio ácido, ambos os compostos sofreram quenching: no BTQX por processos não radiativos induzidos por protonação e no DHTQX por formação de espécies protonadas estabilizadas, com deslocamento da emissão. Já em meio básico, a fluorescência também foi alterada, destacando-se o BTQX como o derivado mais eficiente para atuar como quimiossensor ácido-base, enquanto o DHTQX não se revelou como um bom quimiosensor de base, apenas de ácido.

Referências

ALSWAH, M., Ghiaty, A., El-Morsy, A., & El-Gamal, K. (2013). Synthesis and Biological Evaluation of Some [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline Derivatives as Novel Anticonvulsant Agents. ISRN Organic Chemistry, 2013, 587054. https://doi.org/10.1155/2013/587054ASIF, M., Allahyani, M., Alsaiari, A. A., & Almehmadi, M. M. (2023). Various Synthetic Methods and Diverse Therapeutic Potential of Substituted Thiazine Derivatives. Current Organic Chemistry, 27(20), 1741–1753. https://doi.org/10.2174/0113852728260166231101070430Chen, A., Yin,

B., Huang, B., Liu, Y., Chen, S., Pei, Y., & Zhu, M. (2022). Insight into the Mechanism of Single-Metal-Atom Tailoring on the Surface of Au–Cu Alloy Nanoclusters. The Journal of Physical Chemistry Letters, 13(18), 4139–4144. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c00905COSTA, Erivaldo Paulino da. Síntese multicomponente de 3-estiril-1H-quinoxalina-2-onas em meio aquoso [Multicomponent synthesis of 3-styryl-1H-quinoxaline-2-ones in aqueous medium]. 2019. Dissertation (Master's in Chemistry) – Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, 2019.Diana, R., Sessa, L., Concilio, S., Piotto, S., Di Costanzo, L., Carella, A., & Panunzi, B. (2023). Experimental and Theoretical Insights into a Novel Lightfast Thiophene Azo Dye. Crystals, 14(1), 31. https://doi.org/10.3390/cryst14010031Esquivel-González, O., Vázquez-García, R. A., Veloz-Rodríguez, M. A., Muñoz-Pérez, J. E., Rueda-Soriano, E., & Hernández-Ortiz, O. J. (2023). Synthesis, photophysical properties and nonlinear response of a bisquinoline A-D-A with aggregation-induced emission for potential application in optoelectronic devices. Chemical Physics Impact, 7, 100398. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100398Fumoto, N., Haketa, Y., Tanaka, H., Yasuda, N., & Maeda, H. (2021). π-Electronic Ion-Pairing Assemblies of Deprotonation-Induced Anions. Organic Letters, 23(10), 3897–3901. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c00996Goszczycki, P., Stadnicka, K. M., Brela, M. Z., & Ostrowska, K. (2021). The origin of conformational solvatochromism in phenylmethylidene-bis(pyrrolo[2,3-b]quinoxaline) derivative. Dyes and Pigments, 193. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109475Hemdan, S. S., Mansour, A., & Ali, F. K. (2023). Solvatochromism, Preferential Solvation and Multiparametric Approach to the Spectral Shift of Methyl Orange in Aqueous Cosolvent Mixtures. Journal of Fluorescence, 34(2), 675–689. https://doi.org/10.1007/s10895-023-03318-9LAKOWICZ, Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. [S.l.: s.n.], 2006. Available at: http://link.springer.com/10.1007/BF02629943.Li, S., Ma, Z., Gao, S., Wang, Y., Mao, Z., Zhao, J., & Chi, Z. (2024). Effective donor and acceptor modifications of carbazole-benzonitrile thermally activated delayed fluorescence molecules enabling high-performance OLEDs. Dyes and Pigments, 227, 112172. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112172Luo, H., & Liu, J. (2024). Non-Alternant Nanographenes Bearing N-Doped Non-Hexagonal Pairs: Synthesis, Structural Analysis and Photophysical Properties. Angewandte Chemie, 136(42). DOI: https://doi.org/10.1002/ange.202410759LUO, Zhengshan et al. Visible-light organophotoredox-mediated [3+ 2] cycloaddition of arylcyclopropylamine with structurally diverse olefins for the construction of cyclopentylamines and spiro [4. n] skeletons. The Journal of Organic Chemistry, v. 87, n. 22, p. 15511-15529, 2022More, Y. W., Padghan, S. D., Bhosale, R. S., Pawar, R. P., Puyad, A. L., Bhosale, S. V., & Bhosale, S. V. (2018). Proton Triggered Colorimetric and Fluorescence Response of a Novel Quinoxaline Compromising a Donor-Acceptor System. Sensors, 18(10), 3433. https://doi.org/10.3390/s18103433NERI, Jannyely Moreira. Quinoxaline derivatives substituted with aminoalcohols with potential anticancer activity and silver nanoparticle stabilization capacity [Derivados de quinoxalina substituídos com aminoalcoóis com potencial atividade anticâncer e capacidade de estabilização de nanopartículas de prata]. 2017. Dissertation (Master's in Chemistry) – Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, 2017PUNDI, A.; CHANG, C.J. Recent developments in the preparation, characterization, and applications of chemosensors for environmental pollutant detection. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 11, n. 5, p. 110346, 2023.Shimizu, A., Ishizaki, Y., Horiuchi, S., Hirose, T., Matsuda, K., Sato, H., &

Yoshida, J. (2020). HOMO–LUMO Energy-Gap Tuning of π-Conjugated Zwitterions Composed of ElectronDonating Anion and Electron-Accepting Cation. The Journal of Organic Chemistry, 86(1), 770–781. https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02343SILVA, Lilian Cavalcante da. Development of chemosensors for ions based on quinoxaline and quercetin derivatives. 2020. 111 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) – Federal University of Rio Grande do Norte, Center for Exact and Earth Sciences, Institute of Chemistry, Natal, 2020.Singh, K., Rotaru, A. M., & Beharry, A. A. (2018). Fluorescent Chemosensors as Future Tools for Cancer Biology. ACS Chemical Biology, 13(7), 1785–1798. https://doi.org/10.1021/acschembio.8b00014Somaraj, G., Mathew, S., Abraham, T., Ambady, K. G., Mohan, C., & Mathew, B. (2022). Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Quantum Dots for Sensing Applications: A Review. ChemistrySelect, 7(19). https://doi.org/10.1002/slct.202200473WANNIARACHCHI, P. C.; KUMARASINGHE, K. G. U.; JAYATHILAKE, C. Recent advances in chemosensors for food spoilage detection. Food Chemistry, v. 436, p. 137733, 2024. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.137733. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814623023518. Accessed on: May 1, 2025.Xu, Z., Qian, X., Cui, J., & Zhang, R. (2006). Exploiting the deprotonation mechanism for the design of ratiometric and colorimetric Zn2+ fluorescent chemosensor with a large red-shift in emission. Tetrahedron, 62(43), 10117–10122. https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.050Yamaguchi, Y., Matsubara, Y., Ochi, T., Wakamiya, T., & Yoshida, Z. (2008). How the π Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency. Journal of the American Chemical Society, 130(42), 13867–13869. https://doi.org/10.1021/ja8040493Yin, Y., Shi, R., Liu, Z., Li, Y., Jiang, T., Zhao, L., Li, J., Ji, D., Li, L., & Fei, Z. (2025). Design, synthesis, and optoelectronic properties of benzothiadiazole-fused sulfur and nitrogencontaining polycyclic heteroaromatics. Journal of Materials Chemistry C, 13(3), 1281–1291. https://doi.org/10.1039/d4tc04250fZHAO, Y. Chen, K., Yu, B., Wan, Q., Wang, Y., Tang, F., & Li, X . Development of organic aggregation-induced emission fluorescent materials based on machine learning models and experimental validation. Journal of Molecular Structure, v. 1317, p. 139126, dez. 2024.

Anexos

Figura 1: Síntese do QXDO e DCQX

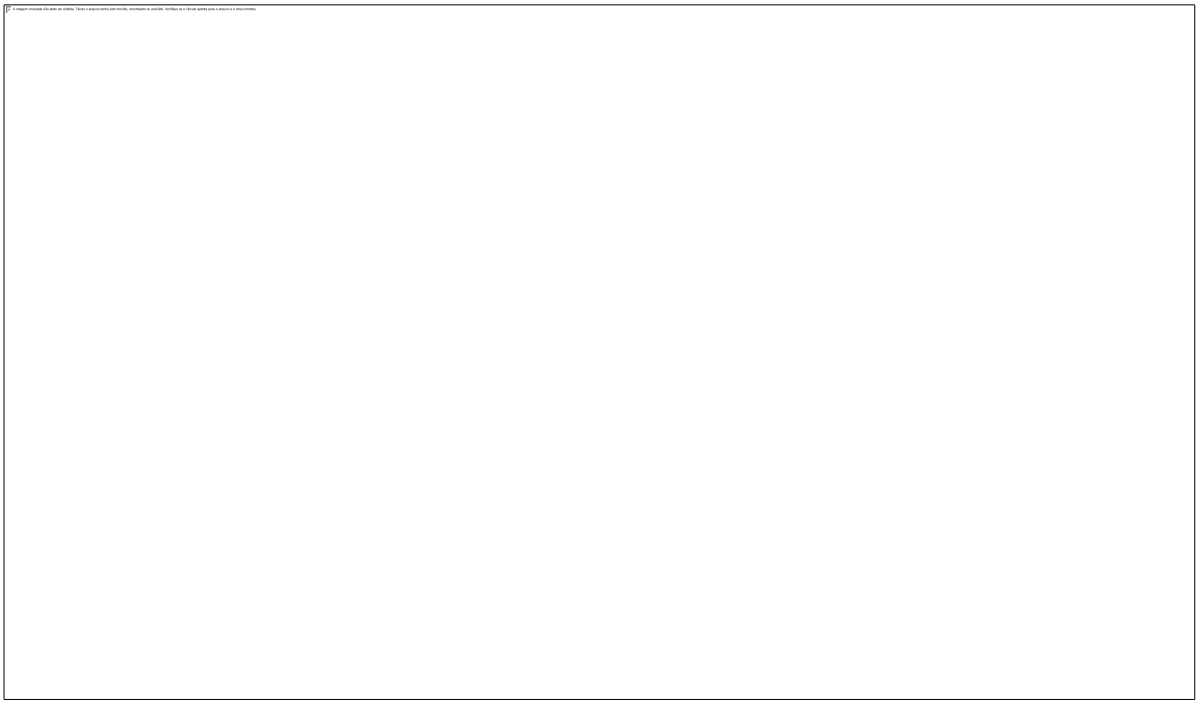


Figura 2: Síntese dos Derivados

Figura 3: Espectro de Infravermelho do DHTQX e BTQX , respectivamente.

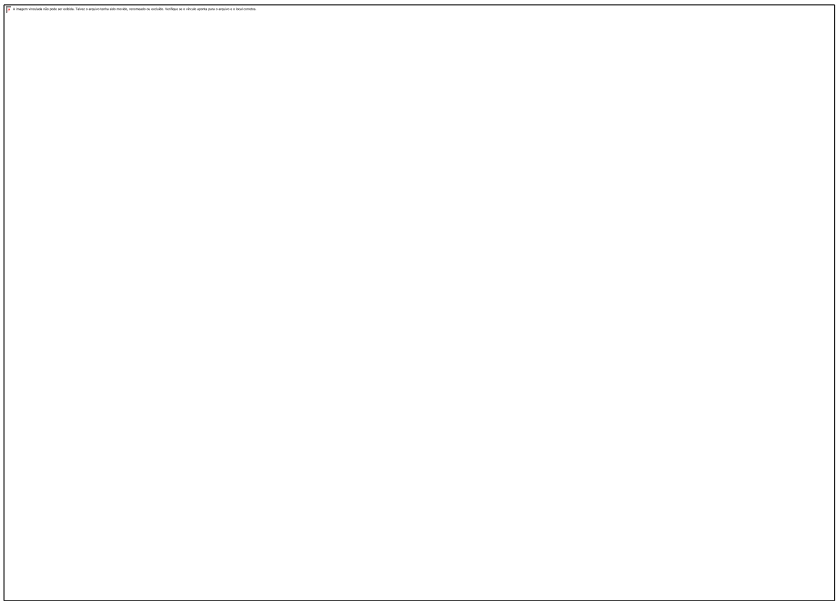


Figura 4: Espectro de RMN ‘H do DHTQX

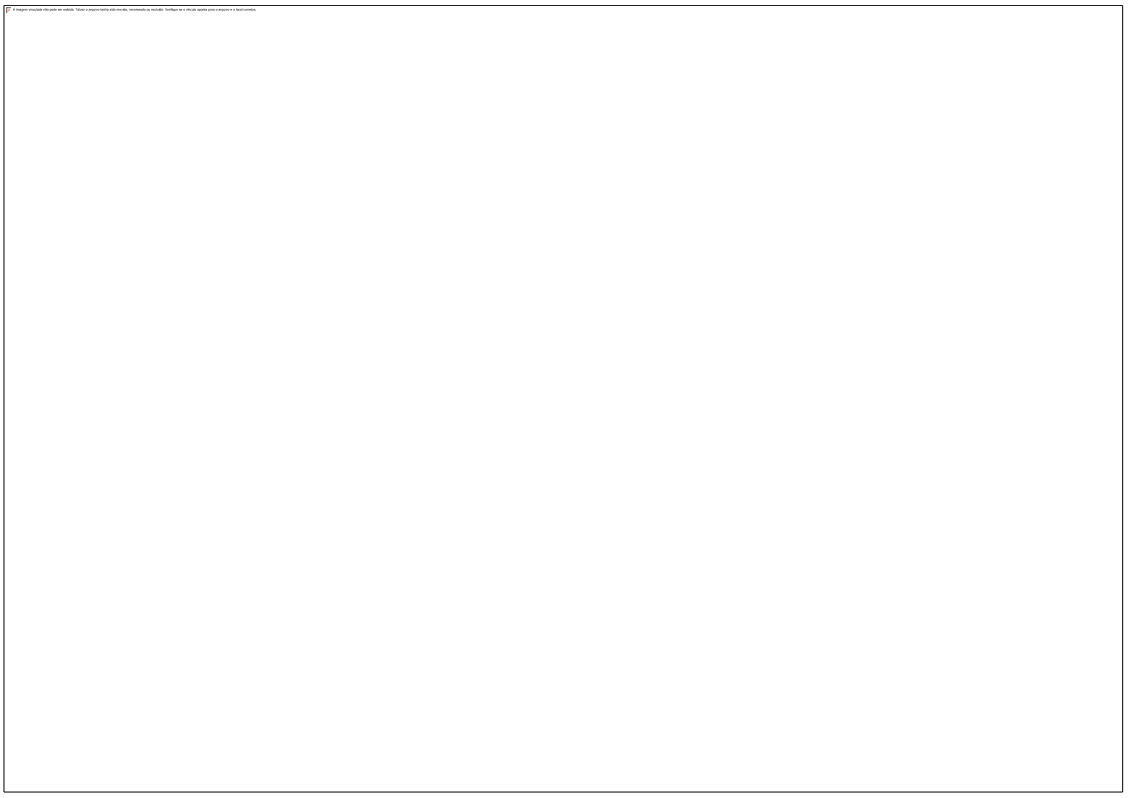


Figura 5: Espectro de RMN ‘H do BTQX

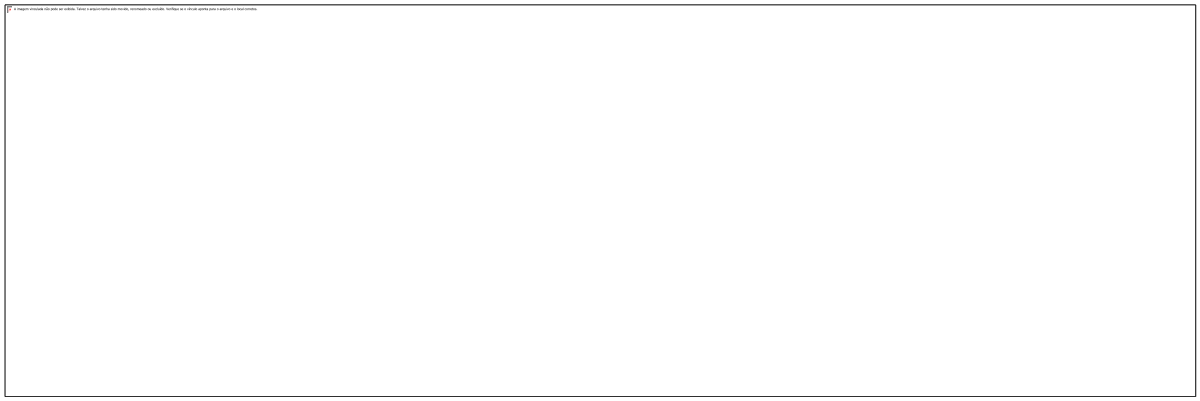


Figura 8: (a) Espectro da emissão de fluorescência – Efeito ACQ e (b) fotografia ilustrando o efeito da adição progressiva de H2O (0% a 90%) à solução de BTQX em DMSO sob irradiação a 365 nm.

Figura 9: Espectro da emissão de fluorescência do DHTQX em 340nm e 360nm – Efeito ACQ

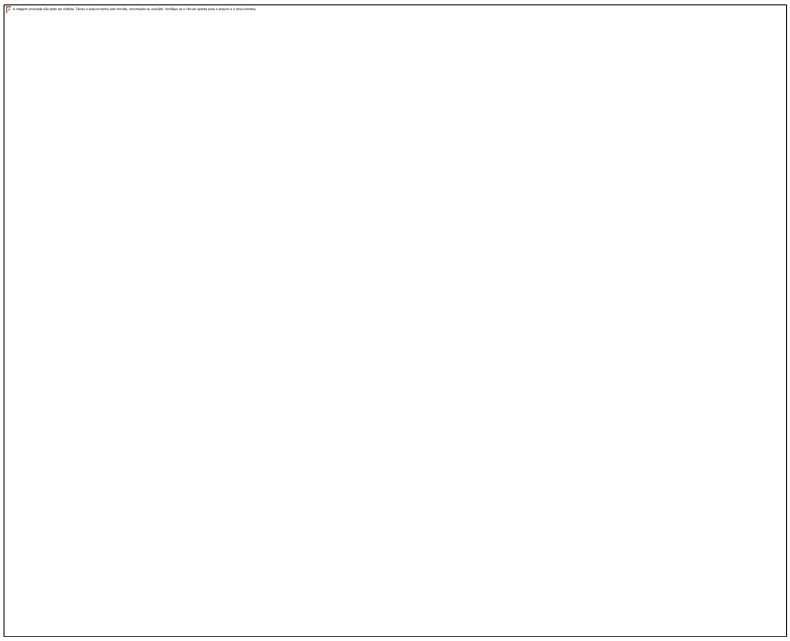


Figura 10 Análise de Acidocromismo – Espectro de emissão do composto BTQX medido em DMSO:H2O (80:20 v/v) com diferentes quantidades de HCl.

Figura 11: Estabilização por ressonância do BTQX em meio ácido. Inserto: híbrido de ressonância com carga positiva deslocalizada majoritariamente entre dois átomos de nitrogênio.

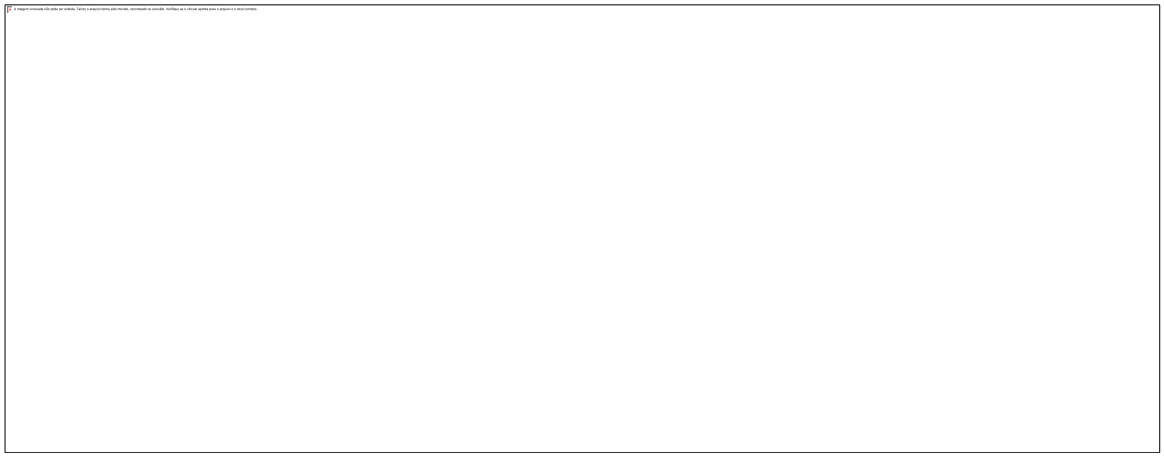


Figura 12: Análise de Acidocromismo Ácido – Espectro de emissão do composto DHTQX medido em DMSO:H2O (80:20 v/v e 60:40 v/v) com diferentes quantidades de HCl

Figura 13: Esquema de ressonância do DHTQX após protonação.

Figura 14: (b) Espectro de emissão do composto BTQX medido em DMSO:H2O (80:20 v/v) com diferentes quantidades de NaOH 0,1mol (c) Soluções em diferentes pH sob a lâmpada de 395nm.

Figura 15: Estabilização por ressonância do BTQX em meio básico.

Figura 16: Análise de Acidocromismo Ácido – Espectro de emissão do composto DHTQX medido em DMSO:H2O (80:20 v/v e 60:40 v/v) com diferentes quantidades de HCl.

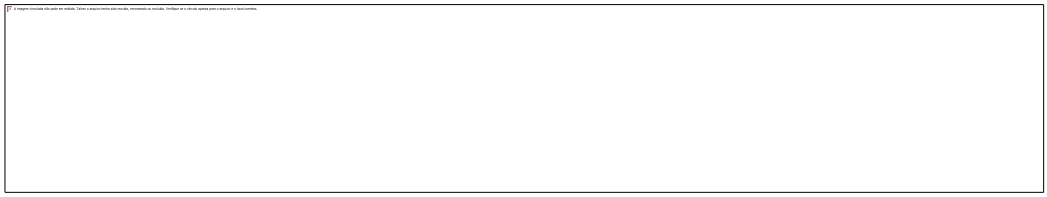


Figura 17: Estabilização por ressonância do monoânion DHTQX.

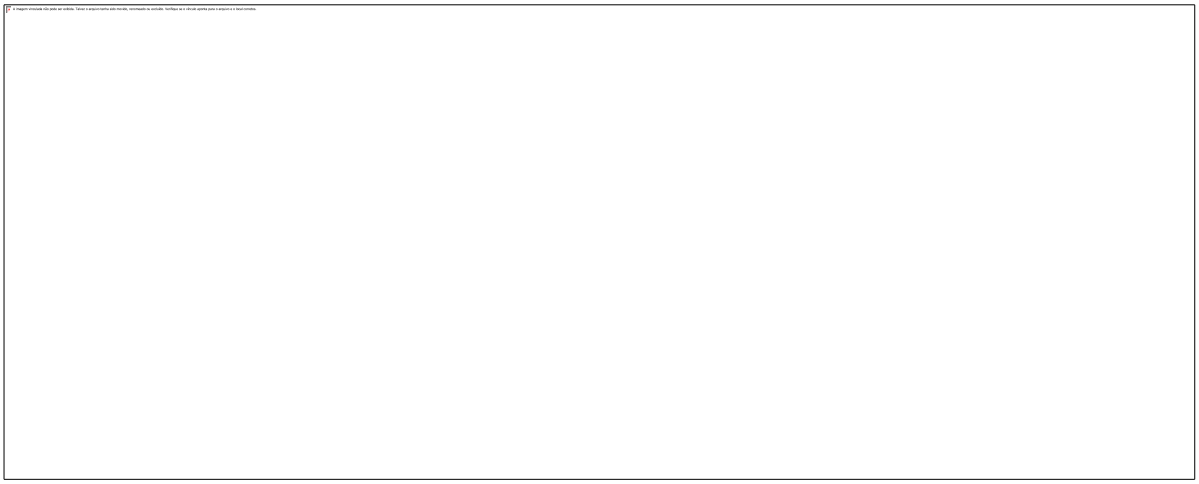


Figura 7: Estudo do Solvatocromismo 1,0 mmol L-1 preparadas em soluções de: Dimetilsulfóxido (DMSO), Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Acetonitrila (ACN), Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (Hex). (A) Espectro de fluorescência (B) Soluçõe

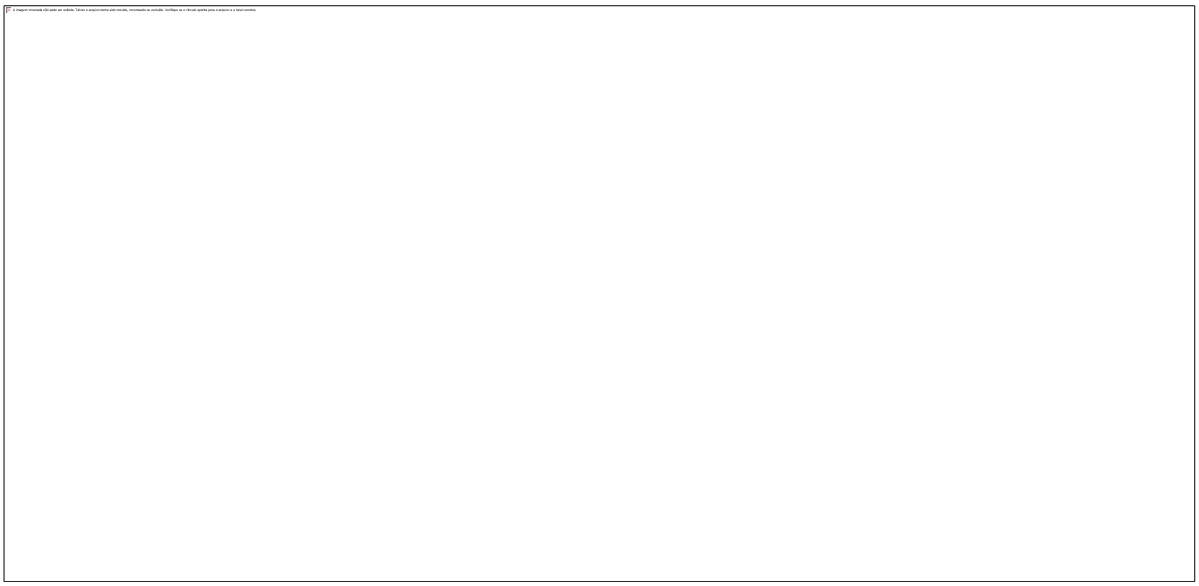


Figura 14: (a) Soluções do BTQX em DMSO (1,0 mmol L-1) diferentes pH sob a lâmpada

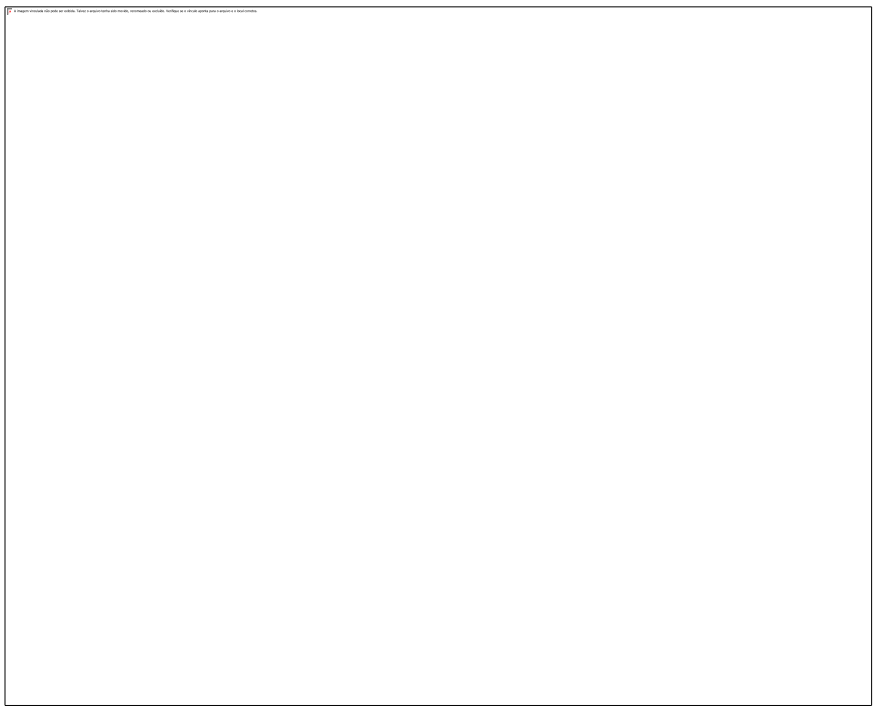


Figura 6: Espectro de UV-Vis do estudo de Solvatocromismo 1,0 mmol L-1 preparadas em soluções de: Dimetilsulfóxido (DMSO), Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Acetonitrila (ACN), Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (Hex).

CÓDIGO: ET0598

AUTOR: JAMILE FABRINE DA SILVA LEMOS

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Síntese e caracterização de carboximetilcelulose termorresponsivo (CMC-g-NIPAM) para aplicação em fluidos de perfuração pump and dump.

Resumo

A busca por fluidos de perfuração mais eficientes e sustentáveis representa um desafio para a indústria de petróleo e gás. Nesse contexto, polímeros inteligentes, como os termorresponsivos, têm se destacado como aditivos promissores. Neste trabalho, foi sintetizado o copolímero CMC-g-NIPAM, combinando a carboximetilcelulose (CMC), polímero hidrofílico de baixo custo, com a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), polímero termorresponsivo. O material foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultra-violeta-visível (UV-Vis) e análises reológicas. Os espectros de FTIR confirmaram a presença de grupos característicos de ambos os polímeros, validando a síntese. No UV-Vis, observou-se transição de fase da PNIPAM próxima a 32 °C, enquanto o copolímero apresentou comportamento similar, mas com LCST em torno de 34 °C, evidenciando que a incorporação da PNIPAM na CMC conferiu novas propriedades termorresponsivas. A CMC isolada não apresentou alterações relevantes na faixa estudada. Nos ensaios reológicos, a PNIPAM mostrou comportamento dependente de temperatura, enquanto a CMC exibiu queda contínua de viscosidade com o aumento da temperatura. Já o copolímero apresentou tendência semelhante à CMC quanto à viscosidade nas condições estudadas.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose. Polímero termorresponsivo. Fluido de perfuração.

TITLE: Synthesis and characterization of thermoresponsive carboxymethyl cellulose (CMC-g-NIPAM) for application in pump and dump drilling fluids.

Abstract

The search for more efficient and sustainable drilling fluids represents a challenge for the oil and gas industry. In this context, smart polymers, such as thermoresponsive ones, have emerged as promising additives. In this work, the CMC-g-NIPAM copolymer was synthesized by combining carboxymethyl cellulose (CMC), a low-cost hydrophilic

polymer, with poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), a thermoresponsive polymer. The material was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and rheological analyses. FTIR spectra confirmed the presence of groups characteristic of both polymers, validating the synthesis. In UV-Vis, a phase transition of PNIPAM was observed near 32 °C, while the copolymer showed similar behavior, but with an LCST around 34 °C, demonstrating that the incorporation of PNIPAM into CMC conferred new thermoresponsive properties. CMC alone showed no relevant changes in the range studied. In rheological tests, PNIPAM showed temperature-dependent behavior, while CMC exhibited a continuous decrease in viscosity with increasing temperature. The copolymer, however, showed a similar viscosity trend to CMC under the conditions studied.

Keywords: Carboxymethyl cellulose. Thermoresponsive polymer. Drilling fluids.

Introdução

A indústria de petróleo e gás desempenha um papel central no cenário energético global, atendendo a grande parte da demanda por combustíveis e derivados petroquímicos. No entanto, a exploração desses recursos envolve operações complexas e de elevado impacto ambiental, especialmente o processo de perfuração de poços (Teramoto, E. H. et al., 2014). Para viabilizar essa atividade são utilizados os fluidos de perfuração, que são formulados para cumprir funções essenciais, como por exemplo a remoção de cascalhos, a estabilização das paredes do poço, o resfriamento da broca e a redução de atrito (Caenn, R.; Darley, H. C. H.; Gray, G. 2014). A escolha adequada da composição e das propriedades desses fluidos é, portanto, decisiva para a segurança, eficiência e viabilidade econômica das operações.

Nesse contexto, os polímeros têm se destacado como aditivos importantes na formulação de fluidos de perfuração. Sua diversidade estrutural, que varia de cadeias lineares, ramificadas e até redes reticuladas, confere-lhes características físico-químicas e mecânicas únicas (Canevarolo, S. V. 2002; Mano e Mendes, 1999). Eles atuam como agentes viscosificantes, redutores de filtrado e inibidores de reatividade de argilas, otimizando o desempenho do fluido de perfuração.

Um avanço notável é o desenvolvimento de polímeros responsivos a estímulos, ou polímeros inteligentes (Francis, R. et al., 2016). Diferente dos polímeros tradicionais, eles podem modificar suas propriedades de forma reversível em resposta a estímulos externos, como variações de temperatura, pH e força iônica. Essa adaptabilidade os torna ideais para aplicações que exigem um comportamento dinâmico e controlado (Dai, S.; Ravi, P.; Tam, K. C., 2008; Schmaljohann, D. 2006; Xiang, T et al., 2019; Kwak, G. et al., 2009; Vandamme, T. F. et al., 2002).

Entre os polímeros inteligentes, os termorresponsivos são amplamente estudados por sua sensibilidade a mudanças de temperatura. Esse comportamento é descrito pela temperatura consoluta inferior (LCST) (Zhang, Q. et al., 2017; Somcynsky, T. 1982). Abaixo da LCST, o polímero é solúvel, formando uma solução límpida, pois interações com o solvente são predominantes. Acima da LCST, interações entre as porções

hidrofóbicas das cadeias poliméricas se intensificam, causando agregação e até precipitação, tornando a solução turva (Aseyev, V.; Tenhu, H.; Winnik, F. M., 2011; Halperin, A.; Kröger, M.; Winnik, F. M., 2015.). Esse fenômeno pode provocar uma mudança abrupta na viscosidade e nas propriedades reológicas da solução. Um exemplo clássico é a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), cuja LCST em solução aquosa é próxima de 32 °C (Cheaburu, C. N. et al., 2013).

Considerando os desafios ambientais e operacionais, o comportamento termorresponsivo dos polímeros passou a ser aproveitado na formulação de fluidos inovadores, como na estratégia chamada pump and dump (bombeia e descarta). Nessa estratégia, o fluido é injetado no poço com baixa viscosidade (abaixo da LCST), facilitando o bombeamento. Ao atingir as altas temperaturas do fundo do poço, superiores à LCST, sua viscosidade aumenta, melhorando a capacidade de transportar os cascalhos e garantindo a estabilidade em profundidade, onde a viscosidade é mais necessária.

Apesar dos avanços, o desenvolvimento de polímeros termorresponsivos economicamente viáveis para a indústria de petróleo ainda enfrenta desafios. O uso da carboximetilcelulose (CMC), um derivado de celulose abundante e de baixo custo que não possui comportamento termorresponsivo, em combinação com polímeros como a PNIPAM, surge como uma alternativa promissora. A copolimerização da CMC com esse polímero pode permitir o ajuste preciso da LCST e do comportamento de viscosidade, superando as limitações dos polímeros isolados.

Metodologia

Materiais

N-isopropilacrilamida (NIPAM), carboximetilcelulose (CMC) com massa molar de 90000 g/mol e grau de substituição (DS) igual a 1, N,N,N′,N′-tetrametiletilenodiamina (TEMED) e persulfato de potássio (KPS) foram obtidos da Sigma Aldrich Brasil.

Síntese

Para síntese do copolímero inicialmente foi dissolvido 2,5 g de CMC em 60 ml de água destilada em um balão de três bocas, mantido sob agitação magnética contínua durante 24 horas, a fim de garantir a completa solubilização do polímero. Decorrido esse tempo, adicionou-se 2,5 g de NIPAM à solução juntamente com 20 ml de água destilada. Em seguida, o sistema foi submetido à borbulhamento com nitrogênio gasoso por 30 minutos, com o objetivo de remover o oxigênio. Logo após, foi adicionado o KPS, previamente dissolvido em 10 ml de água destilada e o TEMED, de acordo com a Tabela 1, também diluído em 10 ml de água destilada.

Depois de adicionar os iniciadores, a reação foi conduzida sob agitação constante e borbulhamento com nitrogênio por mais 1 hora e durante esse tempo, o balão foi mantido sob resfriamento com banho de gelo para evitar o aumento da temperatura acima de 25

ºC. Ao término da reação, o material obtido foi submetido a um processo de purificação por diálise, com membrana com tamanho de corte de 12000 g.mol-1 em água destilada, até que a condutividade da solução atingisse um valor próximo ao da água destilada. Após a purificação, o produto foi seco por liofilização.

Também foi realizada uma síntese para a PNIPAM, em que foram solubilizados 5 g de NIPAM em 80 ml de água destilada, sob agitação magnética contínua. Após a solubilização, foi realizado borbulhamento com nitrogênio por 30 minutos. Logo após, foi adicionado o KPS, previamente dissolvido em 10 ml de água destilada e o TEMED, também diluído em 10 ml de água destilada, o tempo de reação foi 1 hora sob agitação constante e banho de gelo. A purificação foi realizada por diálise e a secagem por liofilização. A Tabela 1 evidencia as proporções utilizadas na síntese.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados na faixa espectral compreendida entre600 a 4000 cm-1, a uma resolução de 4 cm-1 e 32 scans.

Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

A temperatura consoluta inferior (LCST) das soluções poliméricas foi avaliada para soluções aquosas de polímero a 5 $g \cdot L^{-1}$, utilizando um espectrofotômetro Evolution One Plus (Thermo Scientific) acoplado a um sistema de controle térmico Peltier (PCCU1). As medidas foram monitoradas no comprimento de onda de 500 nm.

Medidas reológicas

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro Haake Mars (Thermo Scientific), equipado com sensor de cilindros coaxiais (modelo DG41Ti) e controlador de temperatura DC50. As soluções poliméricas, preparadas em concentração de 5 $g \cdot L^{-1}$ em água destilada, foram avaliadas em diferentes condições experimentais: variação da taxa de cisalhamento entre 0,1 e 1000 s^{-1} e temperaturas de 25 e 40 °C.

Resultados e Discussões

Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 1 mostra o espectro no infravermelho da PNIPAM, da CMC e da CMC-g-NIPAM. No espectro da PNIPAM, o pico a 3273 cm-1 corresponde ao estiramento axial assimétrico da ligação N-H. Em 2965 cm-1 encontram-se os estiramentos das ligações C-H de carbono do tipo sp3. A banda em torno de 1646 cm-1 foi atribuída a deformação do grupo C=O proveniente da amida, banda de amida I. A absorção em1533 cm-1 está relacionada à deformação angular do grupo N-H, banda de amida II. Ainda, 1386 e 1368

cm-1 encontra-se a deformação angular do isopropil da PNIPAM (Do Nascimento Marques, N. et al., 2013).

Para a CMC, o espectro apresenta uma banda a 3314 cm-1 pode ser associada à deformação axial de O-H. A banda por volta de 2909 cm-1 refere-se à deformação axial de Csp3 -H. Enquanto o pico em 1585 cm-1 é resultado da vibração de deformação axial assimétrica dos grupos carboxilato (COO-) da carboximetilcelulose sódica. Também, a banda absorção em 1409 cm-1 correspondente tanto à deformação axial simétrica dos grupos carboxilato quanto à deformação angular –CH2, adjacente à carbonila. Ainda, a absorção em 1028 cm-1 é atribuída à vibração de deformação axial do grupo C-O-C (Oliveira, A. F. et al., 2011).

No espectro referente ao copolímero, aparecem tanto as bandas características da PNIPAM quanto da CMC. Os picos característicos da PNIPAM podem ser observados, como em torno de 1645 cm-1, onde se encontra a deformação axial do grupo C=O proveniente da amida, em torno de 1532 cm-1 encontra-se a absorção referente à deformação angular do grupo N–H. Ainda em torno de 1385 e 1367 cm-1 encontra-se a deformação angular de dimetil geminal (isopropil) da PNIPAM (Do Nascimento Marques, N. et al., 2013). Também, podem ser obervadas as bandas características da CMC, como uma larga banda em torno de 3583 cm-1 referente ao estiramento axial dos grupos hidroxila e em torno de 1050 cm-1 encontra-se a ligação C-O-C (éter) (Oliveira, A. F. et al., 2011).

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Na Figura 2 estão apresentados os perfis de transmitância em função da temperatura para as soluções dos três polímeros estudados (5 g/L). Observa-se que a PNIPAM apresenta uma mudança acentuada de comportamento próximo a 32 ºC, evidenciado por uma queda na transmitância, fenômeno causado devido a sua agregação resultando em uma solução turva ao atingir a LCST (Cheaburu, C. N. et al., 2013). Por outro lado, a CMC não apresentou variações significativas ao longo da faixa de temperaturas investigada, mantendo valores praticamente constantes de transmitância, já que a CMC não apresenta comportamento termorresponsivo. Já o copolímero CMC-g-NIPAM mostrou um comportamento semelhante ao da PNIPAM, porém com a transição ocorrendo em uma temperatura superior, em torno de 34 ºC. Esse comportamento semelhante indica que a adição da PNIPAM a CMC, confere ao copolímero propriedades termorresponsivas, uma vez que a CMC isolada não apresenta esse tipo de comportamento.

Medidas reológicas

Os resultados dos estudos reológicos da PNIPAM, da CMC e do copolímero CMC-g-NIPAM são apresentados nas Figuras 3. Para todos os polímeros estudados, é possível notar o comportamento pseudoplástico das soluções. Ou seja, há uma diminuição da viscosidade conforme a taxa de cisalhamento vai aumentando. A PNIPAM apresentou comportamento dependente tanto da taxa de cisalhamento quanto da temperatura. Em baixas taxas de cisalhamento, observou-se que o aumento da temperatura resultou em maior viscosidade, fenômeno atribuído ao maior número de interações hidrofóbicas entre as cadeias poliméricas (Lima, B. L. B., 2015). Esse efeito promove o aumento do volume

hidrodinâmico das moléculas, refletindo diretamente em maior resistência ao escoamento resultando em uma maior viscosida. Porém, em elevadas taxas de cisalhamento, foi observado o efeito oposto, a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode estar associado à ruptura das interações hidrofóbicas devido ao cisalhamento.

Para a CMC, independentemente da taxa de cisalhamento, a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura. Esse efeito pode ser explicado pelo acréscimo da energia cinética das moléculas, que promove maior mobilidade e separação das cadeias, reduzindo assim a resistência ao escoamento (Giap, S. G. E., 2010). Além disso, através dos resultados de UV-Vis, a CMC não apresentou comportamento associativo com a mudança de temperatura, ou seja, ela não é termorreponsiva.

O copolímero CMC-g-NIPAM (50/50) apresentou comportamento semelhante ao da CMC, isto é, uma tendência de redução da viscosidade com o aumento da temperatura. Esse resultado pode estar relacionado à baixa concentração utilizada na análise (5 g/L), a qual não favorece interações suficientes para manifestar um efeito termorresponsivo marcante.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstram que a síntese do copolímero CMC-g-NIPAM foi bem-sucedida, conforme confirmado pelas análises de FTIR. Do ponto de vista ótico, observou-se que a incorporação da PNIPAM conferiu ao copolímero propriedades termorresponsivas, ausentes na CMC isolada, com uma LCST ligeiramente superior à da PNIPAM pura. Esse ajuste na temperatura de transição pode ser vantajoso em aplicações específicas, como fluidos de perfuração em altas temperaturas. Nas análises reológicas, a PNIPAM exibiu comportamento característico de polímero termorresponsivo, com variações dependentes da taxa de cisalhamento e da temperatura. A CMC apresentou diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, enquanto o copolímero mostrou comportamento similar.

Assim, conclui-se que o copolímero CMC-g-NIPAM reúne características de ambos os constituintes, unindo o baixo custo e disponibilidade da CMC ao comportamento termossensível da PNIPAM. Dessa forma, os próximos passos do trabalho envolvem a síntese de novas proporções do copolímero, bem como a realização de estudos que forneçam informações relevantes sobre sua aplicação como aditivo em fluidos de perfuração. Os ensaios laboratoriais futuros poderão indicar se os copolímeros sintetizados apresentam a capacidade de viscosificar o fluido diluído em função da temperatura e da salinidade. Esses resultados reforçam o potencial desse material como aditivo inovador para fluidos de perfuração ambientalmente mais amigáveis e com desempenho ajustável às condições operacionais.

Referências

TERAMOTO, E. H. et al. Simulação numérica multifásica de fluido de perfuração e de transporte benzeno em poço de petróleo na Bahia, Brasil. Águas Subterrâneas, vol. 28, n. 1, p. 47-61, 2014.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H; GRAY, G. Fluidos de perfuração e completação: composição e propriedades 1ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. 2ª edição revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999a.

FRANCIS, R.; GOPALAN, G. P.; SIVADAS, A.; JOY, N. Properties of Stimuli-Responsive Polymers. In Biomedical Applications of Polymeric Materials and Composites; Francis, R.;

Kumar, D. S., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2016; pp 187–231.

DAI, S.; RAVI, P.; TAM, K. C. Thermoresponsive polymers: solution behavior and biomedical applications. Soft Matter, v. 4, p. 435–449, 2008. DOI: https://doi.org/10.1039/b714741d.

SCHMALJOHANN, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 58, p. 1655–1670, 2006. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.020.

XIANG, T. et al. Thermoresponsive polymers for smart applications. Langmuir, v. 35, p. 1146–1155, 2019. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01719.

KWAK, G. et al. Synthesis and properties of novel PNIPAM-based copolymers. Macromolecules, v. 42, p. 20–24, 2009. DOI: https://doi.org/10.1021/ma802506x.

VANDAMME, T. F. et al. Controlled release of drugs from carbohydrate polymers. Carbohydrate Polymers, v. 48, p. 219–231, 2002.

ZHANG, Q. et al. Thermoresponsive polymers with tunable properties. Materials Horizons, v. 4, p. 109–116, 2017. DOI: https://doi.org/10.1039/c7mh00016b.

SOMCYNSKY, T. Thermodynamics of polymer solutions. Polymer Engineering and Science, v. 22, p. 58–63, 1982. DOI: https://doi.org/10.1002/pen.760220203.

HALPERIN, A.; KRÖGER, M.; WINNIK, F. M. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) phase diagrams: fifty years of research. Angewandte Chemie International Edition, v. 54, p. 15342–15367, 2015. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201506663.

ASEYEV, V.; TENHU, H.; WINNIK, F. M. Non-ionic thermoresponsive polymers in water. In:

MÜLLER, A.; BORISOV, O. (ed.). Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II. Berlin: Springer, 2011. v. 242, p. 29–89. DOI: https://doi.org/10.1007/12_2010_57.

CHEABURU, C. N. et al. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III: solution properties. Journal of Applied Polymer Science, v. 127, n. 5, p. 3340 – 3348, 2013. ISSN 0021-8995.

DO NASCIMENTO MARQUES, N. et al. Temperature and pH effects on the stability and rheological behavior of the aqueous suspensions of smart polymers based on N-isopropylacrylamide, chitosan, and acrylic acid. Journal of Applied Polymer Science, v. 129, n. 1, p. 334-345, 2013.

OLIVEIRA, A. F. et al. Potassium ions release from polysaccharide films. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 22, n. 2, p. 211-216, 2011.

LIMA, B. L. B. Síntese, caracterização e estudos em solução aquosa de copolímeros termoassociativos de poli(N-isopropilacrilamida) enxertada em carboximetilclulose (CMC-g-PNIPAM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

GIAP, S. G. E. The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature. Journal of Physical Science. 21: 29-39 p. 2010.

Anexos

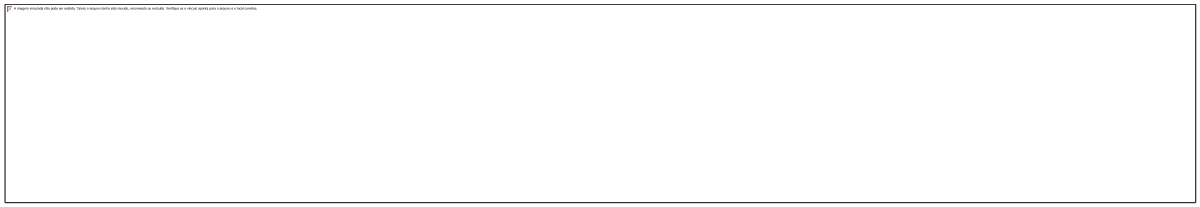


Tabela 1: Proporções utilizadas nas sínteses

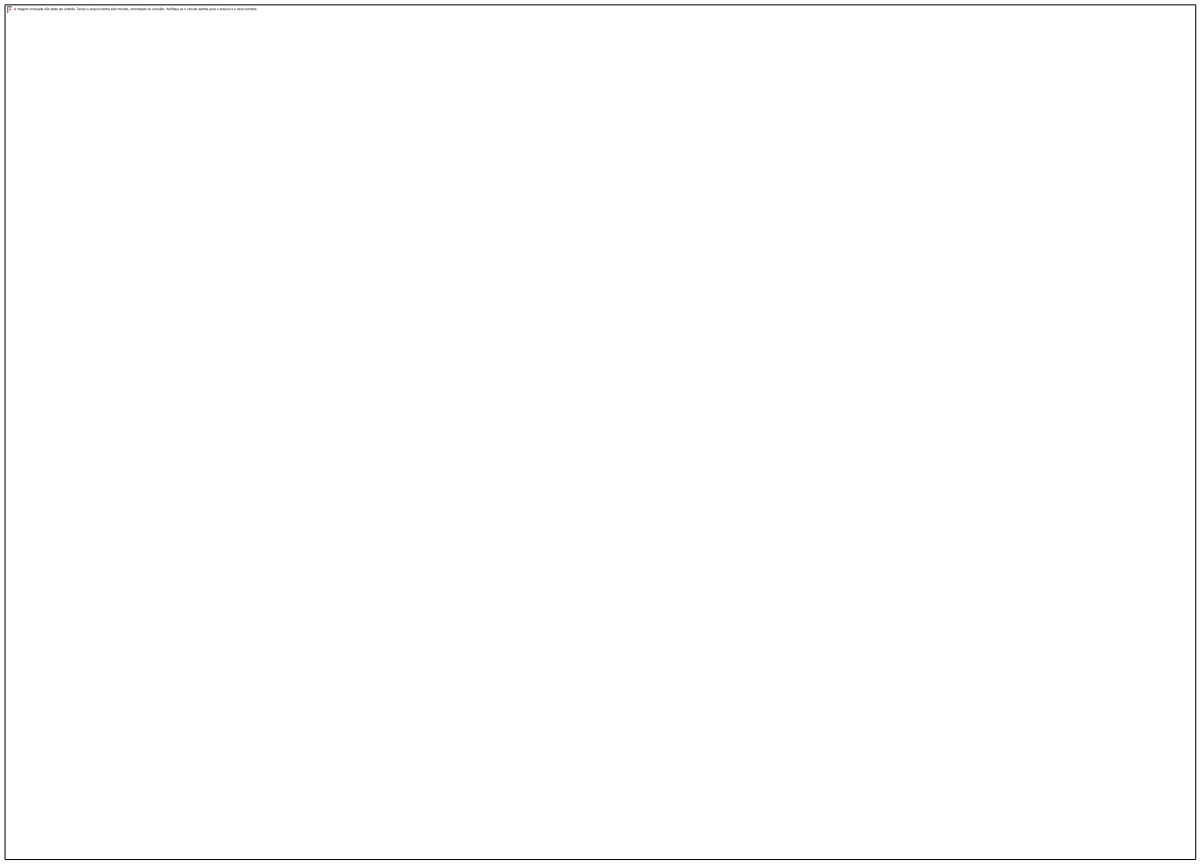


Figura 1: Espectroscopia na região do infravermelho para CMC, PNIPAM, CMC-g-NIPAM

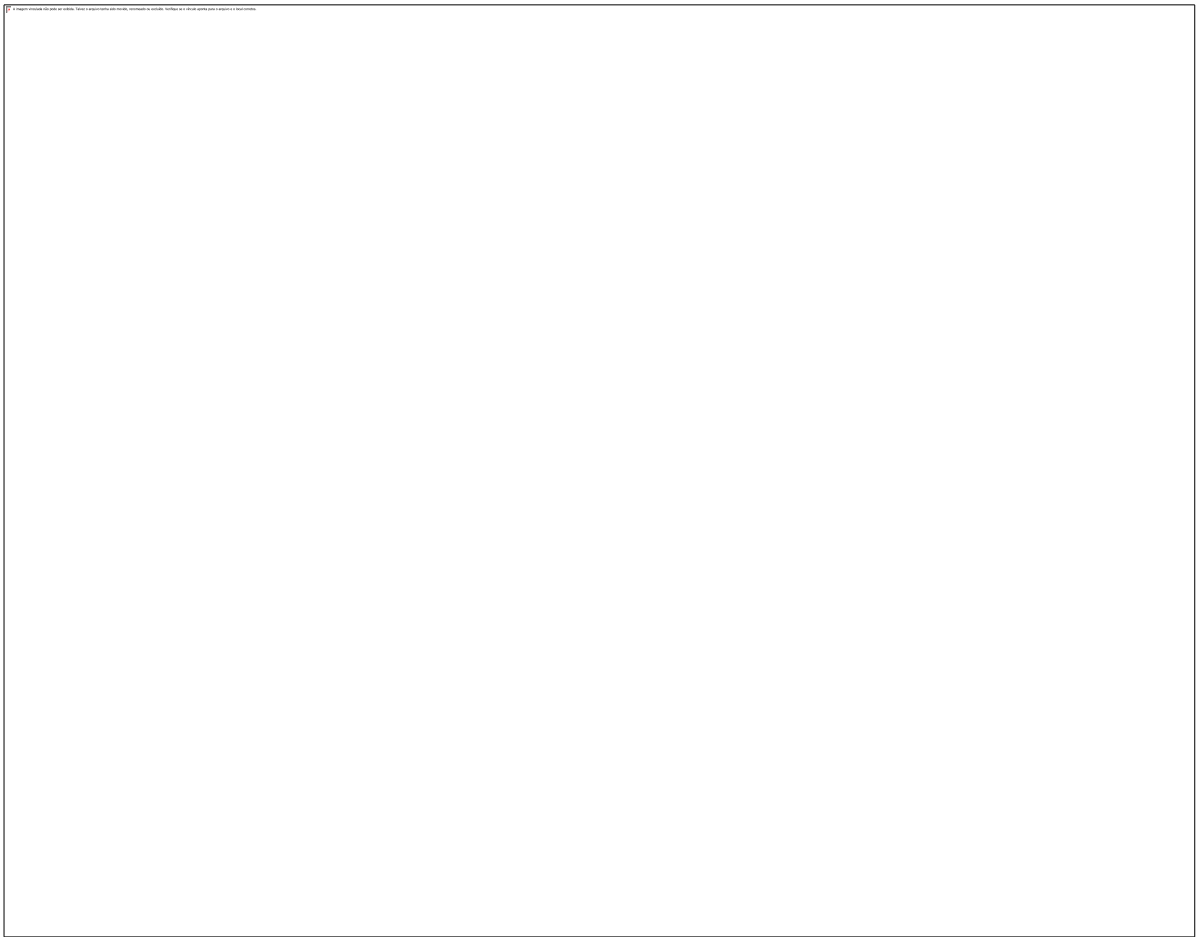


Figura 2: Transmitância (%) em função da temperatura (°C) para CMC, PNIPAM e CMC-g-NIPAM em uma concentração polimérica de 5 g/L em água destilada

Figura 3: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da CMC, PNIPAM e CMC-g-NIPAM a uma concentração de 5 g/L, em água destilada e temperaturas 25 e 40 ºC.

CÓDIGO: ET0631

AUTOR: MARYANNA PACHECO SANTOS

ORIENTADOR: ANA CRISTINA FACUNDO DE BRITO PONTES

TÍTULO: BASES DE SCHIFF PARA ELÉTRODOS MODIFICADOS COM O OBJETIVO DE IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Resumo

As Bases de Schiff constituem uma classe de compostos amplamente estudados devido à sua versatilidade na química de coordenação, sendo caracterizadas pela presença da ligação imina (C=N). Neste trabalho, foi sintetizada uma Base de Schiff a partir da reação entre salicilaldeído e quitosana, esta última obtida por desacetilação da quitina. O objetivo foi explorar a capacidade do biopolímero modificado em formar complexos estáveis. O processo de síntese foi conduzido na presença do metal zinco, originando o respectivo complexo metálico. A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia UV-Visível e espectroscopia vibracional no infravermelho, permitindo identificar as bandas associadas à formação da base de Schiff e os deslocamentos atribuídos à coordenação com o metal. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura, confirmando a efetividade da síntese possibilitando a possível aplicação em sistemas eletroquímicos.

Palavras-chave: Bases de Schiff, química de coordenação, sistemas eletroquímicos

TITLE: Bases de Schiff for electrodes with the objective of identifying ascorbic acid

Abstract

The bases of Schiff constitute a class of compounds widely studied due to their versatility in coordination chemistry, being characterized by the presence of an imine bond (C=N). In this work, a Schiff base was synthesized from a reaction between a chitin salicylaldehyde. The objective was to explore the capacity of the modified biopolymer to form stable complexes. The synthesis process was concluded in the presence of metallic zinc, originating a respective metallic complex. The characterization of the metals was realized by UV-visible spectroscopy and vibrational infrared spectroscopy, allowing the identification of the bands associated with the

formation of the Schiff base and the displacements attributed to the coordination of the metal. The results were compared to literature data, confirming the effectiveness of the syntheses, enabling a possible application in electrochemical systems.

Keywords: Bases of Schiff, coordination chemistry, electrochemical systems.

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.; YU, S.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. (2018).

A quitosana é um polímero bastante versátil e capaz de sofrer vários tipos de reações de modificações devido a presença de grupamentos amino e hidroxila na sua estrutura(ZHAO, D.; YU, S.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. (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 (2013); GOMES(2000); GUINESI; CAVALHEIRO(2006); HASSAN(2013); SHI(2013); WANG (2012).

As BS 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(BARBOSA(2019); FERREIRA; MOERSCHBACHER; CARVALHEIRO(2019); DE ARAUJO(2017); e propriedades eletroquímicas(SISOLÁKOVÁ(2011); SAGHAFAROUSH; HASANZADEH; SHADJOU(2020); PONTES(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(BARBOSA, CAVALHEIRO(2019) / ARAÚJO (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 et al 2023).

A vitamina C, ácido ascórbico (AA), é essencial para seres humanos, uma vez que age como antioxidante, auxiliando na eliminação dos radicais livres e protegendo-as de dados causados pelos oxidantes (FENSKE NA (1986). Mas se engana quem acha que esta é a única função deste composto no nosso organismo, uma vez que atua na prevenção e tratamento de diversas patologias, uma vez que está relacionado ao aumento da concentração de glóbulos brancos e imunoglobulinas no sangue, a regulação da síntese do colesterol, manutenção de ferro no estado ferroso e proteção do organismo contra o desenvolvimento de câncer(MANELA-AZULAY, M.; et al 2003)./ BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P (2006). Geralmente as concentrações de AA no organismo são determinadas por métodos enzimáticos, métodos cromatográficos com detecção fluorimétrica, titulação e métodos espectrofotométricos, por exemplo. Entretanto estes métodos possuem vantagens e desvantagens que precisam ser avaliadas, uma vez que a baixa concentração do AA e a diversas formas químicas em diferentes condições dificultam ainda mais sua análise, aliado ao elevado custo.

Assim, diante desta problemática existente, o presente trabalho objetiva desenvolver um novo material, base de Schiff obtida através da quitosana com metais como manganês, zinco e níquel, visando a obtenção de um sensor eletroquímico possível de identificar e quantificar o AA em baixas concentrações.

Metodologia

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

Figura 1 - tabela 1 de reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

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 (2011) 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, 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.(JAGADISH, R. S et al 2012) Seu rendimento foi de 68%.

2.3-Procedimento de Síntese do Complexo base de schiff e seus metais(BS-M)

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 (Zn, Ni e Mn). 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-Mn foi de 69%, para a BS-Ni de 68%.

2.4 - Equipamentos

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 de absorção no infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro da Agilent technologies modelo cry 630 FTIR. os espectros foram registrados em transmitância, utilizando uma faixa espectral de 400 a 4.000cm-1.

Resultados e Discussões

3.1- Caracterização da base de Schiff (BS) e do complexo da base de Schiff (BS-Zn/ BS-Ni/ BS-Mn) por espectroscopia na região do Uv-Visível.

A solubilidade da base de Schiff (BS) dos compostos de coordenação (BS-Ni), (BS-Zn) e (BS-Mn) formado foram testados em diferentes solventes e os resultados apresentados na Tabela 1. 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.

A caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis foi realizada em tampão pH 5,5 e em dimetilsulfóxido (DMSO). A Figura 3 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 π → π* 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).

A Figura 4 traz um comparativo dos espectros de UV-Visível em DMSO para BS-Zn. A mudança do perfil do espectro indica que ocorreu a modificação da quitosana, com um deslocamento da banda relacionada a formação da ligação C=N para menor comprimento de onda (371 nm). Neste solvente não foi possível identificar as bandas de transição d-d para os metais.

Figura 4 - Sobreposição de espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO para a base de schiff (preto) e complexo BS-Zn (azul).

Devido à baixa solubilidade dos outros complexos formados não foi possível a realização do espectro em DMSO, sendo realizado em outro solvente. A Figura 5 mostra do espectro eletrônico das amostras em tampão fosfato pH 5,5, identifica-se a presença de duas bandas, a primeira relacionada à transição eletrônica π → π* no anel aromático do aldeído e a segunda a formação da ligação C=N na base de Schiff. Também não foi possível identificar a banda de transição d-d para todos os compostos de coordenação.

Figura 5 - Espectroscopia na região do UV-Visível em solução tampão fosfato pH 5,5 para os metais BS-Ni (preto), BS-Zn (Azul) e Mn BS-(Lilás).

3.2- Caracterização da base de Schiff (BS) e do complexo da base de Schiff (BS-Zn/ BS-Ni/ BS-Mn) por 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 (líquido puro, em pastilha de KBr) 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.

Figura 6 - Espectro vibracional do salicilaldeído na região de 4000 a 400 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 al 2017), 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 2010). 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-C) , respectivamente (Pavia, et al 2013) .

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

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.

Figura 8- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa).

Com o objetivo de melhor caracterizar as bandas, o espectro da base Schiff com os metais foi analisado na região de 2.000 a 500 cm-1 (Figura 9).

Figura 9- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa) numa região de 2000 a 500 cm-1.

É possível observar a presença de bandas do salicilaldeído e da quitosana tanto na base de Schiff quanto nos compostos formados, Tabela 3, 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 a depender do metal coordenado, tendo o efeito mais pronunciado quando coordenado ao zinco. Isso ocorre porque, ao coordenar-se ao zinco, o par de elétrons do nitrogênio é parcialmente compartilhado com o metal, o que reduz a densidade eletrônica da ligação C=N e enfraquece essa ligação. Como consequência, a energia necessária para a vibração dessa ligação diminui, resultando em uma menor frequência no espectro de infravermelho.

Figura 9- tabela 3 modos vibracionais fundamentais dos espectros vibracionais dos compostos de QP, BS e BS-Mn, Bs-Zn e BS-Ni

Conclusão

Os resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia na Região do UV-Vis e Infravermelho indicam que ocorreu a formação de novos compostos, originados através da síntese da Base de Schiff derivada de quitosana e salicilaldeído, bem como a complexação com os metais Zn, Mn e Ni. São necessários a realização de algumas outras técnicas de caracterização para confirmação como Análise Térmica, Microscopia Eletrônica e Difratometria de Raios X (DRX), além dos testes eletroquímicos para sua possível utilização para detector de ácido ascórbico. Essas etapas da pesquisa estão em andamento.

Referências

1-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.

2-ARAÚJO,ELIENE LEANDRO. Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan. 71 International Journal of Biological Macromolecules, v. 95, p. 168-176, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016316476. Acesso em: 26 nov. 2019

3-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

4-BARBOSA, H. F. G.; ATJIOUI, M.; LEÃO, A.; MOERSCHBACHER, B. M.; CARVALHEIRO, E. T. G. Biomedicinal applications of chitosan and its derivative nanoparticles. int. J. Biol. Macromol., V. 145, p. 417-427, 2020.

5-BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação com a prática de atividade física e antioxidantes. Química Nova, São Paulo, V. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.

6-CLARKE, R. M.; HERASYMCHUK, K.; STORR, T. Electronic structure elucidation in oxidized metal-salen complexes. Coordination Chemistry Reviews, v. 352, p. 67-82, 2017.

7-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.

8-DAVID, J. P. Química Nova, São Paulo, V. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.

9-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.

10-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.

11-FENSKE NA, and CW Lober, Structural and functional changes of normal aging skin. J Am Acad Dermatol, 1986;15(4 Pt1):571-85.

12-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.

13-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.

14-GONZÁLE-BARÓ, A.C.; FRANCA, C.A.; TORRE, M.H.; PARAJÓN-COSTA, B.S.;Polyhedron 2010, 29, 959.

15-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.

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

17-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. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142510002994. Acesso em: 20 de agosto de 2025.

18-LIMA,D; ANDRADE PESSÔA,C; WOHLRATH, K; MARCOLINO-JUNIOR, L.H; BERGAMINI, M.F. feasible and efficient voltammetric sensor based on electropolymerized L-arginine for the detection of L-tryp.

19-MANDARIM-DE- LACERDA, C.; PEREZ, M. de A.; CUZZI, J. T.; MANELA-AZULAY, M. BARREIRAS. An. Bras. Dermatol, Rio de Janeiro, V. 78, n. 3, p. 265-274, 2003.

20-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.

21-RANI, V. Sheela Violet et al. Synthesis, Characterization of Cu (II) Schiff base complexes: Optical and Magnetic Studies. Materials Today: Proceedings, v. 5, p. 8784-

8788, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317332972. Acesso em: 21 out. 2019.

22-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.

23-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.

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

25-SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P.; Polimeros 1998, 8, 63.

26-TOMITA, I. N.; A. MANZOLI, F. L.; YAMANAKA F.; YAMANAKA H. Amperometric biosensor for ascorbic acid. Eclética Química 2005, 30, 37.

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

Macromol. 2017, 104, 1794.

28-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.

29-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

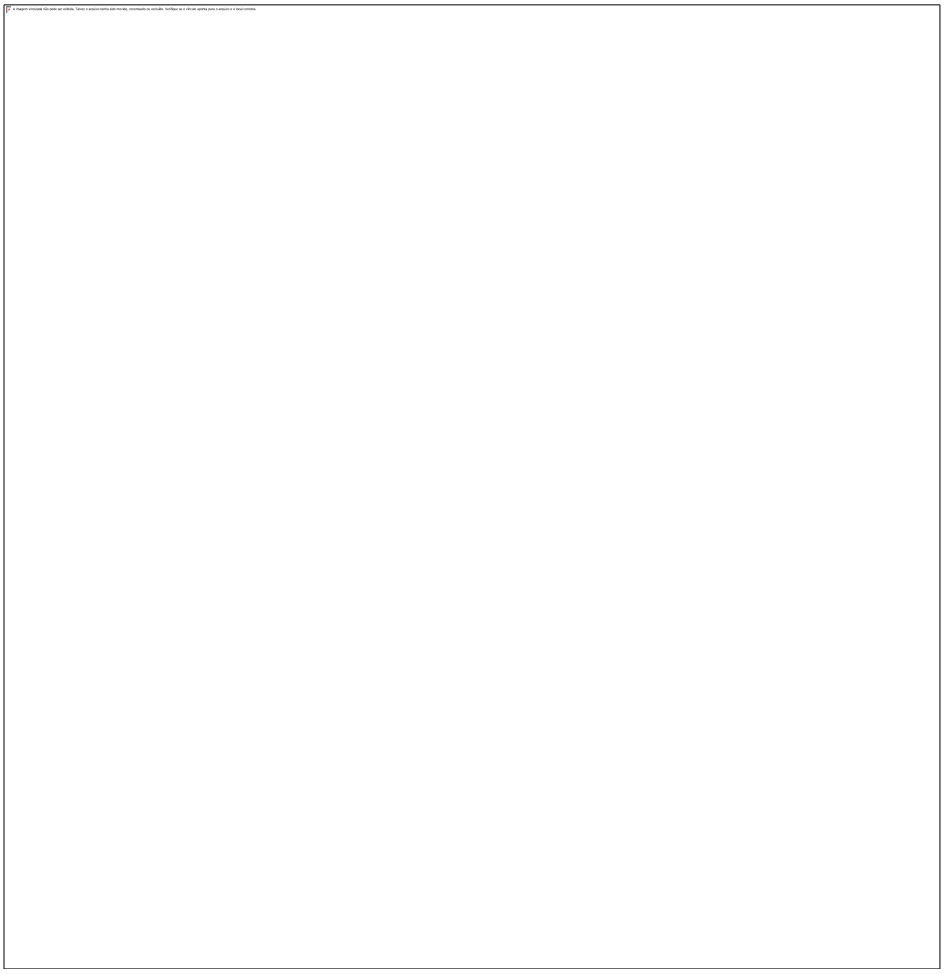


Figura 1 - tabela 1 de reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

Figura 2 - tabela 2 de solubilidade dos compostos em diferentes solventes

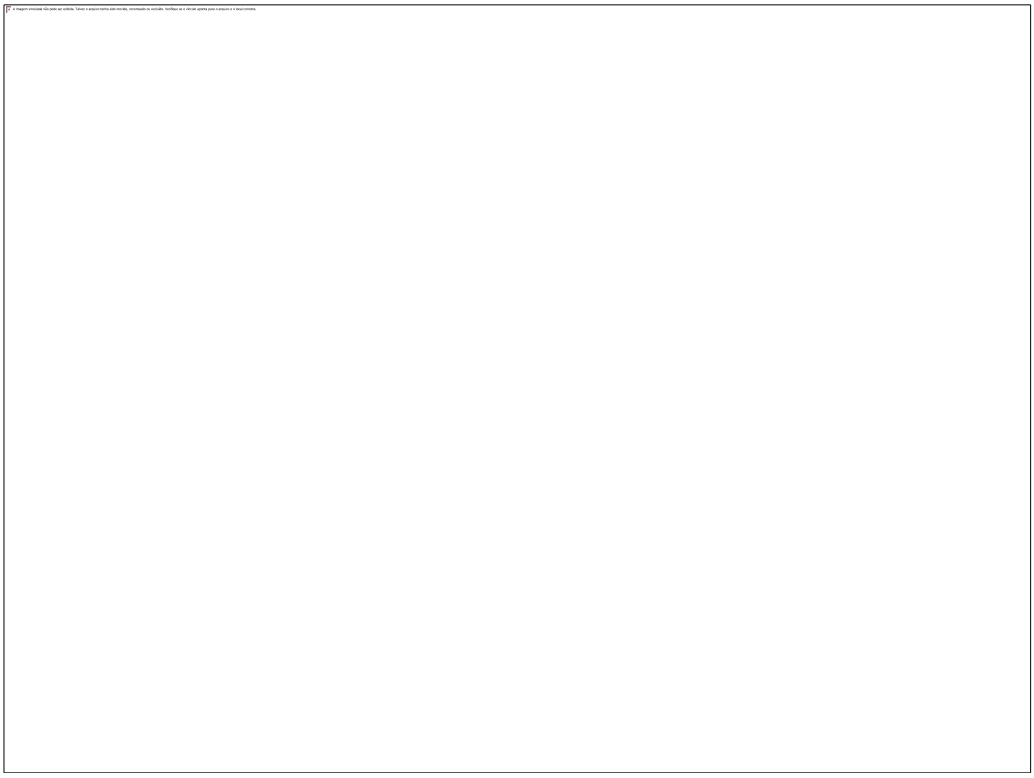


Figura 3-Espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO do ligante salicilaldeído (vermelho) e da base de Schiff (preto)

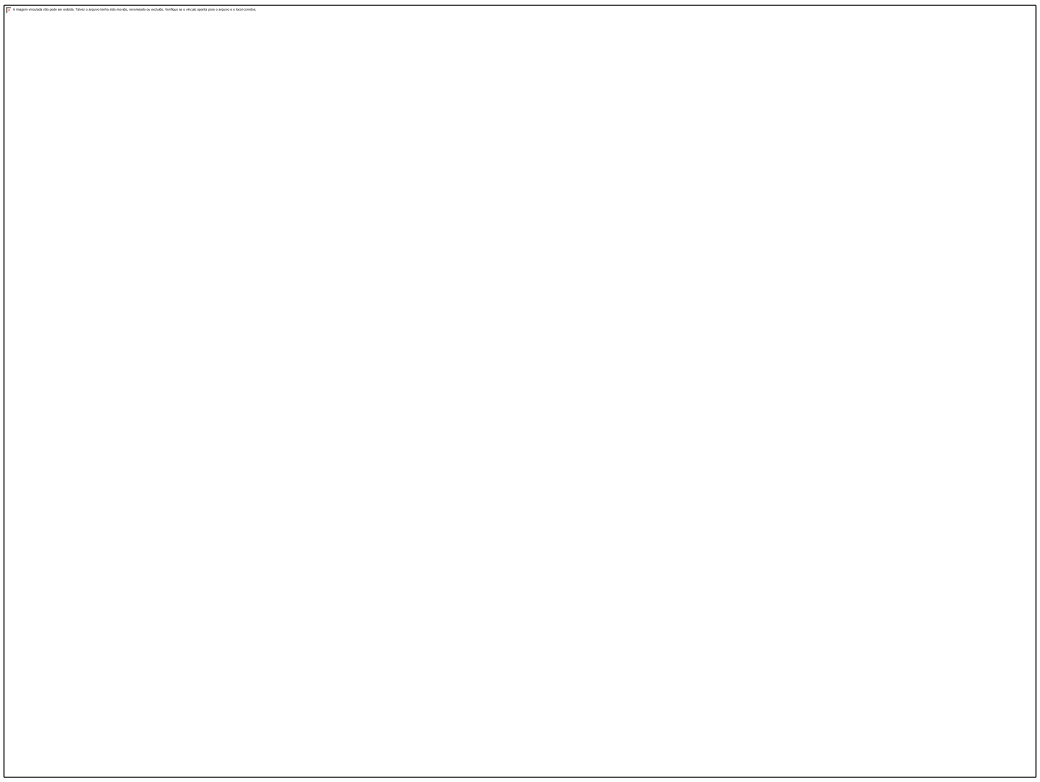


Figura 4 - Sobreposição de espectroscopia na região do UV-Visível em DMSO para a base de schiff (preto) e complexo BS-Zn (azul).

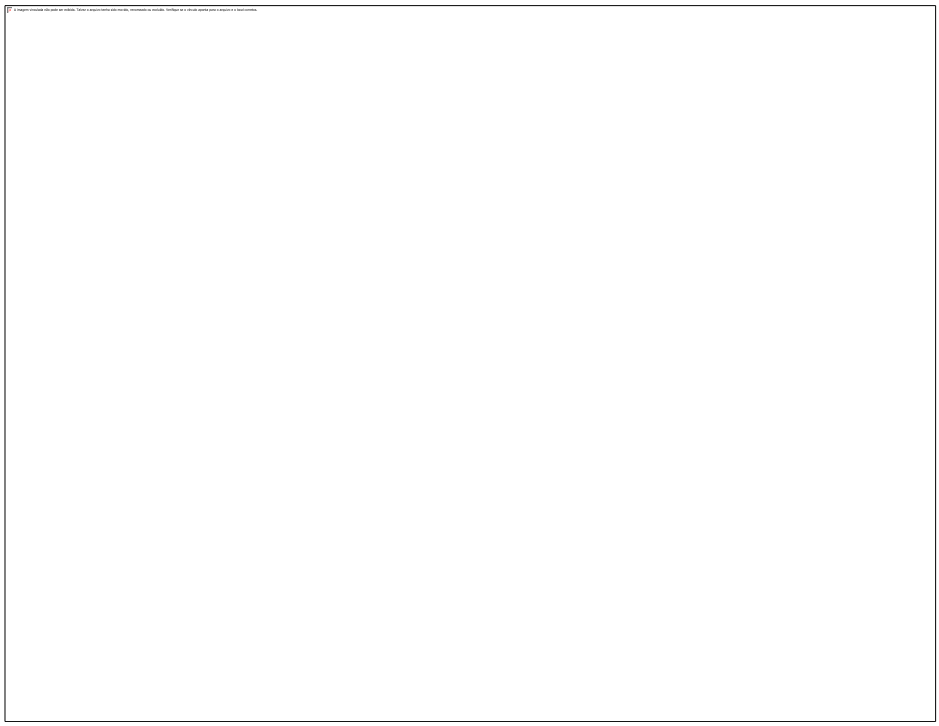


Figura 5 - Espectroscopia na região do UV-Visível em solução tampão fosfato pH 5,5 para os metais BS-Ni (preto), BS-Zn (Azul) e Mn BS-(Lilás).

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

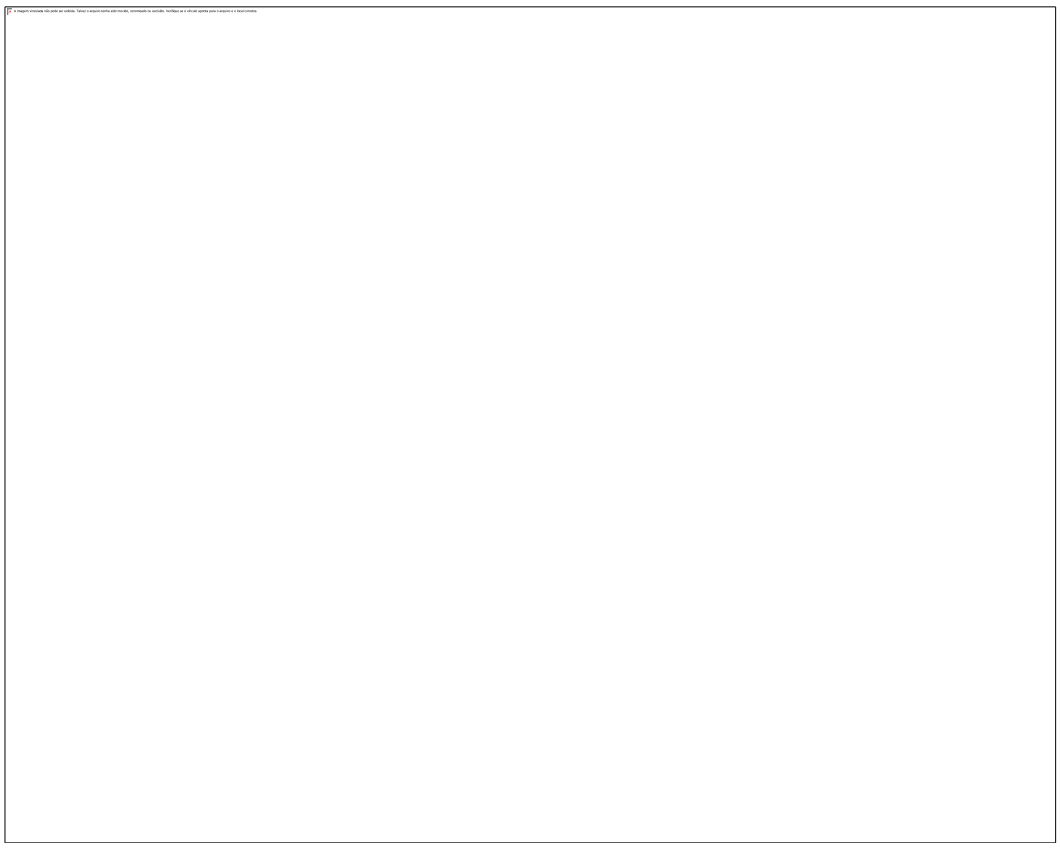


Figura 7-Sobreposição da quitosana (Vermelho) e base de Schiff (preto).

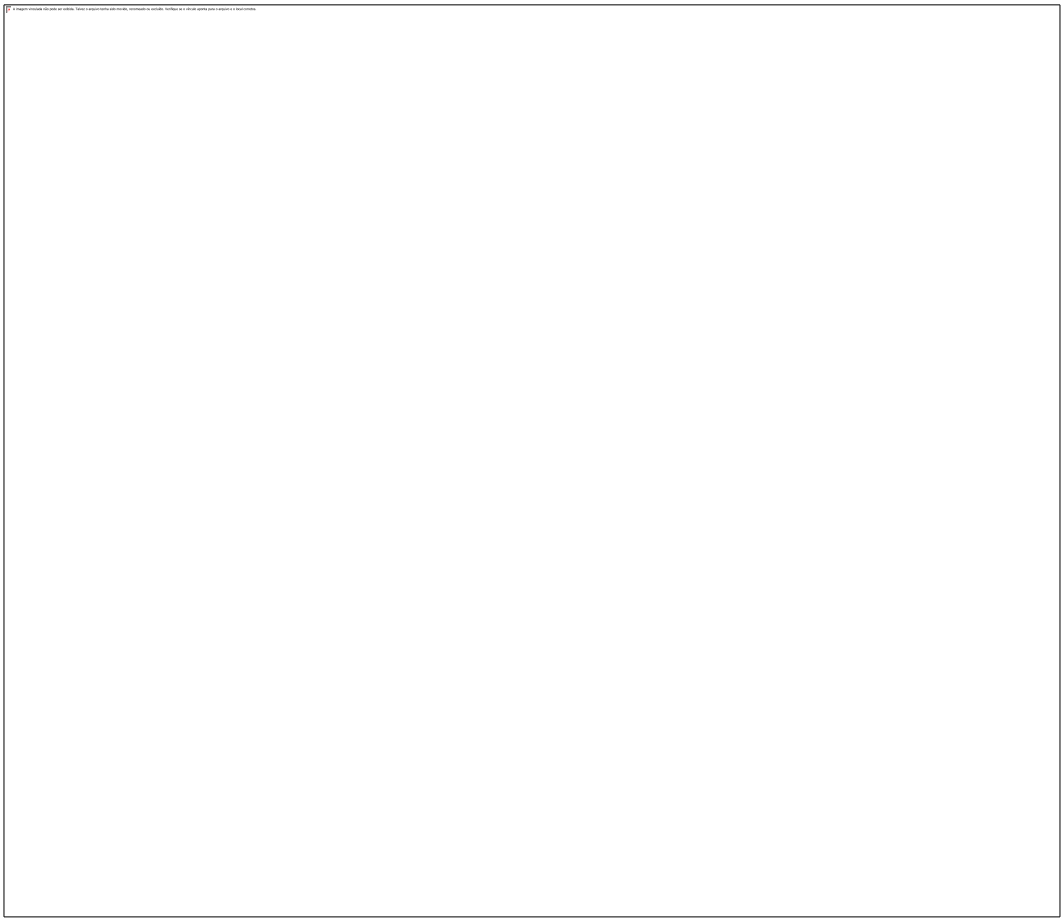


Figura 8- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa).

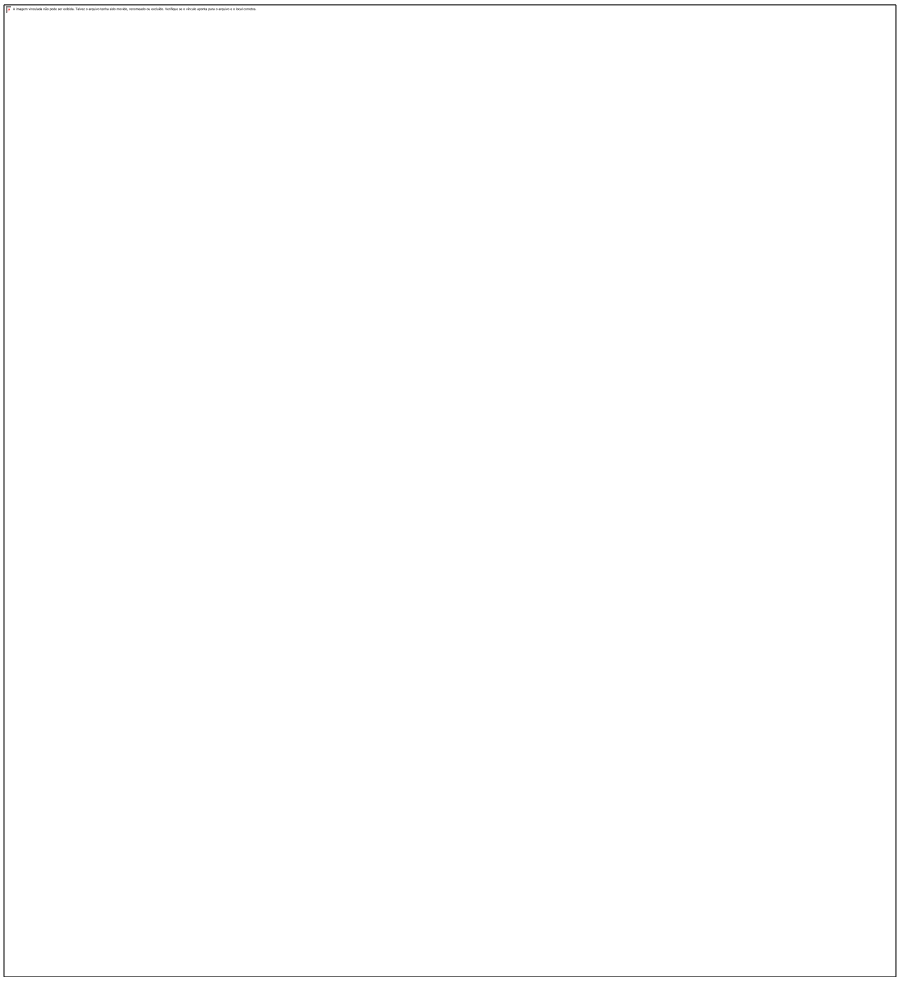


Figura 9- Sobreposição de espectros no infravermelho para BS(Preto), BS-Mn(Vermelho), BS-Zn(Azul) e BS-Ni(Rosa) numa região de 2000 a 500 cm-1.

Figura 10- tabela 3 modos vibracionais fundamentais dos espectros vibracionais dos compostos de QP, BS e BS-Mn, Bs-Zn e BS-Ni

CÓDIGO: ET0684

AUTOR: GABRIEL HENRIQUE DINIZ MANICOBA

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE NA GERAÇÃO DE GÁS H2

Resumo

O trabalho investigou a síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO_2 derivadas de estruturas metal-orgânicas (MOFs) para aplicação em fotoeletrocatálise. As amostras foram obtidas por síntese solvotermal com diferentes ligantes e analisadas por TG, DRX, BET, FTIR e microscopia eletrônica. Os resultados mostraram elevada estabilidade térmica, presença de mesoporos e redução do band gap, o que favorece a absorção na região do visível.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; Metal-Organic Frameworks; Fotoeletrocatálise

TITLE: DEVELOPMENT OF METAL-ORGANIC NANOSTRUCTURES (MOF) FOR APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS IN THE GENERATION OF H2 GAS

Abstract

This study investigated the synthesis and characterization of TiO_2 nanostructures derived from metal-organic frameworks (MOFs) for application in photoelectrocatalysis. The samples were obtained by solvothermal synthesis with different ligands and analyzed by TG, XRD, BET, FTIR, and electron microscopy. The results showed high thermal stability, the presence of mesopores, and a reduced band gap, which favors absorption in the visible region.

Keywords: Titanium dioxide; Metal-Organic Frameworks; Photoelectrocatalysis

Introdução

As Redes Metalorgânicas (Metal-Organic Frameworks – MOFs) são materiais cristalinos altamente porosos formados pela coordenação de íons metálicos a ligantes orgânicos multidentados, resultando em arquiteturas tridimensionais organizadas. Essa estrutura confere elevada porosidade, cristalinidade e forte interação metal–ligante, tornando as

MOFs promissoras para aplicações em armazenamento e separação de gases, fotocatálise e fotoeletrocatálise (DE OLIVEIRA et al., 2019; FÁVARO et al., 2016).

Entre as subclasses, destacam-se as MOFs à base de titânio (Ti-MOFs), de interesse em fotocatálise. A MIL-125, primeira Ti-MOF estável sintetizada em 2009, apresenta íons Ti^{4+} coordenados a ligantes carboxilatos e cavidades tetraédricas e octaédricas em rede cúbica compacta (PALHARES et al., 2023). O TiO_2 é frequentemente utilizado por sua alta estabilidade química e térmica (FAUSTINO et al., 2025). A síntese de Ti-MOFs como precursores de TiO_2 permite explorar ligantes específicos, como o ácido 2,5-piridinodicarboxílico, e obter estruturas com propriedades físico-químicas otimizadas, voltadas à fotocatálise heterogênea para produção sustentável de hidrogênio.

O biodiesel, obtido principalmente por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, é a rota mais eficiente e economicamente viável, sendo influenciado por parâmetros como razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação e tipo de catalisador. O metanol é o álcool mais utilizado, e catalisadores básicos homogêneos predominam por oferecerem maior rapidez reacional. O glicerol, subproduto dessa reação, representa cerca de 10% do volume total (DUARTE et al., 2022).

A produção de glicerol no Brasil, estimada em 0,5 milhão de toneladas em 2019, gera a necessidade de alternativas de aproveitamento. Como composto de baixo custo e renovável, o glicerol pode ser utilizado na reforma a vapor ou em processos fotocatalíticos para geração de hidrogênio, empregando fotocatalisadores de TiO_2 derivados de MOFs. Isso agrega valor a um resíduo pouco explorado, reduz desperdícios e contribui para tecnologias energéticas limpas e sustentáveis (DUARTE et al., 2022; FAUSTINO et al., 2025).

Diante desse cenário, este trabalho visa sintetizar e caracterizar MOFs para aplicação em fotocatálise heterogênea voltada à produção de hidrogênio. Serão realizadas a síntese dos materiais, avaliação da estabilidade térmica (TGA), estudo da morfologia (MEV), determinação da área superficial (BET), caracterização estrutural e composicional (FTIR e DRX) e investigação da eficiência fotocatalítica dos compósitos obtidos.

Metodologia

A síntese dos fotocatalisadores MOF/TiO_2 e 2,5-PDC-MOF/TiO_2 seguiu o método de Dan-Hardi et al. (2009), usando uma proporção molar de 1,5:1 entre ligante e precursor de titânio. Para ambos, os reagentes (ácido tereftálico ou ácido 2,5-piridinodicarboxílico, DMF, metanol e isopropóxido de titânio) foram misturados em um béquer de 25 mL e agitados por 10 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi transferida para um reator solvotermal, aquecida a 150 °C por 15 horas e resfriada naturalmente. O sólido obtido foi filtrado, lavado com metanol e seco.

Os materiais foram preparados com e sem calcinação. Na MOF calcinada, o aquecimento ocorreu a 10 °C/min até 450 °C, mantendo-se essa temperatura por 4 horas, resultando

em TiO_2 cristalino (fase anatase). Durante a calcinação, a estrutura original da MOF se deteriora devido à degradação do ligante acima de 300 °C (Fávaro, 2016), gerando apenas dióxido de titânio.

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica e os mecanismos de decomposição dos compostos orgânicos. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com fluxo constante, em uma faixa de aquecimento pré-definida e com taxa controlada. Durante o processo, a variação de massa das amostras em função da temperatura permitiu identificar etapas características, como perda de voláteis, desidratação, degradação da matriz orgânica e formação de resíduos carbonáceos. Esses resultados são fundamentais para compreender os mecanismos de degradação térmica, possibilitando a avaliação da resistência ao calor e fornecendo informações adicionais sobre a composição química e a integridade estrutural dos materiais. O valor obtido na TGA pode ser calculado a partir da seguinte equação 1:

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização química das amostras foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), técnica empregada para identificar grupos funcionais e ligações químicas presentes nos materiais. As amostras foram preparadas na forma de pastilha em KBr ou por deposição direta de filmes finos, garantindo homogeneidade. As análises foram conduzidas na faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 500 cm^{-1}, assegurando boa relação sinal-ruído e repetibilidade dos resultados. O espectro obtido permite identificar absorções características de vibrações moleculares (alongamento, deformação, dobramento e torção de ligações químicas), possibilitando a análise qualitativa de grupos funcionais, interações intermoleculares, alterações estruturais e presença de impurezas. Além disso, a FTIR possibilita correlacionar variações nas bandas de absorção com modificações na estrutura química decorrentes de tratamento térmico, funcionalização ou incorporação de aditivos.

Análise de difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais, possibilitando identificar fases presentes, avaliar o grau de cristalização e detectar possíveis regiões amorfas. As análises foram realizadas em pó, distribuído uniformemente sobre a pastilha, utilizando um difratômetro equipado com tubo de radiação Cu Kα, operando em condições controladas de tensão e corrente. Os padrões de difração foram obtidos na faixa de 2θ entre 20° e 80°, com passo de 5°. A partir dos picos de difração foi possível determinar parâmetros de rede, comparar com padrões da literatura para identificação de fases cristalinas e verificar a degradação dos ligantes orgânicos durante os processos de síntese e tratamento térmico. A técnica forneceu informações complementares às análises de TGA e BET, permitindo correlacionar a estrutura cristalina com propriedades térmicas e texturais dos materiais.

Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia, a topografia e a microestrutura das amostras, permitindo a obtenção de imagens em alta resolução da superfície dos materiais. Para a análise, as amostras foram fixadas em suportes condutivos e, quando necessário, recobertas com uma fina camada metálica, como ouro ou carbono, a fim de evitar o acúmulo de cargas elétricas e melhorar a qualidade das imagens. A interação do feixe de elétrons com a superfície gerou sinais secundários e retroespalhados, que foram detectados e convertidos em imagens, possibilitando a observação detalhada da textura superficial, da distribuição e do tamanho das partículas, além da porosidade e da presença de defeitos ou aglomerações.

Análise área superficial específica (BET)

A área superficial específica dos materiais foi determinada pelo modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938), que estende a teoria de Langmuir para considerar a formação de multicamadas de moléculas sobre a superfície do sólido. No modelo, a primeira camada adsorve conforme Langmuir, enquanto as camadas subsequentes apresentam energia de adsorção equivalente à energia de liquefação do adsorvato. A partir dos dados de adsorção de gases e da equação BET, é possível calcular a área superficial específica dos materiais.

Resultados e Discussões

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar o comportamento térmico dos materiais, evidenciando elevada estabilidade até 800 ºC, com pequenas diferenças entre as amostras (Figura 2). O MOF/TiO_2 apresentou uma redução de massa relativamente maior, enquanto o 2,5-PDC-MOF/TiO_2 apresentou perda menor, sugerindo que a incorporação do ligante 2,5-PDC conferiu ligeiramente maior resistência à decomposição térmica. Esses resultados são consistentes com o fato de que ambas as amostras foram previamente calcinadas a 450 ºC, transformando a MOF original em TiO_2. Conforme relatado por Fávaro (2016), a exposição de uma MOF a temperaturas superiores a 300 ºC provoca a degradação do ligante orgânico e a formação de TiO_2, comportamento corroborado pela estabilidade de massa observada na TGA. A comparação entre as amostras indica que a modificação com 2,5-PDC não compromete a estabilidade térmica, podendo até conferir maior resistência à perda de massa.

Figura 1 – Curva TG do fotocatalisador MOF/TiO2 e do 2,5-PDC-MOF/TiO2.

Fonte: Autoria própria.

A morfologia dos fotocatalisadores foi avaliada por MEV (SEM), cujas micrografias são apresentadas na Figura 2. As Figuras 2A e 2B mostram os nanomateriais MOF/TiO_2 e 2,5-PDC-MOF/TiO_2, respectivamente. Em ambas, observa-se ausência de padrão morfológico definido, apresentando apenas aglomerados de tamanhos variados. Resultados semelhantes foram relatados por Bezerra et al. (2017) e Faustino et al. (2022), que sintetizaram materiais à base de titânio com estruturas aglomeradas e sem definição específica. A substituição da morfologia porosa característica das MOFs por aglomerados

típicos de partículas de TiO_2 constitui uma evidência visual da degradação da estrutura original.

Figura 2 - Morfologia dos materiais à base de titânio após o processo de calcinação. Imagem SEM dos fotocatalisadores: (A) MOF/TiO2 e (B) 2,5-PDC-MOF/TiO2.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 1 e a Figura 3 apresentam os dados de área superficial (BET), diâmetro e volume de poros dos materiais, determinados pelo método BJH. Após a calcinação a 450 °C, ambas as amostras apresentaram redução significativa da área superficial e do volume de poros, acompanhada de aumento no diâmetro dos poros, indicando colapso da estrutura porosa e formação de TiO_2.

No MOF/TiO_2, a área superficial caiu de 376,00 $m^2 \cdot g^{-1}$ para 59,18 $m^2 \cdot g^{-1}$, o diâmetro dos poros aumentou de 4,35 nm para 9,79 nm e o volume reduziu de 0,4088 $cm^3 \cdot g^{-1}$ para 0,1448 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Para o 2,5-PDC-MOF/TiO_2, a área superficial diminuiu de 77,66 $m^2 \cdot g^{-1}$ para 40,15 $m^2 \cdot g^{-1}$, o diâmetro dos poros aumentou de 18,69 nm para 22,84 nm e o volume reduziu de 0,3628 $cm^3 \cdot g^{-1}$ para 0,2293 $cm^3 \cdot g^{-1}$.

Os resultados confirmam que a calcinação promoveu degradação do ligante orgânico e transformação das MOFs em TiO_2, corroborando as evidências obtidas por TGA e DRX.

Figura 3 –Comparação da área superficial e do diâmetro do poro entre os fotocatalisadores.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 – Área superficial por BET (SBET), volume do poro (Vp) e diâmetro do poro (Dp) dos fotocatalisadores.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4A apresenta o survey, espectro exploratório do material, enquanto a Figura 4B mostra o espectro de alta resolução do N 1s. Os resultados indicam que parte do nitrogênio proveniente do ligante foi incorporada à rede cristalina durante a calcinação, promovendo dopagem do TiO_2. Essa dopagem é consistente com os espectros de FTIR, que evidenciam a presença de grupos funcionais nitrogenados remanescentes, como ligações C–N e N–H, mesmo após o tratamento térmico. A presença desses grupos sugere que o nitrogênio não apenas se integrou à rede do TiO_2, mas também pode modificar a superfície do material, influenciando propriedades como a capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica.

Figura 4– Espectro FTIR-ATR do (A) MOF/TiO2 e (B) 2,5-PDC-MOF/TiO2.

Fonte: Autoria própria.

Os ensaios de DRX foram conduzidos em três etapas distintas: na amostra original, após a calcinação e depois do uso nos testes fotocatalíticos (Figura 5). Os padrões de difração

evidenciaram a presença das fases cristalinas Anatase e Rutilo do TiO_2, destacando-se o plano Anatase como o de maior intensidade. Além disso, picos característicos da fase Rutilo foram identificados em 27,56º, 36,08º e 41,28º. A análise dos difratogramas sugere que, durante a calcinação, a estrutura da MOF foi completamente descaracterizada devido à decomposição do ligante orgânico, resultando na formação de TiO_2 com elevado grau de cristalinidade, fato também apoiado pelas demais técnicas de caracterização.

Figura 5 – DRX dos materiais à base de titânio.

Fonte: Autoria própria.

Conclusão

Os compósitos sintetizados à base de titânio apresentaram elevada estabilidade térmica e porosidade, conforme confirmado pelas análises de TG, BET, DRX e FTIR. A substituição do ligante H_2BDC pelo 2,5-PDC promoveu modificações estruturais relevantes, como a redução da área superficial, o aumento do diâmetro médio dos poros e a diminuição do band gap de 3,08 para 2,94 eV, o que favoreceu a absorção na região do visível e evidenciou a flexibilidade estrutural das MOFs para o ajuste de suas propriedades. A calcinação a 450 °C resultou na destruição da estrutura das MOFs e na consequente formação de TiO_2, identificado nas fases anatase e rutilo. A etapa de investigação voltada para o desenvolvimento da geração de H_2 ainda será conduzida em trabalhos futuros.

Referências

CABRERA, Astrid Carolina Perez. Síntese e caracterização de Ce-MOFs como catalisadores heterogêneos na redução de CO2. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

COUTO, Allyson Henrique Mendes Fróes. DIÓXIDO DE TITÂNIO: ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.

D'ALESIO, Hugo Alejandro et al. Síntese de óxido de titânio nanoestruturado. 2013.

DAN-HARDI, Meenakshi et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. Journal of the American Chemical Society, v. 131, n. 31, p. 10857-10859, 2009.

DAN-HARDI, Meenakshi et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. Journal of the American Chemical Society, v. 131, n. 31, p. 10857-10859, 2009.

DE OLIVEIRA, Nathália Rodrigues; HORIZONTE, BELO. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs À BASE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO OBTIDO ATRAVÉS DO PET E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DO PETRÓLEO. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2019.

DOS SANTOS RIBEIRO, Valquíria Aparecida; FERRARI, Ana Maria; TAVARES, Célia Regina Granhen. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação entre TiO2 e ZnO na eficiência de remoção de cor. Brazilian Journal of Business, v. 2, n. 3, p. 2788-2798, 2020.

DOS SANTOS, Isabelle Goulart et al. Estudo do desenvolvimento da síntese das estruturas metal-orgânica (MOF) de cobalto, níquel e ferro.

DUARTE, Victória Huch et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. Meio Ambiente (Brasil), v. 4, n. 2, 2022.

FATIMA, R.; PARK, S.; KIM, J. O. Effect of molar ratio of Ti/Ligand on the synthesis of MIL-125 (Ti) and its adsorption and photocatalytic properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 90, p. 166-177, 2020.

FAUSTINO, Emerson. DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO PARA FOTOGERAÇÃO DE H2 E FOTODEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO. 2025. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL.

FÁVARO, Marcelo Alves. Síntese e caracterização da MOF NH2-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. 2016.

FÁVARO, Marcelo Alves. Síntese e caracterização da MOF NH2-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

FLOR, Jader Barbosa da Silva. Síntese e funcionalização de Metal-Organic Frameworks (MOFs) visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de conversão de CO2. 2017.

HAN, Guo-Ying et al. Defect engineered Ti-MOFs and their applications. Chemical Society Reviews, 2025.

HENKES, Jairo Afonso; LEBID, Taras. ÓLEO DE DENDÊ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UM ESTUDO DE CASO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS ECONÔMICA, ECOLÓGICA E SOCIAL DA CULTURA DESTA OLEAGINOSA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, v. 4, n. 1, p. 416-447, 2015.

LIU, Yongqi et al. Three-ligand Ti-MOFs for high-efficient photocatalytic H2 evolution. Chemical Engineering Journal, v. 482, p. 149193, 2024.

PALHARES, Hugo Guimaraes et al. Desenvolvimento de redes metalorgânicas (MOFs) com arquitetura de poros otimizada para remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos. 2023.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº, v. 31, p. 29, 2003.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SUN, Yayong et al. Large titanium-oxo clusters as precursors to synthesize the single crystals of Ti-MOFs. ACS Materials Letters, v. 3, n. 1, p. 64-68, 2020.

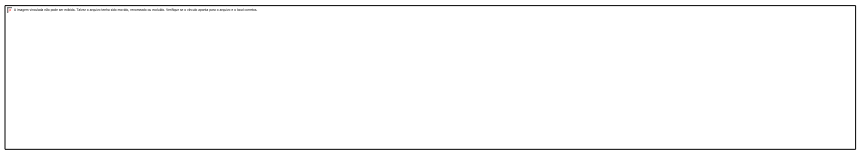
WANG, W.; QIANG, W.; CHEN, C.; SUN, D. NH_2-MIL-125-Derived N-Doped TiO2@ C Visible Light Catalyst for Wastewater Treatment. Polymers, v. 16, n. 2, p. 186, 2024.

WEN, G.; GUO, Z. Facile modification of NH2-MIL-125 (Ti) to enhance water stability for efficient adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 541, p. 58-67, 2018.

XIN, Xin et al. Dual-Ligand Ti-MOFs with Push–Pull Effect for Photocatalytic H2 Production. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 15, n. 1, p. 1053-1062, 2022.

Anexos

Equação de 1. Ánálise termogravimétrica (TGA)



Equação 2. BET

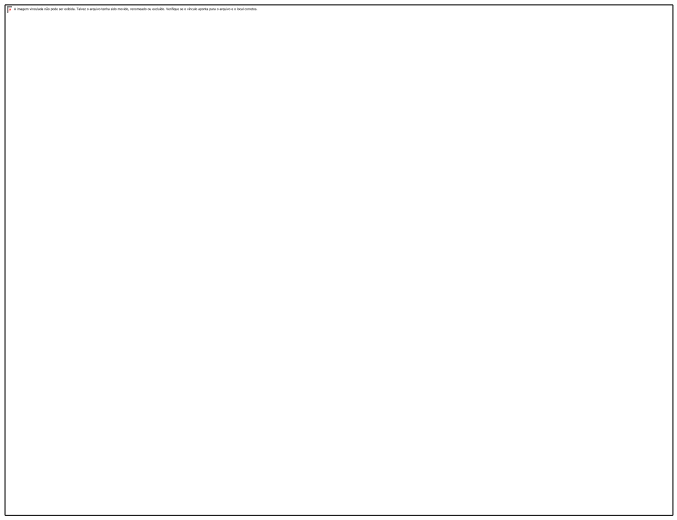


Figura 1 – Curva TG do fotocatalisador

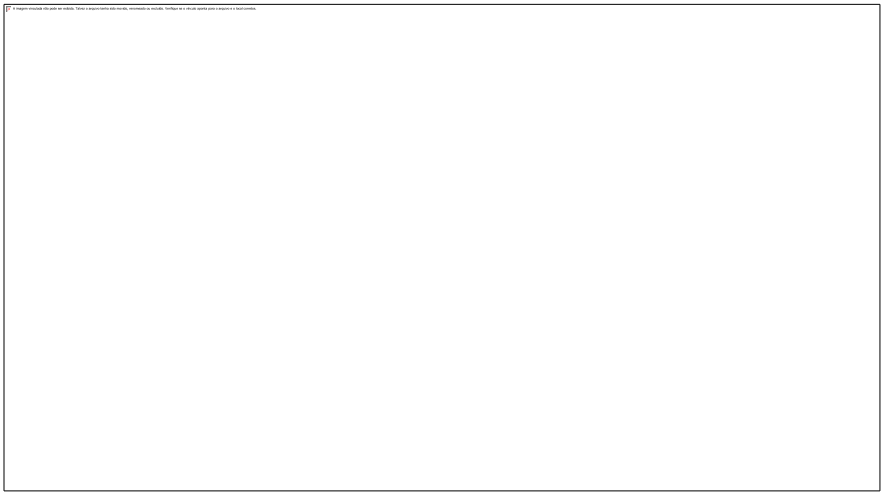


Figura 2 - Morfologia dos materiais

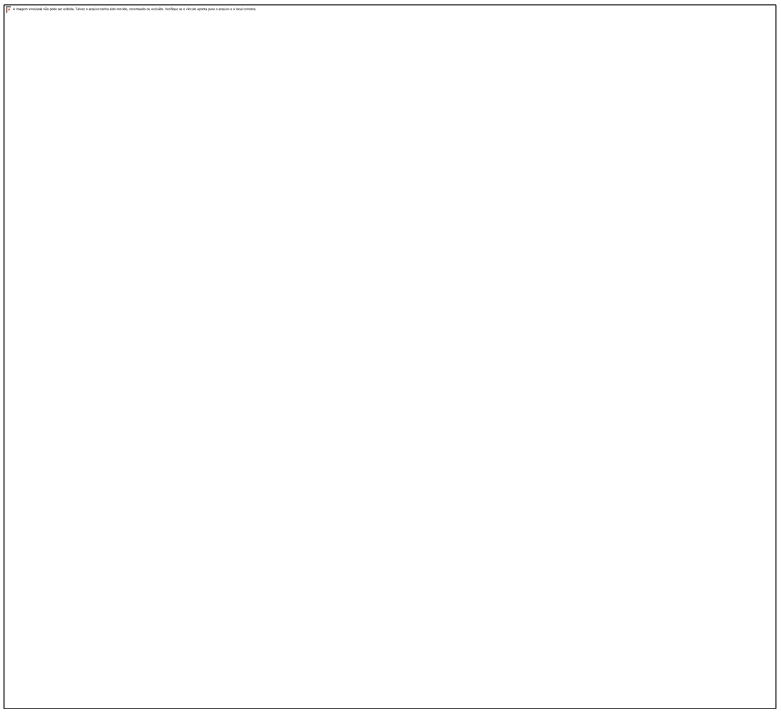


Figura 3 –Comparação da área superficial

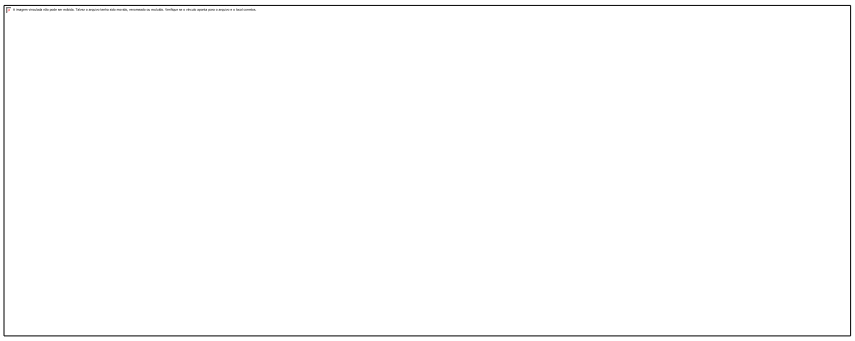


Tabela 1 – Área superficial por BET

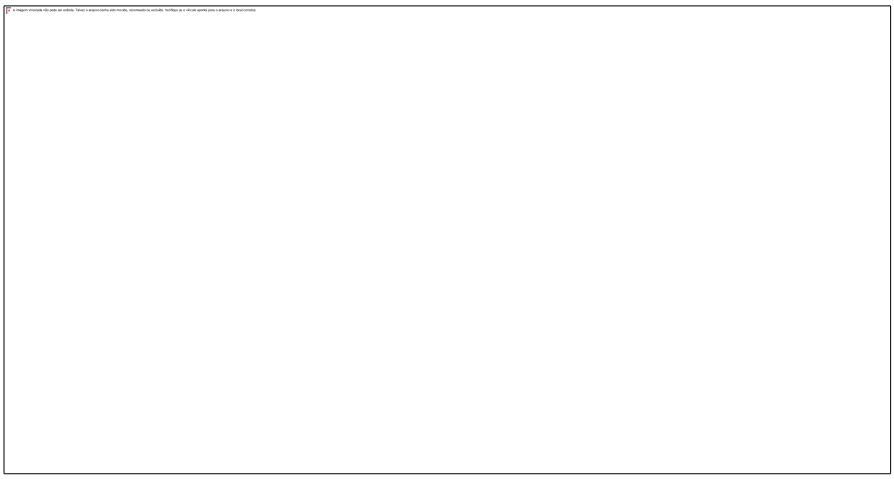


Figura 4– Espectro FTIR-ATR

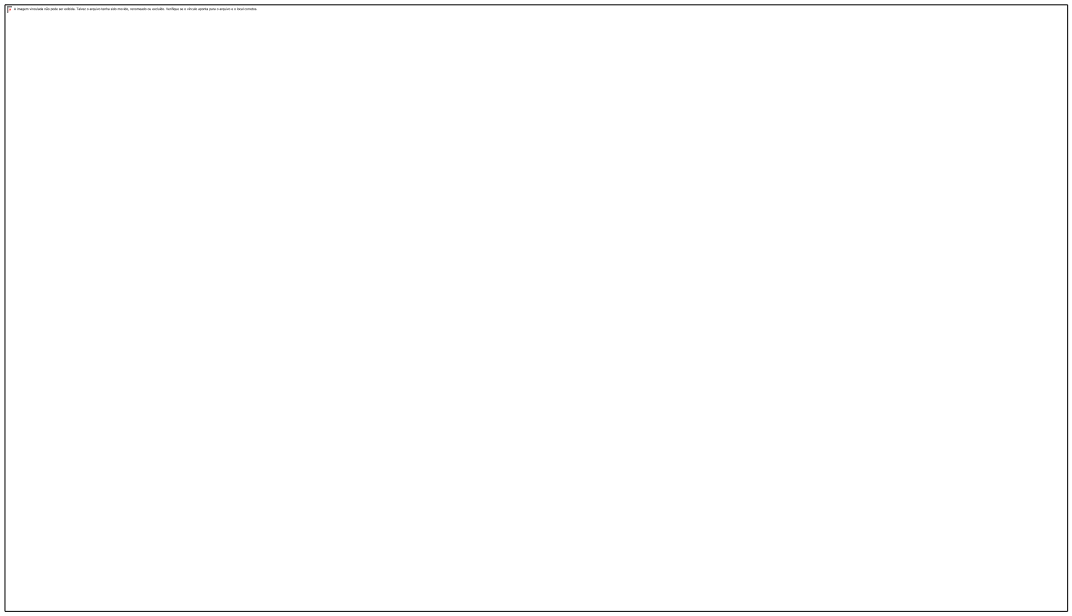


Figura 5 – DRX dos materiais à base de titânio.

CÓDIGO: ET0686

AUTOR: LARA IASMIN ALVES DA ROCHA

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos sob óxidos de TiO2/MFe2O4

Resumo

Este trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores à base de ferritas, $CuFe_2O_4/TiO_2$ e $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$, na fotodegradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, como o paracetamol e o corante vermelho remazol. Os materiais foram obtidos pelo método Pechini modificado e caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia UV-Vis e análise de potencial zeta. Os ensaios fotocatalíticos mostraram que o $CuFe_2O_4$-TiO_2-P apresentou desempenho comparável ao TiO_2 comercial na degradação de paracetamol (18%), enquanto o catalisador $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$, após tratamento redutor, atingiu 100% de remoção do corante em 1 hora, devido à ativação do processo foto-Fenton. Os resultados indicam que os catalisadores sintetizados são promissores para aplicações no tratamento de efluentes, destacando-se pela sua atividade sob luz visível e propriedades magnéticas que favorecem a recuperação do material.

Palavras-chave: Fotocatálise; Poluentes orgânicos; Degradação de corantes e fármacos

TITLE: Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2/MFe2O4 oxides

Abstract

This work investigated the synthesis, characterization, and application of ferrite-based catalysts, $CuFe_2O_4/TiO_2$ and $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$, in the photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous medium, such as paracetamol and Remazol Red dye. The materials were obtained by the modified Pechini method and characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and zeta potential analysis. Photocatalytic tests showed that $CuFe_2O_4$-TiO_2-P exhibited performance comparable to commercial TiO_2 in paracetamol degradation (18%), while the $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$ catalyst, after reductive

treatment, achieved 100% dye removal within 1 hour due to the activation of the photo-Fenton process. The results indicate that the synthesized catalysts are promising for applications in wastewater treatment, standing out for their activity under visible light and magnetic properties that favor material recovery.

Keywords: Photocatalysis; Organic pollutants; Dyes and pharmaceuticals degradati

Introdução

O impacto ambiental causado pelos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) tem se tornado uma preocupação significativa, sobretudo devido à sua resistência aos métodos convencionais de degradação. Entre esses compostos, destacam-se os fármacos, como os analgésicos amplamente utilizados no tratamento de dores e febre, além dos corantes, que são frequentemente empregados pelas indústrias têxtil e de plásticos para coloração. Essas substâncias apresentam características recalcitrantes atribuídas à presença de grupos funcionais que conferem elevada estabilidade química, toxicidade, bioacumulatividade e longa meia-vida no ambiente. Tais propriedades dificultam a decomposição dos POPs e favorecem seu acúmulo em ecossistemas aquáticos, resultando na contaminação de recursos hídricos essenciais à vida (KUMAR et al., 2022a; GAUR et al., 2018).

Diante desse cenário, a fotocatálise tem se destacado como uma abordagem promissora para a degradação eficiente de compostos orgânicos complexos. Trata-se de um processo que utiliza a incidência de luz para acelerar reações químicas por meio de um material semicondutor, denominado fotocatalisador, o qual absorve a radiação luminosa e desencadeia reações oxidativas capazes de mineralizar substâncias tóxicas. A eficácia dessa técnica tem sido amplamente demonstrada, como no estudo conduzido por Coelho et al. (2021), que avaliou nanocompósitos de $CoFe_2O_4/TiO_2$ na degradação de fármacos como a ciprofloxacina, atingindo até 90% de remoção sob luz visível, além de destacar a recuperação magnética e a boa estabilidade do catalisador. Resultados igualmente expressivos foram observados por Martins et al. (2022), que relataram a degradação de diversos corantes industriais, atingindo até 99% de remoção com compósitos magnéticos de $TiO_2/CoFe_2O_4$ sob luz UV e visível, mesmo na ausência de oxidantes adicionais.

Dessa forma, o presente trabalho se propõe a investigar catalisadores à base de óxidos mistos: $CuFe_2O_4/TiO_2$ e $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$ na reação de fotodegradação de poluentes orgânicos, como paracetamol e o corante vermelho remazol, em meio aquoso. O objetivo é avaliar o desempenho desses materiais quanto à eficiência na remoção dos contaminantes e à possibilidade de separação magnética pós-reação, visando ao desenvolvimento de uma rota sustentável e eficaz para o tratamento de efluentes.

Metodologia

MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes e equipamentos utilizados no estudo seguem nas Tabelas 1 e 2.

SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese do $CuFe_2O_4$ foi realizada pelo método Pechini modificado. Inicialmente, os sais metálicos $FeCl_3 \cdot 9H_2O$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ foram dissolvidos em água com ácido cítrico, sendo a mistura aquecida a 60 °C sob agitação, com adições periódicas de água destilada a cada 15 minutos por 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para 80 °C com continuidade das adições de água, e posteriormente foi adicionado etilenoglicol como agente quelante. A mistura resultante foi seca e submetida a uma pré-calcinação em mufla a 300 °C por 1 hora (rampa de 10 °C/min), seguida de maceração e calcinação final a 700 °C por 2 horas (rampa de 5 °C/min). Foram aplicadas duas rotas distintas para combinar as fases dos catalisadores. Inicialmente, a fase de titânio foi incorporada usando isopropóxido de titânio IV (ISO) e TiO2 comercial. Na síntese do CuFe2O4-TiO2-P, a CuFe2O4 foi dispersa em etanol sob ultrassom. Em seguida, adicionou-se o ISO com nova homogeneização ultrassônica. O material precipitou-se com água Milli-Q, foi envelhecido por 20 horas à temperatura ambiente, seco a 100 ºC por 8 horas e finalmente calcinado a 400 ºC por 1 hora. Para o CuFe2O4-TiO2-C, partiu-se de uma adaptação do método Pechini. O TiO2 comercial (15% m/m) foi incorporado já na etapa de mistura das soluções precursoras metálicas com ácido cítrico. A síntese do SiO2/SrFe12O19 utilizou o método Pechini modificado, dissolvendo os precursores metálicos em solução de ácido cítrico sob aquecimento a 60 ºC. Posteriormente, adicionou-se TEOS, elevando a temperatura a 90 ºC por 2 horas antes da inserção de etilenoglicol. Após pré-calcinação a 250 ºC (2 h), o sólido foi macerado e calcinado a 800 ºC (2 h). Por fim, uma fração do material foi reduzida sob fluxo de hidrogênio (30 mL.min-1) a 600 ºC por 5 minutos.

CARACTERIZAÇÃO

As amostras dos catalisadores CuFe2O4, CuFe2O4/TiO2-C, CuFe2O4/TiO2-P, SiO2/SrFe12O19 e do TiO2 comercial foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), utilizando o difratômetro Bruker D2 Phaser com radiação CuKα (λ = 1,54 Å), analisando os padrões de difração no intervalo de 2θ entre 15° e 90°, com interpretação dos dados pelo software X-Pert HighScore Panalytical. O potencial zeta do catalisador CuFe2O4/TiO2-P foi medido com um analisador Stabino (Colloid Metrix), a partir de uma dispersão de 1 mg/mL em solução de paracetamol sem ajuste de pH (condição natural da solução, pH 6). Já para o SiO2/SrFe12O19, a análise foi realizada com o material disperso em água sob as mesmas condições. A determinação do band gap dos catalisadores CuFe2O4/TiO2-P e SiO2/SrFe12O19 foi realizada por espectroscopia UV-Vis (Evolution One) na faixa de 190 a 1100 nm, utilizando esfera de integração para coleta de reflectância difusa e posterior cálculo pelo método de Tauc.

ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A solução estoque do paracetamol (100 ppm) foi preparada e homogeneizada em banho de ultrassom, sendo posteriormente diluída para concentração de 25 ppm. A solução do corante vermelho foi preparada com concentração ajustada a 25 ppm. Antes de serem utilizadas nos experimentos, todas as soluções foram novamente submetidas ao ultrassom para garantir a homogeneização. Os ensaios de degradação foram conduzidos sob irradiação de lâmpadas de vapor de mercúrio (20 W), utilizando 200 mL das soluções

contaminadas, contendo 0,050 g de catalisador. Para garantir o equilíbrio de adsorção, as misturas permaneceram no escuro por 30 minutos antes do início da irradiação. Ensaios em branco (sem catalisador) também foram realizados como controle. No caso do paracetamol, foram investigadas as contribuições da fotólise simples, da fotólise em meio ácido (pH 4, ajustado com HCl 0,1 mol·L^{-1}) e da presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 a 1 mM), com coletas realizadas a cada 1 hora, durante 5 horas. Para o corante vermelho remazol, seguiram-se protocolos semelhantes, com amostragens realizadas aos 15, 30, 45 e 60 minutos após o início da irradiação. As amostras coletadas foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis DR 5000™, equipado com lâmpada de xenônio e operando na faixa de 200 a 800 nm. Antes da análise, as alíquotas foram previamente filtradas utilizando membranas de 0,22 µm.

Resultados e Discussões

A análise de Difração de Raios X (DRX) confirmou a presença de múltiplas fases nos materiais sintetizados. No catalisador $CuFe_2O_4$ puro, foram observados picos característicos da sua estrutura espinélio, além de sinais de hematita (Fe_2O_3) e óxido de cobre (CuO). A amostra $CuFe_2O_4$-TiO_2-P apresentou picos compatíveis com a fase anatase, enquanto a amostra $CuFe_2O_4$-TiO_2-C revelou a presença da fase rutilo, confirmando a influência do método de síntese e dos precursores utilizados, conforme mostrado na figura 1. Para o catalisador SiO_2/$SrFe_{12}O_{19}$, a DRX indicou uma mistura de fases, incluindo hexaferrita de estrôncio, magnetita, hematita e sílica, conforme ilustrado na figura 2.

A análise do band gap revelou valores de 1,60 eV para o $CuFe_2O_4$-TiO_2-P (figura 3) e 1,38 eV para o SiO_2/$SrFe_{12}O_{19}$ (figura 4), o que confirma o potencial desses materiais para absorção de luz visível. O potencial zeta mostrou valores próximos a zero para o $CuFe_2O_4$-TiO_2-P (1,0 mV) e fortemente negativos para o SiO_2/$SrFe_{12}O_{19}$ (-43,0 mV), favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos. Esses resultados estão representados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Nos testes fotocatalíticos, a maior eficiência na degradação do paracetamol foi observada com o catalisador $CuFe_2O_4$-TiO_2-P, que alcançou cerca de 18% de remoção (figura 7), resultado próximo ao do TiO_2 comercial (19%). O catalisador SiO_2/$SrFe_{12}O_{19}$ foi mais eficaz na degradação do corante vermelho remazol (CIVR), atingindo 76% de remoção antes da redução e 100% após tratamento redutor, em apenas 1 hora (figura 8). Esse aumento de eficiência foi atribuído à ativação do processo foto-Fenton pela presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+}, que promovem a geração de radicais hidroxila altamente reativos na presença de peróxido de hidrogênio. Esses radicais promovem uma oxidação avançada da estrutura do contaminante, potencializando a fotodegradação (Kasiri et al., 2008; Brillas, 2022; Xiang et al., 2022).

Em comparação com a literatura, os resultados obtidos para o catalisador $CuFe_2O_4$/TiO_2-P apresentaram desempenho promissor, ainda que inferior ao de sistemas mais

otimizados. Coelho et al. (2021) reportaram a utilização de compósitos $CoFe_2O_4/TiO_2$ para a degradação de ciprofloxacina, atingindo taxas de remoção de até 90% sob luz visível. Esse resultado superior pode ser atribuído não apenas ao tipo de contaminante, já que o paracetamol é reconhecidamente mais resistente à fotodegradação, mas também à diferença nas propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores empregados. Apesar disso, a eficiência semelhante à do TiO_2 comercial alcançada pelo $CuFe_2O_4/TiO_2$-P neste trabalho, mesmo com menor conteúdo de anatase, reforça o potencial do compósito sintetizado como alternativa viável e economicamente acessível.

Por outro lado, catalisadores produzidos com maior controle estrutural, como os de TiO_2 anatase obtidos via sol-gel descritos por Silva et al. (2020), alcançaram remoções de até 99,8% de corantes como Rodamina B e Remazol Red B. Esses resultados evidenciam a importância da pureza de fase, alta cristalinidade e área superficial no desempenho fotocatalítico. Diferentemente disso, o $CuFe_2O_4/TiO_2$-P apresenta múltiplas fases e menor cristalinidade, o que pode limitar sua eficiência, embora ofereça vantagens como a resposta à luz visível e a recuperação magnética.

O catalisador $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$, por sua vez, mostrou desempenho notável na degradação do corante CIVR, alcançando 100% de remoção em apenas 60 minutos após o tratamento redutor. Esse resultado supera os obtidos por Martins et al. (2022), que utilizaram compósitos de $TiO_2/CoFe_2O_4$ e observaram taxas de degradação entre 97% e 99% sob irradiação UV e visível, sem adição de oxidantes. No presente estudo, a introdução de H_2O_2 aliada ao tratamento redutor parece ter potencializado significativamente a geração de espécies oxidantes reativas, ativando o mecanismo foto-Fenton, fenômeno também discutido por Kasiri, Aleboyeh e Aleboyeh (2008) e Xiang et al. (2022).

Além disso, os valores de band gap estimados para os catalisadores sintetizados neste trabalho, 1,60 eV para o $CuFe_2O_4/TiO_2$-P e 1,38 eV para o $SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$, estão em conformidade com os valores relatados na literatura para materiais baseados em ferritas e hexaferritas, como os apresentados por Ismael et al. (2024), Masunga et al. (2021), Banihashemi et al. (2019) e Shah et al. (2020). Essa faixa energética é favorável à absorção de luz na região visível, o que representa uma vantagem significativa para aplicações ambientais com base em luz solar.

Conclusão

Desse modo, o presente estudo demonstrou que, embora a eficiência na degradação de fármacos como o paracetamol tenha sido limitada, os catalisadores desenvolvidos apresentaram desempenho altamente competitivo na remoção de corantes, especialmente quando ativados por mecanismos avançados de oxidação, como o processo foto-Fenton. A combinação de propriedades magnéticas, capacidade de ativação sob luz visível e possibilidade de reutilização posiciona esses materiais como alternativas sustentáveis e eficazes para o tratamento de efluentes orgânicos, com grande potencial para aplicações ambientais em escala real.

Referências

BRILLAS, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils: a review. Separation and Purification Technology, v. 284, p. 1-36, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120290.

COELHO, L. M. et al. Magnetically recoverable $TiO_2/CoFe_2O_4$ nanocomposites for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under visible light. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104722.

GAUR, N. et al. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. Journal of Cleaner Production, v. 198, p. 1602-1631, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.076.

ISMAEL, M. et al. A simple sol–gel method for the synthesis of Pt co-catalyzed spinel-type $CuFe_2O_4$ for hydrogen production: the role of crystallinity and band gap energy. Fuel, v. 359,p. 130429, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130429.

KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, v. 84, p. 9-15, 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.024.

KUMAR, J. A. et al. Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. Science of the Total Environment, v. 831, p. 154808, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808.

MARTINS, T. et al. Highly efficient degradation of textile dyes using $TiO_2/CoFe_2O_4$ composites under UV and visible light. Environmental Technology & Innovation, v. 28, p. 102814, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102814.

MASUNGA, N. et al. Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method. Materials Science & Engineering: B, v. 272, p. 115368, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115368.

SHAH, S. et al. Reduced graphene oxide (RGO) induced modification of optical and magnetic properties of M-type nickel doped barium hexaferrite. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 93, p. 579-586, 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/s10971-019-05210-0.

SILVA, C. M. et al. Sol–gel synthesis of TiO_2 nanoparticles: control of polymorphism and size by acid and base catalysis. Materials Research Bulletin, v. 125, p. 110805, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110805.

SOARES, Pedro Vinícius Fernandes. Fotodegradação de poluentes orgânicos com catalisadores à base de ferro. 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.

XIANG, D. et al. Synergistic photocatalysis-Fenton reaction of flower-shaped CeO_2/Fe_3O_4 magnetic catalyst for decolorization of high concentration Congo red dye. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 647, p. 129021, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129021.

Anexos

Tabela 1 – Reagentes utilizados

Tabela 2 – Equipamentos utilizados

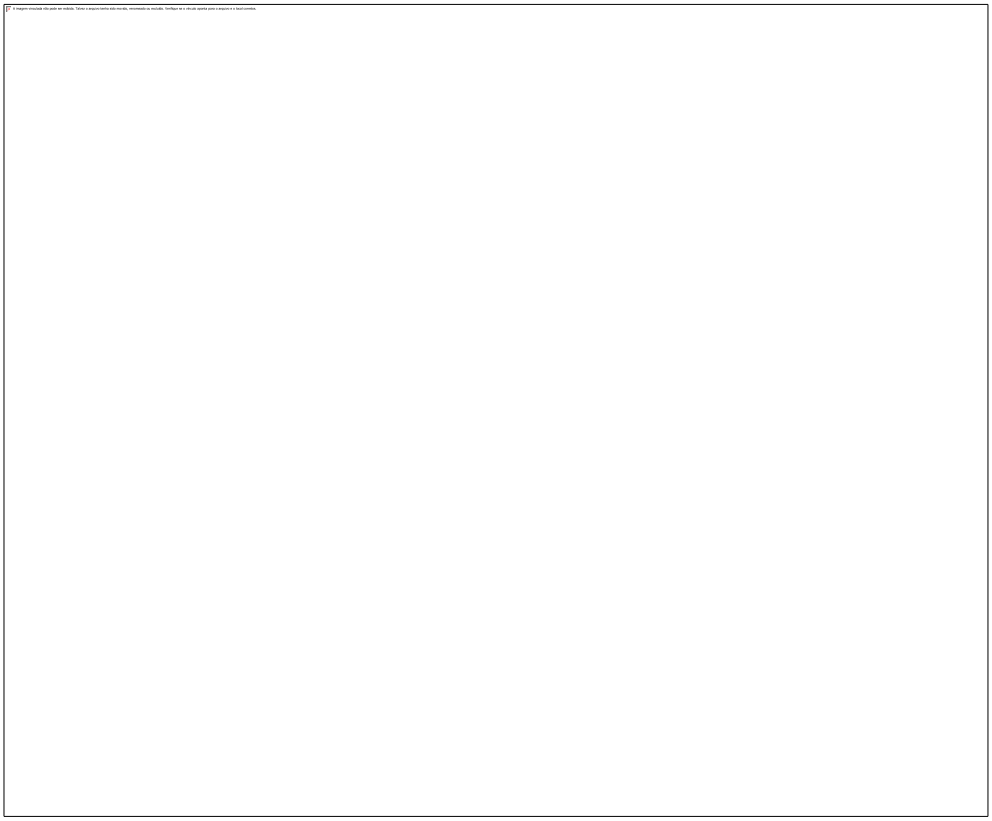


Figura 1 – Difratograma para o catalisador à base de CuFe2O4/TiO2

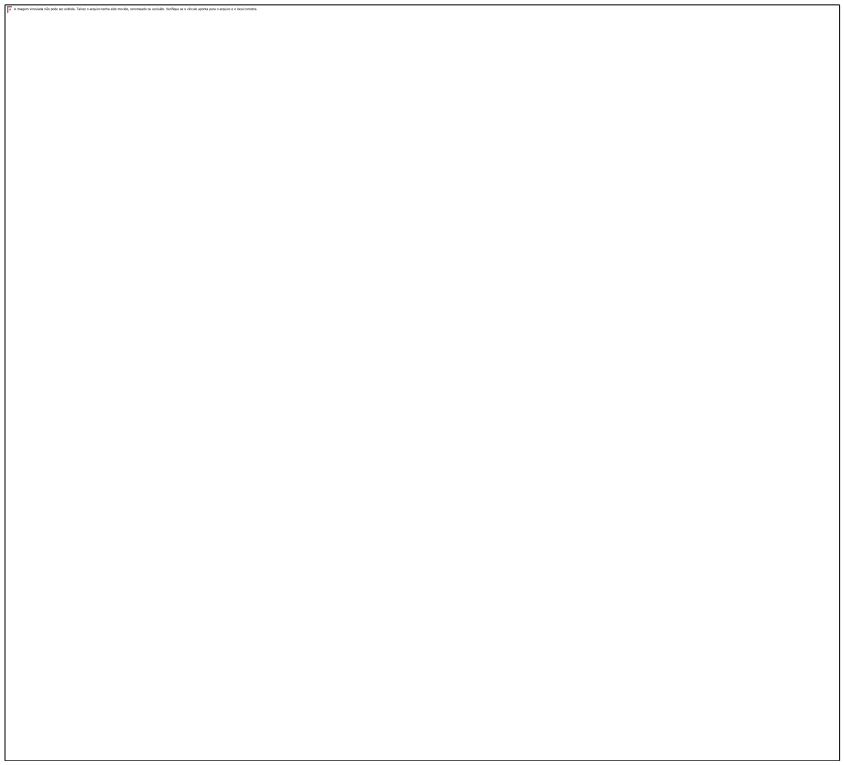


Figura 2 – Difratograma para o sólido SiO2/SrFe12O19.

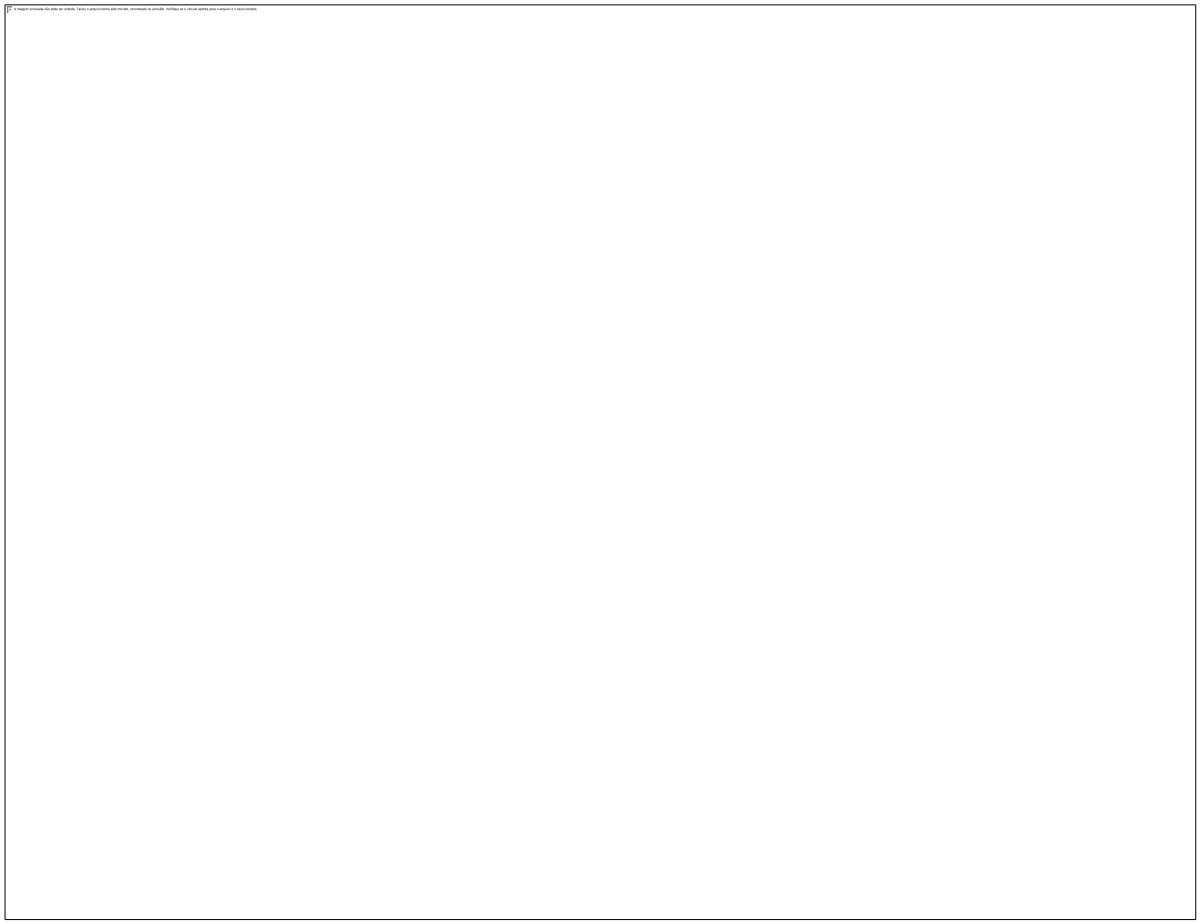


Tabela 3 – Estrutura e nomenclatura das fases presentes em cada um dos fotocatalisadores.

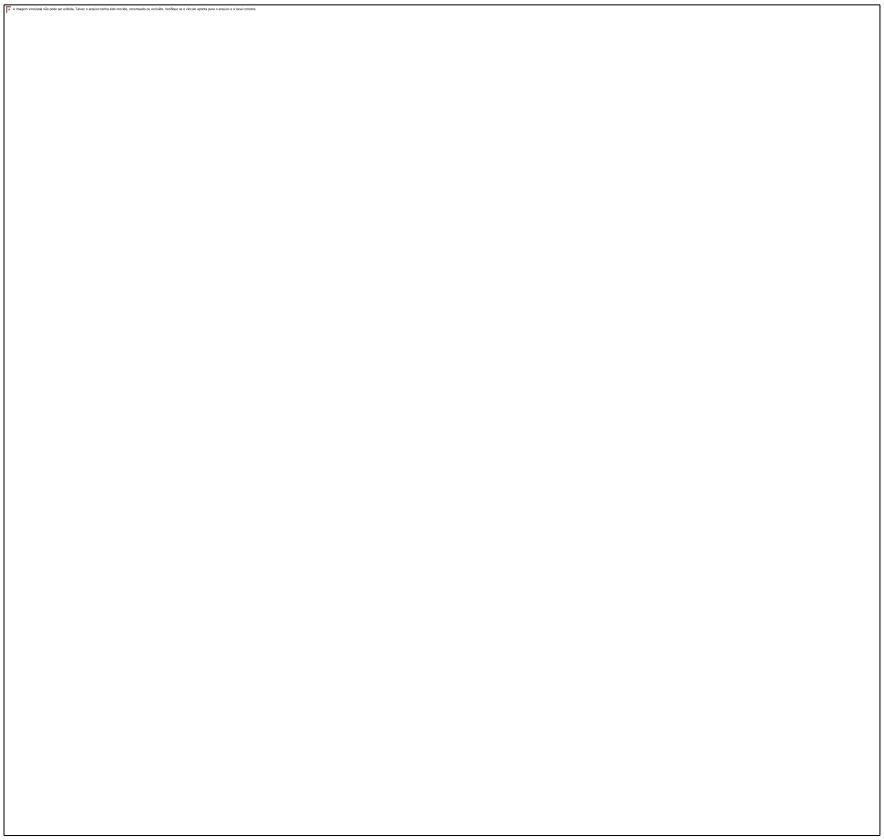


Figura 3 – Energia de Band gap para o sólido CuFe2O4/TiO2

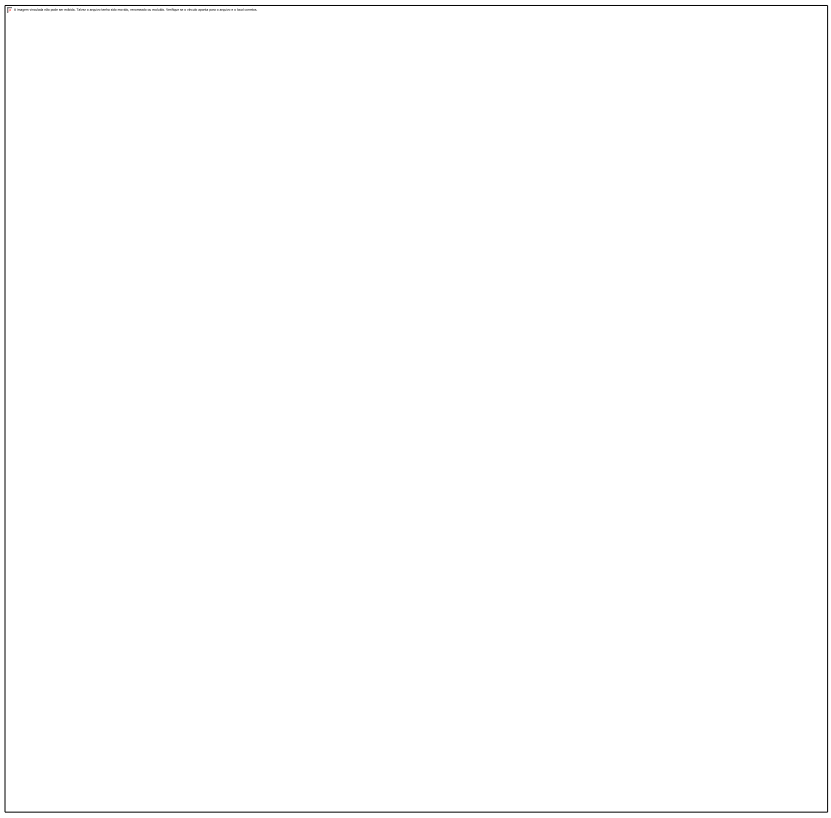


Figura 4 – Energia de Band gap para a amostra SiO2/SrFe12O19

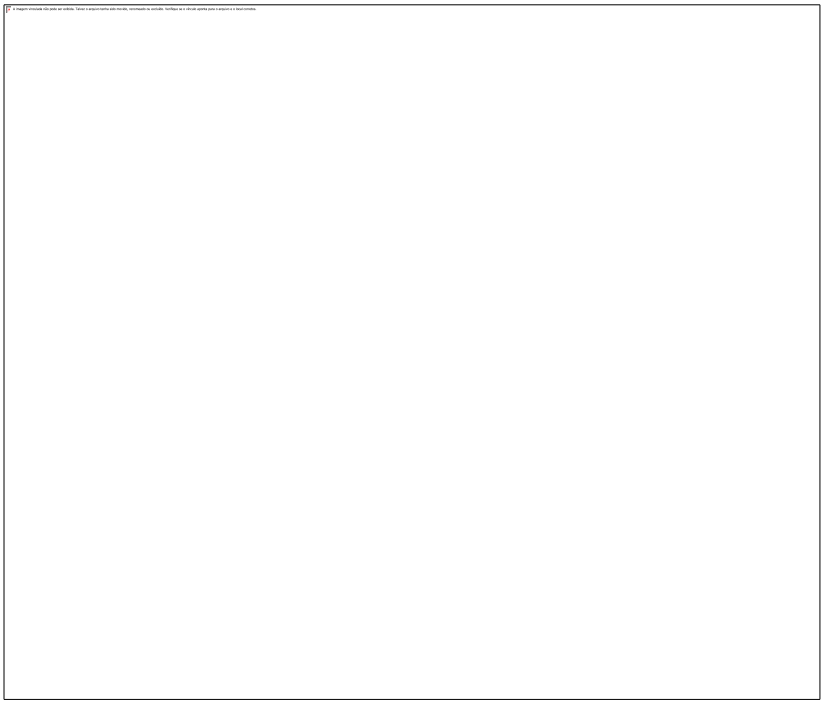


Figura 5 – Potencial zeta do catalisador CuFe2O4/TiO2

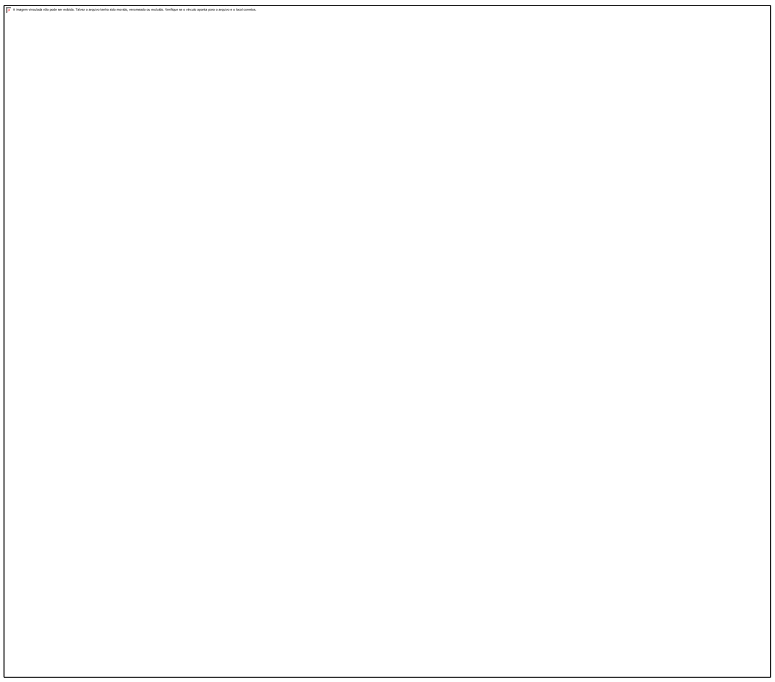


Figura 6 – Potencial zeta do catalisador SiO2/SrFe12O19

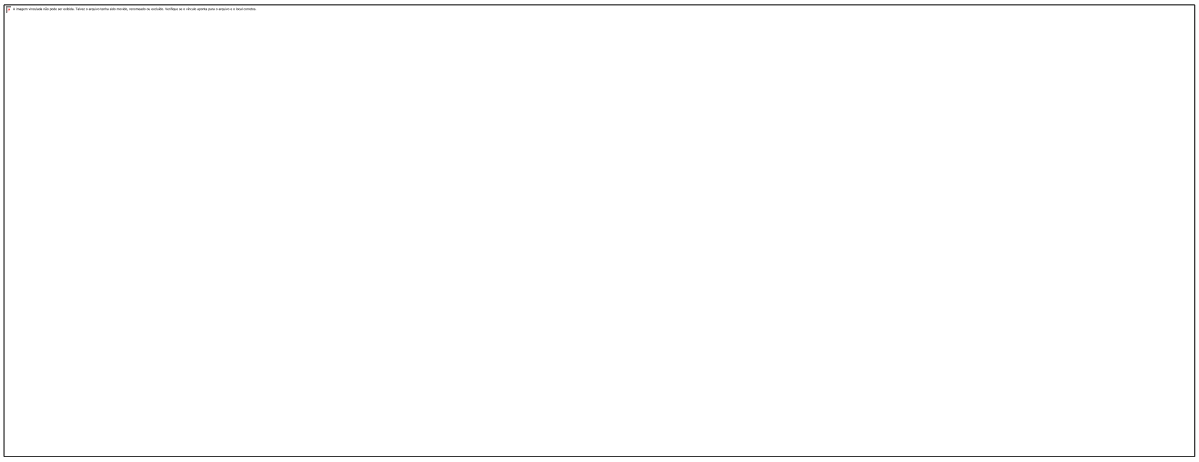


Figura 7 – Performance catalítica dos poluentes orgânicos com o material CuFe2O4/TiO2 e seus tempos negativos referentes a adsorção a) paracetamol e b) CIVR

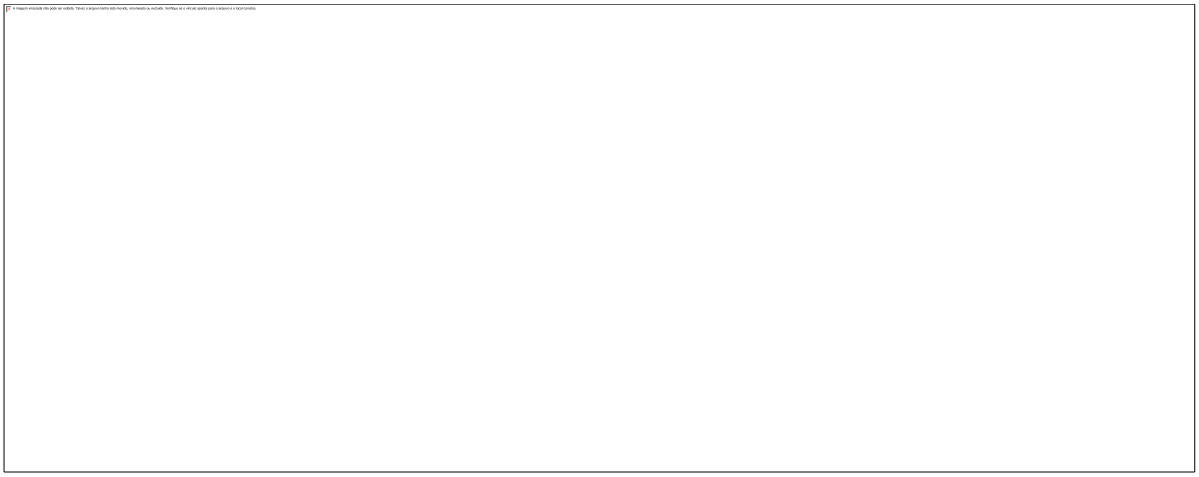


Figura 8 – Desempenho fotocatalítico dos contaminantes com o catalisador SiO2/SrFe12O19 e seus tempos negativos referentes a adsorção, a) paracetamol e b) CIVR

CÓDIGO: ET0719

AUTOR: PEDRO OLIVEIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: Design de Catalisadores para Ativação da Ligação C-H: desenvolvimento de ferramentas para análise de estrutura eletrônica

Resumo

O aquecimento global e a crescente demanda por fontes renováveis de energia têm motivado inúmeros estudos sobre a adsorção de gases em superfícies minerais. Neste trabalho, investigou-se a adsorção de metano em diferentes planos cristalográficos da calcita ($CaCO_3$), utilizando simulações clássicas de campo de força em conjunto com algoritmos de Monte Carlo. Foram calculadas as energias de superfície e de adsorção, além da identificação dos sítios de adsorção nos planos (110), (100), (103), (105) e (104). Embora a metodologia clássica empregada não tenha reproduzido com êxito os dados previamente reportados na literatura, os resultados obtidos evidenciam tendências relevantes e constituem um ponto de partida valioso para estudos futuros. Pesquisas subsequentes que façam uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e de outros métodos quânticos são esperadas para fornecer insights mais precisos sobre a estabilidade e o comportamento de adsorção do metano nas superfícies da calcita.

Palavras-chave: Adsorção de gases, Calcita ($CaCO_3$), Simulações de campo de força

TITLE: Catalyst Design for C-H Bond Activation: Development of Tools for Electronic Structure Analysis

Abstract

Global warming and the increasing demand for renewable energy sources have motivated numerous studies on gas adsorption on mineral surfaces. In this work, the adsorption of methane on different crystallographic planes of calcite ($CaCO_3$) was investigated using classical force field simulations combined with Monte Carlo algorithms. Surface and adsorption energies were calculated, and adsorption sites were identified on the (110), (100), (103), (105), and (104) planes. Although the classical methodology employed did not successfully reproduce previously reported literature data, the results reveal relevant trends and provide a valuable starting point for future studies. Subsequent research using Density Functional Theory (DFT) and other

quantum methods is expected to offer more accurate insights into the stability and adsorption behavior of methane on calcite surfaces.

Keywords: Gas adsorption, Calcite (CaCO3), Force field simulations

Introdução

O aquecimento global representa uma ameaça séria tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana. Hoje em dia, há consenso de que este fenômeno é real, e existe uma apreensão crescente quanto aos seus impactos negativos sobre a biodiversidade. Esse aquecimento é impulsionado principalmente pelos gases de efeito estufa, que incluem óxido nitroso (N_2O), gases fluorados e dióxido de carbono (CO_2), entre outros. A elevação das emissões desses gases está ligada ao uso excessivo de combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo.

Por esse motivo, diversas fontes de energia renovável têm sido exploradas como alternativas viáveis. O biogás, composto principalmente por metano (CH_4), é uma fonte energética sustentável com grande potencial para uso futuro, apresentando-se como uma alternativa promissora para suprir demandas energéticas.

Diversos estudos vêm se dedicando a investigar a adsorção de gases em superfícies variadas — incluindo metais, sais, zeólitas e, principalmente, metal–organic frameworks (MOFs) — por meio de abordagens computacionais. Esses estudos combinam simulações clássicas, como dinâmica molecular, com técnicas quânticas baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), visando compreender os mecanismos de adsorção nesses materiais com alta precisão.

A calcita ($CaCO_3$) é a forma mais estável do carbonato de cálcio do ponto de vista termodinâmico em condições ambientais comuns. Por isso, ocorre como uma fase secundária frequente em ambientes próximos à superfície e constitui uma parte significativa de muitos solos e rochas. Além disso, em ambientes geológicos destinados ao armazenamento, espera-se que a calcita se forme como um produto de alteração dos materiais cimentícios por meio de um processo conhecido como carbonatação.

O presente estudo tem como objetivo investigar a adsorção do gás metano (CH_4) em diferentes planos cristalográficos da calcita — especificamente (110), (100), (103), (105) e (104) — utilizando uma abordagem baseada em teoria clássica combinada com métodos de mecânica estatística e simulações Monte Carlo. Estudos anteriores já demonstraram, por meio de cálculos de Density Functional Theory (DFT), que a morfologia superficial influencia significativamente a adsorção de metano na calcita, destacando o plano (110) como aquele com maior capacidade de adsorção em comparação ao plano mais estável energeticamente, o (104).

Metodologia

A partir do banco de dados aberto Crystallography Open Database (COD), foi obtido o arquivo CIF da calcita — um repositório público que reúne mais de 520.000 estruturas cristalográficas no formato CIF. Esse arquivo foi importado para o software BIOVIA Materials Studio, um ambiente de simulação completo para o desenvolvimento de materiais, que integra módulos como Adsorption Locator, Forcite e visualização estrutural.

No Materials Studio, as geometrias da estrutura de calcita e da molécula de metano foram otimizadas utilizando o campo de força COMPASS III, enquanto suas cargas parciais foram calculadas pelo método QEq (Charge Equilibration). Em seguida, foram construídos cinco modelos de superfícies cristalinas da calcita, correspondentes aos planos (110), (100), (103), (105) e (104).

Para explorar os sítios de adsorção, utilizou-se o módulo Adsorption Locator, que aplica buscas de Monte Carlo com recozimento simulado (simulated annealing) para identificar as configurações mais estáveis de adsorção em superfícies periódicas. Nesse processo, foram definidas regiões específicas de pesquisa — como caixas delimitadoras ou grupos de átomos — e configuradas as expressões energéticas, o campo de força e o método de cálculo de carga.

Com essas configurações, o Adsorption Locator permitiu mapear os sítios de menor energia superficial e calcular tanto as energias de superfície quanto as de adsorção dos modelos de calcita na presença de metano.

Resultados e Discussões

A célula unitária da calcita foi analisada, e seus parâmetros experimentais e otimizados estão apresentados na Tabela correspondente. O arquivo CIF foi obtido a partir de uma base estrutural, e a estrutura foi relaxada conforme descrito na Metodologia.

Foram avaliados cinco planos da calcita — (110), (100), (103), (105) e (104) — e as energias superficiais foram determinadas pela expressão clássica, em que ElajeE_{\text{laje}}Elaje representa a energia total da laje, nCaCO3n_{\mathrm{CaCO_3}}nCaCO3 é o número de unidades formulares $CaCO_3$ contidas na laje, EcerneE_{\text{cerne}}Ecerne é a energia por unidade formula do sólido bulk, e Asuperfı´cieA_{\text{superfície}}Asuperfı´cie é a área da superfície. Em termos termodinâmicos, superfícies com valores mais baixos de energia superficial são energeticamente mais estáveis. Segundo a literatura, a ordem de estabilidade dos planos analisados, da mais estável para a menos estável, é: (104) > (105) > (103) > (110) > (100).

A energia de adsorção do metano foi calculada considerando a diferença entre a energia do sistema superfície + molécula, a energia da superfície isolada e a energia da molécula isolada em sua conformação relaxada. Os resultados indicam que os valores negativos refletem uma adsorção energeticamente favorável. De acordo com estudos

prévios, a afinidade de adsorção observada para os planos analisados segue a ordem: (110) > (100) > (103) > (105) > (104).

As análises de localização de sítios de adsorção mostraram os pontos mais estáveis para o metano em cada plano da calcita. As imagens geradas a partir das geometrias otimizadas evidenciam claramente como os sítios de menor energia estão distribuídos, oferecendo informações valiosas para compreender a interação entre a molécula de metano e as superfícies cristalinas da calcita.

Conclusão

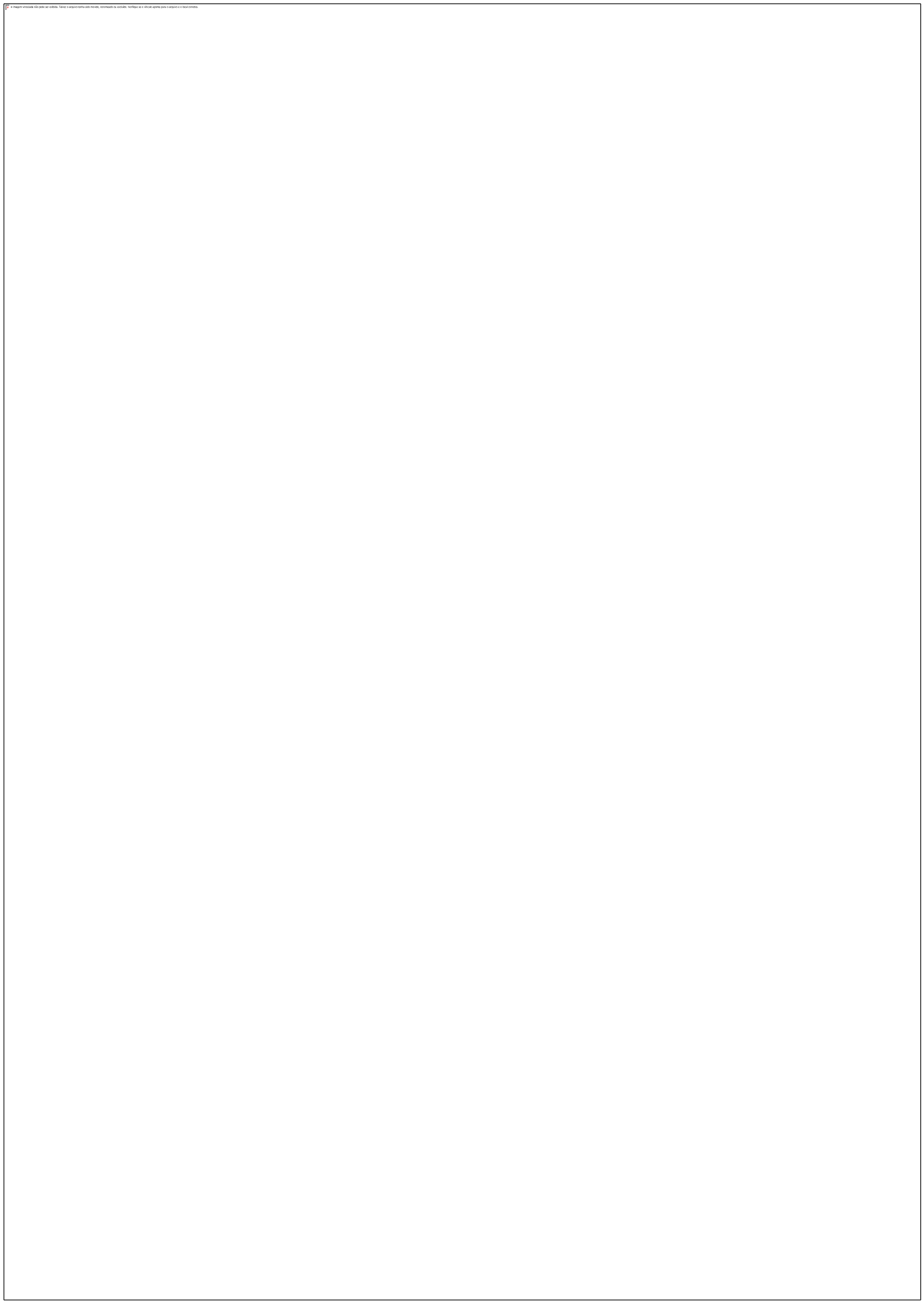
Os resultados obtidos a partir da modelagem clássica indicaram algumas tendências no comportamento da adsorção do metano nos diferentes planos da calcita. No entanto, o método empregado não foi capaz de reproduzir de forma satisfatória os dados já reportados na literatura, sobretudo em relação às energias de superfície e de adsorção. Ainda assim, este estudo representa um ponto de partida relevante para a compreensão do fenômeno, pois estabelece uma base metodológica inicial e destaca as limitações inerentes às abordagens puramente clássicas. Nesse sentido, trabalhos futuros utilizando métodos mais robustos, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e outras técnicas quânticas, tornam-se essenciais para aprofundar a investigação e obter resultados mais próximos da realidade físico-química.

Referências

Referˆencias
[1] Daniel B Botkin et al. ≪Forecasting the effects of global warming on biodiversity≫. Em: Bioscience 57.3 (2007), pp. 227–236.
[2] Franciscus Dentener et al. ≪The global atmospheric environment for the next generation≫. Em: Environmental Science & Technology 40.11 (2006), pp. 3586–3594.
[3] Climate Change. ≪4.5 Greenhouse Gas Emissions and Global Climate Change≫. Em:
().
[4] Mark D Staples, Robert Malina e Steven RH Barrett. ≪The limits of bioenergy for mitigating global life-cycle greenhouse gas emissions from fossil fuels≫. Em: Nature Energy 2.2 (2017), pp. 1–8.
[5] Shivali Sahota et al. ≪Review of trends in biogas upgradation technologies and future
perspectives≫. Em: Bioresource Technology Reports 1 (2018), pp. 79–88.
[6] Borja Hernandez e Mariano Martin. ≪Optimal process operation for biogas reforming
to methanol: effects of dry reforming and biogas composition≫. Em: Industrial & Engineering Chemistry Research 55.23 (2016), pp. 6677–6685.
[7] Yungok Ihm et al. ≪Microstructure-dependent gas adsorption: accurate predictions of methane uptake in nanoporous carbons≫. Em: Journal of Chemical Theory and Computation 10.1 (2014), pp. 1–4.

[8] C Dow e Fredrik Paul Glasser. ≪Calcium carbonate efflorescence on Portland cement
and building materials≫. Em: Cement and Concrete Research 33.1 (2003), pp. 147–154.
[9] D Bennett. ≪Cementitious materials in safety cases for geological repositories for radioactive waste: role, evolution and interactions≫. Em: Proceedings of workshop organised by the OECD/NEA Integration Case for the Safety Group, Brussels. 2009.
[10] Abdulmujeeb T Onawole et al. ≪Effect of surface morphology on methane interaction
with calcite: a DFT study≫. Em: RSC advances 10.28 (2020), pp. 16669–16674.
[11] BIOVIA Materials Studio. Vers˜ao 2024. Software de modelagem e simula¸c˜ao mole-
cular. BIOVIA, Dassault Syst'emes. San Diego: Dassault Syst'emes, 2024.

Anexos



Capa

Página1

Página6

Página7

CÓDIGO: ET0767

AUTOR: WANDERLEY DE OLIVEIRA BEZERRA

COAUTOR: MEYRELLE FIGUEIREDO LIMA

ORIENTADOR: ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

TÍTULO: ANÁLISE FÍSICA, TÉRMICA E MECÂNICA DE FILMES POLIMÉRICOS À BASE DE ALGINATO DE SÓDIO E COROA DE ABACAXI (Ananas comosus (L.) Merr.)

Resumo

Os filmes poliméricos biodegradáveis têm despertado crescente interesse como alternativa sustentável aos plásticos sintéticos, de difícil degradação. Este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes à base de alginato de sódio e pó de coroa de abacaxi, avaliando suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. O resíduo agroindustrial da coroa foi tratado, seco, moído e peneirado, sendo incorporado em diferentes formulações pelo método casting. O planejamento experimental utilizou um delineamento composto central rotacional, variando as concentrações de alginato, pó de coroa e glicerol. As amostras foram analisadas quanto ao teor de umidade, solubilidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas, estabilidade térmica por termogravimetria (TG), morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e interações químicas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os resultados indicaram que a adição do pó de coroa possibilitou a obtenção de filmes homogêneos, com variação significativa das propriedades em função da composição. As formulações reformuladas (P1 e P2) apresentaram menores valores de solubilidade e umidade, além de maior resistência mecânica e estabilidade térmica em comparação aos controles. Assim, os filmes produzidos mostram potencial promissor para aplicação em embalagens biodegradáveis, favorecendo a valorização de resíduos agroindustriais e contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis.

Palavras-chave: Biopolímeros; poliméricos; Alginato;Coroa de abacaxi;Sustentabilidade.

TITLE: TITLE: PHYSICAL, THERMAL AND MECHANICAL ANALYSIS OF POLYMERIC FILMS BASED ON SODIUM ALGINATE AND PINEAPPLE CROWN (Ananas comosus (L.) Merr.)

Abstract

Biodegradable polymer films have attracted increasing interest as a sustainable alternative to synthetic plastics, which are difficult to degrade. This study aimed to develop and characterize films based on sodium alginate and pineapple crown powder, evaluating their physical, mechanical, and thermal properties. The agro-industrial residue from the crown was treated, dried, ground, and sieved, then incorporated into different formulations using the casting method. The experimental design followed a central composite rotational scheme, varying the concentrations of alginate, crown powder, and glycerol. The films were characterized in terms of moisture content, solubility, thickness, water vapor permeability, mechanical properties, thermal stability by thermogravimetry (TG), morphology by scanning electron microscopy (SEM), and chemical interactions by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Results showed that the incorporation of pineapple crown powder enabled the production of homogeneous films, with significant variations in their properties depending on composition. Reformulated samples (P1 and P2) exhibited lower solubility and moisture content, as well as higher mechanical resistance and thermal stability compared to controls. Therefore, the developed films demonstrate promising potential for application in biodegradable packaging, contributing to the valorization of agro-industrial residues and the advancement of more sustainable materials.

Keywords: Biopolymers; Polymeric films; Alginate; Pineapple crown; Sustainabilit

Introdução

Os filmes poliméricos têm sido amplamente aplicados em diversos setores, como agricultura, embalagens e áreas biomédicas. Atualmente, os filmes mais utilizados são derivados de polímeros sintéticos oriundos do petróleo, como polietileno (PE), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET) e cloreto de polivinila (PVC). O uso excessivo desses materiais não biodegradáveis tem causado sérios impactos ambientais, incluindo a poluição de ecossistemas aquáticos e terrestres, além da liberação de compostos tóxicos resultantes de sua exposição prolongada ao ar, à água e à luz solar. Diante disso, o desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis com alto desempenho é essencial para promover a sustentabilidade energética e a proteção ambiental (He,W. et al., 2023; Thomas et al., 2015).

Nos últimos anos, a comunidade científica tem demonstrado uma crescente preocupação com os efeitos dos materiais não biodegradáveis tanto na saúde humana quanto no meio ambiente. Como resposta a essa problemática e à crescente demanda por alternativas ecologicamente corretas, os biopolímeros, materiais obtidos de fontes renováveis, vêm sendo amplamente estudados como substitutos promissores dos polímeros sintéticos (Thomas et al., 2015; Nasrollahzadeh, M et al., 2021).

Biopolímeros são materiais poliméricos produzidos a partir de fontes naturais, como biomassa, amido de milho, óleos vegetais ou polímeros modificados. Além de serem biodegradáveis e ecologicamente seguros, esses materiais apresentam propriedades mecânicas ajustáveis e biocompatibilidade, o que os torna candidatos ideais para substituir polímeros convencionais em diversas aplicações (Baran,T. & Nasrollahzadeh, 2023; Geoge et al., 2020).

Entre as etapas mais relevantes na preparação de filmes biopoliméricos destaca-se o processo de secagem, que influencia diretamente as propriedades finais dos materiais. Embora já existam estudos relacionados a filmes e à atuação de plastificantes na migração de umidade, o impacto da secagem em biofilmes comestíveis ainda é pouco explorado, sobretudo no que diz respeito à taxa de difusão de umidade e à composição da solução filmogênica (Blácido, D., et al., 2013). Para viabilizar a produção de biopolímeros em larga escala, é fundamental o uso de matérias-primas de baixo custo, abundantes, renováveis e biodegradáveis. Polissacarídeos como amido, gomas, quitosana, pectina, celulose e alginato têm sido amplamente empregados, podendo ser extraídos de resíduos gerados pela indústria alimentícia, como cascas, sementes, talos, restos de polpa e bagaço (Fu, Z. et al., 2022; Silva, V. et al., 2020). O descarte inadequado desses resíduos representa um desafio ambiental, mas também uma oportunidade de transformação em subprodutos de alto valor agregado para os setores alimentício, cosmético, farmacêutico e de biomateriais, devido à presença de compostos bioativos com potencial tecnológico (Alvarez et al., 2015; Kowalska et al., 2017).

Dentre os frutos tropicais com alto índice de geração de resíduos destaca-se o abacaxi (Ananas comosus), pertencente à família Bromeliaceae. Cerca de 49% do volume total da fruta é composto por resíduos, como casca e coroa. A casca é rica em fibras insolúveis, compostos fenólicos e antioxidantes, enquanto o caule e a coroa concentram extratos com alta atividade proteolítica, como a bromelaína. Apesar do grande potencial desses subprodutos, principalmente das coroas, seu aproveitamento ainda é pouco investigado na literatura científica (Morais et al 2015; Ketnawa et al., 2012).

Diante desse contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver e caracterizar filmes poliméricos biodegradáveis à base de alginato de sódio e extrato de coroa de abacaxi, avaliando suas propriedades físicas, mecânicas e de barreira. A pesquisa possibilitou otimizar formulações e processos, favorecendo o avanço de materiais sustentáveis com aplicações promissoras.

Metodologia

Este estudo utilizou as seguintes matérias-primas: alginato de sódio (ACS Científica, Brasil), cloreto de cálcio di-hidratado (Dinâmica, Brasil), glicerol P.A. (Química Moderna, Brasil), Tween 20 (Synth, Brasil), óleo de coco (Copra, Brasil) e coroas de abacaxi (Ananas comosus (L.) Merr.), adquiridas na CEASA de Natal (RN).

Pré-tratamento da matriz dos biopolímeros

As coroas de abacaxi foram removidas manualmente, cortadas e lavadas em água corrente. Em seguida, foram secas em estufa a 60 °C por 48 horas, conforme Miranda et al. (2019). Após a secagem, foram trituradas em moinho de bolas e peneiradas em malha de 200 mesh para obtenção do pó.

Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

A CMC do Tween 20 foi determinada por meio de medições da tensão superficial usando o método do anel de Du Noüy, com tensiômetro Kruss K-20 (Alemanha). Foi preparada uma solução inicial de 0,02 g/mL de Tween 20, agitada a 150 rpm até solubilização. A CMC foi obtida a partir da curva de tensão superficial em função da concentração, identificando o ponto de inflexão da curva conforme Muhammad et al. (2020).

Preparação da Emulsão

A emulsão foi elaborada pelo método de inversão de fases, onde a fase oleosa (óleo de coco + Tween 20) foi homogeneizada em agitador magnético a 1000 rpm e 27 °C. Em seguida, a água destilada foi adicionada gota a gota (1 gota/2 s), sob agitação contínua, até a formação de uma emulsão homogênea (Muhammad, 2020).

Preparo dos Filmes e Planejamento Experimental

Os filmes foram produzidos via método casting (Santana e Kieckbusch, 2013). Utilizou-se um planejamento experimental do tipo desenho rotacional composto central (DCCR), com 17 ensaios (8 pontos fatoriais, 6 axiais e 3 centrais), variando-se: massa de alginato de sódio (AS), massa da coroa de abacaxi (CA) e volume de glicerol (G). Os componentes foram solubilizados na emulsão sob agitação mecânica (Fisaton, modelo 711) a 40 °C. Após homogeneização, adicionou-se 30 mL de solução reticulante ($CaCl_2$ 1%) sob agitação constante, elevando a temperatura para 70 °C até gelificação da matriz. A solução foi mantida em agitação por mais 10 minutos, então vertida (15 mL) em placas de Petri (diâmetro: 9 cm) e secada em estufa microprocessada (Quimis Q317M-32) a 43 °C por 24 h. Após secagem, os filmes foram armazenados em dessecadores com UR controlada (52%). A matriz experimental foi organizada via software Statistica.

Caracterização dos Biopolímeros

Teor de Umidade

Determinado gravimetricamente conforme AOAC 926.12, em estufa a vácuo (105 °C, 24 h). A umidade (ω) foi calculada com base na massa inicial (mi) e final (mf) do material seco.

Solubilidade em Água
Amostras dos filmes foram imersas em 50 mL de água destilada a 25 °C sob agitação (175 rpm) por 24 h. Após a secagem, a solubilidade (S) foi determinada pela diferença entre as massas inicial (mi) e final (mf), conforme Gontard (1993).

Espessura
Mediu-se a espessura média dos filmes em cinco pontos aleatórios utilizando micrômetro eletrônico de 0,001 mm de resolução (Schut, Alemanha), conforme Hadimani (2023).

Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)
Seguindo o método ASTM E95-96 (ASTM, 1995), os filmes foram fixados em células acrílicas com cloreto de cálcio (0% UR) e colocadas em recipientes com NaCl saturado (75% UR). O ganho de massa (G) foi monitorado por até 72 h. A PVA foi calculada conforme Santana e Kieckbusch (2013).

Análise Termogravimétrica (TG)
Utilizou-se o TG 209 F3 Tarsus – NETZSCH, com aquecimento de 30 °C a 450 °C (10 °C/min), sob atmosfera de nitrogênio (20 mL/min). Os dados foram representados em gráficos de variação de massa x temperatura (Tarique et al., 2022).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
A MEV foi usada para caracterização morfológica. As amostras foram fixadas em fita de carbono e metalizadas com ouro para melhor condução.

Espectroscopia FTIR
As análises foram conduzidas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}, com 40 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}, conforme Stuart (1986), para identificação de interações moleculares e grupos funcionais.

Resultados e Discussões

3.1. Concentração Micelar Crítica (CMC)

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) é fundamental em processos que envolvem tensoativos, uma vez que a formação de micelas acontece somente quando essa concentração é ultrapassada. A Figura 4 apresenta o comportamento da tensão superficial em função da concentração do Tween 20, evidenciando o ponto de transição relacionado à CMC.

Figura 5 - ilustra a concentração micelar crítica (CMC) do Tween 20 em água destilada, identificada pela mudança na tensão superficial conforme a concentração do tensoativo aumenta.

A concentração micelar crítica (CMC) foi determinada no ponto de inflexão da curva, que marca o início da formação de micelas no sistema. Para o Tween 20, o valor encontrado neste estudo foi de $7{,}555 \times 10^{-5}$ g/mL. Essa mudança na curva ocorre porque, abaixo da CMC, os monômeros do tensoativo atuam como eletrólitos fortes, enquanto as micelas, formadas acima da CMC, apresentam associação parcial dos contra-íons, o que reduz a condutância total da solução em relação ao estado em que todos os monômeros estão dispersos (Daltin, 2012).

3.2 Aspecto visual dos filmes e planejamento experimental

Os filmes exibiram boa aparência visual, com colorações que variaram do alaranjado ao amarronzado, conforme a concentração de pó de coroa de abacaxi incorporada. Além disso, demonstraram facilidade no desprendimento do molde durante o manuseio. A Tabela 2 reúne os resultados das propriedades físicas dos filmes elaborados a partir de

alginato de sódio, pó de coroa de abacaxi, glicerol e emulsão, com todas as análises realizadas em triplicata.

A Tabela 2 evidencia variações nas propriedades físicas de cada formulação, demonstrando que os resultados estão diretamente relacionados às proporções dos componentes alginato de sódio (AS), pó de coroa de abacaxi (CA) e glicerol (G) presentes nos filmes. Em relação ao teor de umidade, os valores médios oscilaram entre 16,795% e 61,727%. As formulações 5 e 13 apresentaram os menores teores de umidade, caracterizadas por concentrações elevadas de alginato de sódio e reduzidas de glicerol. Esse comportamento ocorre porque o aumento do alginato favorece a formação de uma rede polimérica mais densa e reticulada, que limita a permeabilidade à água e reduz sua absorção (Hao et al., 2024). Em contrapartida, maiores concentrações de glicerol interferem na eficiência da reticulação do alginato, devido à interação do plastificante com os grupos hidroxila do polímero, comprometendo a formação da rede e aumentando a permeabilidade à umidade (Belun, 2024). A presença do pó de coroa de abacaxi não alterou significativamente as propriedades de umidade, uma vez que não promoveu alterações químicas ou estruturais relevantes na rede do alginato reticulado com cálcio (Lopes et al., 2020). Em estudos similares, Lopes et al. observaram teores de umidade entre 4,2% e 14% em filmes de alginato reticulados, reforçando a influência do alginato na estrutura dos biopolímeros.

Quanto à solubilidade, a maioria dos filmes apresentou valores superiores a 30%, especialmente os ensaios 1 a 4, 6, 8, 9 e 14 a 17. Por outro lado, os filmes 5, 7, 10, 11, 12 e 13 exibiram menores índices de solubilidade, geralmente associados a menores quantidades de glicerol (Prakash Verma et al., 2024). Entretanto, os filmes 1 e 3, que possuem teores similares de glicerol às formulações de baixa solubilidade, mostraram maior solubilidade, o que pode ser atribuído à menor concentração de alginato, resultando em reticulação insuficiente de Ca^{2+} e consequente maior interação do filme com a água. Assim, a reticulação mais eficiente reduz a solubilidade por promover ligações intermoleculares estáveis entre os polímeros. A fibra, por sua vez, não exerceu papel significativo na solubilidade, sendo o alginato e o glicerol os principais determinantes.

A espessura dos filmes variou entre 0,138 mm e 0,344 mm, com medições realizadas em cinco pontos distintos para avaliar a uniformidade. Os filmes 3, 9 e 13 apresentaram maior consistência dimensional, enquanto os filmes 6, 15 e 17 mostraram variações acentuadas, indicando possíveis falhas no processo de fabricação que podem impactar negativamente suas propriedades mecânicas e funcionais. A espessura é um parâmetro crucial, influenciando diretamente a resistência mecânica, a barreira contra gases e líquidos, além da biodegradabilidade dos filmes. Portanto, o controle rigoroso do processo produtivo é fundamental para assegurar a qualidade dos biopolímeros aplicados (Mahcene et al., 2020), que relataram espessuras entre 0,109 mm e 0,160 mm em filmes de alginato de sódio com óleos essenciais. A espessura final depende da composição, método de preparo e condições de secagem adotadas durante a fabricação.

3.3 Filmes Reformulados

Com base nos resultados previamente obtidos, duas formulações de filmes, denominadas P1 e P2, foram aprimoradas para otimização de suas propriedades. Adicionalmente, foram preparadas formulações controle, identificadas como BP1 e BP2, nas quais a água

destilada foi utilizada como solvente. A Figura 2 apresenta o aspecto visual dos filmes produzidos.

3.3.1 Propriedades Físicas dos Filmes Reformulados

A Tabela 3 reúne os resultados das propriedades físicas dos filmes reformulados e seus respectivos controles, com todas as análises realizadas em triplicata. Os parâmetros avaliados incluem solubilidade (S), teor de umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA).

A análise dos resultados indica que a incorporação da emulsão promoveu a redução dos teores de umidade e solubilidade dos filmes poliméricos. Tal efeito pode ser atribuído à capacidade da emulsão em formar uma estrutura mais compacta e homogênea, diminuindo os espaços vazios no filme e, consequentemente, limitando a absorção de água e a exposição da superfície ao meio aquoso, o que resulta em menor solubilidade. Observou-se que o filme P1 apresentou valores inferiores de umidade e solubilidade em comparação ao P2, fato relacionado à menor concentração de glicerol em sua composição. Embora o glicerol confira flexibilidade aos filmes, sua alta afinidade por água favorece a retenção de umidade em concentrações elevadas, aumentando a absorção do material (Nolasco et al. 2024; Bu et al., 2023).

Além disso, o processo de reticulação do alginato de sódio pelo cloreto de cálcio contribui significativamente para a redução da umidade e solubilidade. A substituição dos íons sódio (Na^{+}) pelos íons cálcio (Ca^{2+}) nas cadeias poliméricas do alginato gera ligações cruzadas que formam uma rede tridimensional estável e rígida. Essa estrutura limita a mobilidade das cadeias poliméricas e reduz a disponibilidade dos grupos hidrofílicos para interação com a água, diminuindo a absorção de umidade. Dessa forma, quanto maior a concentração de alginato, mais densa será a rede formada, resultando em menores valores de umidade e solubilidade nos filmes.

3.3.2 TG

As curvas termogravimétricas apresentadas nas Figuras 7a, 7b, 7c e 7d ilustram o comportamento térmico dos filmes analisados. O filme identificado como P1 demonstra uma perda inicial de massa em torno de 100 °C, enquanto o BP1 apresenta essa perda na faixa de 50 a 120 °C. Essa etapa está associada à eliminação de umidade e de compostos voláteis. Em seguida, observa-se uma significativa redução de massa entre 150 e 300 °C para o P1 e entre 150 e 250 °C para o BP1, faixa relacionada à degradação térmica de constituintes orgânicos como os polissacarídeos da coroa de abacaxi, o alginato de sódio e o glicerol. A partir de 350 °C, o P1 exibe uma taxa de degradação mais estável, enquanto o BP1 estabiliza sua perda de massa entre 300 e 450 °C, sugerindo a formação de estruturas carbonizadas termicamente mais resistentes. Embora ambos os filmes apresentem significativa perda de massa acima de 250 °C, o P1 destaca-se por uma decomposição mais progressiva (Johansson 2024; Rojas 2024; Qiao 2024; Kumar 2025). Essas distinções podem ser atribuídas à presença da emulsão no P1, na qual o óleo de coco atua como isolante térmico, retardando a volatilização dos componentes. Além disso, o surfactante Tween 20 pode ter favorecido uma dispersão mais homogênea da fase lipídica, contribuindo para um perfil de degradação mais regular. Dessa forma, o filme

P1 apresenta vantagens para aplicações em embalagens por exibir maior estabilidade térmica (Affandy 2024).

Quanto aos filmes P2 e BP2, os dados termogravimétricos indicam uma etapa inicial de perda de umidade entre 50 e 120 °C, influenciada pela elevada concentração de glicerol. A segunda fase de degradação térmica ocorre entre 150 e 250 °C, período em que se observa a decomposição acelerada do alginato, do glicerol, cuja elevada concentração favorece a volatilização, e dos compostos derivados da coroa de abacaxi. Na faixa de 300 a 450 °C, ocorre a formação de resíduos carbonizados e a desaceleração do processo de degradação, indicando a conversão dos componentes orgânicos em estruturas mais estáveis. O excesso de glicerol, no entanto, contribui para uma degradação mais completa, resultando em menor quantidade de resíduos finais, mas também em menor resistência térmica dos filmes (Figueiredo 2020; Giuseppe 2022).

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 8 ilustra as morfologias superficiais dos filmes analisados. Em baixa ampliação, o filme P1 revela áreas com rugosidade e leve irregularidade, atribuídas à presença de partículas da coroa de abacaxi e à estrutura reticulada formada pela interação entre alginato de sódio e cloreto de cálcio (Fitriani, 2025). Em maior aumento (500x), é possível visualizar porosidade e domínios esféricos ou de formas irregulares dispersos na matriz, os quais correspondem às inclusões de óleo de coco estabilizadas com Tween 20.

No caso do filme P2, observam-se microporos e microfissuras na superfície, resultantes da evaporação do solvente e da formação de pontes iônicas entre o alginato de sódio e os íons cálcio, responsáveis pela reticulação da estrutura (Santos, Luan 2022). A incorporação da coroa de abacaxi contribui para o reforço estrutural sem prejudicar a uniformidade do filme.

A micrografia do filme controle BP1 mostra zonas de gel de alginato de cálcio e resíduos de coroa de abacaxi, além de fissuras que podem reduzir a resistência mecânica local. A superfície apresenta regiões porosas e não é completamente uniforme. Já o filme BP2 revela uma dispersão homogênea dos componentes, com as partículas da coroa de abacaxi bem distribuídas na matriz, sugerindo um processo de incorporação eficiente e ausência de aglomerações significativas (Charles, 2025).

3.3.7 Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho (FTIR)

A Fig. 9a e a Fig. 9b apresentam os espectros de FTIR das amostras dos filmes, bem como dos componentes isolados, alginato de sódio e coroa de abacaxi, evidenciando que a incorporação da emulsão induz alterações estruturais nas matrizes dos filmes poliméricos biodegradáveis. Essas modificações são perceptíveis pelas variações nas bandas de absorção, indicando interações entre os constituintes da formulação.

Ambos os filmes apresentam bandas largas na região de 3000 a 3600 cm^{-1}, atribuídas à presença de grupos hidroxila (–OH), comuns em estruturas poliméricas ricas em água ou polissacarídeos. Na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1}, observa-se no filme P1 a vibração C–H de grupos metila, o que indica a presença de cadeias lipídicas provenientes do óleo de coco adicionado à formulação. Já a banda próxima a 1730 cm^{-1}, característica do

estiramento C=O típico de polissacarídeos como o alginato, apresenta variações em intensidade e posição no filme P1, sugerindo interações entre os componentes da emulsão e a matriz polimérica.

Na região de 1000 a 1200 cm^{-1}, observa-se a vibração C–O–C, atribuída às ligações glicosídicas do alginato de sódio, indicando a presença de estruturas de polissacarídeos e éteres. A variação na transmitância entre os espectros demonstra alterações na rede polimérica, especialmente no filme P1, sugerindo maior complexidade estrutural devido às interações entre seus constituintes (Luan, 2024; Meité, 2024).

Por outro lado, o espectro do filme controle BP1 se assemelha mais ao do alginato puro, indicando uma rede polimérica mais uniforme e com menor interferência de aditivos. Os filmes P2 e BP2 apresentaram espectros semelhantes entre si, o que sugere que, nessas formulações com maior teor de glicerol, a adição da emulsão não gerou alterações significativas nas interações químicas.

O espectro do alginato de sódio, analisado isoladamente, apresenta uma banda larga entre 3200 e 3600 cm^{-1}, característica das ligações O–H envolvidas em pontes de hidrogênio. Além disso, bandas entre 1600 e 1650 cm^{-1} indicam a presença de grupos carboxilato ($–COO^{–}$), confirmando a natureza aniônica do polissacarídeo, fundamental para a formação de géis em presença de íons Ca^{2+} (Abdullah, 2022; Ruggero, 2020; Xiao, 2014).

No espectro da coroa de abacaxi, destacam-se bandas entre 3200 e 3600 cm^{-1}, atribuídas aos grupos hidroxila presentes em polissacarídeos como celulose, hemicelulose e pectina, bem como possíveis contribuições de grupos N–H da enzima bromelina. Já os picos na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} correspondem às ligações C–H de cadeias de carboidratos como a lignina. Essas características estruturais indicam que a coroa de abacaxi possui potencial como agente reforçador em filmes poliméricos, contribuindo tanto para a estabilidade mecânica quanto para a funcionalidade do material final (Yanuhar, 2025; Alzura, 2025).

Conclusão

Este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes poliméricos biodegradáveis à base de alginato de sódio e pó de coroa de abacaxi, avaliando suas propriedades físicas, térmicas e mecânicas. Através da aplicação de um planejamento experimental do tipo DCCR e da caracterização aprofundada das formulações, foi possível atender plenamente aos objetivos propostos.

Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação do pó de coroa de abacaxi às matrizes de alginato de sódio permitiu a obtenção de filmes homogêneos, com propriedades ajustáveis em função da composição dos componentes. As análises físicas revelaram que o aumento na concentração de alginato e a presença da emulsão contribuíram significativamente para a redução da umidade e da solubilidade dos filmes, promovendo uma estrutura mais densa e resistente à absorção de água. A espessura dos

filmes mostrou-se adequada e compatível com aplicações em embalagens biodegradáveis, embora o controle do processo de secagem tenha se mostrado essencial para garantir uniformidade.

Do ponto de vista mecânico, os filmes reformulados (P1 e P2), em especial o P1, apresentaram maior resistência à tração e menor deformação, atributos diretamente relacionados à maior eficiência na reticulação da matriz polimérica e à menor concentração de glicerol. O uso do óleo de coco e do surfactante Tween 20 na formulação do P1 ainda conferiu vantagens em termos de estabilidade térmica, como evidenciado pela análise termogravimétrica, que demonstrou maior resistência à degradação térmica em comparação aos filmes controle.

A análise morfológica por MEV confirmou a presença de uma matriz polimérica contínua, com boa dispersão dos componentes e ausência de grandes falhas estruturais nos filmes reformulados, especialmente em P1. Complementarmente, a espectroscopia FTIR evidenciou interações moleculares entre os constituintes do filme, como ligações entre o alginato, os compostos da coroa de abacaxi e os componentes da emulsão, resultando em redes poliméricas mais complexas e estáveis.

Assim, conclui-se que os filmes poliméricos desenvolvidos, em especial a formulação P1, apresentam características físicas, térmicas e mecânicas adequadas para aplicações como embalagens biodegradáveis. O aproveitamento da coroa de abacaxi, um resíduo agroindustrial de baixo custo e abundante, demonstra potencial significativo para a substituição parcial de polímeros convencionais, contribuindo tanto para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis quanto para a valorização de resíduos agrícolas, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade ambiental.

Referências

ABDULLAH, A. M. et al. Glycerol as an efficient plasticizer to increase the DC conductivity and improve the ion transport parameters in biopolymer based electrolytes: XRD, FTIR and EIS studies. Arabian Journal of Chemistry, v. 15, n. 6, p. 103791, 2022.

AFFANDY, M. A. M; ROVINA, K. Characterization of chitosan derived from mushroom sources: Physicochemical, morphological, thermal analysis. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 40, p. 101624, 2024.

ALVAREZ-PÉREZ, O. B. et al. Pectin – candelilla wax: an alternative mixture for edible films. Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences, v. 5, n. 2, p. 167- 171, 2015.

ALZURA, S. P. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles-carbon composite derived from pineapple peel wastes for adsorption of methylene blue from

solution and photocatalytic activity. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 11, p. 101113, 2025.

ASTM D882-18, Standard test method for tensile properties if thin plastic sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.

BARAN, T.; KARAOGLU, K.; NASROLLAHZADEH, M. Nano-sized and microporous palladium catalyst supported on modified chitosan/cigarette butt composite for treatment of environmental contaminants. Environmental Research, v. 220, 2023.

BELUN, S. et al. Sustainable foams from hemp, lignin, xylan, pectin, and glycerol: tunable via reversible citric acid crosslinking for absorption and insulation applications. Giant, v. 19, 2024.

BLÁCIDO, D. R. T; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. LWT - Food Science and Technology, v. 50, p. 392-400, 2013.

BU, Y. et al. Improvement of biodegradable polymer film properties by incorporating functionalized few-layer graphene. Food Packaging and Shelf Life, v. 40, p.101205, 2023.

CHARLES, A. L. et al. Characterization of a biocomposite film using coconut jelly powder to improve arrowroot starch and sodium alginate film forming properties. International Journal of Biological Macromolecules, v. 292, p. 139161, 2025.

DALTIN, D. Tensoativos, química, propriedades e aplicações. São Paulo: Ed.Blucher, 2012.

FIGUEIREDO, J. A. et al. Encapsulation of camu-camu extracts using prebiotic biopolymers: Controlled release of bioactive compounds and effect on their physicochemical and thermal properties. Food Research International, v. 137, p. 109563, 2020.

FITRIANI, F. et al. Development of hybrid biodegradable polymer based on polyvinyl alcohol and whey protein isolate reinforced with cellulose nanocrystal from pineapple crown leaf. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, v. 11, p. 101061, 2025.

FU, Z. et al. Structural, Thermal, Mechanical, and Physicochemical Properties of Corn Starch and Tremella fuciformis Polysaccharide Based Composite Films. Starch – Stärke, v. 74, 2100255, 2022.

GEORGE, Ashish et al. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. International Journal of Biological Macromolecules, v. 154, p. 329-338, 2020.

GIUSEPPE, F. A. et al. Physical properties of active biopolymer films based on chitosan, sodium caseinate, and rosemary essential oil. Food Packaging and Shelf Life, v. 32, p. 100817, 2022.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. Journal of Food Science, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

HAO, J. et al. High-strength alginate fibers wet-spun from pre-crosslinked sodium alginate solutions. Carbohydrate Polymers, v. 342, 2024.

HADIMANI, Shiva et al. Biodegradable hybrid biopolymer film based on carboxy methyl cellulose and selenium nanoparticles with antifungal properties to enhance grapes shelf life. International Journal of Biological Macromolecules, v. 237, 2023.

HE, W. et al. Construction of fully biodegradable poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid)-poly(lactide-co-caprolactone) block polymer films: Viscoelasticity, processability and flexibility. International Journal of Biological Macromolecules, v. 236, 2023.

JOHANSSON, M; SKRIFVARS, M; KADI, N; DHAKAL, H. N. Lignin-polylactic acid biopolymer blends for advanced applications – Effect of impact modifier. Composites Part C: Open Access, v. 14, p. 100502, 2024.

KUMAR, N; RAWAT, P; KANDASAMI, R. K. Enhancing the characteristics of natural coir fiber yarns using biopolymer for textile reinforced cementitious composites. Construction and Building Materials, v. 470, p. 140427, 2025.

KETNAWA, S.; CHAIWUT, P.; RAWDKUEN, S. Pineapple wastes: A potential source for bromelain extraction. Food and Bioproducts Processing, v. 90, p. 385-391, 2012.

KOWALSKA, H.; CZAJKOWSKA, K.; CICHOWSKA, J.; LENART, A. What's new in biopotential of fruit and vegetable by-products applied in the food processing industry. Trends in Food Science & Technology, v. 67, p. 150-159, 2017.

LOPES, A. I. et al. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. Carbohydrate Polymers, v. 234, 2020.

LUAN, Q. Y. et al. Mechanism of the G/M ratio and zein in enhancing the mechanical and hydrophobic properties of sodium alginate films. International Journal of Biological Macromolecules, v. 280, p. 136079, 2024.

MAHCENE, Z. et al. Development and characterization of sodium alginate based active edible films incorporated with essential oils of some medicinal plants. International Journal of Biological Macromolecules, v. 145, p. 124-132, 2020.

MEITÉ, N. et al. Physical and chemical properties of cassava starch biopolymer reinforced with coconut fiber and/or metakaolin. Journal of the Indian Chemical Society, v. 101, n. 8, p. 101185, 2024.

MIRANDA, R. C. M. et al. Pineapple crown delignification using low-cost ionic liquid based on ethanolamine and organic acids. Carbohydrate Polymers, v. 206, p. 302-308, 2019.

MORAIS, D. M. et al. Antioxidant activity, phenolics and UPLC–ESI(–)–MS of extracts from different tropical fruits parts and processed peels. Food Research International, v. 77, p. 392-399, 2015.

MUHAMMAD, D. et al. Development, in-vitro characterization and assessment of cosmetic potential of Beta vulgaris extract emulsion. Journal of Herbal Medicine, v. 23, 2020.

NASROLLAHZADEH, M.; BIDGOLI, N. S. S.; SHAFIEI, N.; MOMENBEIK, F. Biomass valorization: Sulfated lignin-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose. International Journal of Biological Macromolecules, v. 182, p. 59-64, 2021.

NOLASCO, Z. et al. Optimization of sodium alginate, taro starch and lactic acid based biodegradable films: Antimicrobial effect on a meat product. LWT, v. 192, p. 115718, 2024.

PRAKASH, V. et al. Transformation of banana peel into biodegradable film added with starch and carboxymethyl cellulose and its characterization. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 37, p. 101356, 2024.

QIAO, D. et al. Enhancing thermal stability and mechanical resilience in gelatin/starch composites through polyvinyl alcohol integration. Carbohydrate Polymers, v. 344, p. 122528, 2024.

ROJAS, M. L; CAMPOS, D. A; ORTEGA, A. C; CHECCA, N. R. Physical and thermal improvement of bioplastics based on potato starch/agar composite functionalized with biogenic ZnO nanoparticles. International Journal of Biological Macromolecules, v. 282, p. 137468, 2024.

RUGGERO, F. et al. Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis. Chemosphere, v. 246, p. 125770, 2020.

STUART, B. Modern Infrared Spectroscopy. United States of America, USA,.: ACOL-Analytical Chemistry by Open Learning. John Wiley & Sons, 1986.

SANTANA, A. A. KIECKBUSH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 30, n. 4, 2013.

Anexos

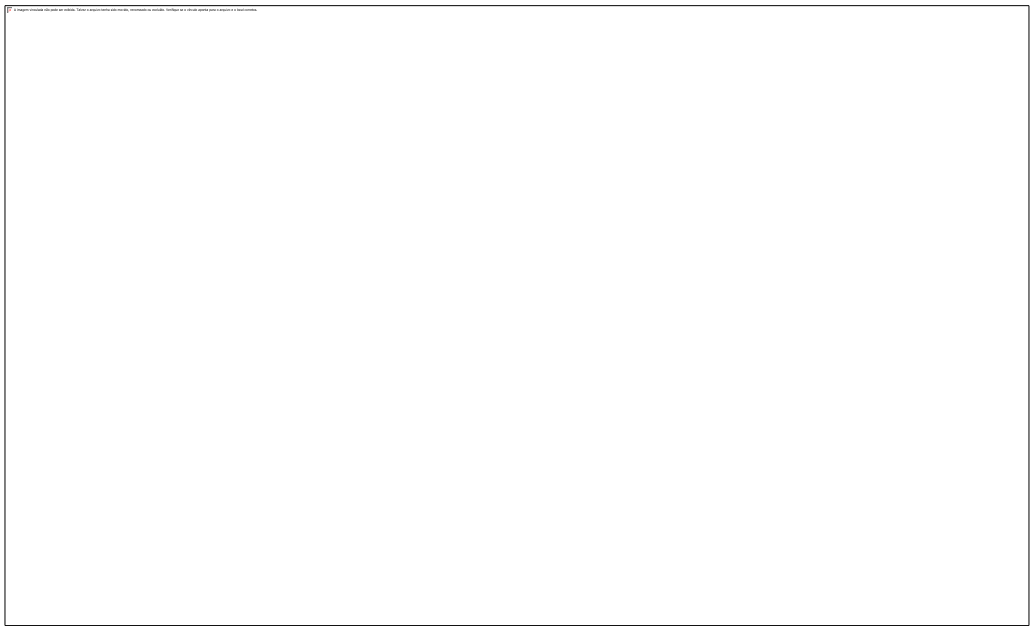


Figura 1: Coroas de abacaxi cortadas e lavadas.

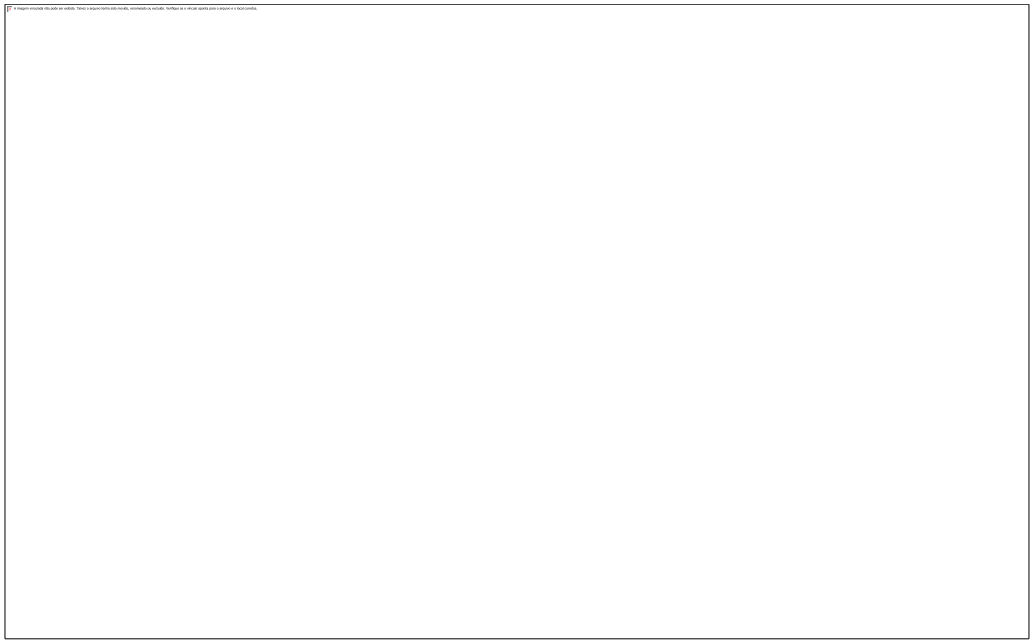


Figura 2: Moinho de bolas e produto da coroa obtido após moagem.

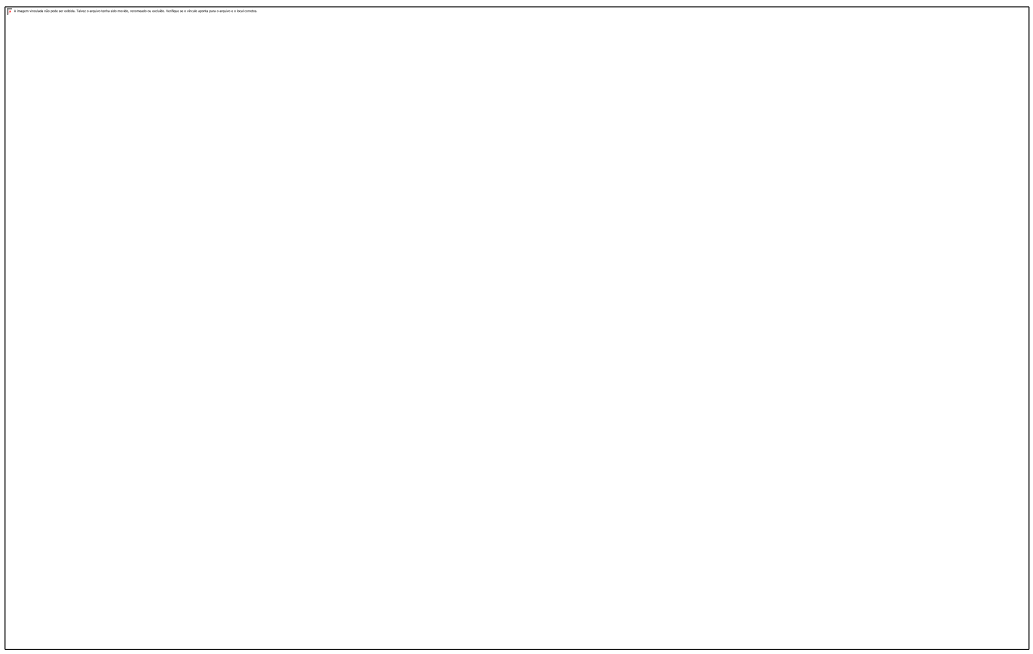


Figura 3: Peneira granulométrica e pó da coroa de abacaxi.

Fig. 4 mostra o aparato experimental utilizado.

Tabela 1 - Matriz experimental com os níveis codificados das variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental.

Figura 5 - ilustra a concentração micelar crítica (CMC) do Tween 20 em água destilada, identificada pela mudança na tensão superficial conforme a concentração do tensoativo aumenta.

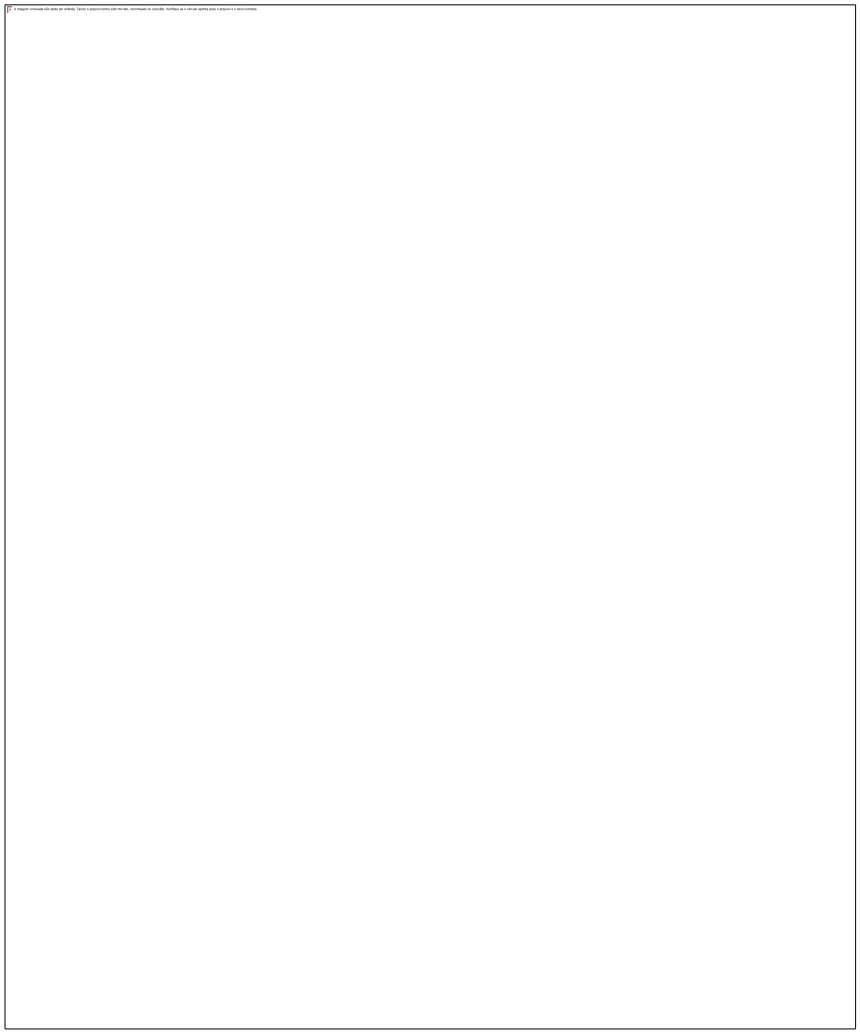


Tabela 2. Resultados experimentais obtidos para solubilidade (S), umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos 17 filmes confeccionados.

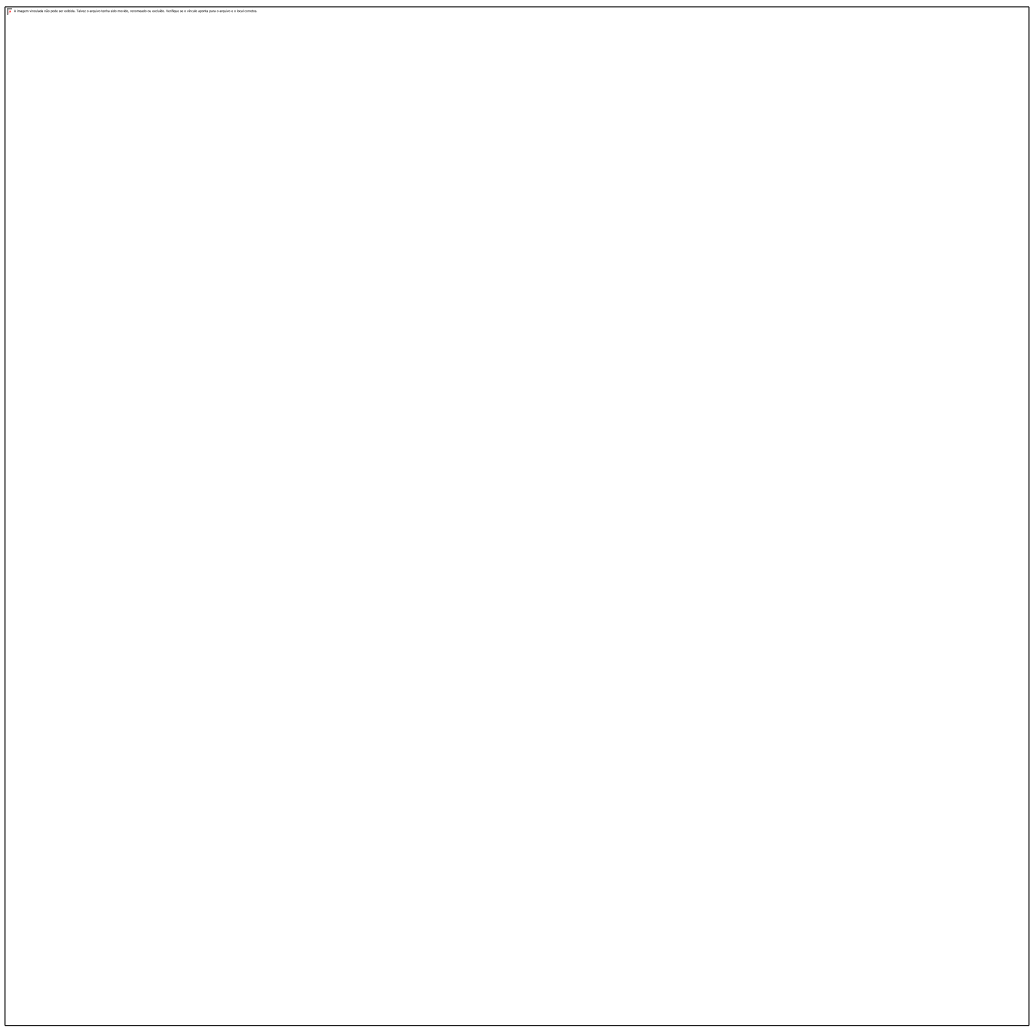
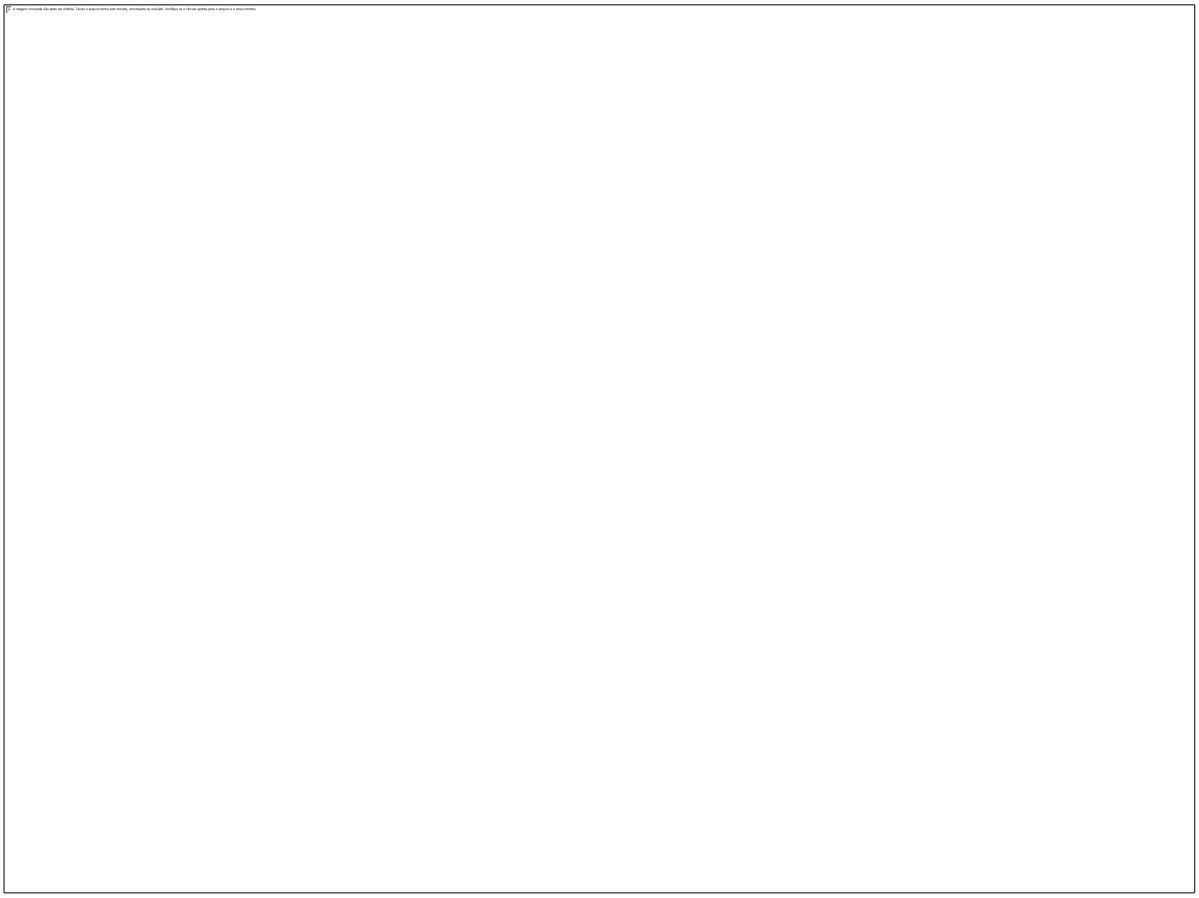


Tabela 2. Resultados experimentais obtidos para solubilidade (S), umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos 17 filmes confeccionados.

Fig 6. Aspecto visual dos filmes reformulados

Tabela 3 – Resultados experimentais referentes à solubilidade (S), umidade (w), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes reformulados.

Tabela 4.



Figuras 7a, 7b, 7c e 7d

A Figura 8

CÓDIGO: ET0830

AUTOR: NATALIA VITORIA NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NEVES MENEZES

TÍTULO: Uso de imagens digitais e quimiometria para identificação e quantificação de cocaína em amostras de apreensão policial.

Resumo

Este trabalho propõe a utilização de imagens digitais combinadas com análise quimiométrica como uma alternativa de baixo custo e rápida, para identificação e quantificação de cocaína em amostras apreendidas. A metodologia se baseia na reação entre a lidocaína (modelo químico para otimização do método) e o tiocianato de cobalto (reagente de Scott), cuja coloração azul do produto formado é registrada digitalmente e analisada por histogramas RGB. As imagens foram adquiridas em ambiente controlado e tratadas com ferramentas de análise multivariada, especialmente regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), visando correlacionar a intensidade da cor azul com a concentração da substância. Os resultados preliminares indicaram excelente correlação linear (R^2 = 0,9969), viabilizando o desenvolvimento do método. A abordagem se mostra promissora como suporte às análises forenses convencionais, principalmente em contextos onde há limitação de recursos tecnológicos e necessidade de resultados ágeis.

Palavras-chave: Química Forense;Análise multivariada;Imagens digitais;Teste de Scott.

TITLE: Use of Digital Images and Chemometrics for the Identification and Quantification of Cocaine in Seized Samples.

Abstract

This study proposes the use of digital imaging combined with chemometric analysis as a low-cost and rapid alternative for the identification and quantification

of cocaine in seized samples. The approach is based on the reaction between lidocaine (used as a chemical model for method optimization) and cobalt thiocyanate (Scott's reagent), producing a blue-colored complex digitally captured and analyzed through RGB histograms. Images were acquired under controlled conditions and processed using multivariate analysis, particularly partial least squares (PLS) regression, to correlate blue intensity with substance concentration. Preliminary results showed an excellent linear correlation (R^2 = 0.9969), demonstrating the feasibility of the method. This approach shows promise as a complementary tool to conventional forensic analyses, especially in resource-limited settings requiring rapid results.

Keywords: Forensic Chemistry; Multivariate Analysis; Digital images; Scott Test.

Introdução

Nos últimos anos, o combate ao tráfico de drogas no Brasil tem sido fortalecido por ações governamentais que exigem perícia técnica obrigatória para todas as apreensões, conforme a Lei nº 11.343/06. Essa legislação determina que a presença de substâncias ilícitas seja confirmada por análises laboratoriais que permitam identificação e quantificação, assegurando maior rigor investigativo e judicial. Nesse contexto, a química forense assume papel central, fornecendo dados técnico-científicos que fundamentam decisões judiciais e políticas de segurança (LIMA; PAULA, 2014).

A cocaína representa um dos maiores desafios para os órgãos de segurança. É a segunda droga mais consumida no Brasil e apresenta aumento contínuo nas apreensões, segundo o Ministério da Justiça e o Relatório Mundial sobre Drogas (UNODC). O protocolo pericial vigente envolve um teste presuntivo inicial e uma análise confirmatória laboratorial. O ensaio colorimétrico de Scott, principal método presuntivo, é amplamente utilizado pela simplicidade e rapidez, sendo caracterizado pela formação de um precipitado azul em resultado positivo (DE SOUZA et al., 2022; BORDIN et al., 2012). Contudo, apresenta baixa especificidade e pode gerar falsos positivos na presença de adulterantes e diluentes, como lidocaína, fenacetina e procaína (ELIAERTS et al., 2021; MARCELO et al., 2023).

As amostras apreendidas frequentemente variam em composição, influenciadas por fatores geográficos e econômicos, o que dificulta análises conclusivas (DE SOUZA et al., 2016). Para confirmação, recorrem-se a técnicas instrumentais como CG-EM e CLAE-EM, altamente precisas, mas de custo elevado, demanda de mão de obra especializada e infraestrutura avançada, inviáveis para muitos laboratórios forenses brasileiros (GROBÉRIO et al., 2015; LIU et al., 2018).

Diante da alta demanda por análises e limitações estruturais, torna-se essencial buscar métodos alternativos que unam confiabilidade, rapidez e baixo custo.

Nesse cenário, a análise de imagens digitais surge como abordagem promissora. Essas imagens, obtidas facilmente por smartphones ou scanners, permitem avaliar parâmetros como cor e intensidade. Associadas à quimiometria, possibilitam extração de informações quantitativas e qualitativas relevantes (SOLOMON; BRECKON, 2013).

Assim, a integração de ensaios colorimétricos tradicionais com tecnologias acessíveis pode transformar a rotina pericial. Este estudo propõe um método para quantificação de cocaína a partir da análise digital da coloração do teste de Scott, utilizando imagens de smartphone e tratamento quimiométrico. A proposta resulta de parceria entre o Instituto de Química da UFRN e o Instituto Técnico-Científico de Perícia (ITEP/RN), responsável pela perícia no estado, e visa fortalecer as políticas públicas de segurança, oferecendo uma alternativa inovadora, simples e aplicável mesmo em contextos de infraestrutura limitada.

Metodologia

1. Construção do aparato para aquisição das imagens digitais

A metodologia para execução do trabalho primeiramente inclui a construção de um aparato simples e de baixo custo para obtenção das imagens digitais, visando garantir a qualidade e reprodutibilidade das imagens obtidas com mínima influência de variações de posição e iluminação. Para tanto, uma caixa de isopor, tamanho médio, cercada em seu interior por papel ofício branco, com uma lâmpada modelo “ring light” (uma vez que esta possui uma frequência diferente das lâmpadas de LED convencional, de 60Hz), e um suporte para tubo de ensaio feito com isopor, foram utilizados para montagem do aparato de suporte, conforme ilustrado na Figura 1. Um smartphone modelo “moto g23” foi acoplado ao exterior da caixa para aquisição das imagens (fotografias) digitais.

2. Construção da curva analítica para quantificação de lidocaína

Em tubos de ensaio, preparou-se um conjunto contendo seis amostras de cloridrato de lidocaína puro em ordem crescente de massa (1mg, 3mg, 5mg, 7mg, 9mg e 11mg) para ser utilizado na construção da curva de calibração. Adicionou-se a cada amostra 1,2 mL da solução teste de Scott e observou-se a formação do precipitado azul. Em seguida, os precipitados foram solubilizados pela adição de 2,0 mL de acetato de etila, conforme Figura 2. As soluções resultantes foram posicionadas dentro do aparato construído para aquisição das imagens digitais, e os tubos de ensaio foram devidamente fotografados (Figura 1). Cada imagem digital fotografada foi transformada e salva no formato JPEG e direcionada para uma interface gráfica desenvolvida no software MATLAB, onde foram processadas para seleção da região de pixels a serem utilizados, conforme Figura 3. Em seguida, a região de interesse em cada imagem foi extraída em formato RGB (Red Blue Green) e decomposta na forma de um histograma de frequência por intensidade de cor (Figura 4). Finalmente, os

histogramas foram analisados através de um tratamento quimiométrico, utilizando o algoritmo Partial Least Squares (PLS), para construção de um modelo de quantificação.

3. Simulação das amostras de apreensão policial

Na intenção de simular as amostras de apreensão encontradas no tráfico de drogas no Brasil, utilizou-se para a realização dos experimentos lidocaína como molécula padrão, visto que é um anestésico local que apresenta estrutura química e reatividade similar à cocaína frente ao teste de Scott, servindo, portanto, como modelo químico para desenvolvimento do método e análise da sua viabilidade para cocaína. Para isso, foram preparadas amostras de pós brancos, simulando os materiais comumente obtidos em operações de apreensão policial e direcionados ao ITEP/RN, contendo diferentes substâncias comumente encontradas nas amostras de cocaína comercializadas no tráfico, tais como Diltiazem, Creatina, Paracetamol, Cafeína, Benzocaína, Leite em pó, Amido e Fermento.

O planejamento experimental buscou variar as concentrações de lidocaína e diltiazem, em uma faixa de 20% à 80%, para as demais amostras variou de 30% à 70% em diferentes proporções. Dessa forma, as amostras preparadas incluem substâncias puras e misturas das mesmas (binárias e ternárias), conforme a Tabela 1. Nesse contexto, o teste de Scott foi preparado seguindo o modelo fornecido pelo Instituto de Perícia, em concordância com a tabela 2. Seguindo o protocolo padrão já realizado no ITEP-RN, para realização do ensaio colorimétrico, com 10 mg da amostra, foi adicionado 2,4 mL da solução de Scott, em seguida, o precipitado azul foi solubilizado em 2,0 mL de acetato de etila. Para isso, foram realizadas 3 réplicas autênticas da mesma, uma vez que a repetibilidade minimiza o erro sistemático.

Resultados e Discussões

Criado em 1973 por L. J. Scott Jr, o teste de Scott, é amplamente utilizado para identificar o cloridrato de cocaína em campo e em laboratório como pré-teste (ou triagem). Neste processo, este teste é realizado utilizando uma solução em meio ácido de tiocianato de cobalto, que na presença de cocaína, produz um complexo de cobalto II de coloração azul (Vitor et al., 2014).

Embora seja amplamente empregado in loco para a identificação de cocaína, esse teste apresenta baixa especificidade diante dos adulterantes e diluentes comumente presentes em amostras apreendidas no Brasil, o que pode levar à ocorrência de falsos positivos ou a resultados inconclusivos. Além disso, mesmo quando a cocaína é corretamente detectada, o método não fornece informações sobre o teor da droga na amostra, uma vez que se trata de uma análise estritamente qualitativa. Diante disso, o desenvolvimento de um procedimento capaz de assegurar a identificação da substância e, simultaneamente, permitir

sua quantificação representa um avanço relevante, com potencial para aumentar a eficiência das análises químicas periciais. Nessa perspectiva, o teste colorimétrico de Scott, tradicionalmente utilizado de forma qualitativa, é tomado como ponto de partida para a proposição de um método analítico mais robusto, que combina a reação química de identificação com o uso de imagens digitais e o tratamento de dados por meio de ferramentas quimiométricas.

Para garantir a aquisição reprodutível das imagens, foi construído um aparato de suporte para posicionamento do smartphone e dos tubos de ensaio contendo as amostras (Figura 1). Os tubos foram fixados em suportes localizados no interior da caixa, enquanto o smartphone modelo Moto g23 foi acoplado em uma abertura lateral proporcional ao tamanho da câmera. Essa disposição centralizada favoreceu a padronização da iluminação, do ambiente e da angulação durante a captura das fotografias.

O processamento das imagens foi realizado no software MATLAB por meio da interface gráfica “imagens_gui.m”, desenvolvida pelo Dr. Sófacles Carreiro Figueredo Soares e modificada por Adriano de Araújo Gomes (UFPB). A ferramenta permitiu a decomposição das imagens e a geração de histogramas em diferentes espaços de cor: escala de cinza (grayscale), RGB (Red, Green, Blue) e HSV (Hue, Saturation, Value). Em cada fotografia, obtida em formato JPEG, foi selecionada uma região de interesse padronizada correspondente à área azul do tubo de ensaio (Figura 3), relacionada à solução resultante da reação entre lidocaína e o reagente de Scott.

As regiões selecionadas (Figura 4) foram decompostas em histogramas de intensidade para os canais RGB e HSV, possibilitando a construção de uma matriz experimental empregada como entrada para a curva de calibração multivariada. O espaço RGB descreve as cores pela combinação das componentes Vermelho, Verde e Azul, enquanto o HSV representa matiz (H, comprimento de onda dominante), saturação (S, pureza da cor) e valor (V, brilho). Já o histograma corresponde à distribuição de frequência dos valores de pixel em uma imagem, constituindo uma forma de decomposição visual que facilita a análise quantitativa (Lima; Morais; Neves, 2024).

Para avaliar a viabilidade do método na quantificação da cocaína (simulada inicialmente por lidocaína), foram preparadas seis soluções em concentrações crescentes, submetidas ao teste de Scott (Figura 2). Os precipitados obtidos, após diluição em acetato de etila, foram fotografados e processados conforme descrito anteriormente. A matriz resultante da decomposição das imagens foi submetida ao método de regressão multivariada PLS, gerando a curva de calibração (Figura 5). Os resultados evidenciaram excelente correlação linear (R^2) entre a intensidade da coloração azul e a concentração de lidocaína, confirmando a aplicabilidade do método para quantificação.

Com a viabilidade demonstrada, a etapa seguinte consistiu em simular cenários mais próximos de amostras apreendidas pela polícia, geralmente compostas por misturas complexas de diferentes adulterantes e diluentes. Para isso, foi realizado um planejamento experimental envolvendo 30 misturas binárias e

ternárias de lidocaína (analito) com substâncias frequentemente detectadas em apreensões: diltiazem, benzocaína, creatina, paracetamol, cafeína, leite em pó, amido de milho e fermento químico, conforme descrito nas Tabela 1 e 2. Ressalta-se que nem todos os adulterantes formam o precipitado azul no teste de Scott; alguns apenas dificultam a interpretação dos resultados. Particularmente, o diltiazem foi incluído como interferente relevante por também reagir positivamente no teste, gerando precipitado azul semelhante ao da lidocaína. A escolha desse fármaco visou elevar o nível de complexidade das misturas e, assim, avaliar a especificidade do método para distinguir a lidocaína mesmo diante de substâncias com padrão reacional semelhante. Essa etapa é crucial, já que a lidocaína foi utilizada como substituto químico da cocaína durante o desenvolvimento inicial da metodologia. Após a otimização, os ensaios serão repetidos utilizando padrão de cocaína, incluindo misturas com lidocaína, um dos principais adulterantes detectados em apreensões no Brasil.

As misturas preparadas a partir do planejamento experimental foram submetidas ao teste de Scott, com posterior diluição em acetato de etila e, finalmente, fotografadas utilizando o aparato de suporte construído. Visando avaliar a precisão e a reprodutibilidade do método, todas as misturas do planejamento experimental foram preparadas em triplicata, resultando em um extenso conjunto de dados experimentais para tratamento quimiométrico. A etapa seguinte do estudo contempla a aplicação de diferentes algoritmos multivariados, entre os quais:

- **PCA (Principal Component Analysis)** – para análise exploratória e redução da dimensionalidade, aplicado antes dos modelos de regressão;
- **PLS (Partial Least Squares)** – para modelagem preditiva, correlacionando variáveis independentes (X) e dependentes (Y), mesmo em condições de multicolinearidade, com o objetivo de estimar concentrações;
- **SVM (Support Vector Machine)** – para classificação de padrões complexos, útil na análise de imagens pela definição de fronteiras de decisão em espaços de alta dimensão;
- **MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares)** – para decomposição das misturas em perfis puros, permitindo identificar adulterantes presentes nas amostras apreendidas.

Após a aplicação das diferentes abordagens multivariadas descritas aqui, espera-se obter um modelo quimiométrico que permita a quantificação de lidocaína (como modelo químico para cocaína) através da metodologia proposta, resultando em um método analítico alternativo capaz de identificar a presença da droga através do ensaio colorimétrico ao mesmo tempo em que determina o teor da substância via obtenção e tratamento das imagens digitais. Finalmente, para utilização do método na rotina do ITEP/RN, os ensaios serão repetidos utilizando o padrão de cocaína, para obtenção do modelo preditivo de quantificação da droga ilícita.

Conclusão

Os resultados preliminares deste estudo demonstram que a integração entre o teste de Scott, a captura de imagens digitais e a análise quimiométrica constitui uma estratégia viável para a identificação e quantificação de cocaína, utilizando a lidocaína como modelo químico. A análise de imagens no espaço de cor RGB, associada ao modelo de regressão PLS, apresentou excelente correlação com a concentração da substância, confirmando o potencial do método em estimar quantitativamente a droga a partir da intensidade de cor registrada nas imagens. Esses achados sustentam a continuidade da pesquisa, inicialmente com amostras simuladas contendo adulterantes e diluentes, e, posteriormente, com amostras reais de apreensão analisadas pelo ITEP/RN. Uma vez validada, a metodologia proposta poderá oferecer aos laboratórios forenses com infraestrutura limitada uma alternativa simples, econômica e confiável para agilizar a triagem de amostras suspeitas.

Referências

ANSARI, N.; et al. Lab-on-phone citrate-capped silver nanosensor for lidocaine hydrochloride detection from a biological matrix. Analytical Methods, v. 7, n. 21, p. 9084-9091, 2015. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/error/pageloaderror. Acesso em: 03 jun. 2025.

BORDIN, D. C.; MESSIAS, M.; LANARO, R.; CAZENAVE, S. O. S.; COSTA, J. L. Análise forense: pesquisa de drogas vegetais interferentes de testes colorimétricos para identificação de canabinoides da maconha (Cannabis sativa L.). Química Nova, v. 35, p. 2040-2046, 2012. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422012001000025.

BRASIL. II relatório brasileiro sobre drogas: sumário executivo. Brasília: Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021.

BRASIL. Lei nº 11.343, de 23 de agosto de 2006. Institui o Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas (Sisnad). Disponível em: http://planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/lei/l11343.htm. Acesso em: 03 jun. 2025.

DE SOUZA, D. M.; MESSIAS, P. J. M.; SANTOS, I. S.; RAMALHO, E. D.; JÚNIOR, E. F.; MORAIS, P. A. O. Scott test associated with multivariate image analysis: a more selective alternative for cocaine research in forensic laboratories. Forensic Science International, v. 335, p. 111277, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111277.

DE SOUZA, L. M.; RODRIGUES, R. R. T.; SANTOS, H.; COSTA, H. B.; MERLO, B. B.; FILGUEIRAS, P. R.; POPPI, R. J.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. A

survey of adulterants used to cut cocaine in samples seized in the Espírito Santo State by GC-MS allied to chemometric tools. Science and Justice, v. 56, p. 73-80, 2016. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.11.006.

ELIAERTS, J.; MEERT, N.; DURME, F. V.; DARDENNE, P.; CHARLES, S.; DE WAEL, K.; SAMYN, N. Challenges for cocaine detection in smuggling samples. Forensic Science International, v. 319, p. 110534, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110534.

GROBÉRIO, T. S.; ZACCA, J. J.; BOTELHO, E. D.; TALHAVINI, M.; BRAGA, J. W. B. Discrimination and quantification of cocaine and adulterants in seized drug samples by infrared spectroscopy and PLSR. Forensic Science International, v. 257, p. 297-304, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.09.012.

JAMES, H.; HONEYCHURCH, K. C. Digital image colorimetry smartphone determination of acetaminophen. Journal of Chemical Education, v. 101, n. 1, p. 187-196, 2023. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jchemed.3c00659. Acesso em: 14 jul. 2025.

LIMA, G. P.; PAULA, C. T. O papel da perícia criminal da busca da verdade real. Revista Científica Eletrônica do Curso de Direito, v. 6, n. 1, 2014.

LIMA, K. M. G.; MORAIS, C. L. M.; NEVES, A. C. O. Chemometrics: a university course using the R language. [S. l.: s. n.], 2024.

LIU, C.; HAN, Y.; MIN, S.; JIA, W.; MENG, X.; LIU, P. Rapid qualitative and quantitative analysis of methamphetamine, ketamine, heroin and cocaine by near infrared spectroscopy. Forensic Science International, v. 290, p. 162-168, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.008.

MARCELO, M. C. A.; MARIOTTI, K. C.; FERRÃO, M. F.; ORTIZ, R. S. Profiling cocaine by ATR-FTIR. Forensic Science International, v. 246, p. 65-71, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.11.011.

MARCELO, M. C. A.; MARIOTTI, K. C.; ORTIZ, R. S.; FERRÃO, M. F.; ANZANELLO, M. J. Scott test evaluation by multivariate image analysis in cocaine samples. Microchemical Journal, v. 127, p. 87-93, 2016. DOI: https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.012.

MARTINY, A.; SABINO, B. D.; MALDANER, A. O. Química Forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados a documentos, copia, balística e drogas de abuso. Química Nova, v. 34, p. 1717-1723, 2011. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000005.

MOTA, L.; DI VITTA, P. B. Química forense: utilizando métodos analíticos em favor do poder judiciário. Revista Oswaldo Cruz, v. 1, p. 1-10, 2012.

SOLOMON, C.; BRECKON, T. Fundamentos de processamento digital de imagens: uma abordagem prática com exemplos em Matlab. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. Disponível em: https://durham-repository.worktribe.com/output/1123307. Acesso em: 03 jun. 2025.

UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME (UNODC). World drug report 2021: drug market trends: cocaine, amphetamine-type stimulants. Viena: UNODC, 2021. Disponível em: https://www.unodc.org/unodc/en/data-and-analysis/wdr2021.html. Acesso em: 28 ago. 2025.

Anexos

Figura 1

Figura 2

Figura 3

Figura 4

Figura 5

Tabela 1

Tabela 2

CÓDIGO: ET0848

AUTOR: PEDRO CORSO DE ALBUQUERQUE

ORIENTADOR: DAVI SERRADELLA VIEIRA

TÍTULO: Estudo in Silico das Propriedades Energéticas e Estruturais de Antagonistas de Orexinas com seus Receptores

Resumo

Os receptores de orexina desempenham um papel chave na modulação de processos fisiológicos essenciais. Suas atividades estão relacionadas à regulação de funções energéticas, homeostáticas e, principalmente, controle do ciclo sono-vigília. Quando em suas conformações ativas, estimuladas pela interação com os neuropeptídeos endógenos, as orexinas, ligadas em seus sítios ativos, promovem o estado de vigília, inibindo o sono. Por estas propriedades, a influência destes agentes nas terapias de distúrbios do sono vem sendo amplamente pesquisada, principalmente por meio de medicamentos antagonistas destes receptores, se mostrando como alternativas eficazes e menos danosas ao organismo. Com isto, o presente estudo visa analisar quantitativamente e qualitativamente os resultados obtidos de simulações de dinâmica molecular de sistemas envolvendo o receptor de orexina 1 e três antagonistas aprovados clinicamente, o daridorexant, o suvorexant e o lemborexant. As análises qualitativas foram feitas utilizando o software BIOVIA Discovery Studio e as quantitativas para determinação de energias foram feitas através do software GROMACS. As análises permitiram uma compreensão mais detalhada do perfil de interação fármaco-receptor, contribuindo para um melhor entendimento do comportamento químico destes sistemas

Palavras-chave: Química computacional; insônia; in silico; interações fármaco-receptor

TITLE: In Silico Study of the Energetic and Structural Properties of Orexin Antagonists with their Receptors

Abstract

Orexin receptors play a key role in modulating essential physiological processes. Their activities are associated with the regulation of energy, homeostatic functions, and, most notably, the control of the sleep–wake cycle. When in their active conformations—stimulated by interaction with the endogenous neuropeptides orexins bound to their active sites—these receptors promote wakefulness by inhibiting sleep. Due to these properties, the influence of orexin signaling in sleep disorder therapies has been widely

studied, particularly through the development of receptor antagonist drugs, which have proven to be effective and less harmful alternatives. In this context, the present study aims to qualitatively and quantitatively analyze molecular dynamics simulation results involving the orexin 1 receptor and three clinically approved antagonists: daridorexant, suvorexant, and lemborexant. Qualitative analyses were performed using the BIOVIA Discovery Studio software, while quantitative energy determinations were conducted using GROMACS. These analyses provided a deeper understanding of the drug–receptor interaction profile, contributing to a better comprehension of the chemical behavior of these systems.

Keywords: Computational chemistry; insomnia; in silico;Drug-receptor interaction

Introdução

Os distúrbios do sono representam um desafio global de saúde pública na sociedade contemporânea, afetando o ciclo sono-vigília e impactando na qualidade de vida e produtividade individuais. Sua forma mais comum, a insônia, é caracterizada, conforme a terceira edição da classificação internacional de distúrbios do sono, pela dificuldade de iniciar ou manter o sono mesmo com condições adequadas e consequências diurnas (Pitanga et al., 2024). Os sintomas da insônia afetam de 30% a 35% da população mundial e o seu transtorno, forma crônica do problema, atinge de 3,9% a 22,1% da população, variando de acordo com os critérios de classificação adotados (Pitanga et al., 2024).

Do ponto de vista neurológico, o ciclo sono-vigília é controlado por sistemas complexos que envolvem diferentes regiões cerebrais e neurotransmissores. O hipotálamo desempenha papel central neste processo, particularmente através de seus núcleos anterior, posterior e lateral, sendo este último a principal fonte de hipocretinas (Aloé; Azevedo; Hasan, 2005). As hipocretinas, também chamadas de orexinas, são neurotransmissores peptídicos produzidos no hipotálamo lateral, agem diretamente na promoção do estado de vigília, quando ocorre seu pico de atividade, estimulando todo o sistema responsável por mantê-lo, além de ter efeito estimulante do apetite.

São produzidos dois tipos de orexinas, chamados orexina A (OX-A) e orexina B (OX-B) que agem nos receptores de orexina-1 (OX1R) e receptores de orexina-2 (OX2R) (Roecker; Cox; Coleman, 2016). Receptores são proteínas que agem como interface para a interação de fármacos e mediadores fisiológicos solúveis com células, permitindo que estes atuem nas mesmas e dando início a uma dada cadeia de eventos. De uma forma mais geral, os receptores são definidos como moléculas, algumas situadas na membrana celular, que atuam nas interações intercelulares (Oliveira, 2011).

Após a comprovação da relação causal entre a disfunção do sistema de orexinas e os distúrbios do sono, particularmente a narcolepsia e insônia, o interesse farmacológico em fármacos moduladores desse sistema aumentou, com a busca por agonistas (fármacos que ativam o receptor e promovem uma resposta celular) e antagonistas (fármacos que bloqueiam seletivamente a ação de outras substâncias). A identificação de antagonistas dos receptores de orexina seletivos (SORAs) e duais (DORAs) trouxe a possibilidade do uso de medicamentos com essas características como uma alternativa para o tratamento de insônia. Estes fármacos têm se apresentado como uma alternativa vantajosa para manutenção do ciclo de sono, atuando de forma específica na inibição do estado de vigília e reduzindo efeitos colaterais em comparação com outras classes de

medicamentos (Roecker; Cox; Coleman, 2016).
O suvorexant foi o primeiro DORA a ser aprovado pela Food and Drug Administration (FDA) para o tratamento de insônia, tendo sido aprovado em 2014, ganhando assim o título de first-in-class (Roecker; Cox; Coleman, 2016). Em 2019 o DORA lemborexant também foi aprovado pela FDA, e em 2022 o DORA daridorexant, além de também ser aprovado pela FDA, se tornou o primeiro e único DORA aprovado para tratamento de insônia na Europa pela European Medicines Agency (EMA).
Com isto, não apenas a busca por novos fármacos SORA's e DORA's vêm ganhando mais interesse, mas também a investigação detalhada de seus mecanismos moleculares de interação. Devido a seu caráter de antagonistas, a eficácia destes fármacos está relacionada diretamente à natureza das interações mantidas com as proteínas receptoras, o que reflete a importância para sua eficácia e desenvolvimento racional de medicamentos mais seguros.
O presente estudo tem como objetivo analisar as interações intermoleculares estabelecidas entre o receptor de orexina-1, OX1-R, e os fármacos suvorexant, lemborexant e daridorexant a partir das trajetórias atômicas obtidas do projeto PVB22251-2024.

Metodologia

As estruturas tridimensionais dos complexos fármaco-receptor do receptor 1 de orexina com os fármacos daridorexant, lemborexant e suvorexant foram coletadas das trajetórias atômicas das simulações de dinâmica molecular do projeto PVB22251-2024. As análises das interações intermoleculares foram realizadas utilizando o software BIOVIA Discovery Studio 2022 para determinação dos resíduos principais, as ligações estabelecidas na interação fármaco-receptor, suas determinadas distâncias e categorias. Tais dados foram tabulados para comparação com as energias destas ligações.

As energias foram obtidas através da execução de uma análise de trajetória dos últimos 100 ns de simulação de dinâmica molecular utilizando o software GROMACS, versão 2023.1, para obtenção das energias médias (Coulombianas e Leonard-Jones).
Os dados do mapeamento das interações e suas respectivas energias foram então comparados para os diferentes fármacos, e seus respectivos resíduos, com o receptor de orexina 1.

As estruturas dos fármacos investigados nesse estudo foram obtidas no banco de dados PubChem (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/), uma plataforma abrangente mantida pelo National Center for Biotechnology Information (NCBI) que fornece informações químicas validadas sobre pequenas moléculas, e a estrutura do receptor de orexina 1 (OX1-R) foi obtida do RCSB Protein Data Bank (https://www.rcsb.org/), associada ao código 6TOT, sendo uma estrutura de alta resolução obtida por cristalografia de raios-X por Rappas et al. Os complexos ligantes-receptores foram obtidos por meio de docking molecular, utilizando o HADDOCK (versão 2.2). As simulações foram realizadas utilizando o software GROMACS (versão 2023.1) cujo protocolo foi estruturado em duas etapas. Para a montagem do sistema de membrana para simulação foi utilizado o CHARMM-GUI, sendo aplicada uma bicamada hexagonal solvatada no modelo de água Transferable Intermolecular Potential 3 Point (TIP3P), íons Na+ e Cl- e um pH de 7,40. Na etapa de equilibração foi aplicado o conjunto canônico NVT e a etapa de produção

(coleta de dados) o conjunto NpT, com tempo total de simulação de 700 ns para cada complexo. As estruturas utilizadas estão demonstradas na figura 9, com a estrutura do receptor OX1-R e as estruturas dos fármacos utilizados.

A identificação e caracterização dos tipos de interações intermoleculares foi feita através do software BIOVIA Discovery Studio v2022. Todas as análises foram realizadas considerando a última configuração gerada pela simulação por dinâmica molecular (700 ns). Foram analisadas todas as interações em um raio de 5 Å, identificadas pelo programa e categorizadas de acordo com suas características de interação. As energias das interações foram obtidas considerando os últimos 100 ns da simulação. Calcula-se as contribuições das energias Coulombianas e de Leonard-Jones, cuja soma nos fornece a energia total (Energia Potencial de Interação).

Resultados e Discussões

As análises serão apresentadas e discutidas separadamente para os três ligantes complexados com o receptor OX_1-R. Foram analisadas apenas as energias dos resíduos cuja interação com o fármaco foi identificada pelo software Discovery Studio, porém a análise de trajetória dos últimos 100 ns da simulação foi feita para todos os resíduos que o software considerou dentro da região de interação com o fármaco.

Análises das interações da OX_1-R com o daridorexant

O daridorexant demonstrou um perfil de ligação robusto com o receptor OX_1-R, estabelecendo um total de oito interações. A distância média dessas interações foi de 2,86 Å. A interação mais próxima observada foi uma ligação de hidrogênio convencional com a histidina 172 (HIS 172), apresentando uma distância notavelmente curta de apenas 2,00 Å. O resíduo que mais contribuiu para as interações do daridorexant foi o glutamato 160 (GLU 160). Este resíduo formou quatro interações distintas, sendo três delas mais próximas do que a média geral. Dentre essas, duas foram classificadas como eletrostáticas e as outras duas como ligações carbono-hidrogênio.

A relação entre a distância e a energia das interações foi consistente, com os dados de energia reforçando a tendência observada nas distâncias. O GLU 160 emergiu como o resíduo com a maior energia total, um resultado esperado, dado que ele foi o único a formar múltiplas interações (quatro no total), e duas delas estavam entre as mais próximas espacialmente. A energia total média observada foi de -67,23 kJ/mol. Com exceção do GLU 160 devido às suas múltiplas ligações, a energia dos demais resíduos seguiu a ordem de proximidade das interações. A HIS 172, por exemplo, que apresentou a ligação mais próxima, foi o segundo resíduo com maior energia.

Análises das interações da OX_1-R com o suvorexant

O Suvorexant apresentou 12 interações com o receptor, sendo 10 delas hidrofóbicas e tendo uma média de distâncias de 4,66 Å. Três resíduos apresentaram múltiplas

ligações: a prolina 79 (PRO 79), a valina 86 (VAL 86) e a histidina 268 (HIS 268), tendo feito duas ligações cada uma. A interação mais próxima foi a da asparagina 242 (ASN 242), medindo 2,47 Å. As quatro ligações mais próximas seguintes são as duas ligações da VAL 86 e da HIS 268; todas as demais ficaram acima da média de distâncias.

As análises de energia das interações entre os resíduos revelaram uma média de -11,48 kJ/mol. Dentre todos os resíduos analisados, apenas a HIS 268 e a PRO 79 apresentaram energias acima dessa média, ambas formando duas ligações. Curiosamente, a Metionina 139 (MET139), mesmo formando uma única ligação e estando mais distante do que outras interações, exibiu a terceira maior energia de interação. Por outro lado, a ASN242, que estabeleceu a ligação mais próxima em termos de distância, apresentou a segunda menor energia.

Análises das interações da OX_1-R com o lemborexant

O lemborexant estabeleceu um total de dez interações com a proteína, das quais nove são de natureza hidrofóbica. A distância média dessas interações foi de 4,57 Å. Observou-se que três resíduos contribuíram com múltiplas ligações: a Valina 86 (VAL 86) formou três interações, enquanto a Histidina 268 (HIS 268) e a Valina 271 (VAL 271) formaram duas interações cada. As interações mais próximas foram as duas estabelecidas pela HIS 268 e uma ligação com a Tirosina 272 (TYR 272).

A energia total média das interações foi de -10,9 kJ/mol. Dentre os resíduos analisados, a HIS 268 exibiu a maior energia total, seguida pela VAL 86. A HIS 268 participou de duas ligações, e a VAL 86 de três. Adicionalmente, a Isoleucina 238 (ILE 238) foi o único outro resíduo a apresentar um valor de energia acima da média.

Conclusão

O presente trabalho foi idealizado a partir da crescente atenção que os DORA's têm recebido nos últimos anos como uma alternativa superior, aos fármacos tradicionais, para o tratamento de distúrbios do sono. Como cada vez mais pesquisas voltadas à exploração deste tipo de medicamento a necessidade de informações e compreensão dos aspectos químicos que envolvem essas substâncias se torna vital para o avanço científico. Com isto, o presente trabalho teve como objetivo analisar as interações estabelecidas entre alguns dos DORA's comerciais de destaque para caracterizar as interações estabelecidas no sistema fármaco-receptor. Para tanto foram analisados os resultados de simulações de dinâmica molecular, através de técnicas computacionais, e determinadas as distâncias, energias e naturezas das interações estabelecidas. Foi possível então tabelar todas as informações obtidas, atingindo-se o objetivo de disponibilizar dados acerca da natureza química do comportamento destes fármacos quando em sua região de atividade. Os resultados do presente trabalho estão contidos no artigo Molecular Insights into the Interaction of Orexin 1 Receptor Antagonists: A Comprehensive Study Using Classical and Quantum Computational Methods aceito para publicação na revista Molecules ISSN 1420-3049).

Referências

ALÓE, F. T.; AZEVEDO, A. A.; HASAN, R. F. M. Mecanismos do ciclo sono-vigília. Arquivos de Neuro-Psiquiatria, v. 63, n. 2A, p. 188–192, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Farmacopeia Brasileira. 7. ed. Brasília, DF: Anvisa, 2019. v. 1.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Físico-química. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. v. 1.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.

BAKER, E. N.; HUBBARD, R. E. Hydrogen bonding in globular proteins. Progress in Biophysics and Molecular Biology, v. 44, n. 2, p. 97–179, 1984.

BIOVIA, Dassault Systèmes, BIOVIA Discovery Studio, v24.1.0.23298, San Diego: Dassault Systèmes, 2023.

GROMACS. Hydrogen bonds. In: GROMACS 2021.4 reference manual. [S. l.], 2021. Disponível em:https://manual.gromacs.org/documentation/2021.4/reference-manual/analysis/hydrogen-bonds.html. Acesso em: 15 jun. 2025.

JENSEN, F. Introduction to computational chemistry. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

LEACH, A. R. Molecular modelling: principles and applications. 2. ed. Harlow: Prentice Hall, 2001.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. Princípios de bioquímica de Lehninger. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

OLIVEIRA, M. F. Introdução à farmacologia: conceitos básicos aplicados à enfermagem. São Paulo: Yendis Editora, 2011.

PITANGA, R. T. L. et al. Manejo do distúrbio do sono: uma revisão integrativa.Brazilian Journal of Health Review, v. 5, n. 1, p. 824–836, 2024.

RAPPAS, Maro et al. Comparison of Orexin 1 and Orexin 2 Ligand Binding Modes Using X-ray Crystallography and Computational Analysis. Journal of Medicinal Chemistry, v. 63, n. 4, p. 1528-1543, 2020. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b01625.

ROECKER, A. J.; COX, C. D.; COLEMAN, P. J. Orexin receptor antagonists: new therapeutic agents for the treatment of insomnia. Journal of Medicinal Chemistry, v. 59, n. 11, p. 5047–5062, 2016.

SANTOS, P. A. et al. Orexinergic receptor antagonists as a new therapeutic target to overcome limitations of current pharmacological treatment of insomnia disorder. Cureus Journal of Medical Science, v. 15, n. 2, e34802, 2023.

SOCIEDADE AMERICANA DE PSIQUIATRIA. International classification of sleep disorders: diagnostic and coding manual. 3. ed. Darien, IL: American Academy of Sleep Medicine, 2014.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025. Online version 5.0.0, 2025. https://doi.org/10.1351/goldbook.HT06964

CÓDIGO: ET0853

AUTOR: MARCELO LACERDA DE CASTRO RIBEIRO

ORIENTADOR: ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE

TÍTULO: ZeoLytics v1: Cálculo de descritores estruturais e topológicos para zeólitas a partir de informações cristalográficas e cálculos mecânico-quânticos.

Resumo

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura microporosa, amplamente aplicados em adsorção, difusão molecular e separação de gases. A caracterização dessas estruturas depende de descritores topológicos e locais, parâmetros fundamentais para correlacionar geometria e propriedades eletrônicas. Neste trabalho, desenvolveu-se o *software* "ZeoLytics", voltado à extração de descritores estruturais e topológicos de arquivos *cif* e à leitura de arquivos *CUBE*, com visualização de poros via isosuperfícies. A interface gráfica (GUI) foi implementada em *Tkinter*, permitindo manipulação de múltiplos arquivos e exportação de dados em formatos organizados. O módulo de leitura *CUBE* gera representações gráficas consistentes com o *software VESTA*, enquanto a extração de descritores estruturais apresentou elevada concordância com a literatura, com divergências apenas residuais. Modelos de regressão foram testados para previsão do *band gap*, sendo a *Random Forest* o mais robusto frente à generalização. Apesar de ainda em desenvolvimento, o ZeoLytics mostrou-se uma ferramenta versátil para análise estrutural e eletrônica de zeólitas, com potencial para integração de técnicas de *machine learning* e futura disponibilização pública.

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

TITLE: ZeoLytics v1: Calculation of structural and topological descriptors for zeolites from crystallographic information and quantum mechanical calculations

Abstract

Zeolites are crystalline aluminosilicates with microporous structures, widely applied in adsorption, molecular diffusion, and gas separation. Their characterization relies on topological and local descriptors, essential parameters to correlate geometry with electronic properties. In this work, the ZeoLytics software was developed to extract structural and topological descriptors from CIF files and to process CUBE files, enabling pore visualization through isosurfaces. The graphical interface, implemented in Tkinter, allows batch processing and organized data export. The CUBE reading module produced graphical results consistent with VESTA, while structural descriptors exhibited strong agreement with literature values, with only residual deviations. Regression models were tested to predict the band gap, with Random Forest showing the most robust performance for generalization. Although still under development, ZeoLytics has proven to be a versatile tool for structural and electronic analysis of zeolites, with potential integration of machine learning techniques and future public availability.

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

Introdução

Zeólitas são materiais inorgânicos, especificamente aluminossilicatos cristalinos que possuem estrutura microporosa com canais e cavidades interconectados (PARMAR et al., 2025; KOOHSARYAN e ANBIA, 2016). Mais de 250 zeólitas de topologia única apresentam estruturas tetraédricas [SiO_4], nas quais os átomos de oxigênio são compartilhados e conectam os poliedros pelos vértices, originando uma rede tridimensional. Entretanto, poucas dessas zeólitas foram obtidas na forma de compostos de sílica pura (EVANS e COUDERT, 2017).

Uma variedade de propriedades estruturais pode ser identificada na análise de zeólitas, incluindo a caracterização geométrica de seus poros. Essas propriedades, quando expressas de forma quantitativa e comparável, recebem o nome de “descritores”. Os descritores podem assumir caráter quantitativo ou qualitativo e são definidos a partir de estudos teóricos, experimentais ou computacionais, que permitem sua extração e validação (GÖLTL et al., 2017; KIM e MIN, 2022).

Em materiais porosos, como as zeólitas, os descritores representam parâmetros-chave, como volume de poro, área superficial específica, tamanho e forma das janelas ou canais, que permitem não apenas classificar diferentes topologias de zeólitas, mas também correlacionar a estrutura com o desempenho em aplicações práticas, como processos de adsorção, difusão molecular, separação de gases e avaliação de propriedades mecânicas (EVANS e COUDERT, 2017).

A determinação *ab initio* de propriedades de zeólitas por meio de cálculos computacionais requer a otimização estrutural do sistema em estudo, o que demanda elevado poder computacional (EVANS e COUDERT, 2017) a depender do nível de cálculo utilizado. Para propriedades eletrônicas, por exemplo, deve-se fazer uso de métodos como os baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Uma alternativa para mitigar esse custo é a aplicação de técnicas de *machine learning*, que permitem obter propriedades de

forma rápidas e em larga escala, desde que bem treinados em um banco de dados confiável. Nesse contexto, diversas propriedades como ponto de fusão, solubilidade, capacidade adsortiva e tendência à cristalização podem ser previstas a partir da análise de descritores estruturais (EVANS e COUDERT, 2017).

Como as propriedades de materiais porosos estão intrinsecamente ligadas às características das suas cavidades, identificar características topológicas como o volume e área superficial poros é essencial para o entendimento das suas aplicações (EVANS e COUDERT, 2017). Na literatura, há *softwares* capazes de calcular essas propriedades a partir do arquivo de informações cristalográficas, como o *BIOVIA Materials Studio* e o *Zeo++* (WILLEMS et al., 2021), sendo este último um programa gratuito. Apesar de gerar arquivos para a visualização das áreas acessíveis nas cavidades do material poroso, o *Zeo++* não possui interface gráfica associada para o usuário, nem ferramentas de pós-processamento das informações topológicas.

O presente trabalho possui como objetivo a elaboração de um *software* para automatização de leitura de descritores estruturais de sistemas cristalinos, mais especificamente de materiais porosos zeolíticos compostos de pura sílica (SiO2), e realização de cálculos de previsão de propriedades com base no banco de dados fornecido pela *International Zeolite Association* (IZA). Além disso, realizar a leitura de arquivos "*CUBE*" que permitem a visualização dos poros como isosuperfícies que correspondem às dimensões das moléculas de prova capazes de atravessar as cavidades do material zeolítico. Pretende-se, ainda, desenvolver um modelo de previsão utilizando estes descritores para uma propriedade eletrônica (*band gap*) de zeólitas obtidas por meio de cálculos DFT.

Metodologia

2.1 Seleção de estruturas

Os arquivos cristalográficos (*cif*) das diferentes topologias de zeólitas foram obtidos no banco de dados da IZA. Inicialmente, essas estruturas foram visualizadas no *software VESTA* (MOMMA & IZUMI, 2011), a fim de verificar a consistência dos parâmetros cristalográficos reportados.

2.2 Cálculos de estrutura eletrônica ao nível DFT

As otimizações de geometria foram realizadas no programa *CRYSTAL17* (DOVESI et al., 2018), empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a descrição dos orbitais atômicos, utilizaram-se funções de base gaussianas do tipo TZVP (*triple-zeta valence with polarization*). A amostragem da Zona de Brillouin foi feita em uma malha de pontos k do tipo Monkhorst–Pack, ajustada para cada material de acordo com seu grupo espacial e simetria. A convergência da malha de *k-points* foi verificada em relação à energia total, garantindo precisão nos resultados. As estruturas foram relaxadas até que a variação de energia total fosse inferior a 10^{-6} Hartree e as forças residuais em cada

átomo fossem menores que 0.0003 Hartree/Bohr. A partir das estruturas otimizadas, geraram-se novos arquivos *cif*, os quais foram utilizados para o cálculo dos respectivos *band gaps*, diretamente dependentes da geometria cristalina otimizada.

2.3 Descritores Topológicos de Poros

O *software Zeo++* foi utilizado para a obtenção das propriedades relacionadas à porosidade a partir dos arquivos cristalográficos (*cif*). Os resultados foram gerados no formato *CUBE*, contendo dados volumétricos e de acessibilidade do espaço poroso. Para o processamento desses arquivos, desenvolveu-se um módulo específico no *software*, destinado à leitura e visualização dos poros por meio de isosuperfícies. O valor padrão da isosuperfície foi fixado em 1,4 Å, correspondente ao raio de van der Waals do átomo de hélio, utilizado como parâmetro de referência em testes experimentais de porosidade, como a picnometria a hélio (NGUYEN et al., 2019).

2.4 Descritores Topológicos Locais de Estrutura

A biblioteca *Python Materials Genomics* (*Pymatgen*) (ONG et al., 2013) foi utilizada como principal ferramenta para a extração de informações estruturais a partir dos arquivos *cif*. Foram desenvolvidos submódulos específicos para o cálculo de propriedades locais utilizando funções já definidas da biblioteca, e os descritores são:

- Locais: ângulos internos e externos de poliedros, ângulos entre Si-O-Si e distância de ligação (máximo, mínimo, média, média geométrica, média harmônica, variância, desvio padrão e assimetria)
- Estruturais: massa, volume e densidade da célula; volume de poliedros (máximo, mínimo, média, média geométrica, média harmônica, variância, desvio padrão e assimetria).

Adicionalmente, foram testados modelos de regressão disponíveis na biblioteca *Python Scikit-learn* (PEDREGOSA et al., 2011), com o objetivo de prever o valor do *band gap* a partir da combinação de descritores locais e topológicos extraídos das estruturas cristalinas.

Uma interface gráfica de usuário (GUI) foi construída utilizando a biblioteca *Tk/Tkinter* (Van Rossum, 2025) para permitir a seleção dos descritores a serem calculados.

2.5 Escrita do Software ZeoLytics

O *software* "ZeoLytics" foi desenvolvido com foco em oferecer uma interface gráfica de usuário intuitiva, simplificando a interação com os módulos implementados. Inicialmente, foram criados dois módulos principais:

(a) Visualização de arquivos *CUBE* – destinado à leitura e representação gráfica de poros por meio de isosuperfícies. Nenhuma biblioteca específica foi utilizada para realizar a leitura e extração de dados relacionados à porosidade, volume e superfície para representação das cavidades dos materiais zeolíticos, apenas sua organização se deu pelo uso do módulo popular *Numpy* (HARRIS et al., 2020). Os dados são lidos pelo módulo *PLOTLY*, mais especificamente pelo submódulo de construção de isosuperfície com o

auxílio da biblioteca *Scikit-Image* (VAN DER WALT et al., 2014), dessa forma o usuário deve apenas escolher o valor do raio que deseja visualizar para atravessar o poro do material, sendo representado pelo valor da isosuperfície no programa desenvolvido. A imagem pode ser interativa (*.html*) ou estática (*.png*), esta última opção permite a leitura de múltiplos valores de isosuperfície com o mesmo passo entre imagens geradas.

(b) O segundo módulo é responsável pela leitura e processamento de arquivos *cif* – responsável pela extração de descritores estruturais e topológicos, servindo como base para análises quantitativas. As bibliotecas em destaque para a construção deste módulo foram duas: a previamente mencionada *Pymatgen* e *Pandas* (MCKINNEY, 2010), esta que contém a principal forma de organização e que permite a separação de dados para cálculos estatísticos: os "*Dataframes*". A interface gráfica simples permite ao usuário o poder de escolha de quais descritores serão calculados. O *Pymatgen* realiza a leitura de arquivos *cif*, transformando-os em estruturas a serem lidas e organizadas em dicionários Python. Descritores locais e estruturais são convertidos nos previamente mencionados *Pandas Dataframes*, permitindo que sejam salvos como arquivos *CSV* ou *XLSX*.

Resultados e Discussões

3.1 Desenvolvimento do software

A biblioteca *Tk/Tkinter* foi a principal ferramenta para a construção da GUI, desempenhando papel essencial no desenvolvimento do projeto. Atualmente, o *software* conta com três telas básicas de destaque: a tela inicial (**Anexo 1**), a tela de leitura de descritores (**Anexo 2** e **Anexo 3**) e a de leitura de arquivos *CUBE* (**Anexo 4**). O uso de botões, caixas de seleção e outros elementos interativos torna a interface amigável e extremamente intuitiva. A possibilidade de selecionar múltiplos arquivos, controlar valores e variáveis e realizar a plotagem de imagens de forma fácil e prática contribui para uma experiência de uso eficiente e acessível, atendendo às necessidades do usuário de maneira direta e funcional.

3.2 Aplicações

O banco de dados IZA foi selecionado e seus *cifs* foram otimizados para posterior uso no *Zeo++*, formando arquivos *CUBE*. A extração de dados dos poros zeolíticos se dá através da leitura de arquivos neste formato: o ponto central, número de pontos e valor do passo em cada direção são processados e, em seguida, lê-se o número atômico, carga e coordenadas de cada átomo de forma isolada. A porosidade é calculada a partir dos dados de coordenadas e ao redor de espaços vazios, são criadas as isosuperfícies de forma a permitir a visualização do poro a depender do raio do átomo ou molécula que atravessará a cavidade da zeólita. Uma representação dessa análise encontra-se no **Anexo 5**, exemplificada pela isosuperfície de 1,4 Å da zeólita de topologia LTA. Os resultados obtidos foram comparados com a visualização disponível no *software VESTA*.

O mesmo banco de dados, além de ser uma fonte confiável de informações, também foi selecionado para corresponder e comparar com os dados de Evans e Coudert (2017). Em torno de 200 estruturas zeolíticas foram utilizadas para teste e análise comparativa. Os *cifs* contém dados simples de estrutura da célula: as dimensões "a", "b" e "c" e os ângulos "*alpha* (α)", "*beta* (β)" e "*gamma* (γ)". Descritores locais e estruturais são extraídos diretamente do arquivo com a biblioteca *Pymatgen*. Inicialmente são identificados os vizinhos dos átomos, armazenando suas localizações. Em seguida, a partir das informações dos vizinhos, são extraídas as distâncias de ligação e dados sobre formação de poliedros, sendo criadas funções para cada descritor que se deseja calcular. Os descritores calculados são comparados com a referência presente na literatura. Os dados extraídos e calculados foram organizados em planilhas exportáveis, como exemplificado no **Anexo 6**, que apresenta uma versão reduzida de conjunto de dados. Para análise de redundância, foi construída uma matriz de correlação, permitindo identificar e eventualmente descartar descritores altamente correlacionados, como ilustrado no **Anexo 7**.

Com o objetivo de prever o valor do *band gap* de materiais zeolíticos a partir de uma combinação de descritores locais e topológicos, foram testados diversos modelos de regressão disponíveis na biblioteca *Python Scikit-learn*. A performance de cada modelo foi avaliada em três cenários distintos, permitindo uma análise abrangente de sua capacidade preditiva.

O primeiro cenário, ilustrado no **Anexo 8**, avaliou o desempenho dos modelos quando treinados com o conjunto de dados completo, sem a divisão entre treino e teste. Neste caso, os modelos *Support Vector Regression* (SVR) e *Random Forest* apresentaram um suposto bom desempenho, com os valores previstos se alinhando de forma consistente com a linha de tendência linear, que representa os valores ideais. Contudo este comportamento não representa a capacidade real de generalização dos modelos, mas sim o fato de que, neste caso, o treinamento e a avaliação foram realizados no mesmo conjunto de dados. Isso pode ser comprovado ao ser comparado com outros modelos, sugerindo que houve um caso de *overfitting*, ou seja, os padrões reais não foram devidamente captados pelo modelo de regressão linear. Por outro lado, verifica-se que os modelos lineares (Ridge, Lasso e Linear) mostram maior dispersão em torno da linha de tendência, refletindo suas limitações de flexibilidade e a possibilidade de inadequação de hipótese linear para os dados de *band gap*.

O segundo conjunto, representado pelo **Anexo 9**, os modelos lineares foram aplicados após transformação polinomial de grau 3 enquanto SVR e *Random Forest* permaneceram nos dados originais. Observa-se que essa abordagem melhorou o desempenho dos modelos lineares (Ridge, Lasso e linear), diminuindo a dispersão dos pontos e aproximando-os da linha de tendência. Por outro lado, modelos não lineares (SVR e *Random Forest*) já possuem uma capacidade intrínseca de lidar com essas relações complexas, não apresentaram uma melhoria significativa.

A validação dos modelos foi realizada com a divisão dos dados em 70% para treino e 30% para teste, apresentando uma avaliação mais confiável conforme demonstrado no **Anexo 10**. Neste conjunto, percebe-se claramente a diferença entre aprendizado e *overfitting*: os modelos SVR e *Random Forest* que no primeiro conjunto eram aproximadamente perfeitos, agora apresentam dispersão semelhante aos outros modelos,

e todos eles demonstraram um desempenho robusto e consistente. Contudo, *Random Forest* manteve os valores mais próximos à linha de tendência e sem sobreajuste, ou seja, obteve valores confiáveis que não se ajustaram excessivamente aos dados de treino, mantendo a capacidade de generalização para dados novos e se adequando melhor para a previsão de *band gap* no sistema apresentado.

Conclusão

Neste projeto, um *software* foi planejado e sua interface gráfica de usuário continua sob desenvolvimento. Sua capacidade de extração de dados, leitura de informações e cálculo de propriedades, somada à habilidade de processamento de um único arquivo ou de um diretório completo mostra utilidade, versatilidade e simplicidade.

O programa apresenta resultados satisfatórios no que se refere aos formatos *cif* e *CUBE* até o momento, estando dentro da previsão de respostas. Tratando-se primeiro do módulo de leitura *CUBE*, a visualização apresenta resultados consistentes com aqueles fornecidos pelo *VESTA*, utilizado como referência para comparação de isosuperfícies que representam as cavidades porosas de zeólitas. Quanto ao módulo de extração de dados de arquivos *cif* para cálculo de descritores, novamente o programa apresentou alta consistência quando comparado à sua referência bibliográfica, os valores se mantiveram aproximadamente iguais, com divergências somente na sexta casa decimal .

O *software* ZeoLytics permanece incompleto, sua interface gráfica não está esteticamente agradável, além de algumas funções não ainda terem sido implementadas como as técnicas de *machine learning* para previsão de *band gap*. Planeja-se adicionar um módulo para fácil uso do *Zeo++*, estimulando o uso do mesmo e eventualmente otimizando o tempo de cálculo.

Após a realização de testes sistemáticos, serão elaborados um Manual de Usuário e posteriores tutoriais em um meio de divulgação, como um site. O *software* será registrado para fins de proteção de direitos autorais, com mediação da Agência de Inovação da UFRN.

Referências

[1] Database of Zeolite Structures. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>.

[2] DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 8, n. 4, 1 jul. 2018.

[3] EVANS, J. D.; COUDERT, F.-X. Predicting the Mechanical Properties of Zeolite Frameworks by Machine Learning. Chemistry of Materials, v. 29, n. 18, p. 7833–7839, 25 ago. 2017.

[4] FLORIAN GÖLTL et al. Developing a Descriptor-Based Approach for CO and NO Adsorption Strength to Transition Metal Sites in Zeolites. v. 29, n. 15, p. 6434–6444, 21 jul. 2017.

[5] HARRIS, C. R. et al. Array programming with NumPy. Nature, v. 585, n. 7825, p. 357-362, 2020.

[6] KIM, N.; MIN, K. 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, 1 jan. 2022.

[7] KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. Chinese Journal of Catalysis, v. 37, n. 4, p. 447–467, abr. 2016.

[8] Materials Studio. Disponível em: <https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio>.

[9] MCKINNEY, W. Data Structures for Statistical Computing in Python. In: Proceedings of the 9th Python in Science Conference. 2010. p. 56-61.

[10] MOMMA, K.; IZUMI, F. 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.

[11] NGUYEN, H. G. 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.

[12] ONG, S. P. 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.

[13] PARMAR, M. et al. Zeolites in the age of advanced materials: from structural refinement to scalable green synthesis and emerging applications. Emergent Materials, 23 maio 2025.

[14] PEDREGOSA, F. et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python. Journal of Machine Learning Research, v. 12, p. 2825-2830, 2011.

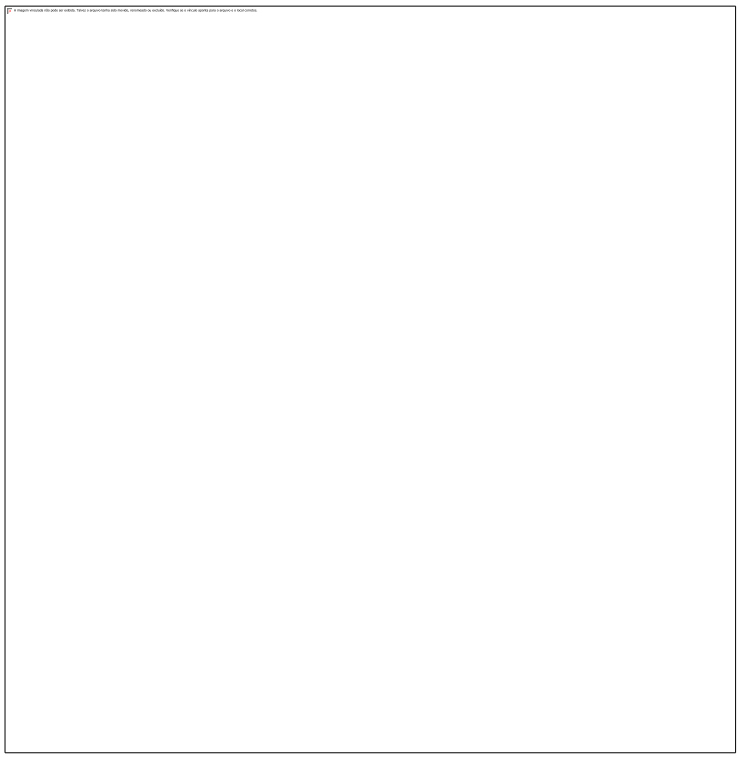
[15] Plotly: The front-end for ML and data science models. Disponível em: <https://plot.ly>.

[16] VAN DER WALT, S. et al. scikit-image: image processing in Python. PeerJ, v. 2, p. e453, 19 jun. 2014.

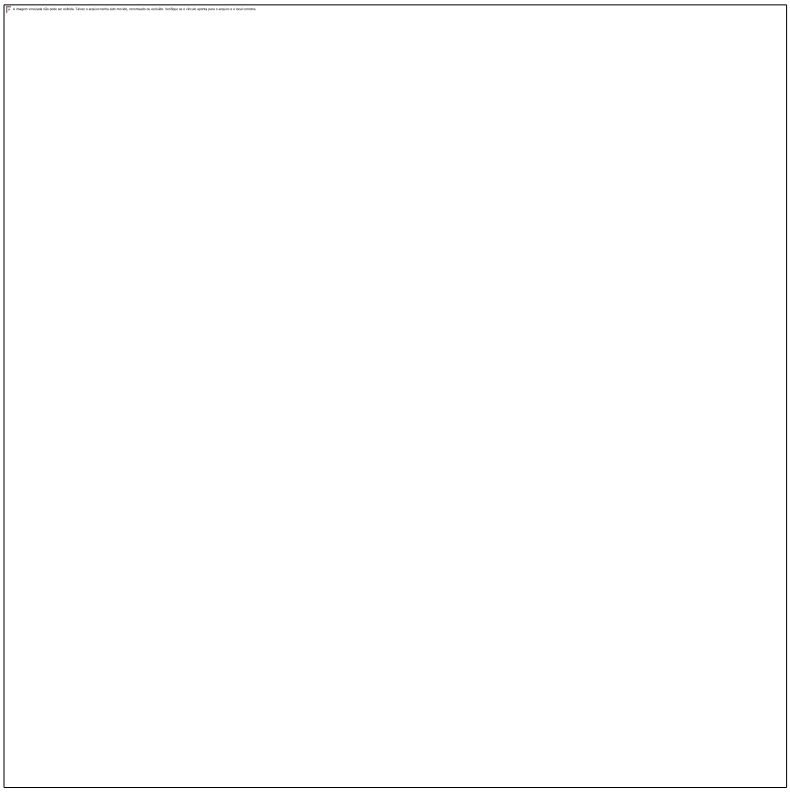
[17] VAN ROSSUM, G. (2025). The Python Library Reference, release 3.13.7. Python Software Foundation.

[18] WILLEMS, T. 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.

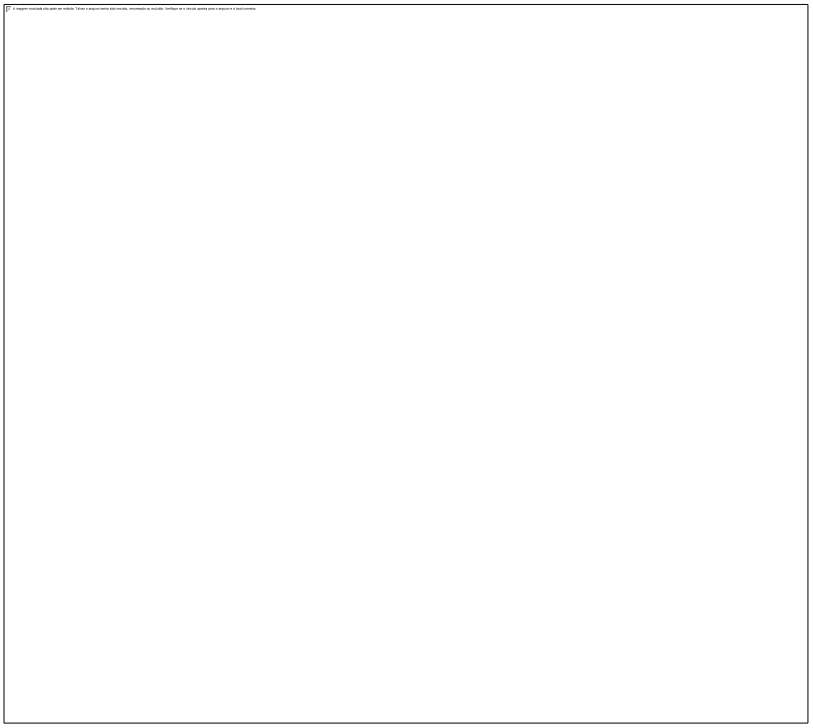
Anexos



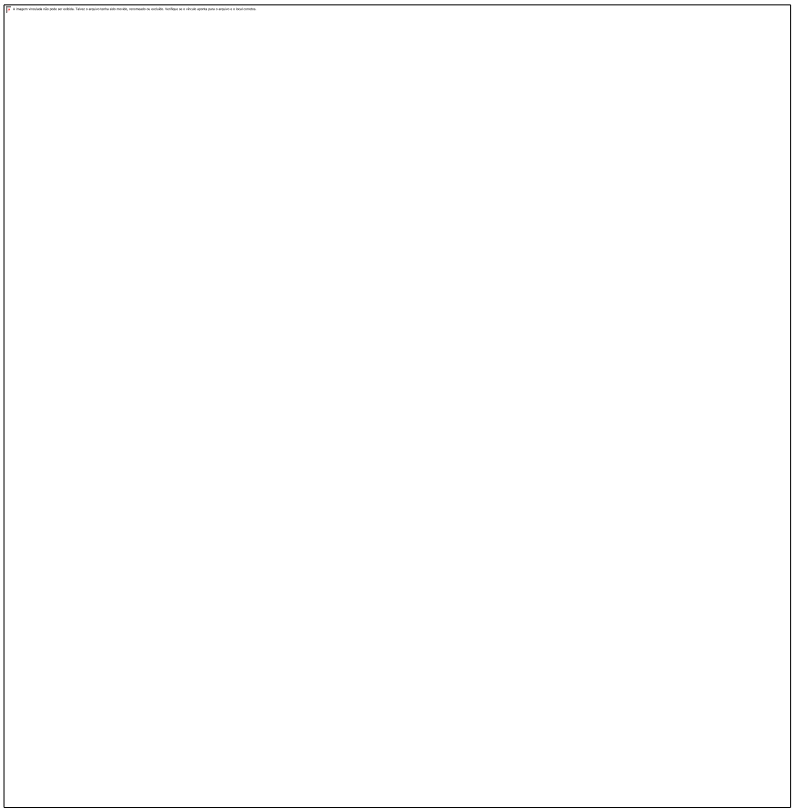
Anexo 1 - Tela inicial do ZeoLytics



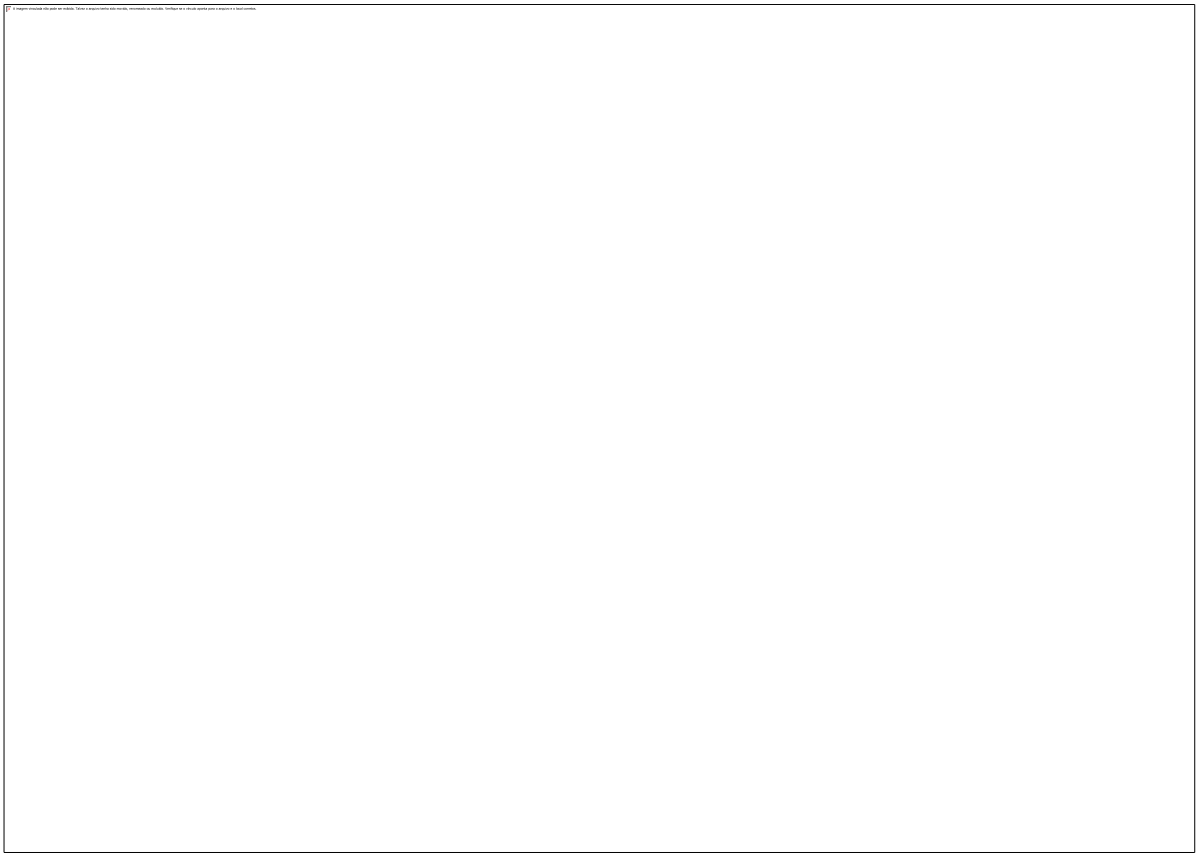
Anexo 2 - Tela de seleção de arquivos do módulo de descritores



Anexo 3 - Tela de seleção de descritores

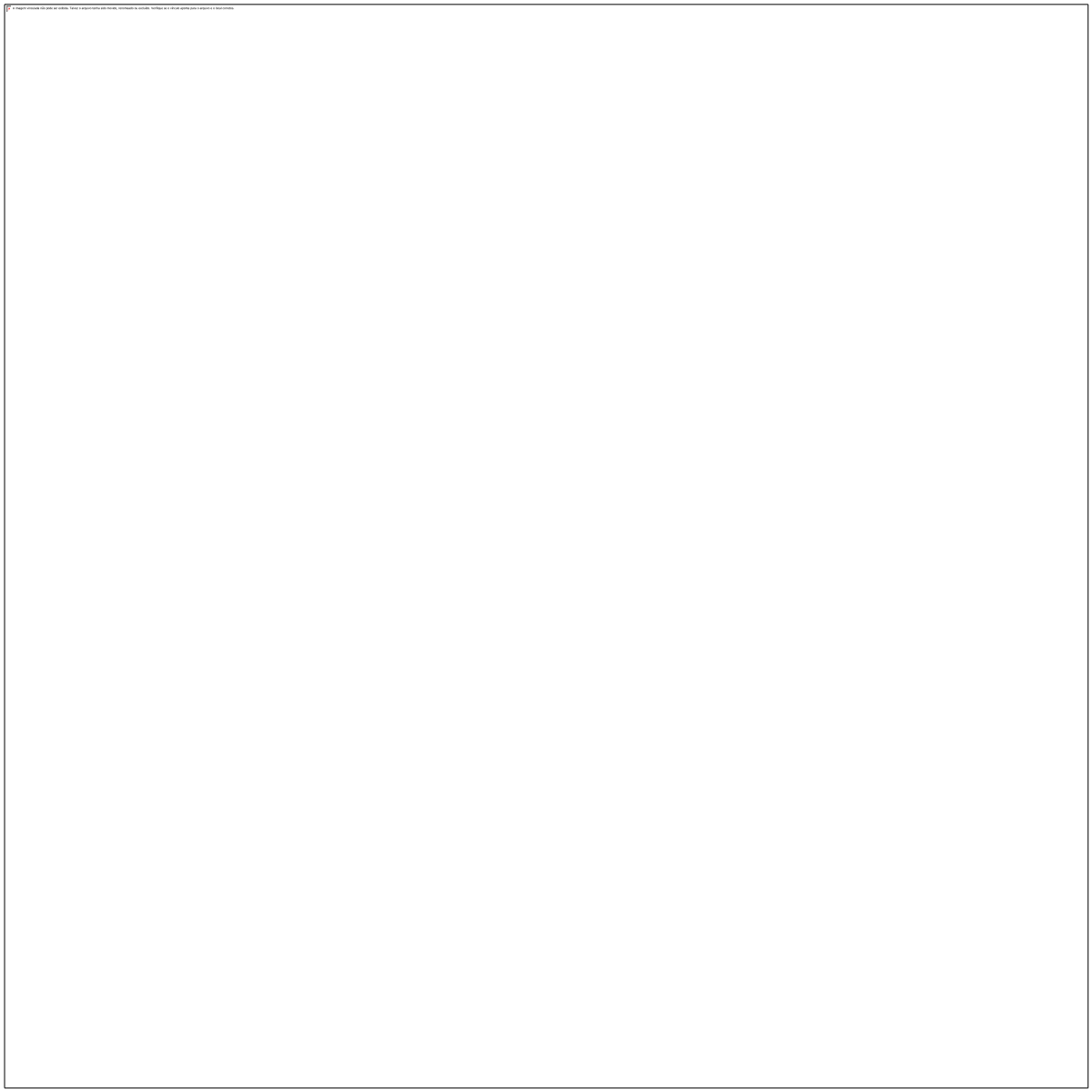


Anexo 4 - Tela de seleção e configuração de CUBE

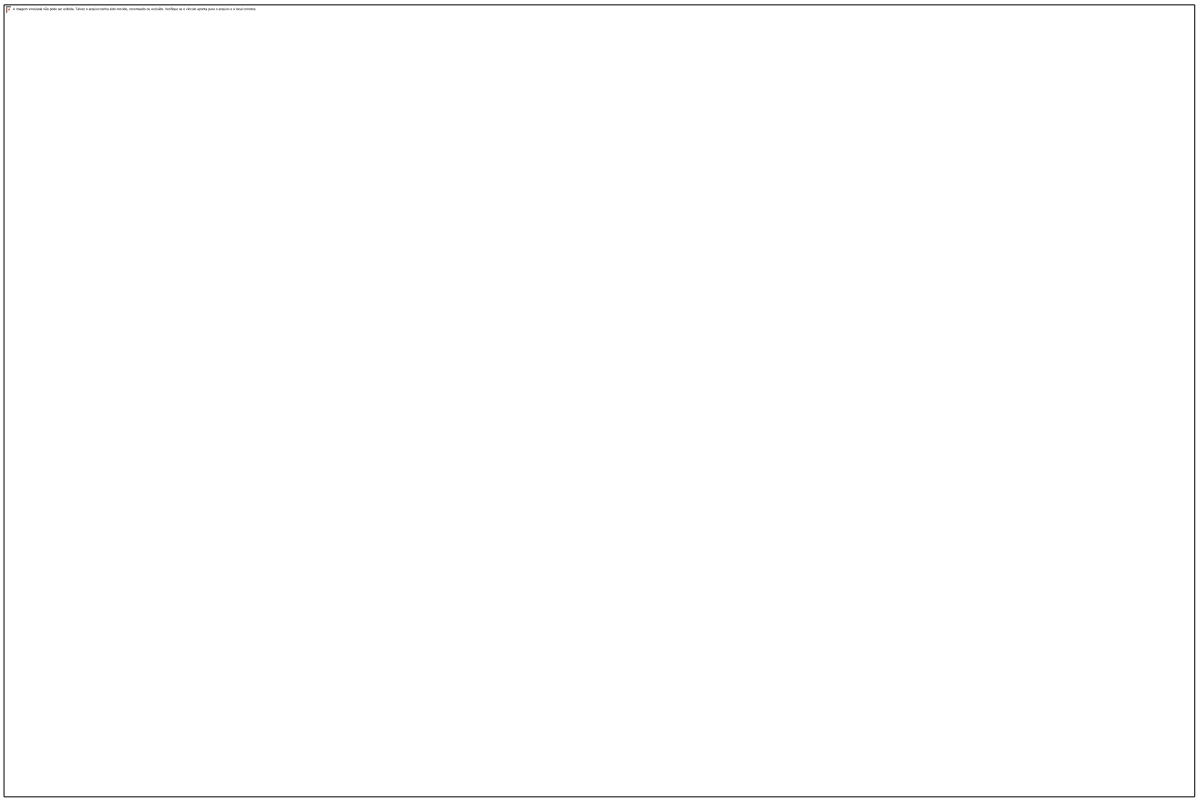


Anexo 5 - Isosuperfície de 1,4 angstrom da zeólita LTA

Anexo 6 - Exemplo de planilha gerada pelo ZeoLytics

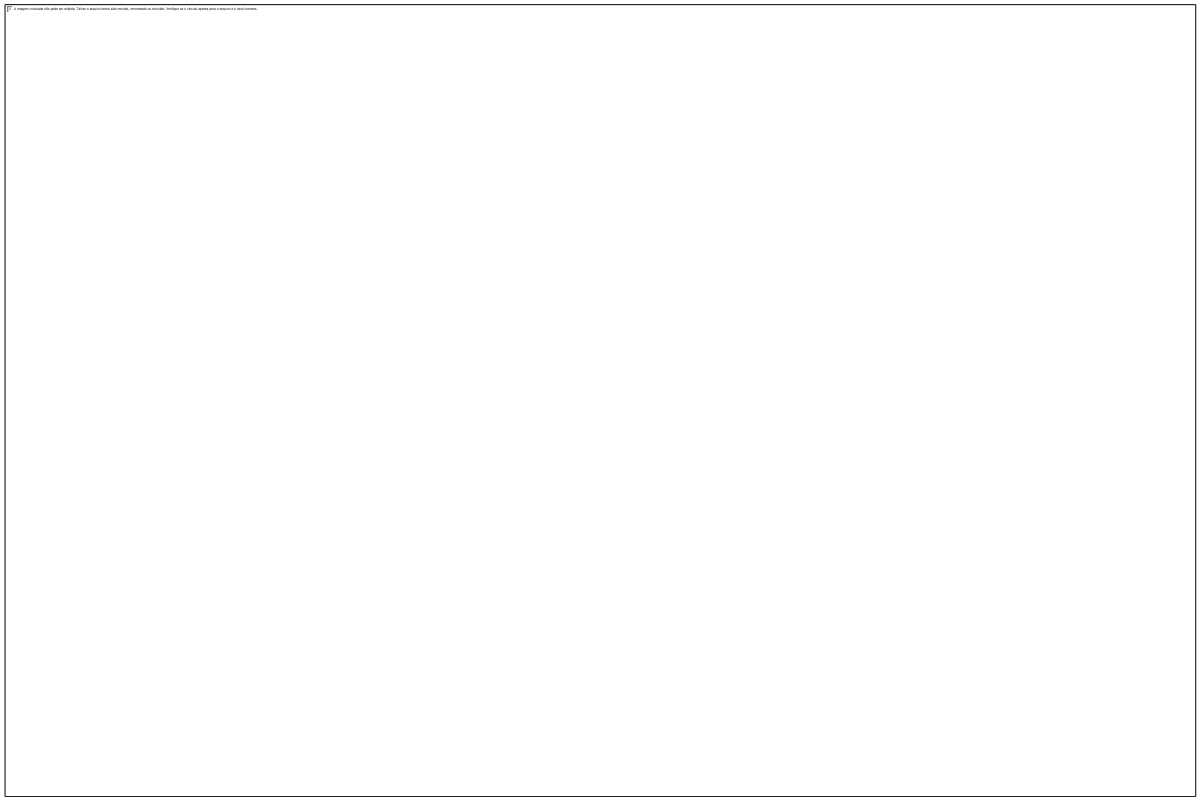


Anexo 7 - Exemplo de matriz de correlação com dados gerado pelo software



Anexo 8 - Teste de regressão linear

Anexo 9 - Teste de regressão polinomial de grau 3



Anexo 10 - Teste de validação com treino e teste

CÓDIGO: ET0957

AUTOR: FRANCIMARA CLEMENTINO DA SILVA SILVESTRE

ORIENTADOR: KASSIO MICHELL GOMES DE LIMA

TÍTULO: Cálculos de sensibilidade e Especificidade de modelos para covid-19 usando NIR

Resumo

A disseminação do vírus SARS-Cov-2 no mundo causou milhões de mortes, dessa forma, a necessidade por métodos mais rápidos, econômicos e precisos aumentou. A espectroscopia de infravermelho próximo em conjunto com modelagens quimiométricas mostraram ser boas metodologias para classificação de amostras aplicadas a fluidos nasais de pacientes com COVID-19. Nestes estudos, os espectros foram obtidos a partir de amostras clínicas e analisados por meio de diferentes abordagens com o objetivo de desenvolver modelos eficientes de classificação. Os dados espectrais foram pré-processados aplicando EMSC e Savitzky-Golay. A seleção de amostras foi feita utilizando o algoritmo Kennard - Stone. Foram utilizadas várias técnicas de investigação, PCA, SPA e GA, acoplados aos algoritmos de classificação LDA e QDA e modelos de classificação de uma classe, DD-SIMCA e OCPLS. Os algoritmos tiveram seus desempenhos avaliados de acordo com sensibilidade, especificidade e acurácia. Os modelos GA-LDA/QDA, PRM-OCPLS e DD-SIMCA apresentaram resultados dentro da idealidade com algumas métricas de até 100%. Os resultados comprovam que a abordagem proposta não apenas evidencia o potencial da espectroscopia NIR em conjunto com a análise quimiométrica para classificação de amostras, como também ressalta suas vantagens como a ausência de reagentes tornando a abordagem limpa e econômica.

Palavras-chave: Quimiometria. SARS-CoV-2. NIR. Classificação de amostras.

TITLE: Calculation of Sensitivity and Specificity of Models for COVID-19 Using NIR

Abstract

The spread of the SARS-CoV-2 virus worldwide caused millions of deaths, thus increasing the need for faster, more economical, and more accurate methods. Near-infrared spectroscopy combined with chemometric modeling has proven to be effective methodologies for classifying samples applied to nasal fluids from COVID-19 patients. In these studies, spectra were obtained from clinical samples and analyzed through different approaches with the aim of developing efficient classification models. Spectral data were preprocessed using EMSC and Savitzky-Golay. Sample selection was performed using the Kennard–Stone algorithm. Several investigation techniques were employed, including PCA, SPA, and GA, coupled with the classification algorithms LDA and QDA, as well as one-class classification models, DD-SIMCA and OCPLS. The algorithms were evaluated according to sensitivity, specificity, and accuracy. The GA-LDA/QDA, PRM-OCPLS, and DD-SIMCA models presented results within ideal ranges, with some metrics reaching up to 100%. The results demonstrate that the proposed approach not only highlights the potential of NIR spectroscopy combined with chemometric analysis for sample classification but also emphasizes its advantages, such as the absence of reagents, making the approach clean and cost-effective.

Keywords: Chemometrics. SARS-CoV-2. NIR. Sample classification.

Introdução

1. Introdução

A Síndrome Respiratória Aguda Grave Coronavírus 2 (SARS-CoV-2), conhecida como Coronavírus Disease 2019 (COVID-19) é uma doença que causa sintomas semelhantes aos de outras infecções que afetam o sistema respiratório, variando desde manifestações leves, como espirros, febre, calafrios, tosse, fadiga, dor de cabeça, por exemplo, até sintomas mais preocupantes como falência respiratória, trombose, sequelas neurológicas, podendo, em alguns casos, ser fatal. O surto dessa doença surgiu em dezembro de 2019 na província chinesa de Hubei [13]. Estudos indicam que em pessoas consideradas grupo de risco (idade acima de 60 anos, com comorbidades, gestantes, tabagistas e não vacinados, entre outros) requerem atenção especial, visto que sintomas que inicialmente leves podem evoluir rapidamente para quadros graves.[14].

O diagnóstico preciso da infecção por SARS-CoV-2 exige o desenvolvimento de ferramentas que contribuam na classificação de indivíduos acometidos por esta doença. Uma das técnicas visando a isso é a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) [7], [20]. Esta técnica apresenta alto desempenho analítico, mas possui baixa seletividade espectral, pois os sinais obtidos derivam de sobretons e combinações de vibrações fundamentais, além de não ser autoexplicativa o que requer modelos de calibração robustos. Por isso, é fundamental o

desenvolvimento de métodos que priorizem a resolução destes problemas. Com a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) incorporada às técnicas quimiométricas essas limitações são superadas [18].

Dentre as diversas técnicas quimiométricas utilizadas nas análises multivariadas acopladas ao NIR, destacam-se por seu baixo custo, rapidez, abordagem não intrusiva, sem uso de reagentes, alto desempenho na classificação de dados multivariados e redução de dimensionalidade. No NIR a análise é feita por meio da interação da luz NIR com a matéria, geralmente na faixa de 780 a 2500 nm. A radiação é absorvida pelas ligações químicas (como C-H, O-H, N-H), que realizam vibrações moleculares harmônicas. As medidas de intensidade de radiação refletida, transmitida ou absorvida vão resultar em espectros característicos da amostra. A técnica NIR foi escolhida por ser rápida e limpa, sem necessidade de reagentes, diminuindo custos de análise [3].

Diferentes tipos de algoritmos são relatados para reconhecimento de padrões e classificação de dados, especificamente para discriminar entre amostras saudáveis e infectadas.

Foram exploradas seis análises diferentes de algoritmos de primeira ordem, acoplados a algoritmos discriminantes, ao longo deste estudo (PCA-LDA, SPA-LDA, GA-LDA, PCA-QDA, SPA-QDA, GA-QDA), executadas e comparadas para discriminar amostras de secreção nasal de pacientes com covid-19 e saudáveis. Além desses, foram avaliados o desempenho dos métodos de classificação de classe única DD-SIMCA e OCPLS. Esses algoritmos utilizam espectros obtidos pela técnica NIR, proporcionando maior confiabilidade e praticidade.

Metodologia

2. Métodos

2.1 Obtenção dos espectros

Foram coletadas 173 amostras de secreção nasofaríngea por meio de swab. O método de obtenção dos espectros foi na faixa de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), para detecção de infecção por SARS-Cov-2.

Dos resultados obtidos, 89 amostras foram diagnosticadas como positivas (com Covid-19) e 84 como negativas (saudáveis). Os espectros das 173 amostras continham muitas variáveis correlacionadas, necessitando de tratamento quimiométrico para classificação.

Inicialmente a matriz foi cortada na região de interesse na faixa de 1000 a 2500 nm, em seguida, as amostras foram pré-processadas utilizando as técnicas EMSC e Savitzky Golay. A seleção das amostras após processamento foi

realizada utilizando o método Kennard –Stone com 70 % para calibração e 30% predição. Após a seleção de amostras foram utilizados os algoritmos PCA, SPA e GA com os classificadores LDA/QDA. Por fim, os algoritmos de classificação de uma classe, DD-SIMCA e OC-PLS.

As análises foram feitas utilizando os Softwares MatLab 2014, as toolbox PLS, e o DD-simca online.

Resultados e Discussões

3. Resultados e discussão

3.1 - Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

A técnica NIR na faixa de 12800 e 4000 cm-1 é aplicada principalmente em análises quantitativas nas áreas de controle de processos agrícolas, farmacêuticos e petroquímicos. É uma abordagem rápida. As análises são feitas com constituintes em baixas concentrações, mas têm baixa sensibilidade.

A região NIR tem como característica bandas fracas e sobrepostas, dificultando a obtenção de medidas. No entanto, o seu uso pode ser feito em amostras com teor de umidade alto, além de apresentar alta penetração da radiação em medidas de reflectância de amostras sólidas.

Uma vantagem do equipamento de infravermelho próximo é sua simplicidade nas análises e parte instrumental. O aparelho é composto por uma fonte de radiação contínua, um seletor de comprimento de onda (monocromador), porta-amostras, um detector de radiação e um processador.

3.2 Análises quimiométricas

3.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Em 1901, Pearson iniciou a análise de componentes principais, fazendo combinações lineares de variáveis originais representadas por esses componentes, com o objetivo de reduzir a dimensionalidade dos dados. Mais tarde, em 1933, Hotelling formalizou a abordagem.

Em uma análise PCA, as amostras são representadas por um conjunto de scores e loadings. A matriz espectral (X) é igual ao produto das matrizes vetoriais dos scores (T) e a transposta dos loadings (P), somado a uma matriz residual (E), como mostrado a seguir [1], [7], [15], [16], [31]:

3.2.2 Seleção de variáveis (GA e SPA)

As técnicas de seleção de variáveis GA e SPA são métodos que ajudam a escolher as variáveis relevantes, otimizando a interpretação.

Na aplicação do algoritmo computacional GA, o desempenho é medido pelo grau de evolução alcançado no decorrer de todo processo experimental. O desempenho do GA é avaliado com base no resultado médio dos experimentos, devido à sua natureza estocástica.

O método SPA fundamenta-se em minimizar problemas de colinearidade, além de ser uma poderosa ferramenta na etapa de predição [1], [7], [15], [16], [31].

3.2.3 Análise discriminante linear e quadrática (LDA e QDA)

O LDA tem como propósito encontrar uma função discriminante que separa as amostras em grupos, realizando a separação das classes com base na distância de Mahalanobis. Na análise QDA, diferentemente da LDA, assume-se um formato quadrático. Esse método não pressupõe similaridade entre as matrizes de covariância das classes, considerando que cada classe possui sua própria matriz de covariância [29].

3.2.4 Data Driven SIMCA - DD-SIMCA

O DD-SIMCA é uma versão moderna do método de aprendizado de máquina SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy), voltado para a classificação de classe única, que calcula a estimativa de parâmetros com base em um conjunto orientado por características estatísticas. Constrói-se um limite em torno de uma classe–alvo, e são estabelecidas as magnitudes dos erros do tipo I (definindo o nível de significância) e do tipo II (relacionado à decisão de um falso positivo). Um modelo com número ótimo de componentes principais (PCA = A) é construído. As amostras são caracterizadas por duas distâncias, utilizadas na regra de decisão: a distância dentro do modelo, chamada de e a distância da amostra ao espaço PCA, representada por [5], [8], [11], [14], [20], [21], [24]

A equação abaixo é utilizada para calcular a distância total para cada amostra, tendo como parâmetro igual à somatória de e . Na equação, e são coeficientes de normalização. Os números de graus de liberdade para e são e calculados para cada conjunto-alvo e para modelos baseados em PCA:

Se uma amostra estiver dentro do domínio de decisão, que é baseado em um nível de significância pré-estabelecido , ela é considerada pertencente à classe-alvo.

O parâmetro representa o risco de rejeitar incorretamente uma amostra pertencente à classe-alvo (erro do tipo I). Espera-se, idealmente, que a sensibilidade a posteriori do modelo seja igual (1-) x 100%, sob condições ideais. O erro do tipo II, representado por , corresponde ao risco de aceitar incorretamente uma amostra que não pertence à classe-alvo como se fosse válida.

3.2.5 Classificação de mínimos quadrados parciais de uma classe - OC-PLS

O OCPLS, assim como DD-SIMCA, também é um método de modelagem de classe. No entanto, em vez de considerar apenas a variância das variáveis independentes, esse método assume que a variância dos conjuntos de dados é explicada por variáveis latentes (LVs), levando em conta as variâncias explicadas das variáveis dependentes e independentes. A quantidade de LVs para um modelo será escolhida por validação cruzada.

Os modelos são construídos calculando duas medidas de distância: o valor de Hotelling, que se baseia na distâncias dos scores (SD), e a segunda medida, os resíduos absolutos centralizados (ACR), representada na equação abaixo, em que e são, a média e variância da i-ésima VL, e K o número de LVs significativas[11]:

O ACR é calculado pela equação abaixo, onde é a resposta ajustada do objeto , e é a média dos erros de treinamento:

A validação cruzada pode ser utilizada para estimar o desvio padrão dos resíduos do modelo. Abaixo está representada equação residual, na qual corresponde ao número total dos objetos retirados durante a validação cruzada, e representa a resposta prevista do i-ésimo objeto.

Abaixo estão as equações dos limites superiores de confiança (UCLs) para duas variáveis, e , calculados com base em um nível de confiança específico, expresso na equação a seguir:

3.2.6 Algoritmo Kennard Stone (KS)

O algoritmo KS seleciona as amostras para um conjunto de treinamento com base na distância Euclidiana para cada par de amostras, conforme representado na equação abaixo:

3.2.7 Figuras de mérito

O desempenho dos modelos é avaliado por meio do cálculo das figuras de mérito: especificidade, sensibilidade e acurácia, onde: representa os verdadeiros positivos, os verdadeiros negativos, os falsos positivos e os falsos negativos.

3.2.8 Correção do Espalhamento Multiplicativo Estendido (EMSC)

Esse método de pré-processamento foi desenvolvido por Martens et al. Com o objetivo de permitir a separação dos efeitos físicos multiplicativos – como tamanho da amostra e espalhamento da luz - dos efeitos químicos, por exemplo, absorbância de analitos e interferentes. Além disso, busca isolar outros efeitos físicos, como temperatura e variações de linha de base que também podem interferir nos dados. Neste trabalho, o método foi aplicado a dados espectroscópicos obtidos por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

3.2.9 Método de alisamento por Savitzky Golay

O procedimento de suavização por Savitzky Golay é baseado em ajustes locais dos dados por mínimos quadrados com polinômios. Além de suavizar os dados, ele calcula as derivadas de dados ruidosos. O filtro baseia-se no ajuste de um polinômio de grau n aos dados de uma vizinhança k - m…k + m para cada ponto de dados k. Em outros termos, é escolhido o ajuste ideal variando o grau de polinômio dentro de uma janela com um número fixo de pontos do espectro [10].

3.2.10 Análise Multivariada

O processamento de dados foi realizado utilizando a plataforma computacional MATLAB R2014b, juntamente com as interfaces gráficas PLS toolbox versão 7.9.3 e o classificador Toolbox 7.0.

O conjunto de dados foi submetido à análise multivariada para distinguir entre os grupos controle (saudáveis) e caso (doentes). As classificações foram realizadas com análise de componentes principais (PCA), algoritmo de projeções sucessivas (SPA) e algoritmo genético (GA), associados às análises discriminante linear (LDA) e análise discriminante quadrática (QDA). Foi utilizado o método de classificação supervisionada guiado por dados (Data Driven SIMCA) que decompõe uma matriz que contém amostras classe-alvo utilizando PCA, calcula a estatística chamada full distance (FD), possibilita caracterizar um conjunto de dados como uma classe-alvo, construindo uma fronteira ao redor dessa classe definindo um grau de significância chamado de erro tipo I. Existe outro tipo de erro, chamado erro tipo II, que tem como propósito estimar o erro diante de uma classe alternativa, chamado de decisão falso-positiva. Esse erro é analisado com o risco de aceitar uma amostra falsa discrepante como classe-alvo.

Um modelo PCA com número ótimo de componente principal (CP) igual a A é criada e cada amostra do conjunto é identificada pela distância dentro do modelo chamada de e a distância das amostras ao subespaço latente definido pelos componentes principais chamado de . A análise de componentes principais (PCA) permite calcular uma regra de decisão e a distância total para cada amostra.[7]

O algoritmo de mínimos quadrados de uma classe (OCPLS) estuda as distâncias de pontuação (DP) no teste de Hotelling de uma amostra em relação ao centro da classe, sendo o espaço definido pelos componentes principais do OCPLS. [10] Os algoritmos utilizados nas análises de OCPLS foram linear, não linear e robusto.

Os espectros foram pré-processados e selecionados em um intervalo de 1000 a 2500 nm na região espectral de trabalho. A escolha da faixa de estudo é necessária para eliminar regiões que provocam ruídos que podem provocar erros sistemáticos no modelo. Para remover o ruído e ajustar a linha de base, os espectros foram tratados usando o alisamento Savitzky Goaly em uma janela de 7 pontos e polinômio de primeira ordem e EMSC.

O algoritmo Kennard Stone (KS) foi utilizado para dividir os dados em treino com 63 amostras e teste 26 amostras, para o conjunto de dados de covid-19 para construção e validação do modelo DD-SIMCA. Para os demais modelos, foram separados em treino (70%), validação (15%), predição (15%) para 89 amostras de covid-19 (caso) e 84 amostras saudáveis (controle).

O conjunto de treinamento foi utilizado para obtenção de parâmetros do modelo e o conjunto teste foi utilizado para escolher o melhor número de CPs para cada classe no modelo DD-SIMCA.

Nos modelos PCA-LDA/QDA, SPA-LDA/QDA e GA-LDA/QDA, o conjunto de validação foi utilizado para guiar e selecionar as variáveis para evitar o overfitting. O conjunto de teste foi utilizado para avaliar a capacidade discriminante do modelo final.

4.1 Pré-processamento de dados

Na Figura 12 são mostrados os espectros brutos das 173 amostras (Fig. A) e espectros cortados na região de interesse (Fig. B).

É possível observar que a variação da linha de base foi corrigida, entre outros fatores, usando os métodos EMSC (Fig. C) e Saviztky Golay (Fig. D) em uma janela de 7 pontos e polinômio de primeira ordem.

4.2 Classificação multivariada

4.2.1 Algoritmos de classificação multivariados de 1 ordem acoplados a LDA/QDA

Os modelos foram avaliados com base em especificidade, sensibilidade e acurácia. Dos algoritmos PCA-LDA/QDA, SPA-LDA/QDA e GA-LDA/QDA o que obteve um melhor resultado foi o método com algoritmo genético acoplado a análise discriminante quadrática, como pode ser observado na Tabela 1, todas as métricas foram de 100%.

Na Figura 13, é possível verificar o desempenho de classificação dos modelos por classe com os discriminantes linear (LDA) e quadrático (QDA). Na fig. A, é possível verificar os scores dos componentes principais 1 e 2. Em PC1, a variância explicada foi de 72,74%, e PC2 explica 14,34% da variância. O gráfico discriminante de Fisher em função de índice de amostra para as análises SPA-QDA é apresentado na figura B, onde a data 1 representa o grupo controle (saudáveis) e a data 2 representa o grupo de caso (doentes). Os gráficos C e D também representam funções discriminantes. C representa as análises GA-LDA e D os métodos GA-QDA. Comparando os gráficos, é possível visualizar a eficiência do GA-QDA para todas as métricas, classificando as amostras com 100% de acurácia, sensibilidade e especificidade.

4.2.2 DD-SIMCA

O desempenho dos modelos DD-SIMCA para classificação de covid-19 (classe-alvo) usando espectros NIR pré-processados é exibido na tabela 2. Os outliers foram removidos antes de construir o modelo. Na Figura 14, é possível verificar a evolução da sensibilidade e especificidade para o conjunto de dados de treinamento e teste, como uma função do número de CPs. A sensibilidade está relacionada à capacidade do modelo de classificar corretamente a classe-alvo (amostra regular), e a especificidade à capacidade do modelo classifica corretamente a classe-alvo (amostras alienígenas, não-alvo).

O DD-SIMCA utilizou 3 PCs para obter uma boa capacidade preditiva, considerando a especificidade e seletividade. A sensibilidade foi de 91,8% para o conjunto de treinamento e 100% para o conjunto de teste, e especificidade de 35,7%.

Na Fig. 14.A, é mostrado o gráfico de aceitação para o conjunto de treinamento após remoção dos outliers, como é possível verificar, o modelo está adequado para análises. O gráfico de aceitação para o conjunto de testes contém apenas amostras saudáveis na Fig. 14.B, foram detectados 59 não-alvo e 25 amostras externas. Nas Figuras 14.C e 14.D, podemos observar as figuras de mérito (FoMs). De acordo com as métricas, é possível verificar que o ajuste com PCs (A = 3) e segmento 5 é a seleção mais adequada que otimiza o modelo. No gráfico de sensibilidade dos extremos (Fig. 14.C) é possível ver que, no conjunto de treinamento a sensibilidade está dentro do intervalo de confiança provando que o modelo com 3 PCs é considerado ótimo.

4.2.3 OCPLS

A tabela 2 mostra os resultados da classificação de covid-19 (classe-alvo) usando os espectros NIR pré-processados e OC-PLS (Orthogonalized Partial Least Squares) realizados nos seguintes modos: modo linear, modo não linear com função de base radial gaussiana (GRBF) e modo de regressão robusta parcial (PMR). Para selecionar o número ideal de LVs, foi utilizada a Validação Cruzada de Monte Carlo (Monte Carlo Cross Validation - MCCV).

De acordo com a tabela 2, o OC-PLS linear, com base em dados espectrais suavizados e 5 LVs, atingiu uma sensibilidade (SEN) de 96,8% no conjunto de dados de treinamento, valor inferior obtido pelo GRBF-OCPLS não linear (SEN = 100%) e pelo modelo PRM robusto (SEN = 98,4%).

No entanto, o PRM robusto demonstrou ser a opção mais equilibrada para a classificação, alcançando resultados superiores no conjunto de teste (SEN = 100% e SPE = 52,4%) em comparação com GRBF-OCPLS e OC-PLS linear. Portanto, o PRM robusto parece ser a melhor opção para classificação de covid-19. O PRM-OCPLS robusto foi implementado para detectar os outliers ortogonais e de alavancagem e, em seguida, desenvolver um modelo OC-PLS sem outliers. Selecionando um valor previamente da porcentagem dos outliers, o PRM é realizado usando todos os dados de treinamento, detectando como outliers os objetos com os pesos mínimos pelo PRM.

Quando utilizado o PRM-OCPLS, tanto a sensibilidade do conjunto de treinamento como o teste aumentam.

Conclusão

5. Conclusão

A espectroscopia NIR acoplada as análises quimiométricas são essenciais para rapidez e otimização na classificação de amostras. Neste trabalho, foi desenvolvida uma abordagem de classificação para diferenciar amostras de indivíduos saudáveis e infectados com covid-19, com base nos espectros adquiridos por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

Propôs-se uma análise quimiométrica multivariada aplicada à construção de modelos preditivos para a detecção de covid-19. Esses modelos foram construídos por meio da análise discriminante quadrática (QDA) e linear (LDA), em combinação com análise exploratória (PCA), algoritmos de seleção de características, como SPA e o GA. Além disso, foram utilizados os classificadores de uma classe, o DD-SIMCA e OC-PLS. O objetivo principal das análises era discriminar entre os espectros de controle (saudáveis) e espectros de pacientes infectados (caso). Os modelos GA-LDA e GA-QDA apresentaram desempenho excelente, com 100% de sensibilidade, especificidade e acurácia.

Entre as técnicas de reconhecimento de padrões, o DD-SIMCA demonstrou boa capacidade de classificação, especialmente para as amostras da classe-alvo. Já o OC-PLS mostrou resultados mais satisfatórios quando aplicados na forma robusta, alcançando taxas elevadas de sensibilidade e especificidade tanto nos conjuntos de treinamento quanto de teste.

Portanto, as metodologias propostas se apresentam como ferramentas promissoras para classificação de amostras, garantindo rapidez nas análises, por serem abordagens não destrutivas, de baixo custo (sem reagentes) e eficazes.

Referências

6. Referências

[1] ALVES, M.V.S.; MACIEL, L.I.L.; PASSOS, J.O.S.; MORAIS, C.L.M.; SANTOS, M.C.D.; LIMA, L.A.S.; VAZ, B.G.; PEGADO, R.; LIMA, K.M.G. Spectrochemical approach combined with symptoms data to diagnose fibromyalgia through paper spray ionization mass spectrometry (PSI-MS) and multivariate classification. Springer Nature, Londres, 13(4658), p. 1-11, 2023.

[2] ALMAVIVA, S.; PALUCCI, A.; ARUFFO, E.; RUFOLONI, A.; LAI, A. Bacillus thuringiensis Cells Selectively Captured by Phages and Identified by Surface Enhanced Raman Spectroscopy Technique. Micromachines, Basel, 12(2), p. 1-10, 2021.]

[3] AKTAR, S.; AHAMAD, M.M; MAHFUZ, M.R.; AZAD, A.; UDDIN, S.; KAMAL, A.; ALYAMI, S.; LIN, P-I.; ISLAM, S.M.S.; QUINN, J.M.; EAPEN, V.; MONI, M.A. Marchine Learning Approach to Predicting COVID-19 Disease Severity Based on Clinical Blood Test Data: Statistical Analysis and Model Development. JMIR Medical Informatics, Toronto, 9(4), p. 1-35, 2020.

[4] ALVES, M. A.; CASTRO, G.Z.; OLIVEIRA, B.A.S.; FERREIRA, L.A.; RAMÍREZ, J.A.; SILVA,R. Explaining machine learning based diagnosis of COVID-19 from routine blood tests with decision trees and criteria graphs. Computers in Biology and Medicine, Amsterdam, 132(104335), p. 1-12, 2021.

[5] BELYAEV, I.; MAROLDA, A.; PRAETORIUS, J.P.; SARKAR, A.; MEDYUKHINA, A.; ;HÜNNIGER, K.; KURZAI, O.; FIGGE, M.T. Automated characterisation of neutrophil activation phenotypes in ex vivo human Candida blood infections. Computational and Structural Biotechnology Journal, Amsterdam, 20(2297-2308), p. 1-12, 2022.

[6] BRO, R.; SMILDE, A.K. Principal componente analysis. Analytical Methods, Cambridge, 6, p. 1-20, 2014.

[7] CRUZ, I.G.B.L.; SALES, F.R.P.; WALLACE, D.F.; CASTELLANO, L.R.C.; BELTRÃO, T.N.C.; OLIVEIRA, M.S.; LEMOS, S.H. D. Discrimination between COVID-19Positive and Negative Blood Sera Using na Unmodified Disposable Impedimetric Sensor and Multivariate Analysis. Jornal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, 36(8), p. 1-12, 2025.

[8] CHEN, H.; TAN, C.; LIN, Z. Express detection of expired drugs based on near-infrared spectroscopy and chemometrics: A feasibility study. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Amsterdam, 220(117153), p. 1-7, 2019.

[9] CHEN, H.; TAN, C.; LIN, Z.; CHEN, M.; CHENG, B. Applying virtual sample generation and essemble modeling for improving the spectral diagnosis of cancer. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Amsterdam, 318(124518), p. 1-10, 2024.

[10] CANDAN, Ç.; INAN, H. A unified framework for derivation and implementation of Savitzky-Golay filters. Signal Processing, Amsterdam, 104, p. 1-9, 2014.

[11] CRUZ-TIRADO, J.P.; MUÑOZ-PASTOR, D.; MORAES, I.A.; LIMA, A.F.; GODOY, H.T.; BARBIN, D.F.; SICHE, R. Comparing data driven soft independent class analogy (DD-SIMCA) ando ne class partial least square (OC-PLS) to

authenticate sacha inchi (Plukenetia volubilis L.) oil using portable NIR spectrometer. Chemometrics and inteligente Laboratory Systems, Amsterdam, 242(105004), p. 1-10, 2023.

[12] CHEN D. Analysis of machine learning methods for COVID-19 detection using serum Raman spectroscopy. Applied Artificial Intelligence, London, 35(14), p. 1-22, 2021.

[13] CARLOMAGNO, C.; BERTAZIOLI, D.; GUALERZI, A.; PICCIOLINI, S.; BANFI, P.I.; LAX, A.; MESSINA, E.; NAVARRO, J.; BIANCHI, L.; CARONNI, A.; MARENCO, F.; MONTELEONE, S.; ARIENTI, C.; BEDONI, M. COVID-19 salivary Raman fingerprint: innovative approach for the detection of current and past SARS-CoV-2 infections. Scientific Reports, Londres, 11(4943), p. 1-13, 2021.

[14] JANG, E.; JUNG, S.; SOHNG, W.; CHOI, D.; HWANG, G.S.; CHUNG, H. Screening of gall bladder câncer through infrared analysis of bile and examination of varied bile constituent composition by the disease. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Amsterdam, 286(122030), p. 1-10, 2023.

[15] KURYSHEVA, N.I.; POMERANTSEV, A.L.; RODIONOVA, O.Y.; SHAROVA, G.A. Marchine Learning Methods in the Comparative Evaluation of Approaches to the Surgical Treatment of Primary Angle Closure. Ophthalmology in Russia, Moscou, 36(3), p. 1-8, 2022.

[16] KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A.B.; GHASEMI, K.; GUARDIA, M.I. Quality based classification of gasoline samples by ATR-FTIR spectrometry using spectral feature selection with quadraditc discriminant analysis. Fuel, Amsterdam, 111(3), p. 1-7, 2013.

[17] KADKHODA, K. COVID-19 curbside consults: update to COVID-19 serologic testing: FAQs and caveats. Cleveland Clinic Journal of Medicine, Cleveland, 87(1), p. 1-6, 2022.

[18] KARUNATHILAKA, S. R.; YAKES, B. J.; HE, K.; CHUNG, J. K.; MOSSOBA, M. Non-targeted NIR spectroscopy and SIMCA classification for commercial milk powder authentication: A study using eleven potential adulterants. Heliyon, v. 4, p. 1-23, 2018.

[19] LIMA, L. A. S.; MORAIS, C. L. M.; JALES, J. T.; GAMA, R. A.; LEMOS, S. G.; LIMA, K. M. G. Identification using classification analysis of flunitrazepam in necrophagous larvae via differential pulse voltammetry and fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectroscopy. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, 29(12), p. 1-10, 2018.

[20] MELO, C.A.D.; SILVA, P.; GOMES, A.A.; FERNANDES, D.D.S.; VÉRAS, G.; MEDEIROS, A.C.D. Classification of Tablets Dipyrone, Caffeine and Orphenadrine by Near Infrared Spectroscopy and Chemometric Tools. Journal of

the Brazilian Chemical Society, Campina Grande, 24(6), p. 1-7, 2013.

[21] PINTO, F.G.; MAHMUD, I.; RUBIO, V.Y.; MÁQUINA, A.D.V.; DURANS, A.F.F.; NETO, W.B.; GARRETT, T.J. Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy in Paper Spray Ionization Mass Spectrometry-Based Metalolomics for Rapid Detection of Prostate Cancer. Analytical Chemistry, Washington, 94(4), p. 1-7, 2022.

[22] PFIZER. Severe COVID. New York: Pfizer, [s.d.]. Disponível em: https://www.pfizer.com/science/coronavirus/severe-covid. Acesso em: 17 maio 2025.

[23] PACHECO, M.A.C. Algoritmos genéticos: princípios e aplicações. Rio de Janeiro: ICA - Laboratório de Inteligência Computacional Aplicada, 1999. Disponível em: https://pt.slideshare.net/XequeMateShannon/algoritmos-genticos-princpios-e-aplicaes?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 21 maio 2025.

[24] RODIONOVA, O.; KURYSHEVA, N.; SHAROVA, G.; POMERANTSEV, A. Expanding the DD-SIMCA concept: A case study of precision medicine. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 1250(340958), p. 1-6, 2023.

[25] RIKAN, S. B.; AZAR, A. S.; GHAFARI, A.; MOHASEFI, J. B.; PIRNEJAD, H. COVID-19 diagnosis from routine blood tests using artificial intelligence techniques. Biomedical Signal Processing and Control, Amsterdam, 72(103263), p. 1-16, 2022.

[26] SILVA, S.J.R.;. SILVA, C.T.A.; GUARINES, K.M.; MENDES, R.P.G.; PARDEE, K.; PENA, L. Clinical and laboratory diagnosis of SARS-CoV-2, the virus causing COVID-19. ACS Infectious Diseases, São Paulo, 6, p. 1-18, 2020.

[27] SEN, R. K.; KARTHIKEYAN, K.; PRABHAKAR, P.; VISHWAKARMA, J.; GUPTA, G.; MISHRA, S.N.; MISHRA, A.; CHAURASIA, J.P.; HASHMI, S.A.R.; MONDAL, D.P.; SOLANKI, P.R.; SRIVASTAVA, A.K.; DHAND, C.; DWIVEDI, N. Fast tracking of adulterants and bacterial contamination in food via Raman and infrared spectroscopies: paving the way for a healthy and safe world. Sensor & Diagnostics, Londres, v. 1, p. 1-13, 2022.

[28] SILVA, T.T.P.; MÁQUINA, A.D.V.; DURANS, A.F.F.; COSTA, L.G.; PINTO, F.G.; GARRETT, T.J.; NETO, W.B. Aplicação da espectrometria de massas com ionização por paper spray e método quimiométrico OPLS-DA para o diagnóstico do câncer de próstata pela análise de amostras de urina. Química Nova, São Paulo, 48(1), p. 1–7, 2025.

[29] SANTOS, M. C. D.; MORAIS, C. L. M.; LIMA, K. M. G. ATR-FTIR spectroscopy for virus identification: A powerful alternative. Biomedical Spectroscopy and Imaging, Amsterdã, v. 1, p. 1-17, 2020.

[30] UDUGAMA, KADHIRESAN, P.; KZLOWSKI, H.N.; MUBAREKA, S.;

GUBBAY, J.B.; CHAN, W.C.W. Diagnosing COVID-19: The disease and tools for detection. ACS Nano, WASH

Anexos

Figura 1 - Análise PCA

Figura 2 – distâncias: regra de decisão

Figura 3 – distância total f

Figura 4 – F crítico

Figura 5– O erro do tipo II

Figura 6 – valor T^2 de Hotelling

Figura 7– resíduos absolutos centralizados (ACR)

Figura 8 – equação residual

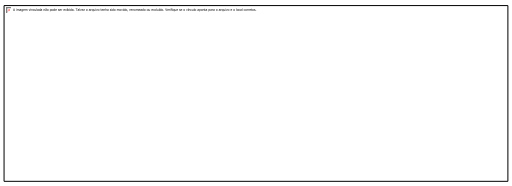


Figura 9 – dos limites superiores de confiança (UCLs)

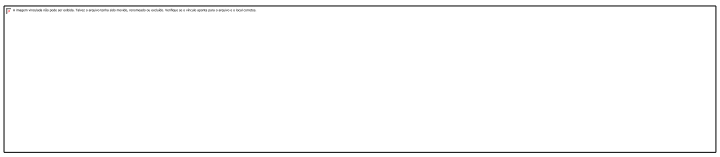


Figura 10 – Algoritmo Kennard Stone (KS)

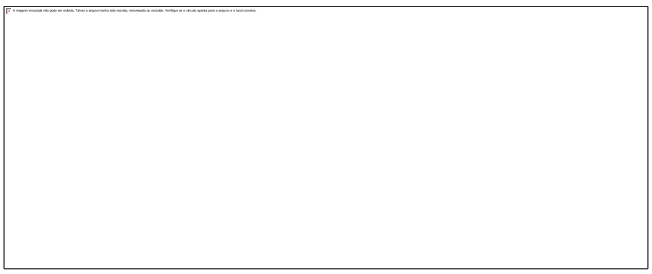


Figura 11 – Figuras de mérito

Figura 12: Dados espectrais brutos e pré-processados

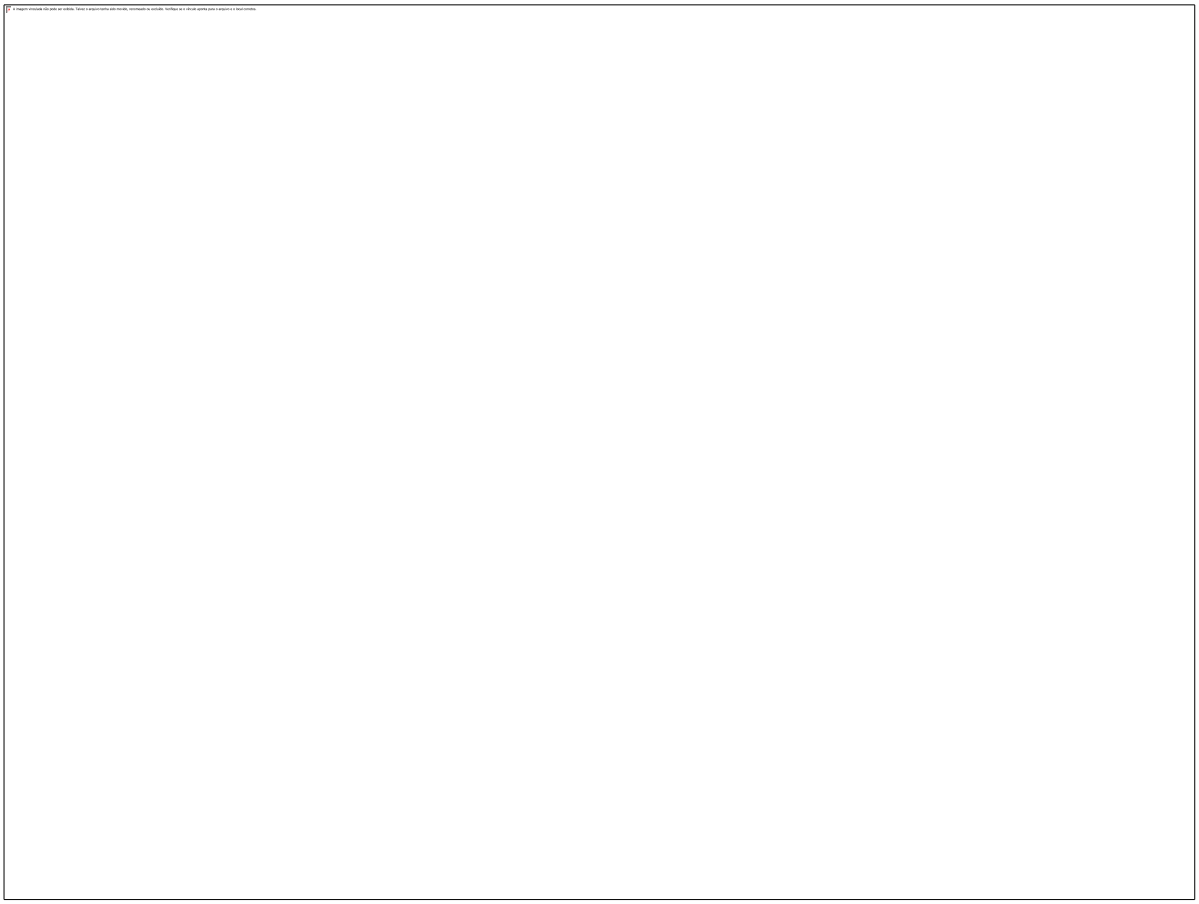


Figura 13 – scores da PCA, SPA-QDA, GA-LDA/QDA

TABELA 1 – EFICIÊNCIA DOS MODELOS DE CLASSIFICAÇÃO PCA-LDA/QDA, SPA-LDA/QDA E GA-LDA/QDA

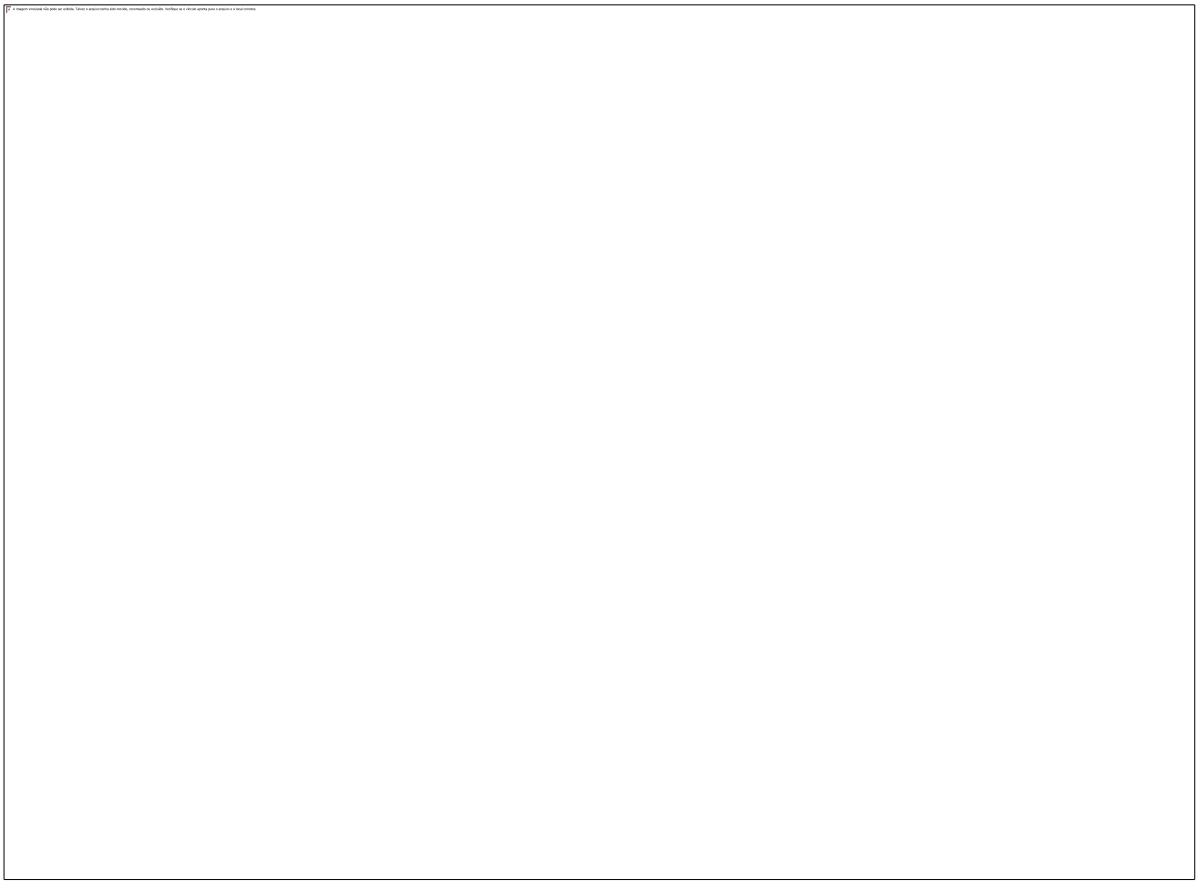


Figura 14 – DD-SIMCA

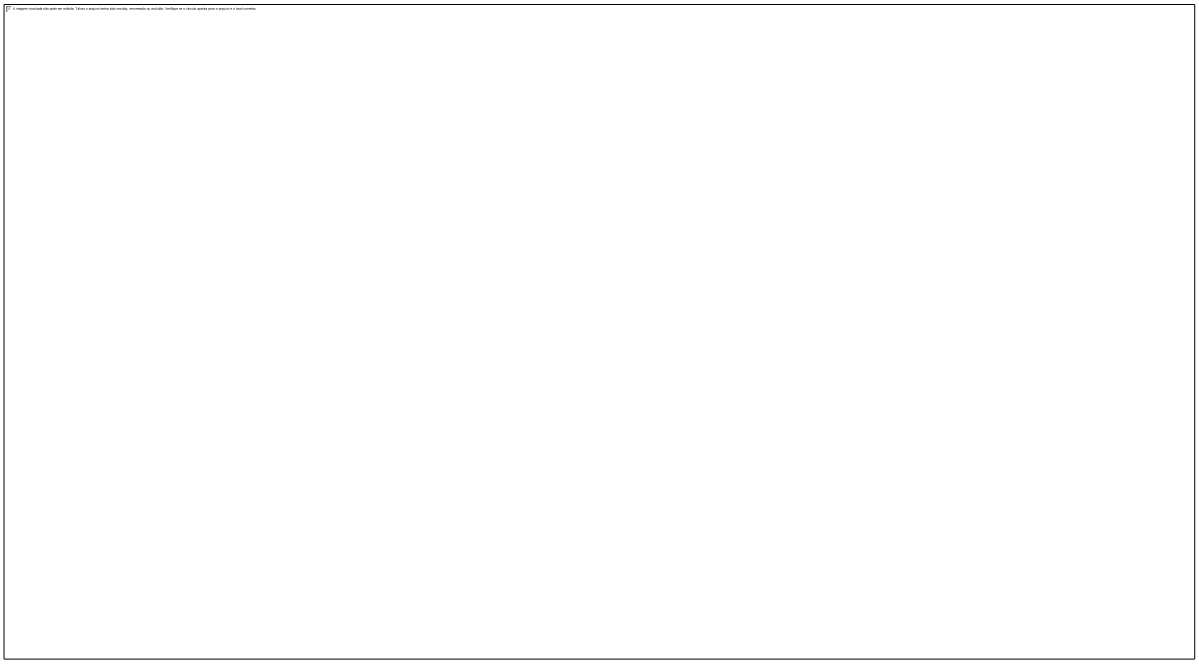


Figura 15: PRM – OCPLS

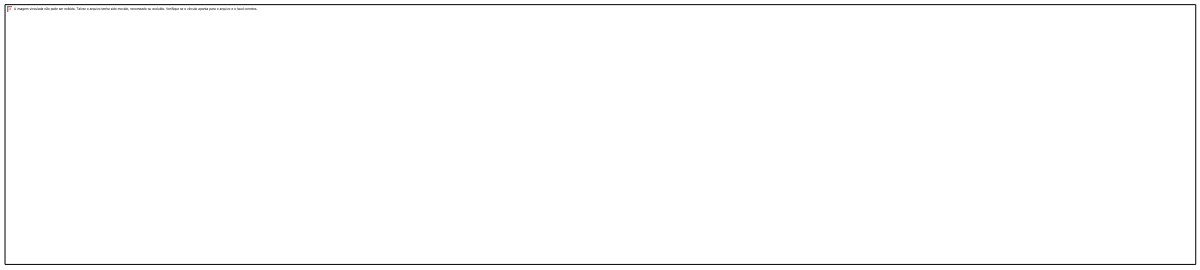


Tabela 2: Resultados de sensibilidade e especificidade das análises DD-SIMCA e OC-PLS.

CÓDIGO: ET0961

AUTOR: JANIELLY MARIA SILVA DUARTE

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Síntese de nano zeólita LTA sem direcionador orgânico 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: Synthesis of LTA nanozeolite without organic driver 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. CO2.

Introdução

Com a intensificação das atividades humanas, como utilização de combustíveis fósseis e atividades industriais, fez com que a concentração de gases antrópicos de Efeito Estufa aumentasse na atmosfera, principalmente CO_2, ocasionando a elevação do Efeito Estufa, e consequentemente, as mudanças climáticas. Isso é uma das principais dificuldades que a humanidade precisa resolver, pois o aumento da temperatura da terra desencadeia diversos problemas, como epidemias e escassez de água. [1][2][3]

Para combater esse problema, a captura de dióxido de carbono é fundamental. Atualmente, muitos métodos usam absorção com aminas, que reagem facilmente com o CO_2. No entanto, esses processos podem ser caros e ineficientes. A adsorção, que é um processo com menor necessidade de energia, tem ganhado destaque como uma alternativa mais viável economicamente. [4]

A adsorção é um processo no qual há acúmulo e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num fluido sobre superfícies sólidas, que será constituída por um material adsorvente. É um processo de natureza física ou química, e a eficiência está relacionada com a superfície interna, devido a estrutura cristalina que pode ser caracterizada por cavidades espaçosas, isto é, se a superfície for grande, a adsorção será efetiva, caso não seja, a adsorção da zeólita é comprometida. Na maioria das vezes, o processo de adsorção é reversível, provocado pela modificação da temperatura e/ou pressão, facilitando a remoção do soluto previamente adsorvido no sólido. O processo de adsorção seletiva de gases vêm sendo estudados em peneiras moleculares. [2][5]

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 CO_2, 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]

De acordo com o que foi mencionado, este trabalho tem como objetivo a elaboração de uma metodologia de síntese da zeólita LTA nanométrica sem uso de SDA e verificação de sua capacidade de adsorção do dióxido de carbono (CO_2).

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): primeiramente 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, enquanto que a fase 3 corresponde a adição do Gel envelhecido na estufa para que passe por aquecimento, essas etapas estão contidas na Figura 2. Vale ressaltar que nem todas as amostras passaram por aquecimento na estufa para verificar o comportamento da formação dos cristais sem a influência de uma temperatura elevada.

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. Por fim, as amostras são analisadas.

Após a síntese de todas as zeólitas foi possível reunir as informações das amostras e organizá-las nas Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5. Sendo que na Tabela 1 estão contidas as nomenclaturas das amostras, na Tabela 2 a relação das amostras que passaram somente pelo envelhecimento e nas Tabelas 3, 4 e 5, as amostras que passaram por 4 dias de envelhecimento e cristalização à 60°C, 80°C e 100°C, consecutivamente.

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 CO_2.

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 CO_2

Os dados de adsorção de CO_2 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

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 CO_2 nas zeólitas sintetizadas.

Difração de Raios X

Observando as amostras que só passaram por envelhecimento, o DRX reflete principalmente a evolução do gel aluminosilicato antes da etapa hidrotermal. Em 1–6 dias (NL-1D a NL-6D) eventuais picos fracos nas posições da LTA surgem indicando núcleos muito pequenos e/ou baixa fração cristalina. Isso é esperado porque o envelhecimento, em meio fortemente alcalino, promove hidrólise e re-condensação de espécies Si–OH/Al–OH e o acúmulo de unidades estruturais sem energia suficiente para o ordenamento de longo alcance que gera picos intensos como em CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005) [13].

Quando o tempo de envelhecimento aumenta, as amostras NL-7D e NL-8D, a curva de amorfo se reduz discretamente e certos reflexos da LTA passam a ganhar definição, ainda que com baixa intensidade. Com o envelhecimento prolongado há o aumento do número de núcleos, 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].

Os difratogramas com “somente envelhecimento” mostram um estado pré-cristalino: estrutura de curto alcance crescente com o tempo, sinais incipientes da LTA e ausência de picos intensos, condizente com um gel rico em núcleos. Esse comportamento é exatamente o que a literatura descreve para LTA/nano-LTA quando se isola a etapa de aging e explica por que, após o aquecimento, obtêm-se cristais menores e mais homogêneos [15].

Nos 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.

Já nas amostras tratadas a 80 °C, verifica-se que a cristalização ocorre de forma mais rápida e intensa em comparação ao sistema a 60 °C. Mesmo com apenas 1 hora de aquecimento, já se observam picos bem definidos da fase LTA, enquanto o aumento do tempo para 2 a 4 horas promove um incremento significativo na intensidade, revelando alta cristalinidade. Esse resultado indica que temperaturas intermediárias aceleram a transição da fase amorfa para a cristalina, mantendo, entretanto, a tendência de formação de cristais menores e homogêneos, como também relatado por CHEONG, Y. et al. (2020) [16]. Dessa forma, pode-se inferir que a condição de 80 °C fornece um equilíbrio entre rapidez de cristalização e preservação do caráter nanométrico das partículas.

Por outro lado, nas amostras submetidas a 100 °C, já é possível observar 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.

Assim, a análise comparativa dos difratogramas demonstra que o aumento da temperatura promove maior velocidade de cristalização da zeólita LTA, porém o melhor desempenho entre cristalinidade e manutenção do tamanho nanométrico parece ser alcançado na faixa intermediária, em torno de 80 °C. Pois com a ausência de alguns dados das amostras cristalizadas a 100°C, por conta da demanda de análises, não é possível afirmar que essas seriam superiores às de 80°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura

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. Nessas condições, os sistemas apresentam aglomerados de partículas de aspecto amorfos ou semicristalinos, como se observa em NL-5D, NL-6D e NL-7D. Esses aglomerados 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.

À medida que o tempo de envelhecimento aumenta (de 5D a 7D), como está explícito na Figura 8, percebe-se uma maior densificação e compactação dos aglomerados, indicando que ocorreu um processo de pré-nucleação mais avançado. No entanto, como não houve a etapa de aquecimento, o sistema não atingiu a energia necessária para reorganizar essas estruturas em cristais bem definidos, mostrando que as nano zeólitas exigem a combinação entre envelhecimento e cristalização hidrotermal, pois o envelhecimento apenas gera um "estoque de núcleos", enquanto a etapa hidrotermal promove o crescimento ordenado. [18]

Nos estágios iniciais de cristalização (1H), observa-se a formação de partículas de morfologia irregular e aglomerados pouco definidos, característicos de materiais ainda amorfos ou semicristalinos. Esse comportamento está associado à rápida nucleação do gel de síntese em condições de supersaturação, que gera núcleos muito pequenos, geralmente menores que 100 nm. Conforme descrito por CUNDY, C. S.; COX, P. A. (2005) [13], a zeólita LTA apresenta um processo marcado por uma nucleação inicial acelerada, seguida de um crescimento mais lento e progressivamente ordenado, o que explica a baixa definição morfológica nesta etapa.

Com o aumento do tempo de síntese (2–3H), nota-se um crescimento competitivo entre os núcleos formados, resultando em partículas de tamanhos heterogêneos. A presença de aglomerados menores misturados com partículas de superfícies 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.

Após tempos mais longos de síntese (4H), os cristais apresentam a morfologia cúbica típica da zeólita LTA, com arestas bem definidas e superfícies mais lisas. Essa evolução indica um aumento significativo da cristalinidade, acompanhado por partículas maiores (na faixa de 100–400 nm, dependendo da condição experimental). 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.

A influência da temperatura sobre a síntese também é evidente. A 60 °C, o crescimento é mais lento, resultando em partículas menores e com maior tendência à formação de aglomerados. Já a 80 °C, observa-se uma aceleração significativa do processo, com cristais cúbicos surgindo de forma mais evidente a partir de 3H. Em 100 °C, cristais bem definidos são obtidos já em 1H, apresentando dimensões maiores, entre 142 e 345 nm, evidenciando que a elevação da temperatura aumenta a cinética de nucleação e

crescimento. 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 inibe o crescimento excessivo de poucos cristais maiores [19].

De modo geral, o que se observa é que as amostras que só passaram pelo envelhecimento funcionam como um estado pré-cristalino, onde há um número elevado de núcleos pequenos, mas sem transformação em partículas cúbicas cristalinas, como é a aparência dos cristais da zeólita LTA. Esse efeito é benéfico, porque quando essas amostras são submetidas posteriormente ao aquecimento, tendem a formar nano zeólitas de menor tamanho, já que existem muitos núcleos. Nesse sentido, as amostras que passaram pelo período de cristalização possuem cristais mais parecidos com o da LTA padrão (Figura 12), mas com tamanhos menores.

Adsorção de CO_2

Observando as isotermas de adsorção de CO_2 realizadas na Figura 13, é possível perceber que as zeólitas NL-4D-1H-60° e NL-4D-2H-60° apresentam uma adsorção bem baixa, comprovando que realmente não existe a formação completa da estrutura zeolítica nesse tempo, somente os núcleos em um estágio de transição de amorfo para cristalino, porém, quando passa uma hora a mais, é suficiente para formação da estrutura da LTA, evidenciado na isoterma de adsorção, que apresentou valores iguais os obtidos por uma zeolita LTA padrão.

Sendo assim, nos núcleos formados, é possível afirmar que não possui poros ou estrutura porosa para que o processo de adsorção seja possível e ocorra, sendo uma adsorção mais superficial, já quando ocorre a formação da estrutura zeolítica completa, ocorre o processo de adsorção no material.

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. Nesse sentido, o envelhecimento prolongado fornece um estoque de núcleos que, quando submetidos a aquecimento, resultam em cristais menores e mais homogêneos, reforçando a importância da combinação entre as duas etapas.

Por fim, a avaliação da adsorção de CO_2 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, sendo então necessário avaliar outros tempos de cristalização para obter o melhor resultado. Entretanto, ressalta-se que este trabalho não está completo, pois algumas análises (como as amostras cristalizadas a 100 °C e as demais de adsorção de CO_2) ainda não puderam ser conduzidas. Dessa forma, os resultados aqui discutidos representam uma etapa parcial do estudo, sendo necessários experimentos complementares para confirmar plenamente as tendências observadas e consolidar a correlação entre as variáveis de síntese, a morfologia cristalina e o desempenho em adsorção.

Referências

[1] ANDERSON, P.; JÚNIOR, C.; JÚNIOR, M.. Revista Brasileira de Ensino de Física. Simulação do Efeito Estufa, da intensificação do Efeito Estufa pela presença de CO2 e do impacto da mudança da cobertura da Terra na temperatura média do meio utilizando o Arduino, 2021.

[2] SILVA, A. Síntese de zeólitas LTA para captura de CO2. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.

[3] ABREU, K. O IMPACTO DO CONHECIMENTO DA QUÍMICA COMO PARTE DE SOLUÇÕES PARA O AQUECIMENTO GLOBAL. Uninter, 2022.

[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

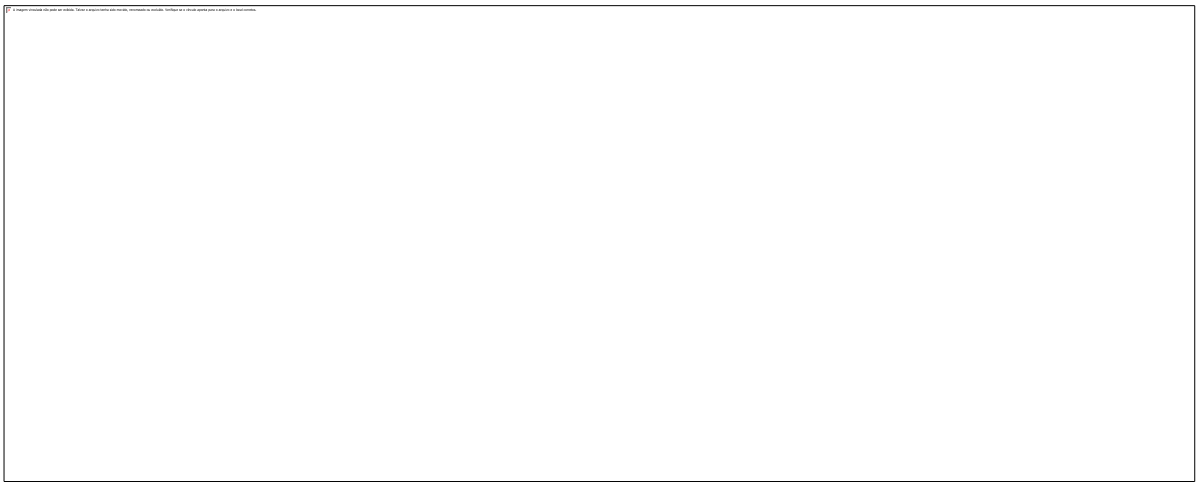


Figura 1 - Ilustração da primeira fase da metodologia de síntese.

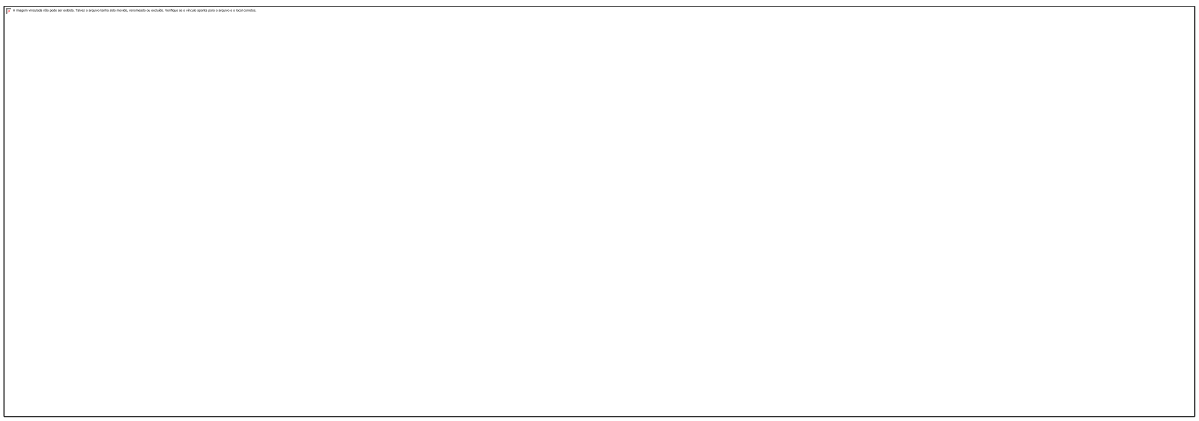


Figura 2 - Ilustração das fases 2 e 3 da síntese.

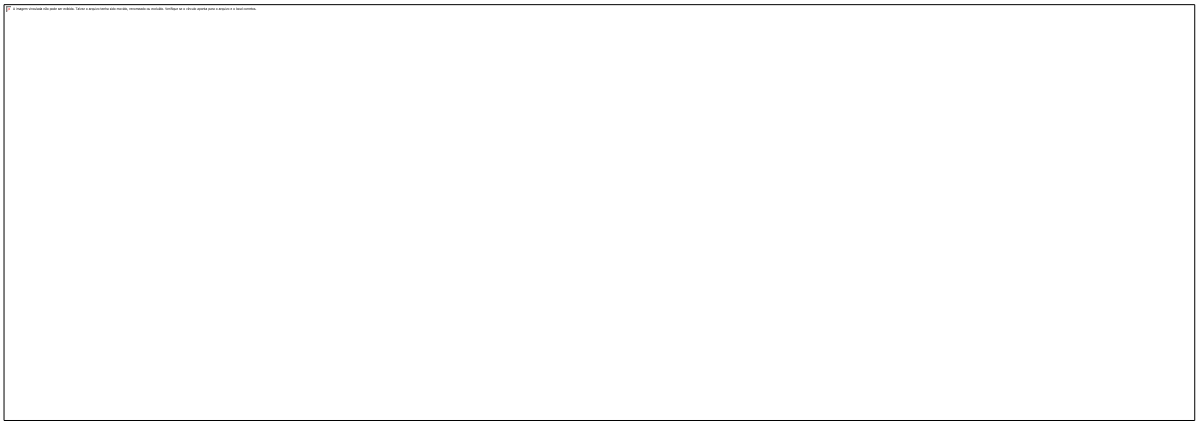


Figura 3 - Ilustração da fase 4 da síntese.

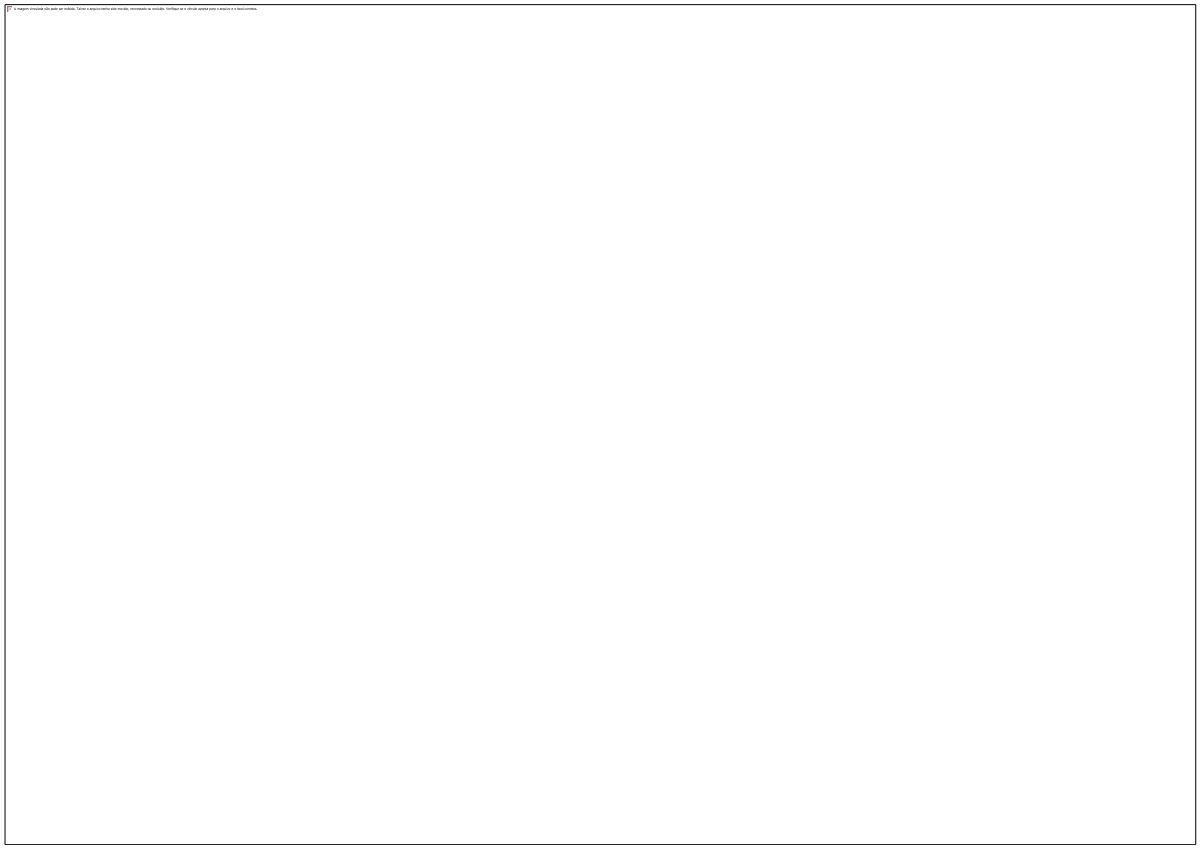


Figura 4 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram apenas pelo envelhecimento.

Figura 5 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 60°C em diferentes tempos.

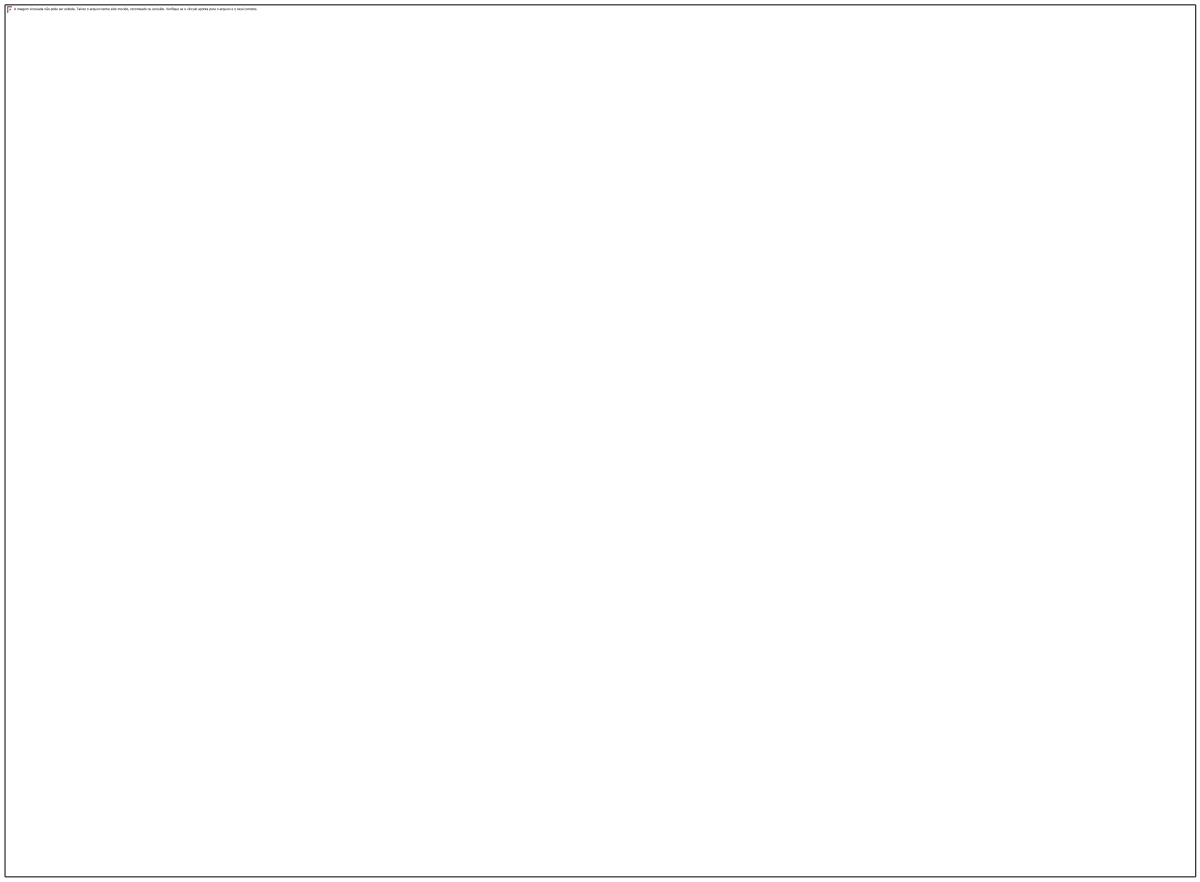


Figura 6 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 80°C em diferentes tempos.

Figura 7 - Difratograma de Raios X das amostras que passaram pelo envelhecimento em temperatura ambiente e aquecimento de 100°C em diferentes tempos.

Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-5D, NL-6D e NL-7D com magnitude de 100 mil vezes.

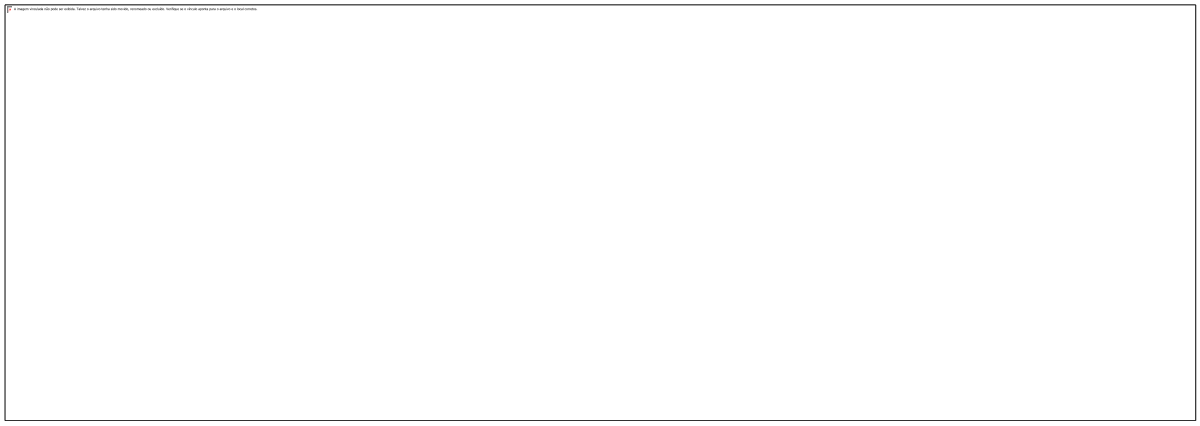


Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-86° sintetizadas em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.

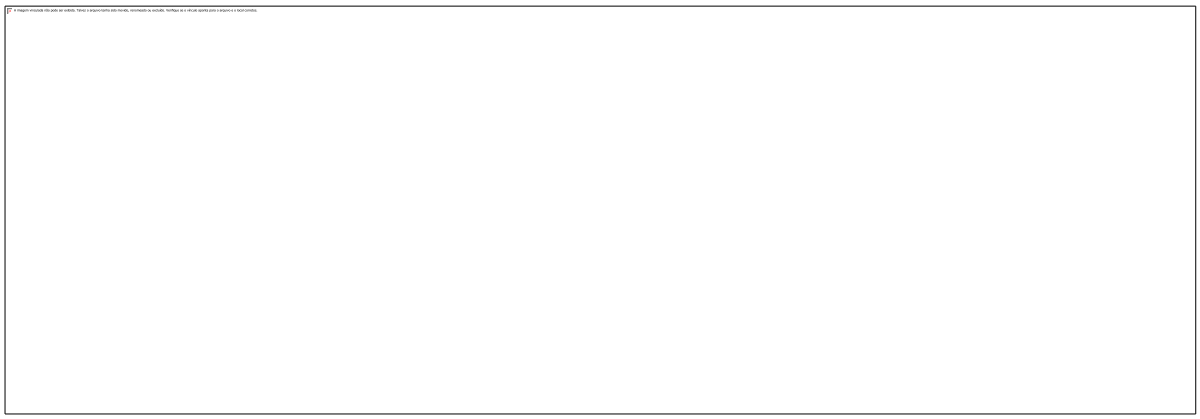


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-80° sintetizadas em 1, 2, 3, e 4 horas com magnitude de 100 mil vezes.

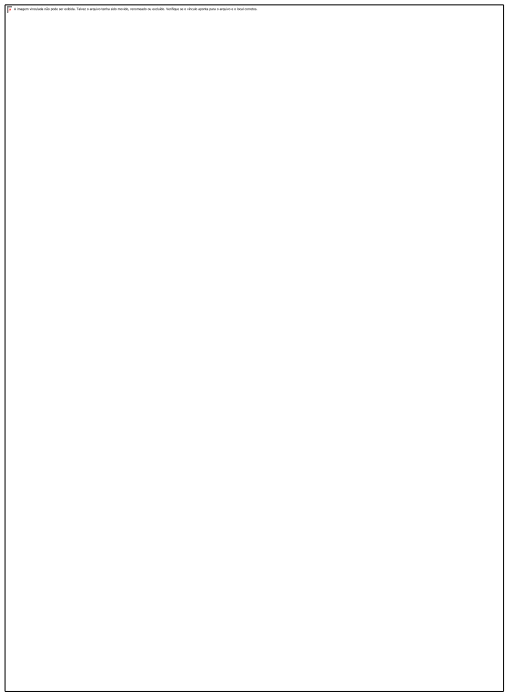


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra NL-4D-100°-1H com magnitude de 100 mil vezes.

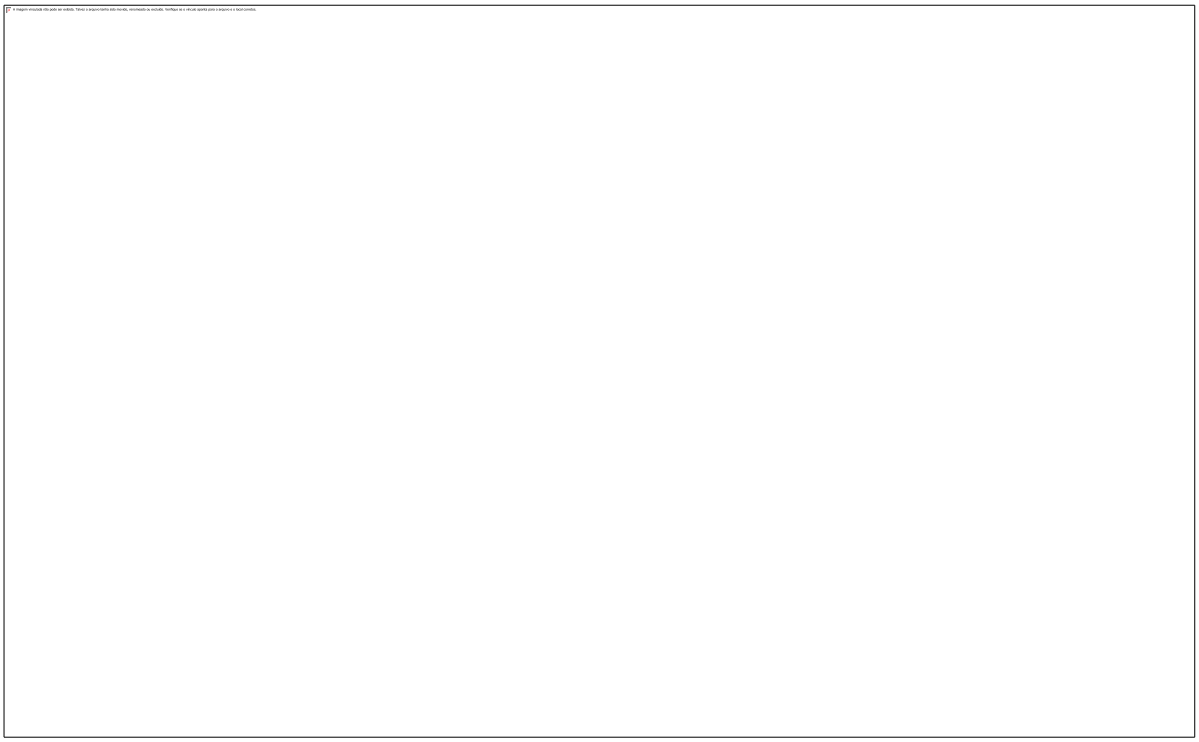


Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita LTA padrão com magnitude de 20 mil vezes e 50 mil vezes.

Figura 13 - Isotermas de adsorção de CO2 das zeólitas NL-4D-60

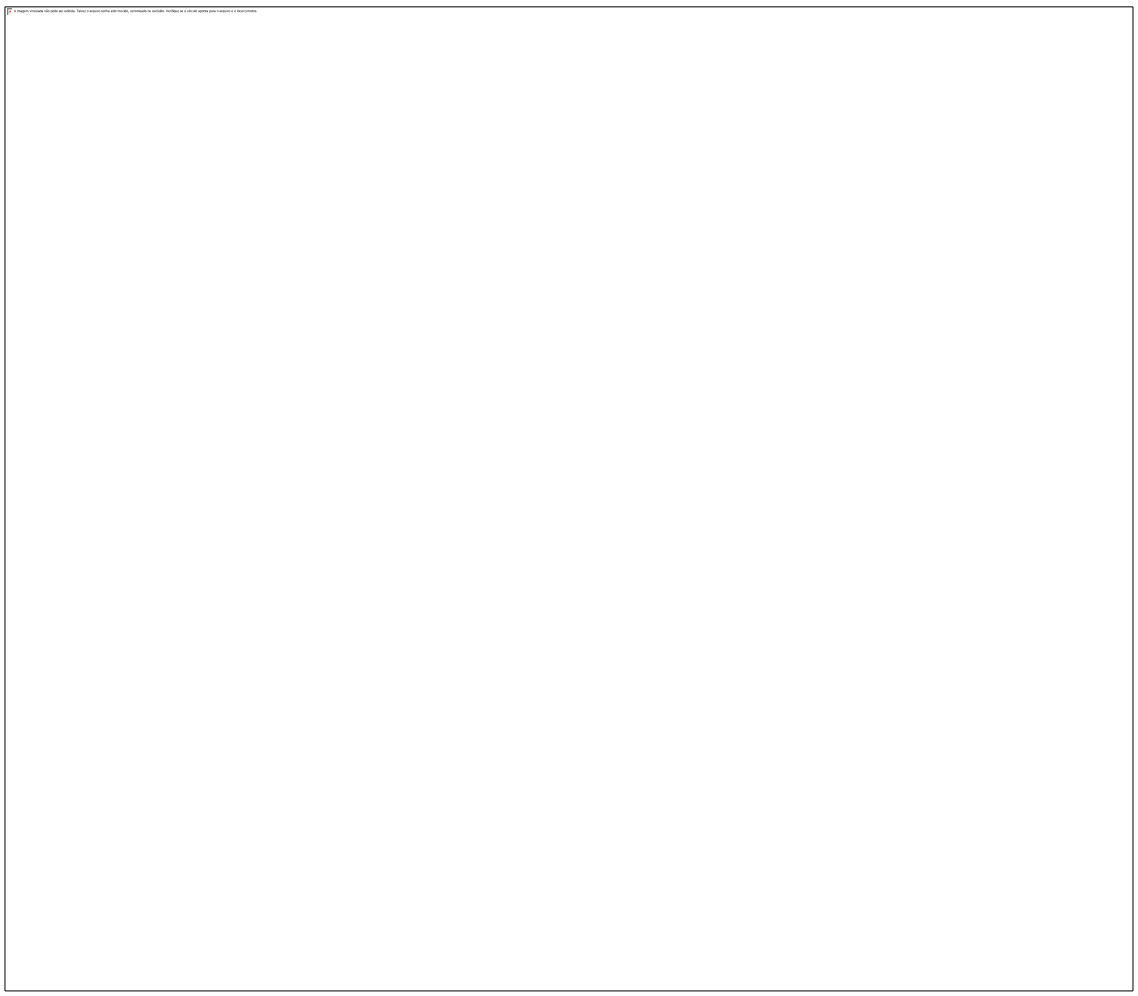


Tabela 1 - Nomenclatura das amostras.

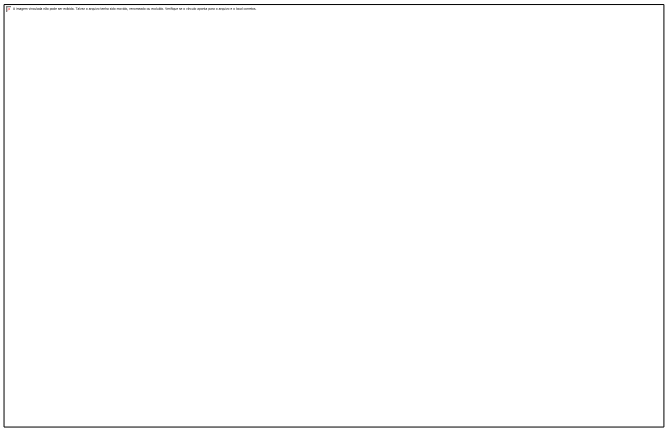


Tabela 2 - Amostras que passaram somente pelo envelhecimento.

Tabela 3 - Amostras que passaram pelo envelhecimento e cristalização a 60°C.

Tabela 4 - Amostras que passaram pelo envelhecimento e cristalização a 80°C.

Tabela 5 - Amostras que passaram pelo envelhecimento e cristalização a 100°C.

CÓDIGO: ET0969

AUTOR: ANDERSON TARGINO DA SILVA CHAGAS

ORIENTADOR: NEDJA SUELY FERNANDES

TÍTULO: INCORPORAÇÃO DE CAPSAICINA EM BIOMEMBRANAS OBTIDAS DE LINHAÇA DOURADA

Resumo

A capsaicina, composto bioativo isolado de Capsicum annuum, possui reconhecida atividade analgésica tópica, sendo utilizada no tratamento de neuropatias periféricas como a neuralgia pós-herpética. A formulações comerciais disponíveis, como o adesivo Qutenza® (8% p/p), apresentam elevado custo e incluem solventes orgânicos que podem comprometer a integridade da barreira cutânea. Neste contexto, o presente estudo propõe o desenvolvimento de uma biomembrana polimérica natural, utilizando como matriz polissacarídeos extraídos das sementes de linhaça dourada (Linum usitatissimum L.), visando à incorporação de capsaicina em alta concentração. A mucilagem foi obtida por extração aquosa, seguida de filtração, evaporação e precipitação em meio etanólico. O biopolímero resultante foi seco e processado para formulação de biomembranas. A proposta busca oferecer uma alternativa terapêutica de menor custo, livre de solventes tóxicos, com maior tolerabilidade cutânea e liberação prolongada do ativo.

Palavras-chave: Capsaicina, biomembrana, linhaça dourada.

TITLE: Incorporation of Capsaicin into Biomembranes Obtained from Golden Flaxseed

Abstract

Capsaicin, a bioactive compound isolated from Capsicum annuum, is well known for its topical analgesic activity and is widely used in the treatment of peripheral neuropathies, such as postherpetic neuralgia. However, commercially available formulations, such as the Qutenza® patch (8% w/w), are costly and contain organic solvents that may

compromise the integrity of the skin barrier. In this context, the present study proposes the development of a natural polymeric biomembrane using polysaccharides extracted from golden flaxseed (Linum usitatissimum L.) as the matrix for high-concentration capsaicin incorporation. The mucilage was obtained through aqueous extraction, followed by filtration, evaporation, and precipitation in an ethanolic medium. The resulting biopolymer was dried and processed into biomembranes. This approach aims to offer a low-cost therapeutic alternative, free of toxic solvents, with enhanced skin tolerability and sustained release of the active compound.

Keywords: Capsaicin, biomembrane, golden flaxseed.

Introdução

Devido às suas características físico-químicas favoráveis, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e elevada hidrofilicidade, os hidrogéis à base de polissacarídeos vêm sendo amplamente explorados pela indústria farmacêutica e biomédica. Esses materiais oferecem uma versatilidade para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada, com aplicações que se estendem desde cicatrização de feridas até produtos de cuidados pessoais [1,2].

A capsaicina, princípio ativo isolado de Capsicum annuum (família Solanaceae), destaca-se por seu amplo espectro farmacológico, com propriedades analgésicas, anti-inflamatórias, antirreumáticas, descongestionantes e anorexígenas [3–7]. Do ponto de vista farmacotécnico, sua ação analgésica prolongada está diretamente associada à interação com os receptores TRPV1 (receptores de potencial transitório vaniloide subtipo 1), que promovem dessensibilização neuronal em aplicações tópicas. A eficácia da capsaicina foi comprovada clinicamente no tratamento de condições neuropáticas como neuralgia pós-herpética (NPH), neuropatia diabética periférica (NPD), artrite reumatoide e osteoartrite [8,9].

Apesar dos benefícios terapêuticos, a aplicação tópica de capsaicina em concentrações elevadas provoca, inicialmente, sensação de queimação e desconforto, comprometendo o tratamento por parte do paciente [10,11]. A formulação Qutenza® (adesivo de capsaicina a 8% p/p), aprovada pelo FDA, surgiu como uma alternativa de liberação tópica de alta concentração, promovendo analgesia sustentada por até 90 dias após uma única aplicação de 30 minutos [12,13]. No entanto, sua composição inclui éter monometílico de dietilenoglicol (Transcutol®), um cosolvente orgânico que pode afetar a função de barreira da pele [14,15], além de apresentar alto custo unitário (em torno de US$ 927), o que restringe seu uso em larga escala, especialmente em países com sistemas de saúde públicos ou com menor poder aquisitivo.[16]

A relevância clínica desse cenário se intensifica no contexto do Herpes-Zóster, cuja complicação mais comum é a neuralgia pós-herpética, afetando entre 5% e 15% dos pacientes após a infecção aguda. Embora existam vacinas disponíveis na rede privada recomendadas para adultos imunocomprometidos, o custo elevado (cerca de R$ 950,00

por dose) dificulta o acesso de grande parte da população. Nesse sentido, há uma demanda concreta por alternativas terapêuticas mais acessíveis, eficazes e seguras.[16]

Como resposta a esse desafio, propõe o desenvolvimento de uma biomembrana f baseada em polissacarídeos extraídos de linhaça dourada (Linum usitatissimum L.) [16,17]. Este biopolímero natural apresenta propriedades estruturais ideais para formulações tópicas, com potencial para formar hidrogéis superabsorventes e bioadesivos. O objetivo é incorporar capsaicina em alta concentração nesta matriz natural, eliminando o uso de solventes orgânicos, otimizando a liberação prolongada do fármaco e ampliando o acesso ao tratamento de neuropatias periféricas com custo reduzido e maior tolerabilidade cutânea.

Metodologia

Foram utilizadas sementes de linhaça dourada (Linum usitassimum L.), montmorilonita (MMT), laponita (LAP) e moldes de silicone com diâmetro de 4,8 cm. A figura 1 mostra a sementes de linhaça dourada e molde utilizados.

A extração da mucilagem foi realizada por método aquoso, considerado o mais eficiente para sementes de linhaça, especialmente sob aquecimento. Estudos indicam que variáveis como temperatura, polaridade do solvente, tempo de extração e características da matéria-prima influenciam diretamente no rendimento e nas propriedades reológicas do polímero obtido [18]. A extração aquosa sob aquecimento pode atingir rendimentos de até 6,8 g de mucilagem para cada 100 g de sementes secas, mesmo após lavagens sequenciais com água e n-hexano para remoção de compostos lipofílicos residuais [19].

As sementes foram imersas em água deionizada a 80 °C sob agitação mecânica constante por 3 h, promovendo a liberação da mucilagem da superfície tegumentar. Em seguida, o material sólido foi removido por filtração com pano de musselina e o extrato líquido foi concentrado por evaporação parcial da água em estufa a 65 °C. A Figura 2 apresenta a mucilagem obtida por extração aquosa.

A precipitação dos polissacarídeos foi realizada pela adição de etanol ao extrato concentrado, resultando foi uma formação de um gel alcoólico. O material precipitado foi separado, lavado, seco, pulverizado e armazenado em ambiente dessecado. Na figura 3 pode ser observado o precipitado do polissacarídeo e o gel alcoólico obtidos.

O biopolímero obtido foi então processado em membranas pelo método de moldagem em solução. Para isso, a mucilagem foi solubilizada em água deionizada, homogeneizada e vertida em moldes de silicone. As soluções foram secas sob condições controladas de temperatura e ventilação até a formação de filmes uniformes, que foram posteriormente utilizados como matriz polimérica para incorporação da capsaicina.

Resultados e Discussões

A Figura 4 apresenta as biomembranas obtidas: mucilagem pura (A), mucilagem + MMT (B) e mucilagem + LAP (C).

A biomembrana de mucilagem pura (a) mostrou-se um pouco translúcida, homogênea e com superfície contínua, características típicas de filmes polissacarídicos [24]. Contudo, observou-se certa fragilidade mecânica, o que é consistente com relatos anteriores para biopolímeros não reforçados [23].

Na biomembrana contendo MMT (b), verificou-se aumento da opacidade e uma textura mais rígida, sugerindo a presença da argila dispersa na matriz. Estudos com biocompósitos poliméricos reforçados com montmorilonita demonstram que a dispersão das lamelas pode originar estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas, responsáveis pela melhora da resistência mecânica e da estabilidade térmica [21, 26]

Já a biomembrana com Laponita (c) apresentou aspecto mais uniforme e ligeiramente mais translúcido em comparação àquela com MMT. Esse resultado pode estar relacionado à elevada capacidade de dispersão coloidal da Laponita em meio aquoso, que favorece a interação com os grupos hidroxila e carboxila dos polissacarídeos da mucilagem, formando redes tridimensionais mais estáveis [25, 27]

De modo geral, a presença dos argilominerais modificou significativamente as propriedades estruturais das biomembranas, sendo a MMT responsável por um reforço mais evidente em termos de rigidez, enquanto a LAP promoveu maior homogeneidade e integração da matriz. Esse comportamento já foi relatado em biocompósitos baseados em amido e quitosana, nos quais as argilas lamelares conferiram aumento do módulo de elasticidade, redução da permeabilidade ao vapor d'água e incremento da estabilidade térmica [21, 28].

Além disso, estudos prévios com filmes de mucilagem de linhaça incorporados a cargas inorgânicas, como nanopartículas de TiO_2, demonstraram melhorias nas propriedades de barreira e na funcionalidade óptica [20], evidenciando a capacidade da mucilagem de acomodar fases inorgânicas dispersas. Assim, a associação da mucilagem de linhaça com MMT ou LAP se mostra uma estratégia promissora para obtenção de biomembranas mais resistentes, menos solúveis em água e com perfil de liberação controlada mais sustentado. Tais características são altamente desejáveis em sistemas de liberação tópica, embalagens bioativas e formulações farmacotécnicas [22, 23].

Conclusão

A mucilagem mostrou-se adequada para a formação de biomembranas, embora apresente fragilidade quando utilizada de forma isolada. A incorporação de montmorilonita e Laponita modificou suas propriedades estruturais, resultando em maior rigidez (MMT) ou maior uniformidade da matriz (LAP). Esses resultados

indicam que a associação com argilominerais é uma estratégia favorável para o desenvolvimento de biomembranas mais resistentes e funcionais, com potencial aplicação em sistemas de liberação controlada e embalagens bioativas.

Referências

[1] M.A. Hussain, A.I. Rana, M.T. Haseeb, G. Muhammad, L. Kiran, Citric acid crosslinked glucuronoxylans: a pH-sensitive polysaccharide material for responsive

swelling-deswelling vs various biomimetic stimuli and zero-order drug release,

J. Drug Deliv. Sci. Technol. 55 (2020) 101470

[2] G. Muhammad, M.A. Hussain, M. Amin, S.Z. Hussain, I. Hussain, S.N.A. Bukhari,

M. Naeem-ul-Hassan, Glucuronoxylan-mediated silver nanoparticles: green

synthesis, antimicrobial and wound healing applications, RSC Adv. 7 (2017)

[3] CHUDLER, Eric H.; DONG, Willie K. The role of the basal ganglia in nociception and pain. Pain, v. 60, n. 1, p. 3-38, 1995.

[4] MUNJULURI, Sreepadaarchana et al. Capsaicin and TRPV1 channels in the cardiovascular system: the role of inflammation. Cells, v. 11, n. 1, p. 18, 2021.

[5] ZHANG, Wensen et al. The effects of capsaicin intake on weight loss among overweight and obese subjects: a systematic review and meta-analysis of randomised controlled trials. British Journal of Nutrition, v. 130, n. 9, p. 1645-1656, 2023.

[6] PANCHAL, Sunil K.; BLISS, Edward; BROWN, Lindsay. Capsaicin in metabolic syndrome. Nutrients, v. 10, n. 5, p. 630, 2018.

[7] DE CARO, Carmen et al. Analgesic and anti-inflammatory effects of perampanel in acute and chronic pain models in mice: interaction with the cannabinergic system. Frontiers in Pharmacology, v. 11, p. 620221, 2021.

[8] LAKLOUK, Muhammad; BARANIDHARAN, Ganesan. Profile of the capsaicin 8% patch for the management of neuropathic pain associated with postherpetic neuralgia: safety, efficacy, and patient acceptability. Patient preference and adherence, p. 1913-1918, 2016.

[9] TSHERING, Gyem; POSADZKI, Pawel; KONGKAEW, Chuenjid. Efficacy and safety of topical capsaicin in the treatment of osteoarthritis pain: A systematic review and meta-analysis. Phytotherapy Research, v. 38, n. 7, p. 3695-3705, 2024..

[10] ILIE, Mihaela Adriana et al. Capsaicin: Physicochemical properties, cutaneous reactions and potential applications in painful and inflammatory conditions. Experimental and therapeutic medicine, v. 18, n. 2, p. 916-925, 2019.

[11] ARORA, Vipin; CAMPBELL, James N.; CHUNG, Man-Kyo. Fight fire with fire: Neurobiology of capsaicin-induced analgesia for chronic pain. Pharmacology & therapeutics, v. 220, p. 107743, 2021.

[12] MOU, Joy et al. Efficacy of Qutenza®(capsaicin) 8% patch for neuropathic pain: a meta-analysis of the Qutenza Clinical Trials Database. PAIN®, v. 154, n. 9, p. 1632-1639, 2013.

[13] ANAND, Praveen; BLEY, Keith. Topical capsaicin for pain management: therapeutic potential and mechanisms of action of the new high-concentration capsaicin 8% patch. British journal of anaesthesia, v. 107, n. 4, p. 490-502, 2011.

[14] WALLACE, Mark; PAPPAGALLO, Marco. Qutenza®: a capsaicin 8% patch for the management of postherpetic neuralgia. Expert review of neurotherapeutics, v. 11, n. 1, p. 15-27, 2011.

[15] SHAH, Priyanka A. et al. Exploring the potential of deep eutectic solvents in pharmaceuticals: Challenges and opportunities. Journal of Molecular Liquids, v. 390, p. 123171, 2023.

[16] Herpeszosterbr.com.br, 2023. Disponível em: https://www.herpeszosterbr.com.br/. Acesso em 02 de dezembro de 2023.

[17] Capanema, Nádia S.V. et al. Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications. InternaBiological Macromolecules, v. 106, p. 1218–1234, 2018.

[18] MIART, Fabien et al. Cytological approaches combined with chemical analysis reveals the layered nature of flax mucilage. Frontiers in Plant Science, v. 10, p. 684, 2019.

[19] HASEEB, Muhammad Tahir et al. Evaluation of superabsorbent linseed-polysaccharides as a novel stimuli-responsive oral sustained release drug delivery system. Drug development and industrial pharmacy, v. 43, n. 3, p. 409-420, 2017.

[20] AKHILA, Konala et al. UV-blocking biodegradable film based on flaxseed mucilage/pectin impregnated with titanium dioxide and calcium chloride for food packaging applications. International Journal of Biological Macromolecules, v. 239, p. 124335, 2023..

[21] BANGAR, Sneh Punia et al. Recent functionality developments in Montmorillonite as a nanofiller in food packaging. Trends in Food Science & Technology, v. 140, p. 104148, 2023.

[22] HAILU, Genet Tewelde; LEMESSA, Fekadu; ALEMEA, Melakuu Tesfaye. Development and characterization of flaxseed mucilage and elastin/collagen biofilms. Heliyon, v. 10, n. 15, 2024.

[23] LÓPEZ-DÍAZ, A. S.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L. Mucilage-based films for food applications. Food Reviews International, v. 39, n. 9, p. 6677-6706, 2023.

[24] DE PAIVA, Pablo Henrique Eduardo Nazario et al. Film production with flaxseed mucilage and polyvinyl alcohol mixtures and evaluation of their properties. Journal of Food Science and Technology, v. 58, n. 8, p. 3030-3038, 2021.

[25] PINEDA-ÁLVAREZ, Ramón Andrés et al. Laponite Composites: In Situ Films Forming as a Possible Healing Agent. Pharmaceutics, v. 15, n. 6, p. 1634, 2023.

[26] SIDDIQUI, Shahida Anusha et al. Recent advances in reinforced bioplastics for food packaging–A critical review. International Journal of Biological Macromolecules, v. 263, p. 130399, 2024.

[27] STEALEY, Samuel T.; GAHARWAR, Akhilesh K.; ZUSTIAK, Silviya Petrova. Laponite-based nanocomposite hydrogels for drug delivery applications. Pharmaceuticals, v. 16, n. 6, p. 821, 2023.

[28] TRIGUEIRO, Pollyana et al. Clay minerals and biopolymers in film design: overview of properties and applications. Minerals, v. 14, n. 6, p. 613, 2024.

Anexos

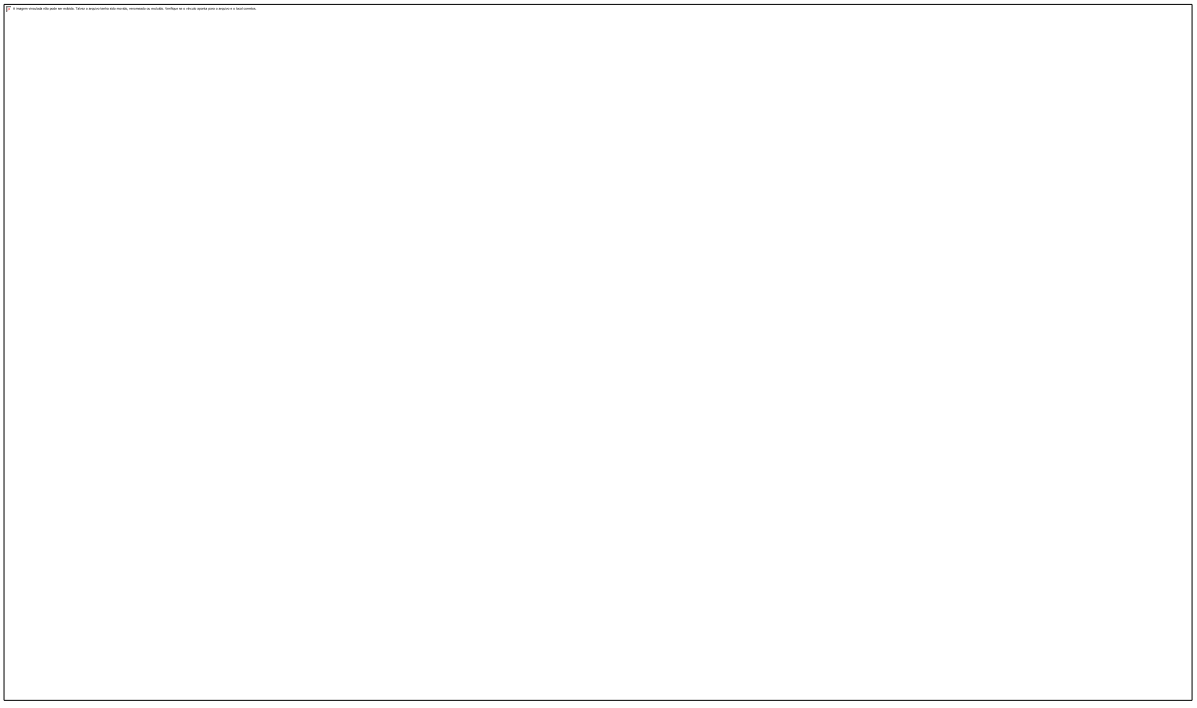


Figura 1 – (a) sementes de linhaça dourada; (b) molde de silicone.

Figura 2 – Mucilagem.

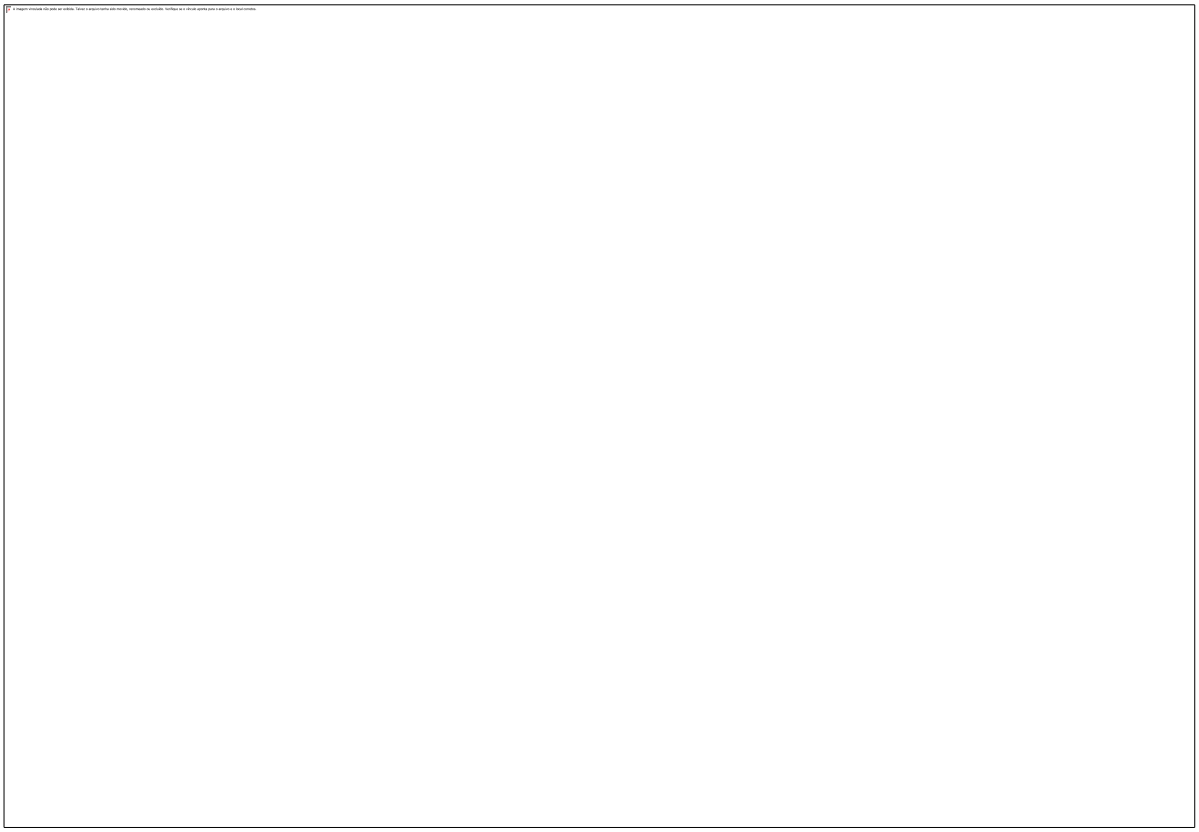


Figura 3 – (a) precipitação do polissacarídeo; (b) polissacarídeo

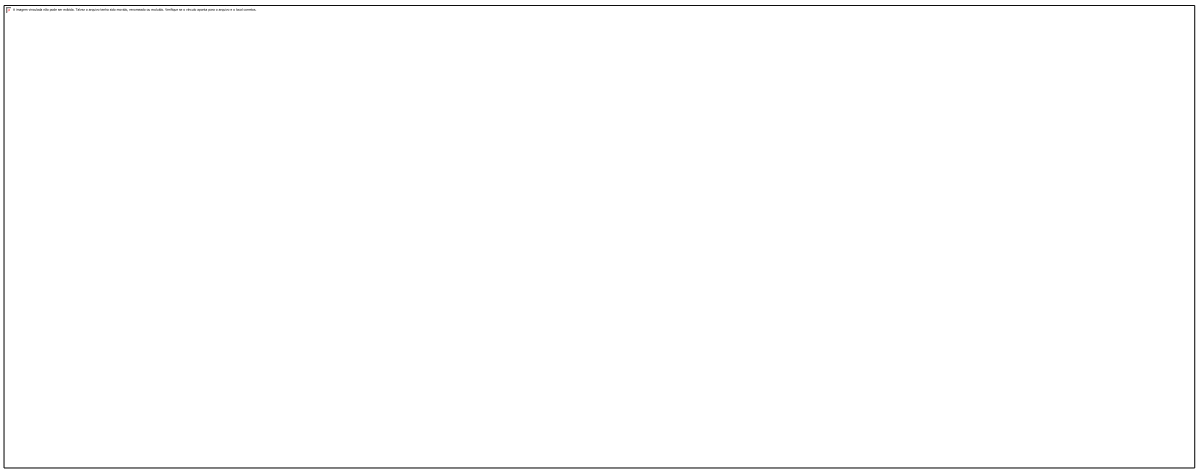


Figura 4 – (a) biomembrana de linhaça dourada pura; (b) biomembrana com MMT; (c) biomembrana com Laponita.

CÓDIGO: ET1112

AUTOR: ANA BEATRIZ SALDANHA DA SILVA EZEQUIEL

ORIENTADOR: AMILCAR MACHULEK JUNIOR

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO2; DECORADOS COM UiO-66 PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CETOPROFENO.

Resumo

A crescente presença de poluentes emergentes em ambientes aquáticos, como o cetoprofeno (CET), exige o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento de água. Este trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação de nanotubos de TiO_2 modificados com o MOF UiO-66 (TiO_2@UiO-66) para degradação fotocatalítica do CET. Os nanotubos de TiO_2 foram obtidos por anodização eletroquímica e posteriormente decorados com UiO-66 por tratamento solvotérmico. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada por difração de raios X (XRD), espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (SEM), evidenciando a formação de compósitos homogêneos, com borda de absorção deslocada para a região do visível. Ensaios fotocatalíticos demonstraram que o compósito TiO_2@UiO-66 (12,32%) apresentou maior eficiência na degradação e mineralização do CET em comparação ao TiO_2 puro, devido à melhor separação de cargas e maior afinidade de adsorção do fármaco, confirmada por análises de potencial zeta. Testes ecotoxicológicos com Artemia sp. indicaram que os materiais e os produtos resultantes da fotodegradação não apresentaram toxicidade significativa. Os resultados sugerem que o TiO_2@UiO-66 constitui uma alternativa promissora e ambientalmente segura para tratamento de águas contaminadas por fármacos, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 3, 6, 12, 14 e 15).

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; TiO2; nanotubos; UiO-66; Cetoprofeno;

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO2; NANOTUBES DECORATED WITH UiO-66 FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF KETOPROFEN

Abstract

The increasing presence of emerging pollutants in aquatic environments, such as the anti-inflammatory drug ketoprofen (CET), demands the development of advanced water treatment technologies. This study investigated the synthesis, characterization, and application of TiO_2 nanotubes modified with the MOF UiO-66 (TiO_2@UiO-66) for the photocatalytic degradation of CET. TiO_2 nanotubes were prepared via electrochemical anodization and subsequently decorated with UiO-66 through solvothermal treatment. Structural and morphological characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM), confirming the formation of homogeneous composites with absorption edges shifted toward the visible region. Photocatalytic assays demonstrated that the TiO_2@UiO-66 (12.32%) composite exhibited higher efficiency in CET degradation and mineralization compared to pure TiO_2, due to improved charge separation and greater drug adsorption affinity, as confirmed by zeta potential analysis. Ecotoxicological tests using Artemia sp. indicated that the materials and photodegradation products did not exhibit significant toxicity. These results suggest that TiO_2@UiO-66 is a promising and environmentally safe alternative for the treatment of pharmaceutical-contaminated water, aligning with the Sustainable Development Goals (SDG 3, 6, 12, 14 and 15).

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; TiO2; nanotubes; UiO-66; Ketoprofen;

Introdução

A crescente demanda por energia e o agravamento da poluição hídrica têm impulsionado pesquisas voltadas ao desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes (ABBAS; RAVINDRA, 2025). Entre as fontes alternativas e estratégias sustentáveis, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado por sua elevada eficiência na degradação de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. Em especial, a fotocatálise heterogênea, baseada no uso de semicondutores ativados por radiação solar, apresenta grande atrativo por possibilitar a mineralização de poluentes orgânicos de maneira limpa e ambientalmente amigável (CUNHA et al., 2024; DA SILVA et al., 2024).

A presença de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos, especialmente fármacos, é motivo de crescente preocupação ambiental. O cetoprofeno (CET), um anti-inflamatório não esteroidal amplamente utilizado, tem sido detectado em águas superficiais e efluentes de estações de tratamento, sendo classificado como poluente emergente devido à sua persistência e potenciais efeitos ecotoxicológicos (TYUMINA et al., 2023; LILA DJOUADI et al., 2018). Métodos convencionais de tratamento apresentam baixa eficiência na remoção de CET, o que motiva a busca por tecnologias avançadas.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado pela capacidade de degradar poluentes recalcitrantes por meio da geração de espécies altamente reativas, capazes de promover a mineralização de contaminantes (MAN et al., 2022). Entre esses, a fotocatálise heterogênea apresenta vantagens como a possibilidade de operar sob radiação solar, ampla faixa de pH e fácil recuperação do catalisador (HU et al., 2019).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos fotocatalisadores mais estudados devido à sua estabilidade química, baixo custo e não toxicidade. A estrutura de nanotubos de TiO_2 obtida por anodização oferece elevada área superficial e boa condução de elétrons, favorecendo a separação de cargas fotogeradas. No entanto, sua limitação à absorção de

luz ultravioleta restringe o aproveitamento da radiação solar, exigindo modificações estruturais para ampliar a atividade fotocatalítica (ZHANG et al., 2021).
A modificação do TiO_2 com o UiO-66, um Zr-MOF baseado em ácido tereftálico, tem mostrado potencial para ampliar a absorção no visível, favorecer a transferência de carga e fornecer sítios ativos adicionais (SU et al., 2025). Assim, a associação de nanotubos de TiO_2 com UiO-66 pode simultaneamente aumentar a eficiência na degradação do cetoprofeno e contribuir para estratégias de tratamento avançado de efluentes, alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU — ODS 6 (Água potável e saneamento) e ODS 14 (Vida na água).
O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanotubos de TiO_2 decorados com UiO-66, avaliando sua aplicação na degradação fotocatalítica do cetoprofeno e na análise de parâmetros relacionados à eficiência catalítica e segurança ambiental do processo.

Metodologia

2.1 Síntese dos nanotubos de TiO_2

A síntese dos nanotubos de TiO_2 (TiO_2 NTs) foi realizada por anodização eletroquímica. Substratos metálicos de titânio de elevada pureza foram cortados em dimensões adequadas, lavados em solução de etanol e água destilada e submetidos a ultrassom para remoção de impurezas superficiais. Em seguida, a superfície foi polida mecanicamente para garantir uniformidade no processo de anodização. A anodização ocorreu em célula eletroquímica, utilizando o titânio como ânodo e um eletrodo inerte como cátodo, em eletrólito contendo fluoretos em meio aquoso/etileno glicol, sob tensão constante e tempo controlado. Após a síntese, os eletrodos foram lavados, secos em estufa e submetidos a tratamento térmico (450–500 °C), promovendo a cristalização da fase anatásio.

2.2 Modificação com UiO-66

A modificação dos TiO_2 NTs foi conduzida pela deposição do UiO-66, um Zr-MOF altamente estável. A solução precursora foi preparada com cloreto de zircônio ($ZrCl_4$) e ácido tereftálico dissolvidos em N,N-dimetilformamida (DMF). Os eletrodos de TiO_2 NTs foram imersos nessa solução e submetidos a tratamento solvotérmico em autoclave de Teflon sob aquecimento controlado, favorecendo a nucleação e o crescimento do UiO-66 sobre a superfície dos nanotubos. Após o processo, as amostras foram lavadas com DMF e etanol para remover resíduos não ligados e posteriormente secas em estufa.

2.3 Caracterização dos Materiais

2.3.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorbância dos materiais foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis, equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério, operando na faixa de 190 a 900 nm. As análises foram realizadas utilizando o módulo de reflectância difusa para sólidos, de modo a registrar as propriedades ópticas das amostras. A energia de band gap foi estimada por meio da função matemática de Kubelka-Munk aplicada aos dados de refletância, possibilitando identificar a energia associada às transições eletrônicas do semicondutor e correlacioná-las com a faixa de radiação incidente responsável pela

excitação das cargas fotoinduzidas. Essa abordagem permitiu comparar o comportamento óptico dos nanotubos de TiO_2 antes e após a modificação com UiO-66, evidenciando o deslocamento da borda de absorção para a região do visível.

2.3.2 Difração de Raios X (XRD)

A estrutura cristalina das amostras foi analisada por difração de raios X (XRD), utilizando radiação CuKα (λ = 1,5406 Å) com condições de operação de 30 kV e 30 mA. As varreduras foram conduzidas na faixa de 2θ de 5 a 80°, com passo de 0,01° e velocidade de varredura de 1°/min. Os difratogramas obtidos foram tratados com o auxílio de softwares específicos para identificação qualitativa das fases cristalinas, comparando-se com dados de referência disponíveis no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Além disso, foi realizado refinamento de Rietveld para confirmar a presença das fases anatásio no TiO_2 e a estrutura cristalina típica do UiO-66, sendo utilizado o parâmetro de ajuste Goodness-of-Fit (GoF) como referência para a qualidade do refinamento.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (SEM) de alta resolução. Pequenas amostras foram retiradas diretamente após o tratamento térmico, tomando-se o cuidado de preservar a integridade da superfície dos nanotubos. As micrografias obtidas permitiram observar a formação ordenada dos nanotubos de TiO_2 e avaliar sua distribuição de diâmetros, além de confirmar a deposição de partículas do UiO-66 sobre sua superfície. Essa caracterização foi fundamental para correlacionar a morfologia com as propriedades fotocatalíticas dos materiais.

Resultados e Discussões

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 1 permitem observar diferenças morfológicas entre os materiais puros e os compósitos obtidos. O TiO_2 (Figura 1A) apresenta partículas aglomeradas com distribuição heterogênea de tamanho. Já o UiO-66 puro (Figura 1B) mostra partículas menores e mais uniformes, típicas da estrutura cristalina desse MOF. Para os compósitos TiO_2@UiO-66 (Figuras 1C–E), é possível identificar uma distribuição progressiva do UiO-66 sobre a superfície do semicondutor, à medida que a proporção do MOF aumenta (7,68%, 12,32% e 20%). Essa interação sugere boa dispersão do MOF na matriz de TiO_2, o que pode favorecer a transferência de cargas fotoinduzidas e reduzir os processos de recombinação eletrônica.

3.2 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X (Figura 2) confirmam a presença da fase cristalina anatásio para o TiO_2, com picos característicos localizados em $2\theta \approx 25°$, 37°, 48° e 55°. Para o UiO-66, foram observados picos intensos em baixos ângulos (próximos de 7° e 8°), compatíveis com a estrutura cristalina reportada na literatura para esse MOF. Nos materiais híbridos TiO_2@UiO-66 (7,68%, 12,32% e 20%), é possível identificar a coexistência dos sinais de ambas as fases, confirmando a incorporação do UiO-66 à matriz de TiO_2. A manutenção dos picos característicos de cada componente indica que não houve degradação estrutural significativa durante o processo de síntese.

3.3 Espectroscopia UV-Vis e Band Gap

Os espectros de absorção UV-Vis (Figura 3) mostram que o TiO_2 apresenta absorção predominante na região do ultravioleta, com borda próxima a 380–390 nm, típica da fase anatásio. O UiO-66 exibe baixa absorção óptica, restrita principalmente à região de menores comprimentos de onda. Para os compósitos TiO_2@UiO-66 (7,68%, 12,32% e 20%), observa-se uma modificação no perfil espectral, com leve deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores, indicando que a incorporação do MOF contribui para ampliar a atividade do material na região do visível. Essa tendência é corroborada pela análise do gráfico de Tauc (Figura 4), no qual foram determinados valores de energia de band gap de aproximadamente 3,20 eV para o TiO_2 puro, 3,85 eV para o UiO-66, e 3,15 eV, 3,05 eV e 2,95 eV para os compósitos contendo 7,68%, 12,32% e 20% de UiO-66, respectivamente. Nota-se, portanto, uma redução gradual da energia da lacuna com o aumento da fração e UiO-66, reforçando o efeito sinérgico entre TiO2 e MOF na extensão da resposta óptica para a região do visível. .

3.4 Degradação Fotocatalítica do Cetoprofeno (CET)

Nos ensaios de degradação fotocatalítica, verificou-se que o TiO_2 puro apresentou atividade limitada sob irradiação simulada (Figura 5A). Em contrapartida, o material TiO_2@UiO-66 (12,32%) exibiu desempenho significativamente superior, alcançando maior percentual de remoção do cetoprofeno em menor intervalo de tempo, conforme demonstrado pela cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 5B). Esse comportamento está associado à maior absorção na região visível e à melhor separação carga–recombinação proporcionada pelo MOF, que atua como sítio adicional de transferência eletrônica. Além disso, os ensaios de mineralização (Figura 6) mostraram que o TiO_2@UiO-66 não apenas promoveu maior degradação do fármaco, mas também favoreceu a conversão em produtos de menor complexidade (maior remoção de COT), evidenciando sua superioridade frente ao TiO_2 puro e aos demais controles.

3.5 Potencial zeta

O potencial zeta dos materiais sintetizados foi avaliado em função do pH, a fim de determinar o ponto de carga zero (pHpzc). Observou-se que o TiO_2 apresentou pHpzc em 5,98, enquanto o UiO-66 apresentou valor ligeiramente inferior, de 5,82. Já o compósito TiO_2@UiO-66 (7,68%) exibiu pHpzc em 5,12, evidenciando uma superfície mais ácida em comparação aos materiais individuais (Figura 7). Essa modificação de superfície é relevante, pois favorece a interação eletrostática entre o catalisador e o cetoprofeno, especialmente em meios ácidos, nos quais a molécula do fármaco encontra-se predominantemente em sua forma aniônica. Assim, a maior afinidade de adsorção contribui para a eficiência fotocatalítica observada para os compósitos, indicando que a incorporação do UiO-66 promove alterações benéficas na interface sólido/solução.

3.6 Testes ecotoxicológicos

Com relação à avaliação ecotoxicológica, foram conduzidos ensaios de toxicidade aguda com Artemia sp. para os diferentes materiais e para as soluções após a fotodegradação do cetoprofeno. Os resultados (Figura 8) mostraram que os catalisadores isolados (TiO_2 e UiO-66) e o compósito TiO_2@UiO-66 não apresentaram toxicidade significativa frente ao bioindicador. Além disso, o compósito TiO_2@UiO-66 (7,68%), que apresentou melhor desempenho na degradação e mineralização do fármaco, também não mostrou efeitos deletérios. Esses dados confirmam que a fotocatálise não resultou na formação de subprodutos mais tóxicos que o contaminante inicial, reforçando o potencial ambientalmente seguro da aplicação desses materiais no tratamento de águas residuais.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a síntese de nanotubos de TiO_2 decorados com UiO-66 (TiO_2@UiO-66) é viável e resulta em compósitos com propriedades fotocatalíticas aprimoradas. As caracterizações estruturais e morfológicas confirmaram a formação de materiais homogêneos, com boa dispersão do MOF sobre os nanotubos e borda de absorção deslocada para a região visível, ampliando a utilização da radiação solar. Entre as diferentes proporções de UiO-66 testadas (7,68%, 12,32% e 20%), o compósito TiO_2@UiO-66 (12,32%) apresentou desempenho ótimo na degradação e mineralização do cetoprofeno (CET), devido à melhor separação de cargas e maior afinidade de adsorção do fármaco, evidenciada pelo potencial zeta. Testes ecotoxicológicos com Artemia sp. indicaram que todos os materiais avaliados, inclusive o compósito de melhor desempenho, não apresentaram toxicidade significativa, confirmando a segurança ambiental do processo. Dessa forma, o TiO_2@UiO-66 (12,32%) se mostra uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas por fármacos, contribuindo para estratégias sustentáveis de gestão hídrica e alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 3, 6, 12, 14 e 15).

Referências

ABBAS, Batol; RAVINDRA, A. V. Nano UiO-66 and UiO-66-NH2 MOFs as Bifunctional Electrocatalysts for Water-Splitting: A Comparative Study. Molecular Catalysis, v. 578, p. 115025, 2025.
CUNHA, Rebeca F. et al. Development of TiO_2-based photocatalysts with high photocatalytic activity under simulated solar light: Metoprolol degradation and optimization via Box-Behnken. Catalysis Today, v. 432, p. 114607, 2024.
DA SILVA, Thalita F. et al. Development of a TiO_2 nanotube photoanode decorated with MIL-53(Fe) for the photoelectrochemical degradation of 2,4-dimethylaniline. Catalysis Today, v. 431, p. 114579, 2024.
LILA DJOUADI, A. et al. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi_2S_3/TiO_2–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018.
MAN, Z. et al. Assembling UiO-66@TiO_2 nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide. Chemical Engineering Journal, v. 431, p. 133952, 2022.
HU, Q. et al. Construction of NH_2-UiO-66/BiOBr composites with boosted photocatalytic activity for the removal of contaminants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 579, p. 123625, 2019.
ZHANG, J. et al. TiO_2@UiO-66 composites with efficient adsorption and photocatalytic oxidation of VOCs: Investigation of synergistic effects and reaction mechanism. ChemCatChem, v. 13, n. 2, p. 581–591, 2021.
SU, R. et al. Metal-organic frameworks for removing emerging organic pollutants: A review. Journal of Water Process Engineering, v. 70, p. 107096, 2025.
TYUMINA, E. et al. Ketoprofen as an emerging contaminant: occurrence, ecotoxicity and (bio)removal. Frontiers in Microbiology, v. 14, 2023.

Anexos

Anexo de figuras

Anexo de figuras

Anexo de figuras

Anexo de figuras

Anexo de figuras

Anexo de figuras

Anexo de figuras

CÓDIGO: ET1133

AUTOR: ILAN VICTOR MARTINS ALEIXO

ORIENTADOR: FABRICIO GAVA MENEZES

TÍTULO: Desenvolvimento de Sistemas Moleculares Derivados do Heterociclo Fenotiazina para a Detecção Óptica de Biotióis.

Resumo

Este estudo relata o desenvolvimento e a caracterização de derivados do heterociclo fenotiazina (FTZ) para a detecção óptica de biotióis. A partir da fenotiazina, foram sintetizados os intermediários 3-nitro-10H-fenotiazina (NFTZ) e 3-amino-10H-fenotiazina (AFTZ), com suas estruturas confirmadas por espectroscopia de infravermelho e RMN. A NFTZ demonstrou propriedades fotoemissivas promissoras, com comportamento de solvatocromismo, onde solventes polares como o DMSO intensificaram a absorção e a emissão de fluorescência. A pesquisa investigou a influência da polaridade e do caráter prótico do solvente nas transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, revelando que o DMSO é o meio mais eficaz para estabilizar o estado excitado. Embora a síntese dos derivados finais (FTZ1, FTZ2 e FTZ3), planejados como quimiodosímetros seletivos, ainda esteja em otimização, os resultados indicam um grande potencial para a criação de sensores capazes de detectar e diferenciar biotióis como cisteína, homocisteína e glutationa.

Palavras-chave: Sensor. Fluorescência. Solvatocromismo. Acidocromismo. Quimiodosímetro

TITLE: Development of Molecular Systems Derived from the Phenothiazine Heterocycle for Optical Detection of Biothiols.

Abstract

This study reports the development and characterization of phenothiazine (FTZ) derivatives for the optical detection of biothiols. Starting from phenothiazine, the intermediates 3-nitro-10H-phenothiazine (NFTZ) and 3-amino-10H-phenothiazine (AFTZ) were synthesized, with their structures confirmed by infrared spectroscopy and NMR. NFTZ exhibited promising photoemissive properties, displaying solvatochromic behavior in which polar solvents such as DMSO enhanced absorption and fluorescence emission. The study investigated the influence of solvent polarity and protic character on $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions, revealing that DMSO is the most effective medium for stabilizing the excited state. Although the synthesis of the final derivatives (FTZ1, FTZ2,

and FTZ3), designed as selective chemodosimeters, is still being optimized, the results highlight the strong potential of these systems for developing sensors capable of detecting and distinguishing biothiols such as cysteine, homocysteine, and glutathione.

Keywords: Sensor. Fluorescence. Solvatochromism. Acidocromism. Chemodosimeter

Introdução

Os aminoácidos são compostos orgânicos que atuam como blocos de construção das proteínas e desempenham funções essenciais, participando de rotas metabólicas e regulando processos celulares [1,2]. Entre esses compostos, destaca-se um subgrupo conhecido como biotióis, caracterizado pela presença do grupo funcional tiol (-SH).

Os principais biotióis incluem L-cisteína (Cys), L-homocisteína (Hcy) e glutationa (GSH) (Figura 1). A Cys é fundamental em vias metabólicas, como a síntese do grupo heme, e sua homeostase é crucial, pois níveis baixos estão ligados ao estresse oxidativo e distúrbios metabólicos, enquanto o excesso pode ser tóxico [3]. A Hcy, estruturalmente similar à Cys, participa do ciclo da metionina e da transulfuração, e concentrações elevadas aumentam o risco de doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e complicações gestacionais [4,5]. A GSH é o principal antioxidante celular, e sua redução compromete a defesa contra espécies reativas de oxigênio, associando-se a câncer, doenças hepáticas e distúrbios neurodegenerativos, como Parkinson [6].

Devido ao papel central desses biotióis, monitorar seus níveis em amostras biológicas é crucial para aplicações clínicas e bioquímicas. Entre as técnicas, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o método de referência, destacando-se por sensibilidade e capacidade de quantificar simultaneamente Cys, Hcy e GSH em matrizes complexas [7]. Contudo, além do alto custo, a técnica exige solventes puros, longos tempos de análise e operadores especializados.

Nesse sentido, a busca por métodos acessíveis e de baixo custo para detectar biotióis é promissora. Diante disso, sensores ópticos, como quimiodosímetros, destacam-se por permitir detecção seletiva e quantificação precisa em amostras biológicas e ambientais [8,9]. Eles funcionam pela reação de substratos eletrofílicos com os grupos nucleofílicos dos biotióis - principalmente o tiol (–SH) e, em alguns casos, a amina ($–NH_2$) - promovendo modificações estruturais que geram alterações ópticas detectáveis.

Para explorar esse mecanismo de forma controlada, o desenvolvimento de um quimiodosímetro envolve duas partes principais: (i) uma unidade sinalizadora, geralmente heteroaromática com conjugação π-estendida, e (ii) unidades receptoras eletrofílicas que reagem com os grupos nucleofílicos dos biotióis. Como consequência, são observadas respostas ópticas mensuráveis, tais como mudanças de cor, variações na absorção UV-Vis ou alterações na emissão de fluorescência.

Neste estudo, propõe-se desenvolver quimiodosímetros a partir do heterociclo fenotiazina (FTZ) como unidade sinalizadora, funcionalizada com sítios receptores eletrofílicos. A FTZ possui estrutura tricíclica aromática com nitrogênio e enxofre, favorecendo

interações com processos biológicos e tornando-se relevante no desenvolvimento de fármacos [10]. Seus derivados são amplamente estudados por suas propriedades fluorescentes e aplicações em sensoriamento [11], já que a modificação do núcleo permite ajustar características ópticas e projetar sensores com desempenho específico.

Entretanto, apesar de tais avanços e do grande potencial associado a esse sistema heterocíclico, ainda persistem desafios relacionados à obtenção de alta seletividade e sensibilidade para biotióis em matrizes biológicas complexas, sobretudo na presença de interferentes, o que evidencia uma lacuna a ser explorada [12,13].

Com base no exposto, este projeto propõe a síntese de derivados de FTZ e a avaliação de seu desempenho como quimiodosímetros seletivos para detecção e quantificação de biotióis, inclusive em matrizes biológicas complexas. A pesquisa contribui para o avanço científico e se conecta a objetivos de desenvolvimento sustentável, como os ODS 3, 9 e 12, ao permitir o monitoramento de biomarcadores, desenvolver sensores ópticos inovadores e propor metodologias mais eficientes e de menor impacto ambiental.

Metodologia

Entre os derivados de interesse deste estudo, destacam-se FTZ1, FTZ2 e FTZ3, cuja síntese segue o Esquema 1, a partir de metodologias baseadas na literatura e em adaptações desenvolvidas no Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos da UFRN. A síntese inicia-se com a nitração da fenotiazina (1), formando o derivado 2, que é subsequentemente reduzido a 3-amino-10H-fenotiazina (3). Este intermediário amínico é então submetido a reações com anidrido maleico, cloreto de acriloíla ou 4-fluorbenzaldeído, gerando os derivados FTZ1, FTZ2 e FTZ3, respectivamente, sob condições que ainda estão em fase de otimização. O progresso dessas reações será monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando lâmpadas de 254 e 365 nm, o que permitirá acompanhar a formação dos derivados e otimizar as condições experimentais.

A caracterização estrutural dos intermediários e produtos finais será conduzida por espectroscopia de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (1H e 13C) e espectrometria de massas, enquanto as propriedades ópticas dos derivados serão investigadas por espectroscopias de absorção UV-Vis e de fluorescência. Para as análises de IV, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR), operando 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 em solvente DMSO-d_6, nos equipamentos Bruker FT200 ou Bruker Avance 300. As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, e as análises de fluorescência em um fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC, ambos disponíveis na Central Analítica do Instituto de Química da UFRN.

Para testes em matrizes biológicas, a solubilidade dos derivados será inicialmente verificada em meio aquoso tamponado (pH fisiológico), com uso eventual de pequenas

frações de solventes orgânicos ou surfactantes. A reatividade frente aos biotióis Cys, Hcy e GSH, assim como a seletividade em presença de outros aminoácidos, será monitorada por alterações ópticas, incluindo mudança de coloração visível e sob luz UV (365 nm), além de análises UV-Vis e fluorescentes. Limites de detecção serão determinados a partir de curvas de calibração espectroscópicas.

Por fim, a formação dos produtos resultantes da reação com os analitos será acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas. Sempre que possível, os produtos serão obtidos em quantidade suficiente para caracterização estrutural adicional por ressonância magnética nuclear.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos neste estudo serão apresentados seguindo a ordem das etapas de síntese dos derivados de fenotiazina (FTZ1–FTZ3) descritas na metodologia.

A etapa inicial consistiu na nitração da fenotiazina, visando a obtenção exclusiva do derivado mono substituído. Para isso, foram realizadas mais de vinte tentativas, adaptando metodologias previamente descritas na literatura. Dentre essas estratégias, o procedimento reportado por Hosseinnezhad e colaboradores [14] apresentou os melhores resultados.

Nesse protocolo, a fenotiazina foi dissolvida em diclorometano (CH_2Cl_2) e mantida sob agitação em banho de gelo. Em seguida, ácido nítrico concentrado (HNO_3, 31 mmol, 65–68%) foi adicionado lentamente, gota a gota, ao longo de uma hora, seguido de agitação à temperatura ambiente. O uso do diclorometano mostrou-se essencial para moderar a reatividade do ácido nítrico, favorecendo a seletividade do derivado mono nitrado desejado. Além disso, devido ao seu ponto de ebulição relativamente baixo, o solvente pôde ser facilmente removido por evaporação após a reação.

Após a nitração, o produto foi lavado com água e filtrado a vácuo, originando um sólido amarelo correspondente ao composto 3-nitro-10H-fenotiazina (2). No entanto, após a secagem, a cromatografia em camada delgada (CCD) revelou a presença de um subproduto. Para removê-lo, o sólido foi purificado por lavagem com uma mistura de água e etanol a aproximadamente 60 °C. Após essa etapa e nova secagem, obteve-se o produto nitrado (NFTZ) purificado.

Na etapa seguinte, realizou-se a redução do derivado nitrado (2), também utilizando metodologias inspiradas em protocolos descritos na literatura. Entre as condições avaliadas, o procedimento mais promissor foi aquele baseado no trabalho de Kambale et al. (2021) [15], no qual o composto (2 mmol) é inicialmente disperso em ácido acético (AcOH) e submetido à ação de ferro em pó como agente redutor. Diferentemente do método original, que empregava irradiação ultrassônica em temperatura ambiente, optou-

se por adaptar a reação para um sistema sob refluxo, mantendo a temperatura em 60 °C. Essa modificação prolongou o tempo reacional para cerca de 12 horas, em comparação aos 15 minutos relatados no protocolo inicial. Apesar das adaptações, os resultados ainda não foram plenamente satisfatórios, mas essa abordagem mostrou-se a mais adequada entre as testadas e foi adotada como condição de referência para obtenção do derivado anilina (Esquema 1).

O produto amínico obtido foi filtrado e lavado com água destilada para remover o ferro residual. Em seguida, o solvente foi deixado evaporar, resultando em um sólido azul-escuro característico do composto reduzido. A análise por CCD confirmou a ausência de subprodutos ou impurezas, indicando que o material isolado corresponde ao produto aminado (AFTZ) purificado.

Com a obtenção dos derivados derivados NFTZ e AFTZ, tornou-se essencial a análise espectroscópica no infravermelho, a fim de verificar a presença dos grupos funcionais esperados e confirmar a modificação química em relação à FTZ de partida. A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho dos derivados obtidos.

Como visto, os derivados de fenotiazina revelaram bandas típicas de compostos N-heterocíclicos aromáticos. Observam-se estiramentos C–N em aproximadamente 1126 cm^{-1}, estiramentos C=C entre 1620 e 1688 cm^{-1} e uma banda em 1480 cm^{-1}, além de dobras fora do plano da ligação C–H do anel aromático em torno de 750 cm^{-1}, em concordância com a literatura [15,16].

No espectro do derivado nitrado (NFTZ, Figura 2 – linha azul), foram claramente identificadas as bandas características do grupo nitro, com estiramento assimétrico em 1506 cm^{-1} e estiramento simétrico em 1330 cm^{-1}, próximos aos valores típicos observados para nitrocompostos (1550 cm^{-1} e 1350 cm^{-1}, respectivamente).

A FTZ apresenta um nitrogênio amínico secundário (-NH-) que gera uma banda estreita e bem definida entre 3300 e 3500 cm^{-1}, atribuída ao estiramento N–H (Figura 2 – linha laranja). Após a redução para o derivado aminado (AFTZ), observa-se o desaparecimento das bandas do grupo nitro, confirmando a conversão do NFTZ em anilina, enquanto o estiramento N–H se alarga devido ao aumento das interações intermoleculares por ligações de hidrogênio.

De modo geral, a análise dos espectros de infravermelho confirmam a presença dos grupos funcionais esperados e evidencia que as transformações químicas propostas — nitração e redução — foram efetivamente realizadas, indicando a obtenção bem-sucedida dos derivados NFTZ e AFTZ.

Para complementar a caracterização estrutural do derivado nitrado, a análise por ressonância magnética nuclear (RMN) do 1H foi realizada. Enquanto o espectro de infravermelho permitiu identificar a presença dos grupos funcionais e confirmar a conversão da FTZ em NFTZ, a RMN fornece informações detalhadas sobre o ambiente químico dos núcleos de hidrogênio, permitindo uma confirmação mais precisa da estrutura molecular do composto nitrado. A Figura 3 ilustra o espectro RMN obtido para o composto NFTZ.

No espectro de RMN, os sinais da molécula de interesse aparecem entre 9,0 e 7,0 ppm. Nessa região, observa-se um singleto em aproximadamente 8,0 ppm, atribuído ao próton ligado ao carbono (C–H), cuja alta desblindagem decorre da influência de grupos eletronegativos próximos. Também é possível identificar um conjunto de múltiplos, resultantes de tripletos ou dubletos sobrepostos, característicos dos prótons aromáticos do anel benzênico. Cabe destacar que o sinal de N–H não foi detectado neste espectro, possivelmente por se encontrar em uma região acima de 9,5 ppm; contudo, o equipamento não foi configurado para registrar deslocamentos nessa faixa.

De modo geral, o espectro está de acordo com a estrutura proposta para a NFTZ, apresentando número, intensidade e perfil de sinais compatíveis com os ambientes químicos esperados. Dessa forma, os resultados obtidos no RMN corroboram a formação do derivado nitrado da fenotiazina.

Ressalta-se que, embora tenha sido obtido o espectro de RMN do derivado NFTZ, não foi possível realizar a análise correspondente para o composto AFTZ devido à indisponibilidade temporária do equipamento, que encontrava-se em manutenção no período dos experimentos. Dessa forma, as interpretações relativas a esse derivado aminado foram fundamentadas exclusivamente nos resultados de espectroscopia no infravermelho, apresentados anteriormente.

Encerradas as análises de RMN, a investigação avançou para o estudo espectroscópico da NFTZ, utilizando técnicas de UV-Vis e fluorescência, com o objetivo de avaliar a influência do solvente sobre as propriedades ópticas do composto. Para isso, foram obtidos os espectros de absorção e de emissão em diferentes solventes. Embora tenha sido tentada a dissolução em hexano e diclorometano, o composto mostrou insolubilidade completa nesses meios, mesmo após aquecimento em banho-maria. Dessa forma, as análises foram realizadas em soluções de DMSO, acetonitrila, metanol e acetato de etila. As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção UV-Vis e de emissão de fluorescência obtidos.

As bandas observadas nos espectros UV-Vis da NFTZ correspondem a transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, típicas de compostos heterocíclicos conjugados [17]. Embora as bandas em acetato de etila, acetonitrila e metanol apareçam em regiões semelhantes, há diferenças notáveis na intensidade de absorção entre os solventes. Essa variação pode ser atribuída à polaridade do solvente, que influencia os níveis de energia dos orbitais π e π^*. Solventes polares tendem a estabilizar o estado excitado mais do que o estado fundamental, diminuindo a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO [18], o que explica as maiores intensidades observadas para DMSO e acetato de etila. Além disso, a polaridade do solvente também impacta o deslocamento da banda; por exemplo, no DMSO, que é o solvente mais polar utilizado, observa-se um deslocamento para o vermelho (batocromático) da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ [18].

Outro fator relevante é o caráter prótico do solvente, que permite a formação de ligações de hidrogênio com o soluto, influenciando diretamente as transições eletrônicas [19]. Esse efeito é evidente no metanol, único solvente prótico estudado. A interação entre o metanol e os grupos da molécula da NFTZ, como os heteroátomos com pares de elétrons livres, altera o ambiente eletrônico do soluto, reduzindo a probabilidade da transição eletrônica e, consequentemente, a intensidade da banda de absorção. No entanto, essa interação não

modifica significativamente a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, de modo que não ocorre um deslocamento expressivo do pico para comprimentos de onda maiores ou menores, como evidenciado no espectro. Em contraste, o DMSO, sendo polar e aprótico, estabiliza de forma mais eficiente o estado excitado da NFTZ em relação ao estado fundamental, resultando em bandas mais intensas e deslocadas para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocromático).

No espectro de emissão (Fig. 5), observam-se bandas localizadas em comprimentos de onda maiores que as correspondentes de absorção, resultado característico do deslocamento Stokes. Esse fenômeno representa a diferença entre as posições máximas das bandas de absorção e emissão de uma mesma transição eletrônica [20]. Ele ocorre porque, durante o tempo de vida no estado excitado, a molécula dissipa parte da energia absorvida por processos de relaxamento não-radiativo, de modo que o fóton emitido apresenta energia menor — e, consequentemente, comprimento de onda mais longo — em comparação ao fóton absorvido [20].

Assim como observado no espectro de absorção, a análise comparativa entre os solventes também evidencia o papel da polaridade na fluorescência. Solventes mais polares podem estabilizar o estado excitado de forma mais eficiente que o estado fundamental, o que se traduz em um aumento do deslocamento de Stokes [20]. Esse comportamento é coerente com os resultados obtidos: os máximos de emissão foram observados em comprimentos de onda progressivamente maiores para acetato de etila, acetonitrila e DMSO, respectivamente.

Outro aspecto relevante é o caráter prótico dos solventes no fenômeno de emissão. Aqueles capazes de formar ligações de hidrogênio, como o metanol, podem interagir fortemente com heteroátomos do sistema conjugado, alterando a distribuição eletrônica e afetando não apenas a posição, mas também a intensidade das bandas de emissão [20]. De fato, para o metanol não foram detectadas bandas de fluorescência na concentração estudada (10-5 M), o que reforça a interferência significativa dessas interações na resposta óptica da NFTZ.

Logo, entre os solventes estudados, o DMSO se destacou como aquele que melhor estabilizou o estado excitado, apresentando tanto um maior deslocamento Stokes quanto a maior intensidade de fluorescência. Além disso, os espectros de absorção também revelaram maior intensidade em DMSO, indicando que esse solvente favorece não apenas a emissão, mas também o processo de absorção da radiação.

Complementando a análise espectroscópica, foi obtida uma imagem comparativa das soluções de NFTZ 10−3 M em cada um dos quatro solventes, sob irradiação com luz UV a 365 nm, conforme apresentado na Figura 6.

Visualmente, observa-se uma hierarquia de intensidades de fluorescência que acompanha os resultados obtidos nos espectros de emissão, com o DMSO apresentando a emissão mais intensa, seguido pela acetonitrila, pelo acetato de etila e, por último, o metanol. No entanto, nota-se que, na concentração de 10^{-3} M, o metanol exibe emissão de fluorescência visível, diferentemente do que foi registrado na análise espectral em 10^{-5} M. Esse resultado indica que a baixa concentração empregada no estudo espectroscópico

não foi suficiente para detectar a fluorescência no metanol, possivelmente devido à menor eficiência de estabilização do estado excitado neste solvente.

Portanto, a correlação entre a análise visual e os dados espectrais reforça a consistência dos resultados e evidencia como a natureza do solvente e a concentração do analito influenciam diretamente o comportamento fotoemissivo da NFTZ. Embora o solvatocromismo já tenha sido investigado para este composto, estudos de acidocromismo ainda estão planejados.

No caso da AFTZ, ainda não foram realizados estudos espectroscópicos. As análises de solvatocromismo e acidocromismo serão conduzidas em breve, possibilitando uma avaliação comparativa com o NFTZ. Esses experimentos futuros fornecerão informações sobre a influência da polaridade do meio e da variação do pH nas propriedades fotoemissivas de ambos os compostos.

Dando continuidade, a etapa seguinte consiste na tentativa de obtenção de derivados FTZ (FTZ1–FTZ3) como potenciais quimiodosímetros. Contudo, até o presente momento, ainda não foi estabelecido um protocolo reprodutível para a síntese desses compostos. Ensaios experimentais estão em andamento, fundamentados em metodologias descritas na literatura e adaptadas às condições do presente estudo, de modo a viabilizar a formação dos derivados almejados.

No entanto, embora ainda não tenham sido obtidos, pode-se realizar uma análise das perspectivas de aplicação. Para isso, tomando como exemplo um dos derivados, o FTZ1, espera-se que este primeiro quimiodosímetro apresente reatividade seletiva frente aos três biotióis de interesse, conforme ilustrado no Esquema 2.

Como ilustrado no Esquema 2, o derivado FTZ1 apresenta reatividade diferenciada frente aos biotióis Cys, Hcy e GSH. Para Cys e Hcy, espera-se a formação de produtos ciclizados, sendo a distinção entre FTZ1-Cys e FTZ1-Hcy atribuída ao tempo de reação. Essa diferença cinética decorre do fato de a Hcy possuir um grupo metil adicional em sua cadeia lateral (Fig. 1), o que modifica a geometria e a seletividade do sítio de ligação [21]. Evidências da literatura também sustentam essa interpretação. Por exemplo, Niu et al. (2014) [22] demonstraram que, em sistemas aromáticos e heteroaromáticos distintos do presente estudo, a ciclização com Cys ocorre de maneira significativamente mais rápida que com Hcy. Embora se trate de um quimiodosímetro diferente, esse resultado reforça a noção de que a diferença na cinética de reação pode ser explorada como um critério seletivo para distinguir entre esses dois aminoácidos.

Em contraste, no caso da glutationa (GSH), não se espera a formação de um produto cíclico. Esse comportamento pode ser atribuído à sua estrutura de tripeptídeo, na qual o grupo tiol da cisteína encontra-se em um ambiente mais estérico e eletronicamente distinto devido às ligações peptídicas adjacentes, reduzindo a reatividade em comparação às aminas livres de Cys e Hcy [21,23].

Dessa forma, a interação do FTZ1 com os três biotióis resulta em padrões de reatividade distintos, que se traduzem em respostas fotoluminescentes específicas. Essas diferenças podem se manifestar tanto no comprimento de onda de emissão e absorção quanto na

cinética do processo, fornecendo, assim, um mecanismo promissor para a detecção seletiva de cada espécie.

De forma geral, os resultados obtidos com a NFTZ evidenciam propriedades fotoemissivas promissoras, demonstradas pelos espectros de absorção e emissão, bem como pelos efeitos de solvatocromismo. Essas características indicam que a modificação estrutural prevista nos futuros derivados FTZ1–FTZ3 poderá conferir respostas fotoluminescentes seletivas frente a biotióis. Embora ainda não tenham sido realizados estudos espectroscópicos para a AFTZ, os dados obtidos com o NFTZ sugerem que os experimentos futuros poderão revelar comportamento fotoemissivo semelhante, reforçando a viabilidade do desenvolvimento dos quimiodosímetros planejados.

Conclusão

Diante dos resultados obtidos, o presente estudo possibilitou a síntese e caracterização dos derivados NFTZ e AFTZ a partir da fenotiazina, confirmando a formação dos grupos funcionais esperados por espectroscopia no infravermelho e, no caso da NFTZ, pela RMN de ^{1}H. A NFTZ apresentou comportamento fotoemissivo consistente, com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos espectros UV-Vis e fluorescência dependente da polaridade e do caráter prótico do solvente, evidenciando solvatocromismo. O DMSO destacou-se como o solvente que melhor estabilizou o estado excitado, promovendo maior intensidade de absorção e emissão. Estudos de acidocromismo para o NFTZ e análises espectroscópicas completas para a AFTZ ainda estão pendentes, mas os resultados obtidos até o momento indicam grande potencial para o desenvolvimento dos derivados FTZ como quimiodosímetros seletivos para biotióis.

Referências

[1] Singh, A. (2022). Amino Acids: Building Blocks of Proteins. ConductScience. https://doi.org/10.55157/cs20220612

[2] Amino Acids. (2012). In Food Analysis by HPLC (pp. 50–85). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b13024-6

[3] Hou, X., Li, Z., Wang, Y., Li, B., Liu, C., Zhan, Q., Liu, G., Wei, D., & Xu, Z. (2020). Development of a semiacenaphthenofluorescein-based optical and fluorescent sensor for imaging cysteine in cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 386, 112090. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112090

[4] Li, S., Feng, S., Song, X., Zheng, Q., Feng, G., & Song, Z. (2023). A benzotriazole-coumarin derivative as a turn-on fluorescent probe for highly efficient and selective

detection of homocysteine and its bioimaging application. Microchemical Journal, 185, 108293. https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108293

[5] Zhou, M., Lin, Y., Bai, T., Ye, T., Zeng, Y., Li, L., Qian, Z., Guo, L., Liu, H., & Wang, J. (2024). An activated near-infrared fluorescent probe with large Stokes shift for discrimination of bio-thiols. Sensors and Actuators B: Chemical, 414, 135994. https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135994

[6] Xu, W., Xie, B., Wei, D., & Song, X. (2024). Dissecting hair breakage in alopecia areata: the central role of dysregulated cysteine homeostasis. Amino Acids, 56(1). https://doi.org/10.1007/s00726-024-03395-5

[7] Zhang, W., Li, P., Geng, Q., Duan, Y., Guo, M., & Cao, Y. (2014). 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, 62(25), 5845–5852. https://doi.org/10.1021/jf5014007]

[8] Khan, Z. G., & Patil, P. O. (2020). A comprehensive review on carbon dots and graphene quantum dots based fluorescent sensor for biothiols. Microchemical Journal, 157, 105011. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105011

[9] Cheekatla, S. R., Yoon, H. Y., Choi, S., & Lee, J. (2023). Reaction-Based Electrochemiluminescent Chemodosimeters for Reactive Species Detection in Biomedical Applications. ChemElectroChem, 10(22). https://doi.org/10.1002/celc.202300259

[10] Onoabedje, E. A., Egu, S. A., Ezeokonkwo, M. A., & Okoro, U. C. (2019). Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine & phenoxazine polycycles. Journal of Molecular Structure, 1175, 956–962. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.064

[11] Ilakiyalakshmi, M., Dhanasekaran, K., & Napoleon, A. A. (2024). A Review on Recent Development of Phenothiazine-Based Chromogenic and Fluorogenic Sensors for the Detection of Cations, Anions, and Neutral Analytes. Topics in Current Chemistry, 382(3). https://doi.org/10.1007/s41061-024-00474-9

[12] Du, W., Gong, X.-L., Tian, Y., Zhu, X., Peng, Y., & Wang, Y.-W. (2023). Coumarin-Based Fluorescence Probe for Differentiated Detection of Biothiols and Its Bioimaging in Cells. Biosensors, 13(4), 447. https://doi.org/10.3390/bios13040447

[13] Murale, D. P., Kim, H., Choi, W. S., & Churchill, D. G. (2013). Highly Fluorescent and Specific Molecular Probing of (Homo)Cysteine or Superoxide: Biothiol Detection Confirmed in Living Neuronal Cells. Organic Letters, 15(14), 3630–3633. https://doi.org/10.1021/ol401480w

[14] Hosseinnezhad, M., Gharanjig, K., Moradian, S., & Tafaghodi, S. (2019). Synthesis and application of some novel fluorescent heterocyclic disperse dyestuffs

based on phenothiazine on polyester. Arabian Journal of Chemistry, 12(8), 2069–2076. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.027

[15] Kambale, V., Jadhav, J., & Piste, P. (2021). Ultrasound-assisted, green and efficient synthesis of ferrocene-appended azo-phenothiazines. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100125

[16] Alcolea Palafox, M., Gil, M., Nez, J. L., & Tardajos, G. (2002). Study of phenothiazine and N methyl phenothiazine by infrared, Raman, 1H-, and 13C-NMR spectroscopies. International Journal of Quantum Chemistry, 89(3), 147–171. https://doi.org/10.1002/qua.10314

[17] Rashid, M. A. M., Ahn, K., Jeon, J., Cho, M., Kim, B., Lee, K.-K., & Kwak, K. (2021). Quantum mechanical/molecular mechanical approach for the simulation of UV–Vis absorption spectra of π-conjugated oligomers. Journal of Molecular Liquids, 341, 117406. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117406

[18] Boumendil, S., Cornard, J.-P., Sekkal-Rahal, M., & Moncomble, A. (2015). Solvent effects to compute UV–vis spectra for ionic metal complexes. Chemical Physics Letters, 636, 39–45. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.019

[19] Valdo, A. K. S. M., de Santana, R. C., Maia, L. J. Q., Guimarães, F. F., Guedes, G. P., & Martins, F. T. (2022). Inspecting the role of synthons in the electronic transition of N-heterocyclic compounds. Journal of Molecular Structure, 1257, 132530. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132530

[20] Wang, Z., Li, J., Du, J., Ren, C., Lu, F., & Deng, Q. (2024). The synthesis, properties and theoretical study of D-A-D structured triphenylamine chromophores with different acceptors. Dyes and Pigments, 224, 111984. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.111984

[21] Chaudhary, D., Agarwal, H., Mishra, A., & Joshi, N. C. (2024). Glutathione Homeostasis – A Prerequisite to Maintain Root System Architecture in Plants. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 24(4), 7558–7569. https://doi.org/10.1007/s42729-024-02059-3

[22] NIU, Li-Ya et al. Fluorescent sensors for selective detection of thiols: expanding the intramolecular displacement based mechanism to new chromophores. Analyst, v. 139, n. 6, p. 1389-1395, 2014.

[23] Tsogas, G. Z., Kappi, F. A., Vlessidis, A. G., & Giokas, D. L. (2017). Recent Advances in Nanomaterial Probes for Optical Biothiol Sensing: A Review. Analytical Letters, 51(4), 443–468. https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1329833

Anexos

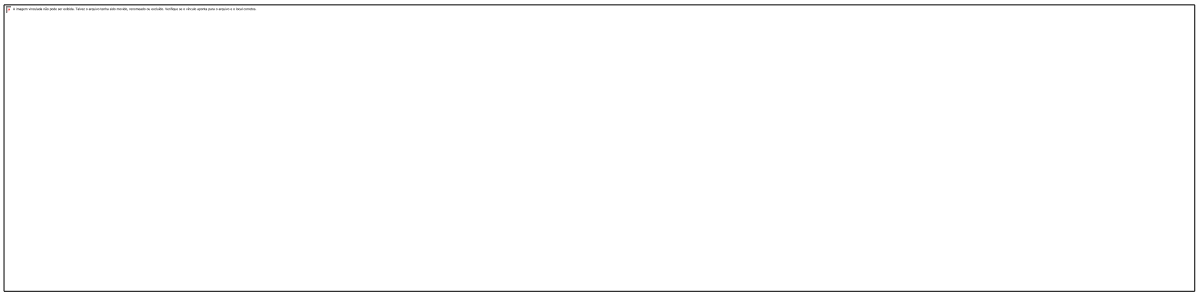


Figura 1 - Estruturas de Cys, Hcy e GSH

Esquema 1 - Rotas de síntese dos derivados FTZ1, FTZ2 e FTZ3

Figura 2 - Espectros de infravermelho da FTZ, FTZ nitrada (NFTZ) e FTZ reduzida (AFTZ)

Figura 3 - Espectro de RMN de 1H (300 MHz, DMSO-d6) do composto NFTZ.

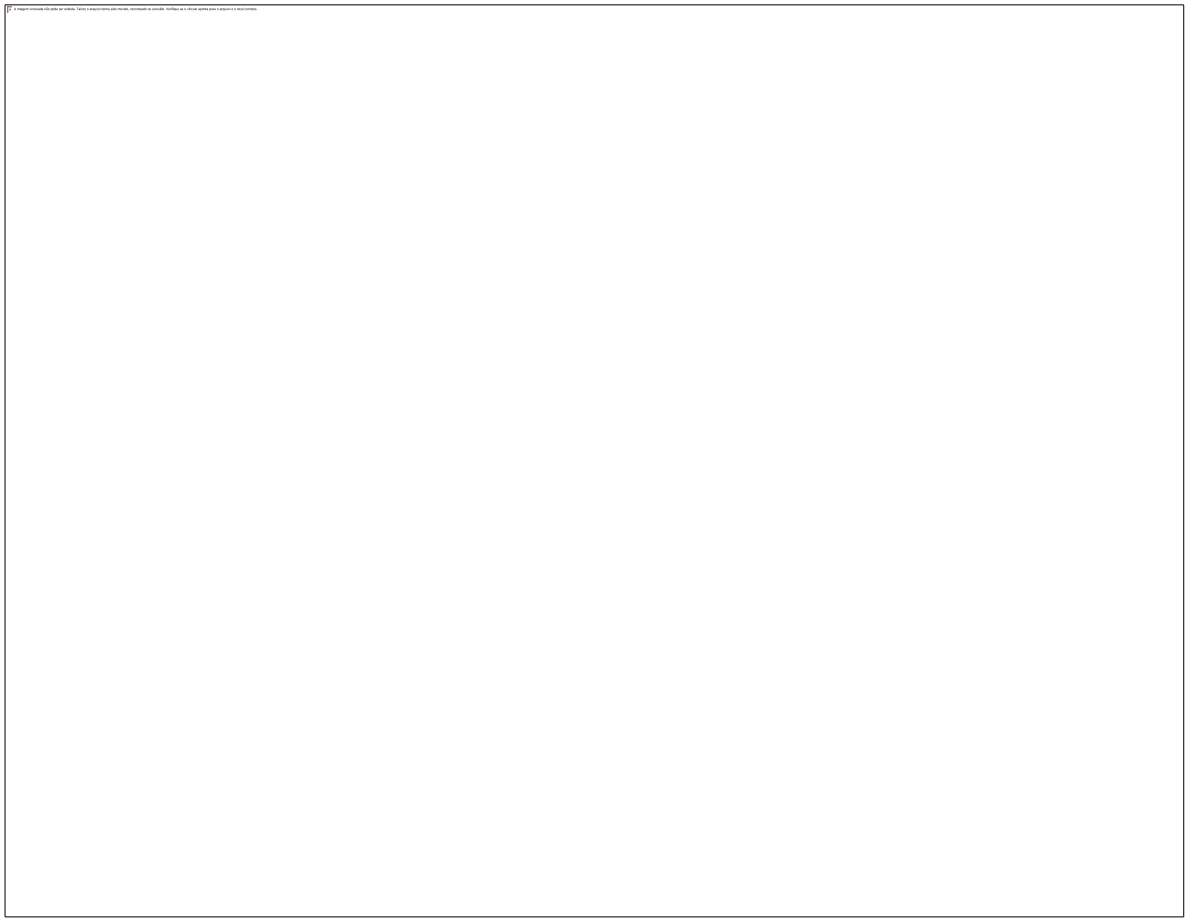


Figura 4 - Espectros de absorção UV-Vis da NFTZ em diferentes solventes.

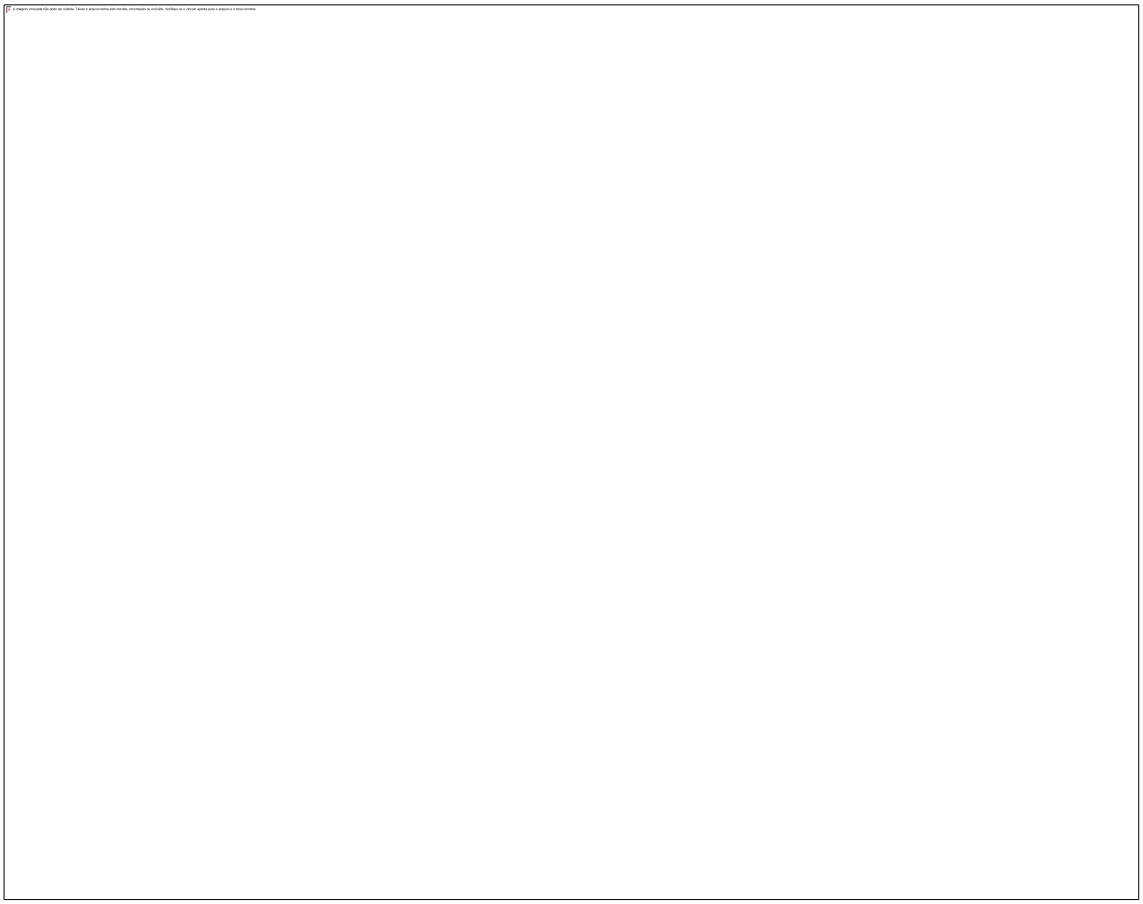


Figura 5 - Espectros de fluorescência da NFTZ em diferentes solventes.

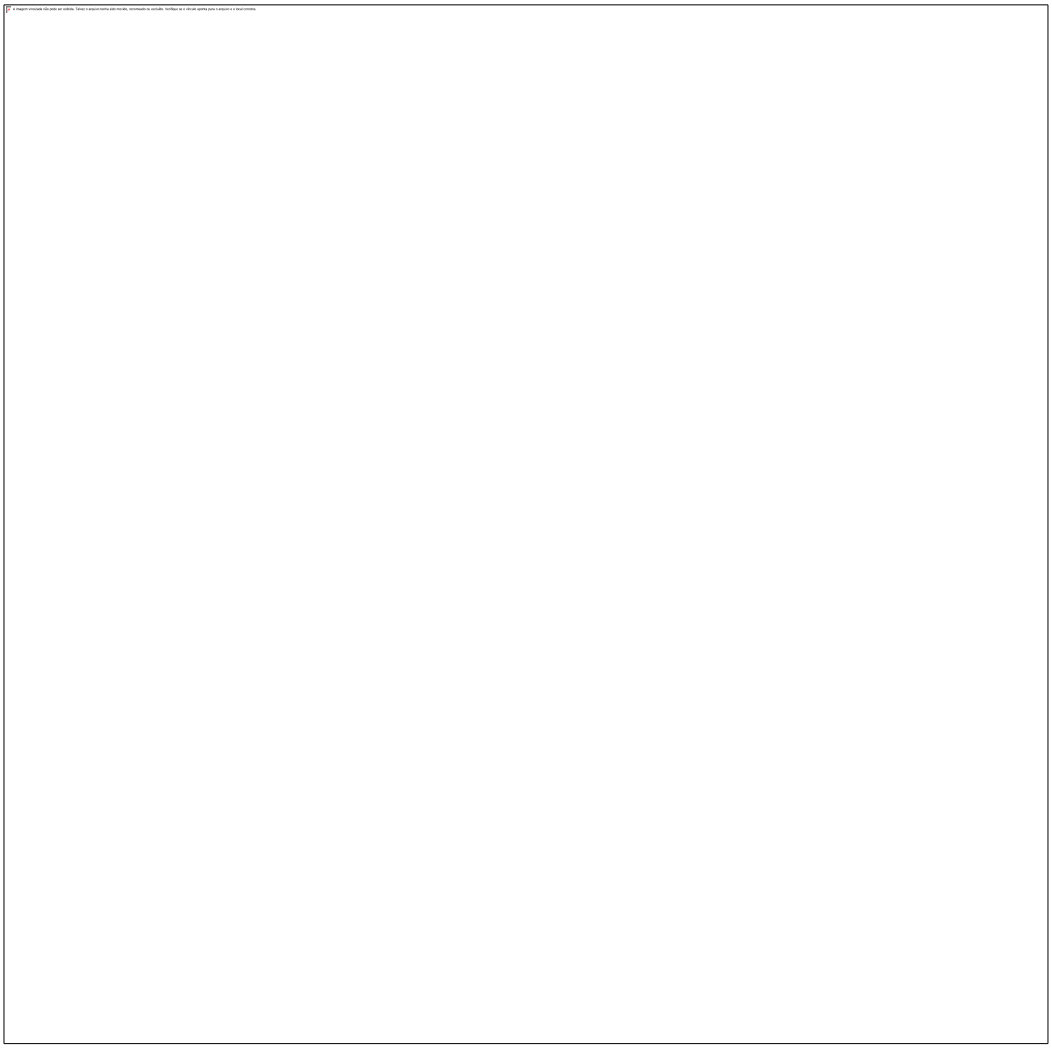


Figura 6 - Espectro de RMN de 1H (300 MHz, DMSO-d6) do composto NFTZ.

Esquema 2 - Reatividade esperada do derivado FTZ1 frente aos biotióis.

CÓDIGO: ET1162

AUTOR: GUSTAVO ADRIANO BARBOSA SANTANA

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Aplicação de eletrocatalisadores para tratamento de agua e simultânea produção de hidrogênio verde

Resumo

O uso de eletrocatalisadores para a remoção de poluentes em água, juntamente com a produção de hidrogênio verde, é uma solução inovadora que aborda simultaneamente desafios ambientes e energéticos. Esses processos eletroquímicos utilizam catalisadores avançados, como nano materiais e óxidos metálicos, para promover à oxidação do poluente a geração de hidrogênio de forma eficiente. A integração de energias renováveis com esses processos oferece uma forma sustentável e contribuição para a descarbonização da economia. Dessa forma, este trabalho apresenta como objetivo a eletroconversão de etanol em ácido acético por meio dos processos eletroquímicos, avaliando o efeito da densidade de corrente, do eletrólito de suporte, da configuração da célula e da concentração de etanol. Os resultados iniciais indicam que tanto o eletrólito de suporte quanto a densidade de corrente são parâmetros primordiais para a eficiência do processo. Observou-se que em meio ácido, a influência da densidade de corrente na produção de ácido acético foi mais evidente do que em meio alcalino. O experimento que apresentou a maior quantidade de ácido acético eletrogerado foi o realizado utilizando o eletrodo de BDD, contendo 600 mg L-1 de etanol, na densidade de corrente de 20 mA cm-2, utilizando como eletrólito de suporte H2SO4 0.5 mol L -1. Ao final de 360 min de eletrólise 628.35 mg L-1 de ácido acético foram eletrogerados.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores. BDD. Hidrogênio verde. Etanol. Ácido acético.

TITLE: Application of electrocatalysts for the removal of pollutants in water and simultaneous production of green hydrogen

Abstract

The use of electrocatalysts for the removal of pollutants in water, along with the production of green hydrogen, is an innovative solution that simultaneously addresses environmental and energy challenges. These electrochemical processes use advanced catalysts, such as nanomaterials and metal oxides, to efficiently promote the oxidation of pollutants and the generation of hydrogen. The integration of renewable energies with these processes offers a sustainable way and contributes to the decarbonization of the economy. Thus, this work aims to present the electroconversion of ethanol into acetic acid through electrochemical processes, evaluating the effects of current density, supporting electrolyte, cell configuration, and ethanol concentration. The initial results indicate that both the supporting electrolyte and the current density are crucial parameters for the efficiency of the process. It was observed that in an acidic medium, the influence of current density on acetic acid production was more evident than in an alkaline medium. The experiment that produced the highest amount of electrogenerated acetic acid was the one conducted using the BDD electrode, containing 600 mg L-1 of ethanol, at a current density of 20 mA/cm-2, using 0.5 mol L-1 H2SO4 as the supporting electrolyte. At the end of 360 minutes of electrolysis, 628.35 mg L-1 of acetic acid were electrolyzed.

Keywords: Electrocatalysts. BDD. Green hydrogen. Ethanol. Acetic acid.

Introdução

A eletroquímica é a área da Química que estuda as interações entre processos químicos e elétricos, focando 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 em água, sincronicamente com a produção simultânea de hidrogênio verde, surge como uma solução inovadora para enfrentar desafios ambientais e energéticos [13]. Uma vez que, neste processo além da degradação de contaminantes presentes em águas residuais, há a produção de hidrogênio, um combustível limpo e sustentável, utilizando eletricidade que pode ser gerada a partir de fontes renováveis [11].

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 para a produção de hidrogênio. Esses catalisadores podem ser compostos de metais de transição, óxidos metálicos ou nano materiais [13].

No entanto, o sucesso dessa abordagem depende da superação de desafios técnicos, como a estabilidade à longo prazo dos eletrocatalisadores e a otimização das condições operacionais, além de que esses materiais devem ser projetados afim de operar de forma eficiente em diferentes condições de pH e temperatura, garantindo uma operação estável

e eficaz em ambientes diversos [3].

A eletroconversão do etanol em acetato é um processo que vem atraindo a atenção dos pesquisadores. Na eletroconversão, o etanol (CH2CH2OH) é oxidado eletroquimicamente para formar acetato (CH2CHOO-) /ácido acético (CH2COOH), um composto orgânico com múltiplas aplicações industriais, especialmente na produção de solventes, plastificantes, e como precursor na síntese de outros produtos químicos a partir dessa eletroconversão. Ademais, a conversão de etanol via eletroquímica pode ser realizada em condições operacionais moderadas, diferentemente dos processos térmicos convencionais [1].

Diversos materiais podem ser utilizados como anodos nos processos de oxidação eletroquímica, sendo os principais eletrodos usados o ânodo de Diamante Dopado com Boro (BDD, do inglês Boron Dopped Diamond) e o Ânodo Dimensionalmente Estáveis (DSA, do inglês Dimensionally Stable Anodes). Os processos oxidativos podem ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: a oxidação direta e a oxidação indireta [8].

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 que será degradado na superfície do eletrodo e da capacidade eletrocatalítica do material anódico [7]. Já o mecanismo de oxidação do anodo de BDD é do tipo indireto. Nesse caso, a oxidação é mediada por meio de espécies ativas eletrogeradas no ânodo [9].

O eletrodo de BDD apresenta diversas vantagens, como por exemplo, sua ampla janela de potencial, alta estabilidade química e mecânica e baixa adsorção de espécies químicas, resistência a corrosão, propriedades eletrocatalíticas excepcionais e alta durabilidade [5]. Entretanto, esses eletrodos têm elevado custo, o que dificulta sua utilização em larga escala [10]. Já eletrodos de DSA, como os apresentam menor custo, alta estabilidade à corrosão anódica e mecânica e alta atividade catalítica [4].

Diante do contexto que foi apresentado, este trabalho tem como objetivo estudar o processo de eletroconversão do etanol a acetato/ácido acético, simultaneamente a produção de hidrogênio verde, avaliando parâmetros operacionais tais como, o tipo do eletrocatalisador, a configuração do sistema eletroquímico, o eletrólito de suporte, e a concentração inicial de etanol

Metodologia

Os reagentes químicos usados nesse estudo foram de grau analítico ou de alta pureza. O ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio que serão usados como eletrólitos de suporte foram fornecidos pela Neon (Brasil). O Etanol 99,5% P.A que será usado como composto modelo na eletrooxidação foi fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Brasil).

O sistema eletroquímico foi estudado em duas configurações: células divididas e células não divididas. A célula não dividida é composta por dois eletrodos, protegida dentro de

uma caixa de acrílico (10,0 x 7,5 x 1,7 cm), com orifícios pré-perfurados para a entrada e saída da solução e para as conexões elétricas. A eletrólise foi efetuada a uma temperatura constante de 298 K, tendo sido utilizada uma bomba peristáltica com um fluxo constante de 3,32x10-6 m3 s-1. O eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) com área de 20 cm2 será utilizado como anodo, enquanto uma malha de Ni-Fe será utilizada como catodo.

Na célula dividida, uma membrana, catiônica ou aniônica, a depender do pH do meio, deve ser empregada para separar os compartimentos catódico e anódico da célula. No compartimento catódico é produzido H2, enquanto no compartimento anódico ocorre a oxidação do efluente.

Durante os experimentos de eletrooxidação do etanol, condições experimentais como densidade de corrente (20, 40 e 80 mA cm-2), concentração de etanol (300, 600 e 1200 mg L-1) e o tipo do eletrólito de suporte (NaOH e H2SO4) foram estudadas durante 360 min (6 horas).

As determinações dos ácidos orgânicos produzidos nas amostras coletadas foram realizadas com um sistema de cromatografia iônica Dionex Ion Chromatography System, modelo ICS 2000 (Sunnyvale, CA, EUA), equipado com um gerador integrado de eluente (hidróxido de potássio), modelo RFIC-EG (cartucho EGC III KOH), e um supressor de membrana ADRS 600 de 2 mm. Os sinais de condutividade foram medidos com uma célula de condutividade aquecida DS6 e os cromatogramas foram adquiridos e registados utilizando o software Chromeleon, versão 6.8 (Dionex). A separação foi feita com uma coluna analítica Ion-Pac AS19 (2×250 mm) e uma coluna de guarda IonPacAG19 (2×50 mm) para proteger a coluna analítica. O eluente foi bombeado a um fluxo de 0,25 mL min-1 utilizando um programa de gradiente com uma solução de hidróxido de potássio: 0-12 min (5 a 10 mmol L-1); 12 a 30 min subindo linearmente para 30 mmol L-1; e em 30 min mudança para 40 mmol L-1 permanecendo nesta concentração até 32 min, onde foi devolvido à concentração inicial para equilibrar a coluna para a próxima injeção. As soluções de amostra foram injetadas utilizando um amostrador automático AS40 e um injetor de 10 µL. Foi aplicada uma corrente de 31 mA ao dispositivo supressor. Nestas condições, tempo de retenção do ácido acético foi de 6,35min.

Resultados e Discussões

Inicialmente, os experimentos foram realizados na configuração de célula não dividida para determinar a condição ótima da eletrooxidação de etanol em ácido acético. Somente após essa determinação, os experimentos com a célula na configuração dividida serão realizados.

Efeito da densidade de corrente

Uma vez que a densidade da corrente controla a velocidade da reação, este parâmetro é o mais frequentemente estudado num processo eletroquímico. Inicialmente os experimentos foram realizados utilizando como eletrólito de suporte hidróxido de sódio na concentração de 0.5 mol L-1 contento etanol na concentração de 300 mg L-1, nas densidades de corrente de 20, 40 e 80 mA cm-2, como mostra a Figura 1.

Ao final dos 360 minutos de eletrólise, 137.98, 165.52 e 149.19 mg L-1 de ácido acético foram produzidos nas densidades de corrente de 20, 40 e 80 mA cm-2, respectivamente. Os resultados mostraram que ao elevar a densidade de corrente de 20 para 40 mA cm-2, a produção de ácido acético aumentou linearmente. Entretanto, ao dobrar novamente a densidade de corrente (40 para 80 mA cm-2) um decaimento na concentração de ácido acético ao final do experimento foi observado. Isso pode ocorrer devido ao fato de que assim como o etanol o ácido acético pode sofrer processos de oxidação e ser mineralizado a CO2. Outra explicação para o fato, é que em densidades de corrente maiores pode ocorrer à formação de outros intermediários pode ser favorecida, como por exemplo, acetato de etila e acetaldeído. Para comprovar essa hipótese mais análises devem ser realizadas.

Figura 1 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes condições de densidade de corrente 20 (●), 40 (■), e 80 (▲) mA/ cm− 2 utilizando NaOH 0.5 mol L-1 como eletrólito de suporte

Para avaliar o efeito do tipo de eletrólito de suporte, os experimentos foram realizados nas mesmas condições de densidade de corrente, desta vez, utilizando ácido sulfúrico 0.5 mol L-1. Os resultados obtidos nesses experimentos, encontram-se na Figura 2. Verifica-se que em meio ácido, o efeito da densidade de corrente fica mais evidente. É possível observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a concentração de ácido acético também se eleva. A concentração máxima de ácido acética obtida foi de 167.32, 172.1 e 222.45 nas densidades de corrente de 20, 40 e 80 mA/ cm-2, respectivamente.

Figura 2 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes condições de densidade de corrente 20 (●), 40 (■), e 80 (▲) mA/ cm− 2 utilizando H2SO4 0.5 mol L-1 como eletrólito de suporte

Efeito da concentração de Etanol

Para verificar a influência da concentração do etanol, molécula modelo que está sendo estudada, experimentos foram realizados na densidade de corrente de 20 mA cm-2 aumentando a concentração de etanol para 300, 600 e 1200 mg L-1, em ambos os eletrólitos de suporte.

A Figura 3 apresenta os resultados da produção de ácido acético ao longo dos 360 min, utilizando NaOH 0.5 mol L-1 como eletrólito de suporte. Observa-se que à medida que a concentração de etanol aumenta, a quantidade de ácido acético eletrogerado aumenta consequentemente. As concentrações de ácido acético ao final da eletrólise foram de

137.98, 221. 48 e 476,13 mg L-1 para as condições de concentração de etanol de 300, 600 e 1200 mg L-1, respectivamente.

Figura 3 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes concentrações de etanol 300 (●), 600 (■), e 1200 (▲) mg L− 1 utilizando NaOH 0.5 mol L-1 como eletrólito de suporte, na densidade de corrente de 20 mA/ cm− 2

Já em meio ácido, o mesmo comportamento não foi observado, visto que houve um decaimento na concentração de ácido acético produzido ao aumentar a concentração de 600 para 1200 mg L-1. Este fenômeno pode ser explicado devido a formação de oxidantes fortes gerados pela oxidação de íons sulfato do eletrólito durante a oxidação eletroquímica promovida pelo anodo de DDB. Este anodo, além de promover a formação de íons persulfato via oxidação direta (Equação 1), também proporcionam a formação de radicais hidroxila OH● (Equação 2). Esses radicais atuam na oxidação indireta do íon sulfato (SO_4^{2-}) a radical sulfato (SO_4^{2-}●) (Eq. 3). O radical sulfato produzido, por sua vez, pode ser recombinado para produzir persulfato (Equação. 4).

$2\ SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ (1)

$BDD + H_2O \rightarrow BDD(\bullet OH) + H^+ + 2e^-$ (2)

$SO_4^{2-} + \bullet OH \rightarrow SO_4^{2-}\bullet + OH^-$ (3)

$SO_4^{2-}\bullet \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ (4)

A presença desses oxidantes fortes no meio reacional, como persulfato e radical sulfato, pode levar a ocorrência de oxidações sucessivas do ácido acético formado, favorecendo o processo de mineralização da matéria orgânica a CO_2.

Figura 4 – Avaliação da concentração de ácido acético em função do tempo de oxidação usando uma célula eletroquímica não dividida para diferentes concentrações de etanol 300 (●), 600 (■), e 1200 (▲) mg L− 1 utilizando H_2SO_4 0.5 mol L-1 como eletrólito de suporte, na densidade de corrente de 20 mA/ cm− 2

Assim, as concentrações de ácido acético ao final da eletrólise com H_2SO_4 como eletrólito foi de 167.32, 628.35 e 545.88 mg L-1 para as condições de concentração de etanol de 300, 600 e 1200 mg L-1, respectivamente.

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o eletrólito de suporte quanto a densidade de corrente são parâmetros primordiais para a eficiência do processo. Observa-se que em meio ácido, a influência da densidade de corrente na produção de ácido acético foi mais evidente do que em meio alcalino.

Mais estudos são necessários para que o desenvolvimento do processo de eletrooxidação de etanol em ácido acético, avaliando outras configurações de células (célula dividida), outros tipos de eletrodos, como por exemplo, os anodos dimensionalmente estáveis.

Além disso, mais análises cromatográficas devem ser realizadas para identificar outros produtos que possam ser gerados no processo, como por exemplo, ácido fórmico, acetaldeído, acetato de etila.

Ao fim desses estudos, o processo eletroquímico será então aplicado a um efluente real contaminando com etanol, como é o caso da vinhaça e alguns efluentes provenientes das indústrias sucroalcooleiras.

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.

[9] MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006 - Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes.

[10] (Soliu O. G. , Martínez-Huitle & Mehmet A. O. 2020) Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms.

[11] Wang, H., Chen, X., & Li, Y. (2019). Integration of renewable energy sources with electrocatalytic processes for green hydrogen production. Renewable Energy, 136, 1037-1045.

[12] Wang, H., Chen, X., & Li, Y. (2020). Recent advances in electrochemical synthesis. Chemical Reviews, 120(12), 6144-6193.

[13] Zhou, Y., Huang, Y., & Zhu, X. (2021). Recent advances in electrocatalytic degradation of organic pollutants coupled with hydrogen evolution reaction. Chemical.

Anexos

Figura 1

Figura 2

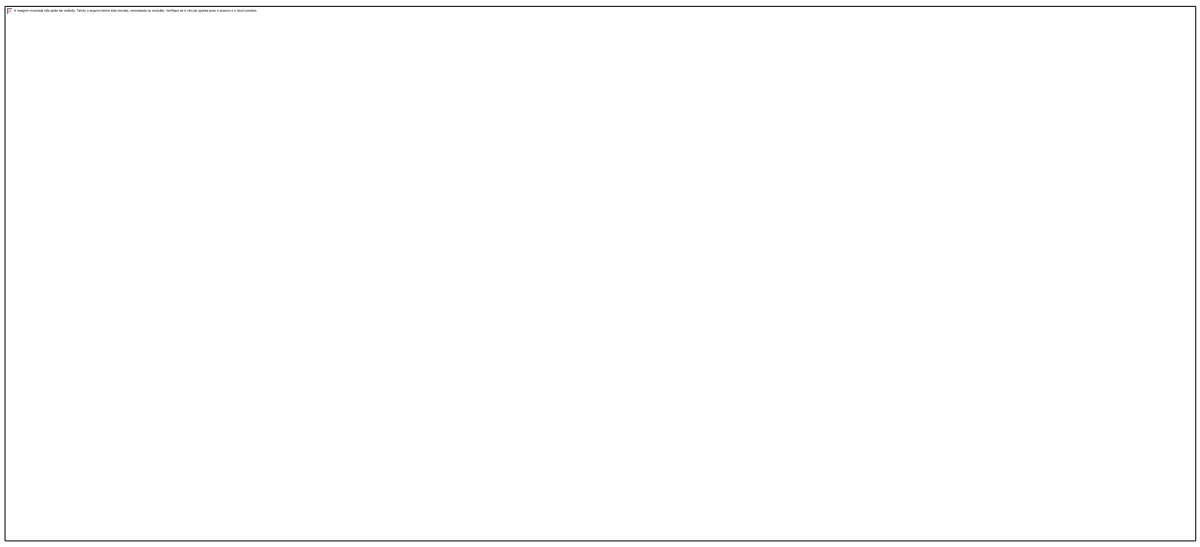


Figura 3

Figura 4

CÓDIGO: ET1180

AUTOR: RICKSON LUCAS LIMA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: Estudo de materiais lamelares a base de hidrotalcitas e argilas para adsorção de CO2.

Resumo

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus óxidos metálicos mistos (OMMs), explorando sua aplicação na captura de CO_2. A metodologia consistiu na síntese de quatro HDLs contendo diferentes cátions divalentes (Mg, Zn e Co) pelo método de coprecipitação, seguidos de calcinação em diferentes temperaturas para obtenção dos OMMs. As caracterizações envolveram difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e isotermas de adsorção de N_2 (BET). As análises de DRX comprovaram a formação da estrutura típica de hidrotalcita nos precursores e o colapso lamelar com formação dos óxidos após a calcinação. A FRX confirmou a composição próxima à projetada, enquanto a TG evidenciou as etapas de decomposição térmica. As análises texturais demonstraram aumento significativo da área superficial em alguns óxidos, com destaque para o OMM de cobalto a 300 °C, que apresentou 265 m^2/g. Nos ensaios de adsorção de CO_2, este mesmo material obteve a maior capacidade adsortiva (aproximadamente 1,6 mmol/g), superando os demais óxidos e precursores. Os resultados confirmam o potencial dos HDLs e OMMs como materiais de baixo custo e grande aplicabilidade na captura de dióxido de carbono.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares; Óxidos metálicos mistos; Adsorção de CO2.

TITLE: Study of layered materials based on hydrotalcites and clays for CO2 adsorption.

Abstract

This study reports the synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) and their mixed metal oxides (MMOs), exploring their application in CO_2 capture. The methodology involved the synthesis of four LDHs containing different divalent cations (Mg, Zn, and Co) by the coprecipitation method, followed by calcination at different temperatures to obtain the MMOs. Characterization techniques included X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric

analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 adsorption isotherms (BET). XRD confirmed the formation of the typical hydrotalcite structure in the precursors and the lamellar collapse with oxide formation after calcination. XRF confirmed compositions close to the expected ones, while TGA revealed the thermal decomposition steps. Textural analyses demonstrated a significant increase in surface area for some oxides, especially the cobalt MMO at 300 °C, which presented 265 m^2/g. In CO_2 adsorption tests, this material also showed the highest adsorption capacity (approximately 1.6 mmol/g), outperforming the other oxides and precursors. The results confirm the potential of LDHs and MMOs as low-cost and highly applicable materials for carbon dioxide capture.

Keywords: Layered double hydroxides; Mixed metal oxides; CO2 adsorption.

Introdução

A evolução humana acontece em decorrência da necessidade do seu próprio bem-estar e adaptação, a qual é exemplificada por acontecimentos como a revolução industrial e a nossa atual revolução tecnológica. Esses acontecimentos acabam por gerar diretamente um alto padrão de consumo e por consequência, de produção, aumentando assim as necessidades energéticas e contribuindo para um dos efeitos de maior preocupação para o meio ambiente, o aumento da emissão dos Gases do Efeito Estufa, em especial, o CO2. Mediante a necessidade de uma resposta para essas emissões, nascem a utilização de materiais como as peneiras moleculares, sendo um meio viável visando a adsorção desse gás por meio de materiais como zeólitas e materiais mesoporosos (Miranda, 2018) (Santos; Ronconi, 2014).

Levando em consideração as características como porosidade específica e composição química do materiais utilizados para a adsorção de CO2, podemos assim considerar um material lamelar atualmente em ascensão no que tange a adsorção de gases, os hidróxidos duplos lamelares. Os compostos de baixo custo e fácil obtenção, as hidrotalcitas, popularmente conhecidos como HDLs são argilas de caráter “aniônico”, isto é, lamelas compostas por cátions divalentes (similar por exemplo, à brucita) e trivalentes intercaladas que possuem ânions de compensação no seu espaço interlamelar (Crepaldi; Valim, 1997).

Em geral esses compostos podem ser descritos pela seguinte fórmula geral:

$[M2+1-x\ M3+x\ (OH)\ 2]\ x+\ Am-x/m \cdot nH\ 2O$

onde: M2+representa um cátion metálico divalente

M3+representa um cátion metálico trivalente

Am-representa um ânion intercalado com carga m-.

onde além das possibilidades de composição dada pela fórmula geral, o material também acaba por possuir uma capacidade de transformação em óxido quando submetido a processos térmicos, modificando suas características como o espaçamento

lamelar e teor de hidratação, além das demais possibilidades como trocas aniônicas (Bertella, 2014).

A calcinação dos HDLs a temperaturas elevadas leva à formação de óxidos metálicos mistos (OMMs), materiais que apresentam alta estabilidade térmica e estrutural, além de possuírem propriedades catalíticas e adsorventes aprimoradas. Esse processo ocorre devido à desidratação e decomposição dos ânions interlamelares, resultando na formação de estruturas complexas de óxidos metálicos com distribuição homogênea dos cátions metálicos e um aumento considerável da sua área superficial disponível (Léon et al., 2010). O processo do ponto de vista estrutural é descrito pela figura 1.

Nesse sentido, os OMMs derivados de HDLs têm atraído grande interesse na literatura devido à sua área superficial, alta basicidade e capacidade de regeneração, o que os torna eficientes para aplicações na adsorção de dióxido de carbono, catálise heterogênea e processos ambientais. A combinação específica dos cátions metálicos influencia diretamente a atividade e seletividade desses materiais, permitindo ajustes na estrutura e na reatividade química conforme a necessidade da sua aplicação (Bhatta, 2015) (Léon et al., 2010).

Além disso, a reidratação dos óxidos mistos pode levar à reconstrução parcial da estrutura lamelar dos HDLs originais, um fenômeno conhecido como efeito memória. Esse comportamento confere versatilidade adicional aos OMMs, permitindo que sejam utilizados em múltiplos ciclos de adsorção e regeneração sem perda significativa de eficiência (Rives, 2002).

Visando a importância e a abrangência dos HDLs e dos OMMs, o presente trabalho tem como objetivo realizar o processo de síntese desses materiais anteriormente citados na literatura em diferentes métodos de síntese no que diz respeito a composição elementar e a decomposição térmica desses materiais, comparando as suas características e quais apresentaram uma maior efetividade quanto ao processo de adsorção de dióxido de carbono tanto em sua forma de hidrotalcita como em seus óxidos metálicos.

Metodologia

O estudo contou com a síntese de 4 distintas HDLs, os quais serviram também como material de partida para a formação dos respectivos óxidos metálicos em diferentes temperaturas. Cada HDL possui um diferente cátion M2+, sendo esse seu principal fator de diferenciação entre si e o fator para a determinação das siglas. Segue as relações de siglas utilizadas para a respectiva identificação na tabela 1.

Síntese das HDLs

Para a síntese dos HDLs utilizando do método de coprecipitação (Cavani et al. 1991) foram preparadas duas soluções precursoras A e B . A solução A consistia em uma mistura entre o sal fonte do metal de interesse para o M2+ ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$ para Mg, $Zn(NO_2)_2.H_2O$ para Zn e $CoCl_2.6H_2O$ para Co), o sal de nitrato de alumínio atuando como M3+ ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) e a quantidade necessária de água destilada para a

dissolução (em torno de 71,7g), buscando assim quantidades dos sais de nitrato necessárias para a obtenção de uma proporção entre os cátions metálicos M2+/M3+ = 2. Para a solução B, a qual foi a fonte do ânion interlamelar CO2-3 para as amostras, foi utilizada 14,11g de Na2CO3 e 10,10g de NaOH em 113,30g de H2O destilada.

Sínteses dos OMMs

Após o término das soluções, a solução A foi adicionada por gotejamento na solução B sob constante agitação magnética em uma temperatura de 78ºC, ocorrendo assim a formação de um gel de diferentes cores a depender do metal M2+ utilizado. Após a formação do gel, o mesmo era levado para refluxo sob as mesmas condições de agitação e temperatura, onde para a amostra HDL Mg 1 permaneceu por 18 horas, e para as demais amostras (HDL Mg 2, HDL Co e HDL Zn) eram mantidos por 24h. Terminados os tempos de aquecimento e agitação, o gel resultante foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até atingir o pH 7 (pH inicial: 11) para todas as amostras. Posteriormente, os HDLs resultantes foram secados em estufa a 80ºC por aproximadamente 24h.

Com o objetivo da obtenção dos Óxidos Metálicos Mistos, os HDLs previamente sintetizados e macerados foram submetidos ao processo de calcinação em uma mufla previamente programada para diferentes temperaturas de interesse (300ºC, 400ºC e 450ºC). A programação da mufla é dada por: de temperatura ambiente até temperatura de interesse (300ºC, 400ºC e 450ºC), a 5ºC/min, permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

Caracterizações

Com o intuito de obter descrições quanto à cristalinidade e a sua estruturação os materiais foram submetidos à análise de Difração de Raio X (DRX), realizados por umBruker 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 30kV, utilizando um detector Lynxeye. O equipamento apresenta as seguintes medidas: faixa 2-theta: 2°-70º, fenda divergente: 0,1 mm, fenda central: 1 mm, passo: 0,01º, tempo de aquisição: 0,2 s.

Com o objetivo de realizar a análise da composição química dos materiais após sintetizados foi utilizado o método de fluorescência de raio X, utilizando do equipamento Bruker S2 Ranger utilizando radiação Pd anode Max. power 50 W, max. voltage 50 kV, max. current 2 mA, XFlash® Silicon Drift Detector. O estudo de grupos funcionais presentes no meio foram expressos através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm-1. Para o estudo da morfologia do material, as imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 4, utilizando detector de elétrons secundário (SE) com energia de 5 KeV, onde as amostras foram recobertas com fina película condutora de ouro, utilizando vaporizador Denton Vaccum, Desk V.

Resultados e Discussões

FRX

A análise de fluorescência de raios X (expresso pela tabela 2) realizada para as amostras dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintetizados evidenciou valores próximos aos esperados quanto à proporção molar entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{2+}/M^{3+}), embora com desvios em relação à razão teórica de 2/1 proposta durante a etapa de síntese. Esse comportamento é relatado na literatura como consequência das condições de coprecipitação, nas quais cátions trivalentes como o alumínio podem precipitar inicialmente como hidróxidos amorfos em um primeiro patamar de pH, seguido da coprecipitação conjunta com os cátions divalentes em um segundo estágio, ocasionando diferenças na incorporação final dos metais na estrutura lamelar (Morcos et al., 2022) (Bukhtiyarova, 2019). Tal resultado reforça a influência do controle de parâmetros como pH, velocidade de adição de base e solubilidade relativa dos sais metálicos na obtenção de materiais com estequiometria próxima à projetada.

DRX

Através da difratometria de raios X foi possível estudar a cristalinidade dos materiais sintetizados analisando os picos resultantes da técnica em questão e comparando-os com os valores característicos apresentados na literatura para os hidróxidos duplos lamelares e os seus óxidos derivados, permitindo assim confirmar a identificação dos materiais como do tipo hidrotalcitas.

Do ponto de vista estrutural, os difratogramas das amostras de HDL apresentaram reflexões bem definidas em baixos ângulos, especialmente em torno de 11–12° (plano 003) e 23–24° (plano 006), características típicas de materiais lamelares e que confirmam a formação de uma estrutura hidrotalcita organizada. Além disso, foram observadas reflexões em maiores ângulos, como cerca de 34° (plano 012), 39° (plano 015), 46° (plano 018), 60° (plano 110) e 62° (plano 113), as quais estão associadas à ordenação catiônica dentro da camada brucita, reforçando o caráter cristalino das amostras obtidas (Mohammed et al., 2025).

Além das características já citadas obtidas pela técnica de difratometria, a largura e intensidade dos picos também permitem inferir sobre o grau de cristalinidade: picos mais estreitos indicam maior ordenação estrutural, enquanto picos alargados podem refletir defeitos de empilhamento e menor crescimento cristalino, conforme discutido Silva Neto et al. (2024) em seus recentes estudos sobre HDLs em diferentes condições de síntese e secagem.

Outro parâmetro relevante é a distância basal (d_{003}), a qual se mostrou dependente de características como o tipo do ânion intercalado e da presença de moléculas de água na região interlamelar, podendo sofrer assim aumento ou redução desse espaçamento à depender do tipo de material a ser sintetizado e das condições de síntese (Matsuda et al., 2023). A distância interlamelar dos materiais sintetizados é demonstrada pela tabela 3.

Tendo em vista o processo de calcinação dos hidróxidos duplos lamelares e formação dos óxidos metálicos mistos, os gráfico 2, 3 e 4 demonstram os difratogramas obtidos

dos materiais sintetizados de acordo com as respectivas temperaturas de calcinação realizadas.

Após a calcinação das amostras de HDL, os difratogramas de raios X revelaram a perda da ordenação lamelar característica do precursor, evidenciada pela desaparição dos reflexos em baixos ângulos (11–12° e 23–24°) ao longo das temperaturas utilizadas, confirmando o colapso da estrutura da hidrotalcita e a consequente formação dos óxidos de interesse.

Nos óxidos obtidos, observaram-se reflexões intensas em cerca de 36–37° e 43°, típicas de estruturas cristalinas de óxidos do tipo MgO ou CoO (dependendo do metal presente no HDL de origem). Para o caso de sistemas contendo Co apesar da medida ruidosa obtida, pequenos picos adicionais em por volta de 31° e 55–59° são compatíveis com a formação de fases mistas do tipo espinélio $CoAl_2O_4$, indicando uma interação mais forte entre os cátions metálicos durante a calcinação (Lv et al., 2016) (Matsuda et al., 2023).

Além disso, em sistemas contendo Zn, verificaram-se reflexões em torno de 31.7°, 34.4° e 36.2°, características da fase ZnO wurtzita, que tende a cristalizar em temperaturas moderadas de calcinação, comportamento o qual foi estudado por Kayani, Saleemi e Batool (2015).

Apesar da baixa intensidade e nitidez de alguns dos picos revelados pelo difratograma das amostras, é perceptível o aumento da cristalinidade com a elevação da temperatura de calcinação, ao mesmo tempo em que temperaturas muito elevadas podem favorecer a formação de fases espinélio e, em alguns casos, provocar redução da área superficial devido ao processo de sinterização. Em contrapartida, temperaturas moderadas (400–500 °C) tendem a gerar óxidos com maior área superficial, enquanto temperaturas acima de 700–800 °C favorecem estruturas mais cristalinas, mas com menor acessibilidade textural, como discutido por Matsuda et al. (2023) em seus estudos de transformação térmica de HDLs em óxidos mistos.

TG

Por meio da análise de decomposição térmica das amostras (termogravimetria) foi possível obter o comportamento dos materiais sintetizados frente sua calcinação, comparando com resultados apresentados para os mesmo materiais e materiais similares descritos na literatura. Os gráficos obtidos para a termogravimetria estão listados na figura 2.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos HDLs medidos revelam a sequência típica de transformação térmica desses hidróxidos duplos lamelares, a qual é definida pela perda de água adsorvida e interlamelar em baixas temperaturas, seguida por desidroxilação das camadas e eliminação dos ânions intercalados (como carbonato, o qual foi utilizado no presente estudo), eventos dos quais normalmente se sobrepõem na faixa de 200–450 °C (Kameliya et al., 2023) (Kloprogge; Frost, 2021). A amostra HDL Mg_2 apresentou a maior perda total de massa (cerca de 40–42 %), sugerindo alto conteúdo de água e ânions intercalados, além de desidroxilação distribuída em uma faixa extensa de temperatura, comportamento comum em LDHs contendo magnésio (Aramendía et al., 1999). A HDL Zn apresentou perda intermediária dentre as amostras

(cerca de 30–33 %) com um perfil térmico mais alargado. Já a HDL Co exibiu uma queda de massa mais concentrada e perda total menor (cerca de 25–28 %), sugerindo menor teor de intercamadas voláteis ou maior estabilidade lamelar frente ao aquecimento.

Esses comportamentos justificam o uso da temperatura de calcinação de 300 °C, onde é cognoscível a existência da faixa limite onde ocorre remoção de água interlamelar e parte significativa da desidroxilação/carbonatação, útil para gerar óxidos mistos com mesoporosidade derivada. Entretanto, em precursores contendo Zn ou Mg, essa faixa de temperatura e/ou tipo da rampa de aquecimento a ser utilizada tende a promover reorganização e sinterização, reduzindo a área específica final em contraste com o HDL Co, cuja transformação ocorre de forma mais “limpa”, preservando estrutura lamelar acessível (Kameliya et al., 2023) (Aramendía et al., 1999).

MEV

Por meio das imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível identificar aspectos característicos das amostras sintetizadas. A amostra de HDL Co apresenta partículas aglomeradas, nas quais se notam indícios de disposição lamelar, embora de forma pouco evidente. Após a calcinação a 450 °C, o OMM Co mostra uma superfície mais fragmentada e irregular, indicando a perda parcial da organização lamelar observada no precursor. As figuras 3 e 4 apresentam a morfologia obtida, a qual foi bastante similar para todas as outras amostras além da apresentada.

AREA BET

As amostras dos hidróxidos duplos lamelares obtidos e seus respectivos óxidos foram caracterizadas no que diz respeito às suas propriedades texturais. Os gráficos demonstrados na figura 5 demonstram as isotermas de adsorção obtidas com N2.

Em suma, as isotermas de adsorção das amostras de HDL-Co, HDL-Mg e HDL-Zn apresentam perfis semelhantes, caracterizados por comportamento do Tipo IV em altas pressões relativas, típico de materiais mesoporosos lamelares. Observa-se ainda uma contribuição inicial do Tipo I em baixas pressões, atribuída à microporosidade interlamelar. As histereses presentes, embora estreitas, podem ser classificadas como do tipo H3, iniciando-se a partir de ~0,85 p/p_0 e fechando próximo de 1,0, o que está de acordo com a morfologia lamelar desses materiais e com a formação de poros em fenda resultantes do empilhamento irregular das lamelas (Thommes et al., 2015). Apesar desse perfil textural, as amostras apresentaram baixa área superficial, o que é coerente com a literatura para HDLs, visto que o caráter mesoporoso decorre principalmente de fendas interpartículas e não de uma rede de mesoporos bem definida, como ocorre em sílicas ordenadas. Assim, mesmo com isotermas típicas de sólidos mesoporosos, HDLs frequentemente exibem áreas específicas modestas (10–80 $m^2 \cdot g^{-1}$), em função do empacotamento lamelar e da menor acessibilidade da superfície (Rives; Ulibarri, 1999).

Adentrando com relação às isotermas obtidas para os óxidos metálicos, é possível assim identificar a efetividade da sua formação e as características obtidas em decorrência da sua calcinação. As isotermas de adsorção de N_2 obtidas por calcinação dos HDLs a 300 °C exibem o comportamento típico de materiais mesoporosos (isotermas tipo IV),

conforme a classificação da IUPAC para fisissorção. Nos sistemas lamelares, os laços de histerese H3 são associados a agregados de partículas laminares e poros em fenda (slit-like), onde a maioria dos materiais acabaram por apresentar histereses mais estreitas os quais tendem a indicar distribuição de poros mais homogênea e/ou menor volume de mesoporos acessíveis. (Thommes et al., 2015). As áreas superficiais obtidas para todas as amostras sintetizadas são demonstradas pela tabela 3.

Esses resultados também refletem as transformações estruturais durante a calcinação. A remoção controlada de água interlamelar e ânions nos HDLs leva, em condições adequadas de aquecimento, à formação de óxidos metálicos altamente dispersos e com mesoporosidade derivada da reorganização lamelar. Esse efeito foi particularmente evidente para o Co–OMM a 300 °C, cuja alta área específica (265 $m^2\ g^{-1}$) pode ser atribuída à temperatura de calcinação e à rampa de aquecimento adequadas, que favoreceram a formação do óxido sem promover sinterização excessiva, preservando a acessibilidade da estrutura lamelar. Em contrapartida, os Zn–OMM e Mg–OMM apresentaram áreas específicas significativamente menores (64,18 e 53,0 $m^2\ g^{-1}$, respectivamente). Esse resultado sugere que, embora tenham mantido isotermas tipo IV e comportamento mesoporoso, os materiais sofreram processos de sinterização ou colapso parcial de poros durante a calcinação, reduzindo a área superficial final. Essa tendência é compatível com relatos da literatura, que apontam o ZnO e o MgO como fases mais propensas à coalescência de partículas e redução de área em condições de aquecimento similares, enquanto óxidos de Co formados a partir de HDLs apresentam maior estabilidade textural (Lee et al., 2021) (Zhao et al., 2010).

Adsorção de CO2

Os resultados da adsorção com o gás CO2 estão representados nas isotermas dadas pelos gráficos 5, 6 e 7.

Observando os gráficos de adsorção obtidos, as isotermas de adsorção de CO_2 apresentaram comportamentos distintos entre os HDLs precursores e os óxidos metálicos mistos (OMMs) obtidos após a calcinação a 300 °C. Observa-se que os HDLs, em especial os de magnésio, exibem maior capacidade de adsorção de CO_2, resultado atribuído à abundância de grupos hidroxila e sítios básicos presentes na estrutura lamelar, que interagem fortemente com a molécula de CO_2, em concordância com estudos prévios que destacam a alta afinidade de LDHs pela captura desse gás (Ashrafi; Sadeghi; Ardjmand, 2022). Após a calcinação, no entanto, é possível observar uma mudança significativa quanto o OMM de cobalto, o qual apresentou a maior capacidade de adsorção entre os óxidos (~1,6 mmol g^{-1}), evidenciando que a calcinação a 300 °C promoveu a formação de uma estrutura mesoporosa acessível, com sítios ativos consideravelmente favoráveis à interação com CO_2. Por outro lado, os óxidos de zinco e magnésio apresentaram valores de adsorção inferiores (~0,45 e 0,35 mmol g^{-1}, respectivamente), o que pode ser relacionado diretamente à ocorrência de sinterização parcial durante o processo de calcinação, fenômeno que levou à redução da área específica e da quantidade de sítios ativos acessíveis.

Conclusão

A partir dos experimentos realizados com as quatro amostras de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e seus óxidos metálicos mistos (OMMs) derivados, foi possível analisar e comparar as propriedades e a efetividade desses materiais com o objetivo da melhora da capacidade desses materiais na adsorção de CO2.

Em suma, o estudo se demonstrou bastante satisfatório no que tange o processo de síntese dos materiais, visto que todos apresentaram resultados que demonstram a efetividade da formação tanto da estrutura lamelar dos HDLs, como também a transformação em óxidos. A análise por DRX evidenciou a formação da estrutura de hidrotalcita nos precursores, confirmada pela presença de reflexões bem definidas em seus ângulos correspondentes. O processo de calcinação, por sua vez, demonstrou o colapso da estrutura lamelar e a consequente formação dos óxidos de interesse.

De todos os materiais sintetizados, o que apresentou o resultado mais promissor foi o OMM de cobalto calcinado a 300 °C. A análise de BET revelou que este material obteve uma área superficial significativamente maior (265,03 m^2/g), o que sugere a formação de uma estrutura altamente dispersa e com área disponível, indicando a ausência de uma possível sinterização excessiva. As demais análises de caracterização, como a termogravimetria, confirmaram a sequência de decomposição térmica dos materiais. Já o MEV, embora não tenha apresentado um resultado resolutivo para a estrutura, evidenciou a morfologia dos materiais, revelando partículas aglomeradas nos HDLs e uma superfície mais fragmentada nos óxidos calcinados.

Por fim, o uso das análises de adsorção de N2 e CO2 comprovou a efetividade dos materiais. A alta área superficial do OMM Co a 300°C se traduziu diretamente em uma capacidade de adsorção de CO2 de aproximadamente 1,6 mmol/g, a mais alta entre os óxidos. Esse resultado é extremamente promissor, especialmente quando comparado aos óxidos de zinco e magnésio que apresentaram valores inferiores, possivelmente devido à sinterização parcial. Tendo em vista o baixo custo e a fácil obtenção dos HDLs, o trabalho se mostra promissor para a aplicação desses materiais na captura de dióxido de carbono, encontrando assim continuidade visando uma melhora em sua rota sintética no que tange a formação dos óxidos metálicos mistos, visando melhores resultados quanto a capacidade adsortiva e a aplicabilidade desses materiais em um cenário real.

Referências

ARAMENDÍA, M. A. et al. Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study. Journal of Materials Chemistry, v. 9, p. 85–91, 1999.

ASHRAFI, Narges; SADEGHI, Morteza; ARDJMAND, Mehdi. Synthesis of Mg-Al-CO3 Layered Double Hydroxide Nanosheets for CO2 Adsorption. Frontiers in Energy Research, v. 10, art. 882182, 2022.

BERTELLA, Francine. Clays. Pillaring. Al/Co mixed pillars. Layer double hydroxide. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

BHATTA, Lakshminarayana Kudinalli Gopalakrishna et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO2 capture: a review. Journal of Cleaner Production, v. 103, p. 171-196, 2015.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. Journal of Solid State Chemistry, v. 269, p. 494-506, 2019.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today, v. 11, p. 173-301, 1991.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Química Nova, v. 21, p. 300-311, 1998.

KALPANA, V. N. et al. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of Aspergillus niger: Antimicrobial textiles and dye degradation studies. OpenNano, v. 3, p. 48-55, 2018.

KAMELIYA, K. et al. Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications. Crystals, v. 11, n. 3, p. 121, 2023.

KAYANI, Zohra Nazir; SALEEMI, Farhat; BATOOL, Iffat. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles. Applied Physics A, v. 119, p. 713-720, 2015.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis – mass spectrometry (TGA-MS) of hydrotalcites containing CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} or ClO_4^-.

LEE, Su-Bin et al. Mixed Metal Oxide by Calcination of Layered Double Hydroxide: Parameters Affecting Specific Surface Area. Nanomaterials, v. 11, art. 1153, 2021.

LEÓN, Marta et al. Adsorption of CO_2 on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility. 2009.

LV, Min et al. Synthesis and characterization of Co-Al-Fe nonstoichiometric spinel-type catalysts for catalytic CO oxidation. RSC Advances, v. 6, p. 27052-27059, 2016.

MATSUDA, Kaito et al. Comprehensive Analysis of the Chemical and Structural Transformations of Mg-Al-CO_3 Layered Double Hydroxides with Different Mg/Al Ratios at Elevated Temperatures. Inorganic Chemistry, v. 62, p. 17276-17287, 2023.

MOHAMMED, Arman Ameen kaka et al. Synthesis, characterization, and application of low-cost Mg-Al/CO_3 and Ni-Al/CO_3 layered double hydroxides (LDHs) as adsorbents for the removal of aniline blue dye from aqueous solutions: adsorption

isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. RSC Advances, v. 15, p. 27630-27641, 2025.

MORCOS, Chérif et al. Comprehension of the Route for the Synthesis of Co/Fe LDHs via the Method of Coprecipitation with Varying pH. Nanomaterials (Basel), v. 12, n. 9, p. 1570, 2022.

RIVES, Vicente. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. Materials Chemistry and Physics, v. 75, n. 1-3, p. 19-25, 2002.

RIVES, Vicente; ULIBARRI, María Angeles. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. Coordination Chemistry Reviews, v. 181, p. 61-120, 1999.

SILVA NETO, Luiz D.; MEILI, Lucas; FREIRE, José T. Production of MgAl/layered double hydroxide microspheres and investigation of the volumetric heat transfer coefficient in spray drying. Heliyon, v. 10, e29646, 2024.

THOMMES, Matthias et al. Fisissorção de gases, com especial referência à avaliação da área superficial e distribuição do tamanho dos poros (Relatório Técnico IUPAC). Pure and Applied Chemistry, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

ZHAO, Xiaofei et al. From Layered Double Hydroxides to ZnO-Based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product. Chemistry of Materials, v. 22, n. 13, p. 3933-3942, 2010.

Anexos

Figura 1 - Processo de formação dos óxidos metálicos mistos.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras.

Tabela 2 – Composição elementar obtida por FRX (em forma de óxidos) para os HDLs sintetizados.

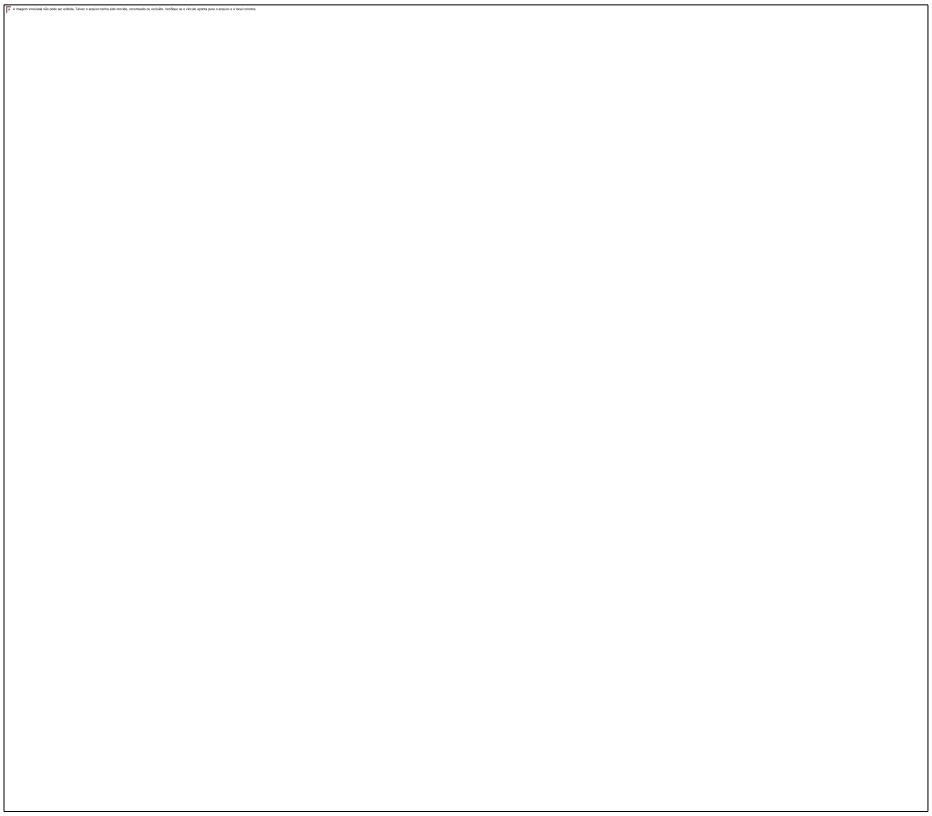


Gráfico 1 - Difratograma dos Hidróxidos Duplos Lamelares.

Figura 2 - Gráficos da decomposição térmica para os HDLs sintetizados.

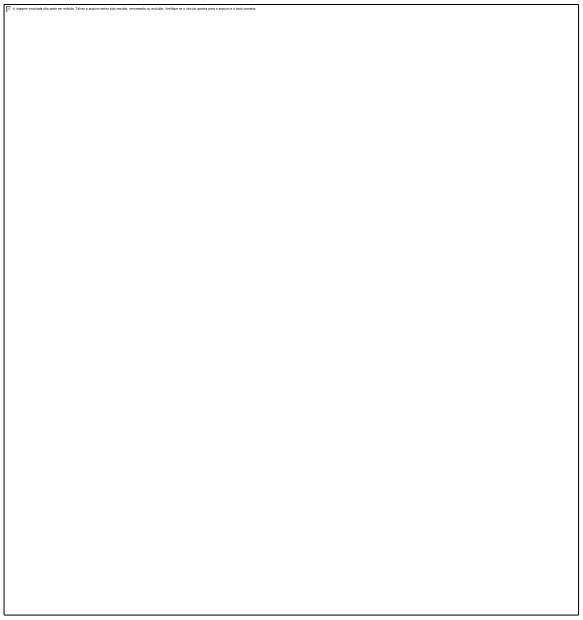


Figura 3 - MEV da amostra HDL Co.

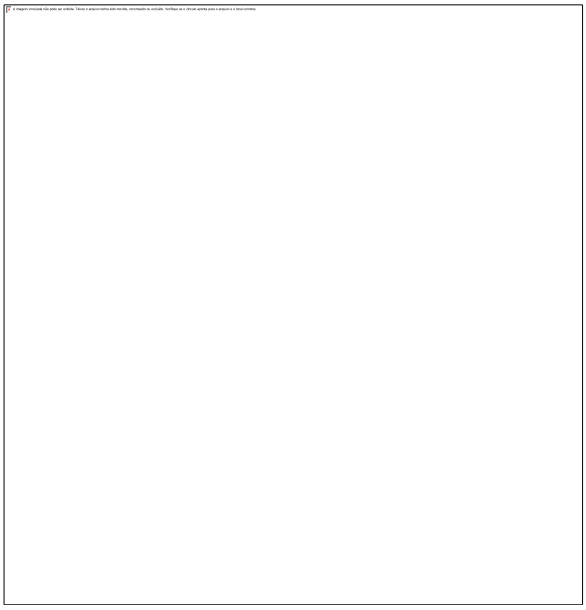


Figura 4 - MEV da amostra OMM Co 450.

Figura 5 - Isotermas de N_2 obtidas para HDLs e seus respectivos OMMs

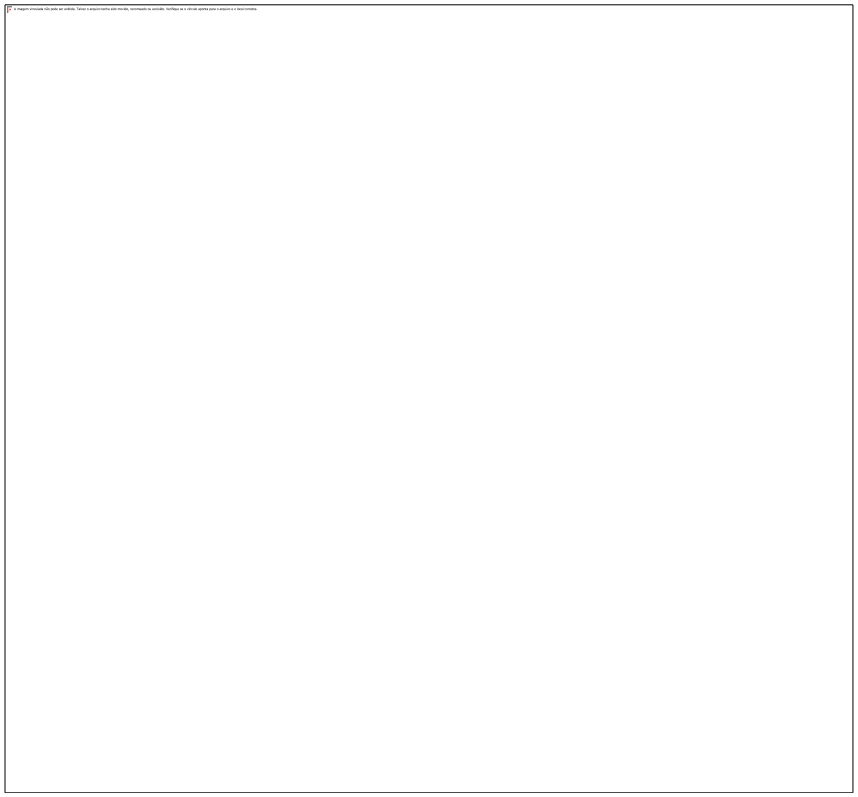


Gráfico 2 - Difratograma para as amostras calcinadas à 300 ºC.

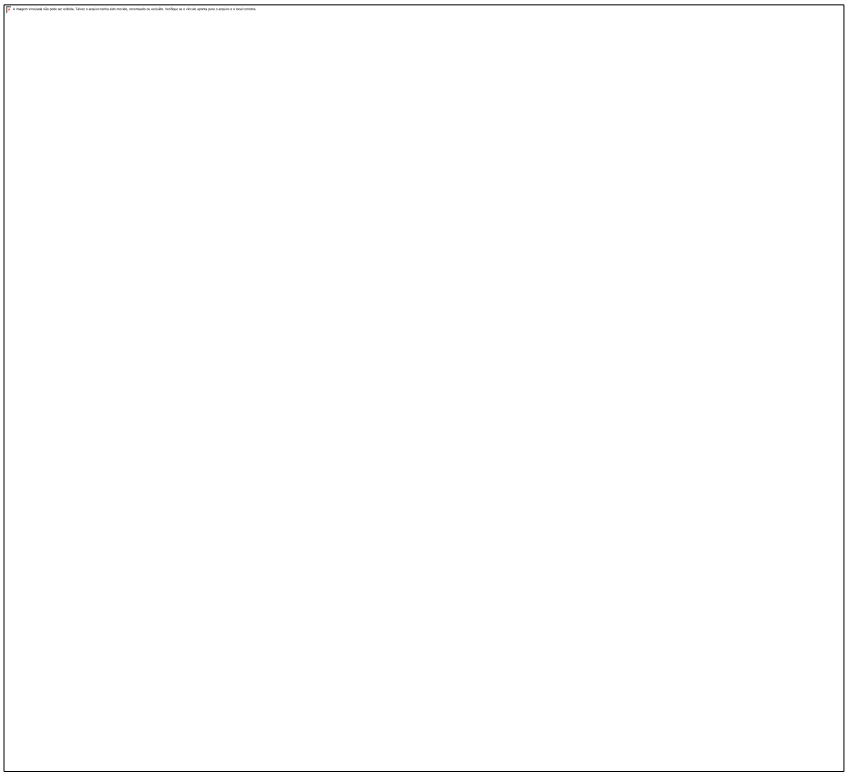


Gráfico 3 - Difratograma para as amostras calcinadas à 400 ºC.

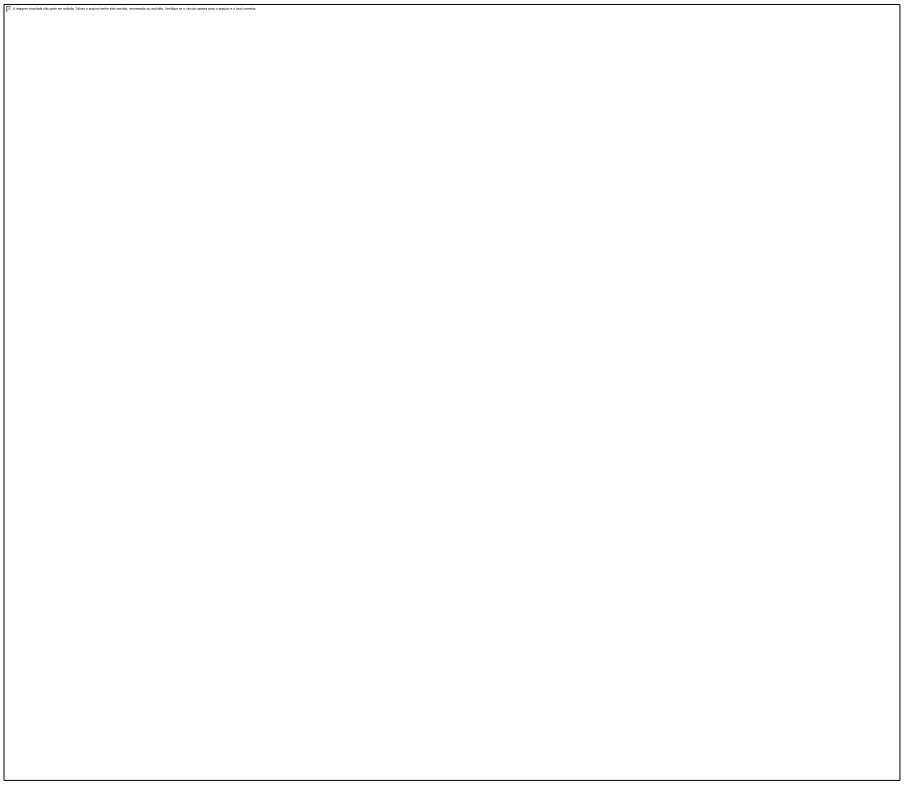


Gráfico 4 - Difratograma para as amostras calcinadas à 450 ºC.

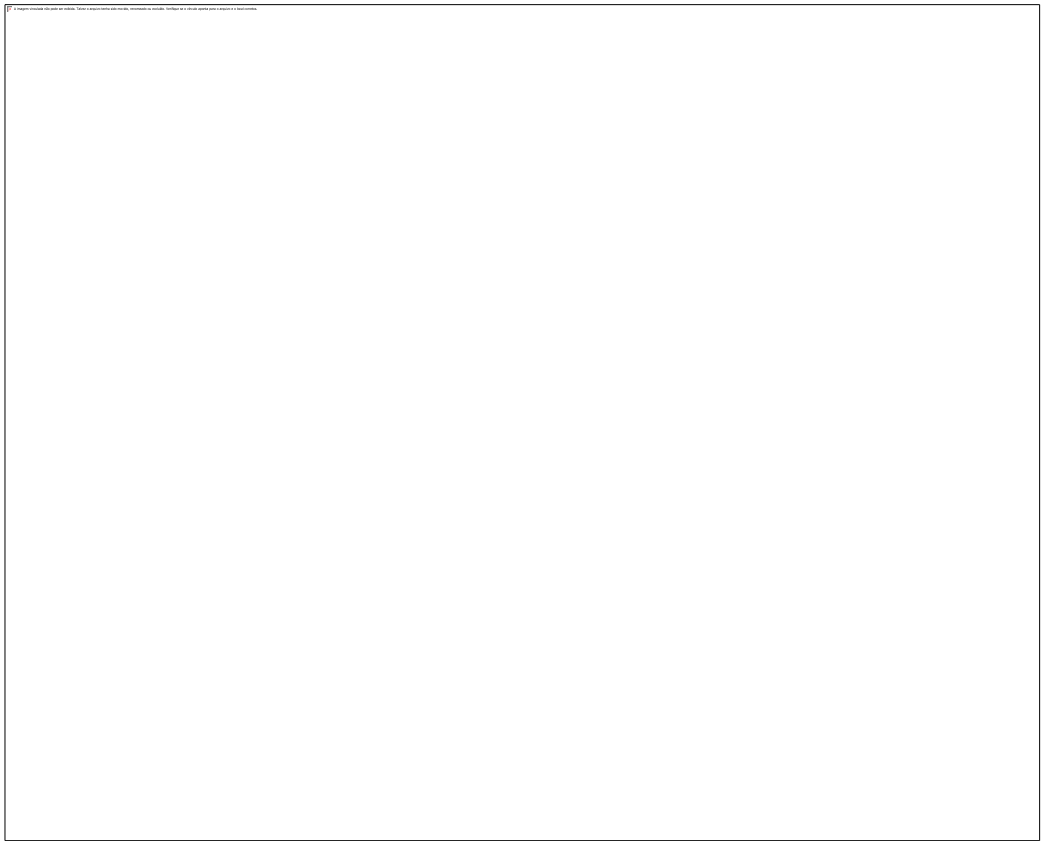


Gráfico 5 - Adsorção de CO2 obtida para os HDLs.

Gráfico 6 - Adsorção de CO2 obtida para os OMMs calcinados à 300 ºC.

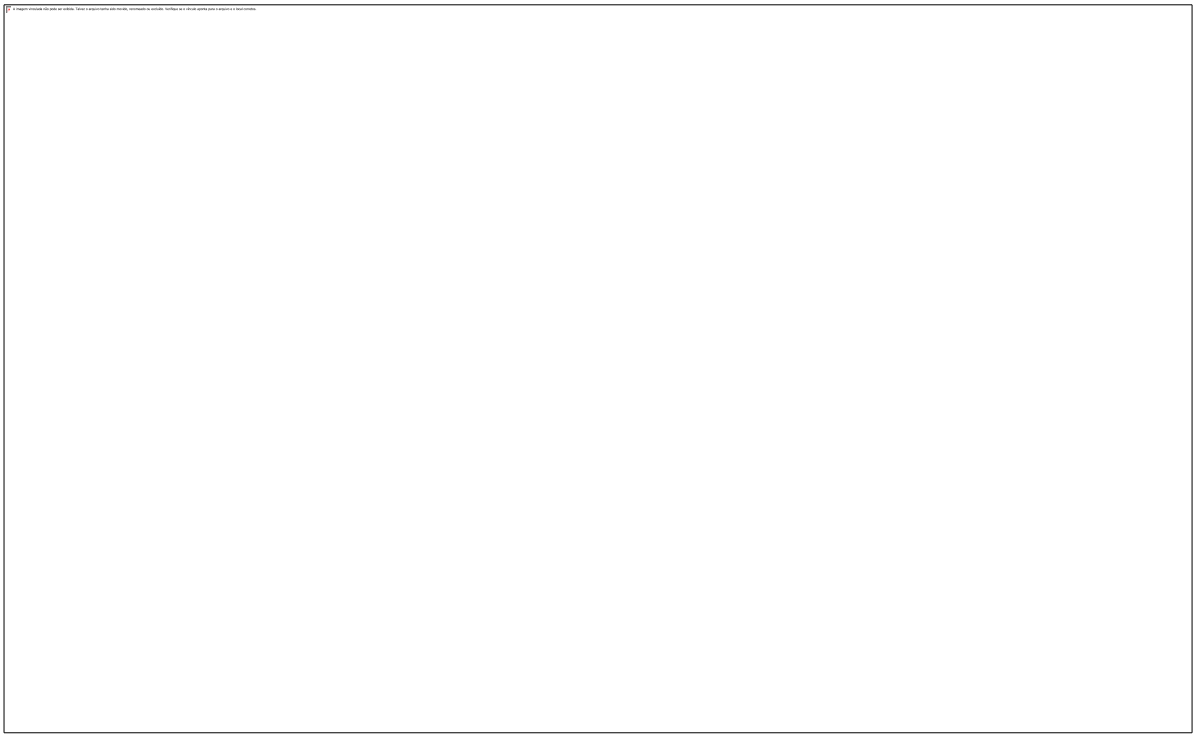


Gráfico 7 - Adsorção de CO2 obtida para os OMMs calcinados à 400 ºC.

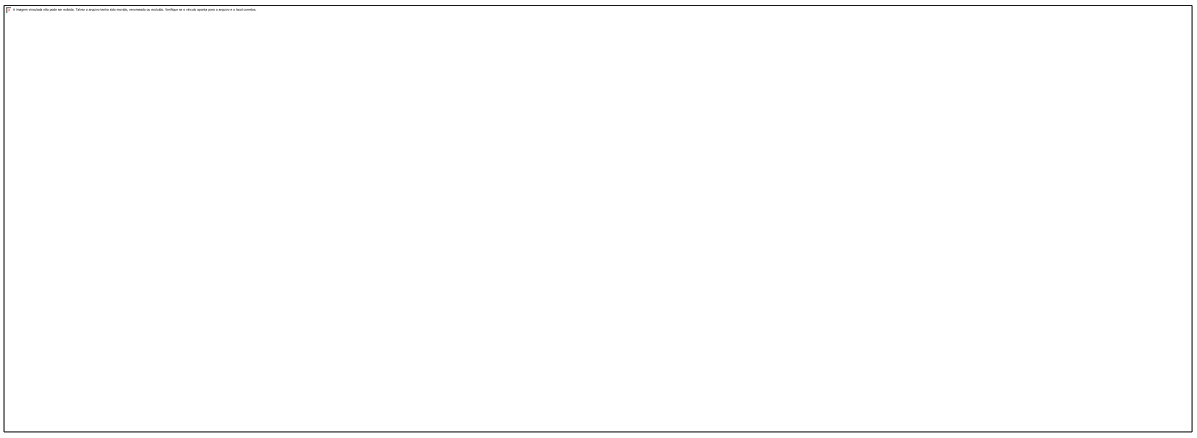


Tabela 3 - Distanciamento interplanar referente ao plano d003.

Tabela 4 - Valores de área BET obtidos.

CÓDIGO: ET1197

AUTOR: ANA BEATRIZ DE BRITO REGO

ORIENTADOR: DANIEL DE LIMA PONTES

TÍTULO: Compostos de coordenação de cobre e cobalto com ligante inibidor da NADPH-oxidase

Resumo

Compostos de coordenação são utilizados como metalofármacos no tratamento de diferentes doenças, incluindo o câncer. O Cu é um metal essencial, atuando como centro redox em metaloproteínas enquanto o Co por sua vez, é um oligoelemento estando presente na vitamina B12. Complexos de Cu e Co com diferentes ligantes são estudados quanto as suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas, visando o desenvolvimento de novas metalodrogas para tratamento de câncer. A apocinina (Hapo), é um inibidor da NADPH-oxidase estudada como potencial agente antitumoral. O presente trabalho aborda o desenvolvimento e estudo de dois novos complexos trans-[M(H2O)2(apo)2] com os metais (M) Cu(II) e Co(II) e o íon apocinina (apo) como ligante.A difração de raio-X do complexo de Cu revelou uma geometria octaédrica distorcida com os ligantes em isomeria trans. No infravermelho, o deslocamento da carbonila C=O da Hapo de 1657 cm-1 para 1630 cm^{-1} nos complexos confirma a coordenação. O Uv-Vis dos complexos exibem bandas da apo em aproximadamente 276 nm e 303 nm, atribuídas a transições π-π*. Adicionalmente, complexo de Cu apresenta transições d-d em 464, 784, 911 nm. Para o Co observa-se a presença de seis bandas d-d. A voltametria do complexo de Cu apresenta um potencial de meia onda (E1/2) de 173 mV, referente ao para redox $Cu^{2+/+}$ e um processo irreversível da redução $Cu^{+1/0}$ em -463 mV. O complexo de Co, possui um processo irreversível ($Co^{2+/+}$)em 122 mV, além de processos do ligante apo.

Palavras-chave: Apocinina; Cobre(II); Câncer; Cobalto; Quimioterapia

TITLE: Copper and cobalt coordination compounds with NADPH-oxidase inhibitor ligand

Abstract

Coordinationcompounds are used as metallodrugs in thetreatmentofdifferentdiseases, includingcancer. Copper (Cu) isanessential metal, acting as a redox center in metalloproteins, whilecobalt (Co), in turn, is a trace elementpresent in vitamin B12. Cu and Co complexes withdifferentligandshavebeenstudiedregardingtheirstructural,

electronic, andelectrochemicalproperties, aimingatthedevelopmentof new metallodrugs for cancertreatment. Apocynin (Hapo) isan NADPH-oxidase inhibitorstudied as a potentialantitumoragent. The presentworkaddressesthedevelopmentandstudyoftwo new complexes, trans-[M(H_2O)$_2$(apo)$_2$], withmetals (M) Cu(II) and Co(II), andapocynin (apo) as ligand. X-raydiffractionofthe Cu complexrevealed a distortedoctahedralgeometrywithligands in trans configuration. In theinfraredspectrum, the shift ofthecarbonyl (C=O) band ofHapofrom 1657 cm^{-1} to 1630 cm^{-1} in the complexes confirmligandcoordination. The UV-Vis spectraofthe complexes show bands of apo atapproximately 276 nmand 303 nm, assignedto π-π* transitions. Additionally, the Cu complexexhibits d-d transitionsat 464, 784, and 911 nm. For the Co complex, six d-d bands are observed. Cyclicvoltammetryofthe Cu complex shows a half-wavepotential ($E_{1/2}$) at 173 mV, correspondingtothe $Cu^{2+/+}$ redox couple, andanirreversible $Cu^{+1/0}$ reductionprocessat -463 mV. The Co complex displays anirreversibleprocess ($Co^{2+/+}$) at 122 mV, alongwithligand-centered processes.

Keywords: Apocynin; Cobra(II); Cancer; Cobalt(II); Chemotherapy

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)(NaqiAhamad et al., 2020)

O cobre é um elemento químico essencial para o organismo humano, como cofator em diferentes metaloproteínas, atuando, por exemplo, na imunidade, na formação de tecido conjuntivos e no processo de produção de energia. Apesar de relevante, o seu excesso pode ser tóxico para as células e tecidos. (Adhikari et al., 2024; Miessler et al., 2014)Assim, diferentes proteínas de transporte e enzimas estão envolvidas na homeostase do cobre, mantendo os níveis deste metal no corpo humano. Particularmente, estudos mostram que o cobre é melhor absorvido por células tumorais do que por células normais. Além de mostrar potencial no desenvolvimento de novos medicamentos anticancerígenos. (Adhikari et al., 2024)

O cobalto é um oligoelemento essencial e relativamente não tóxico ao metabolismo humano, estando presente principalmente na vitamina B12. A literatura mostra que o organismo humano tem uma alta tolerância ao cobalto, além de uma menor toxicidade que a platina. Esta diferença de toxicidade é um dos fatores que torna os compostos com este metal como alternativa aos medicamentos anticâncer à base de platina. (Bera et al., 2021)

Compostos de coordenação com centros metálicos que possam apresentar diferentes estados de oxidação, como o cobre e o cobalto, são potencialmente capazes de gerar espécies reativas de oxigênio (ROS) em ambientes redutores na presença de oxigênio molecular. Por sua vez, elevadas concentrações de ROS são importantes para sinalização celular e/ou combate a células tumorais. ROS podem induzir estresse

oxidativo em células cancerosas, resultando em danos ao DNA que levam à morte celular. (Adhikari et al., 2024)

Uma metalodroga é um composto que combina pelo menos um metal com um ligante orgânico ou inorgânico, originando complexo que pode ser utilizado para fins terapêuticos. O interesse pelo cobre foi recentemente impulsionado pela descoberta da cuproptose, uma forma de morte celular mediada pelo cobre, que tem aplicações potenciais no tratamento do câncer. (Laurent et al., 2024)

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, 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 e antinociceptivas. (Arruda Matos, 2017; Petrônio et al., 2013)

O campo de estudo do complexo de coordenação com diferentes tipos de ligantes tem evoluído a cada dia, dando esperança de novos tratamentos quimioterápicos mais promissores e acessíveis a população. O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de novos complexos trans-[$M(H_2O)_2(apo)_2$] com os metais (M) cobre(II) e cobalto(II) tendo o íon apocinina (apo) como ligante,figura 2, buscando o desenvolvimento de novas compostos com potencial atividade antitumoral. Os complexos foram caracterizados por difração de raio-X de monocristal (apenas para o composto de cobre), infravermelho, Uv-Vis e voltametria cíclica.

Metodologia

Procedimentos de Síntese

Procedimentos de Síntese do complexo trans-[$M(H_2O)_2(apo)_2$], onde M = Cu(II) - CAA ou Co(II) - CoAA

Os complexos foram sintetizados a partir da utilização de proporções estequiométricas dos sais adequados de cobre(II) ou de cobalto(II) e apocinina em meio aquoso, sob refluxo e agitação por 3h. Após este período a solução foi resfriada e o sólido obtido separado por filtração e lavado com metanol. Rendimentos: CAA = 64%,CoAA = 72,7%.

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) em um cristal de alto índice de

refração. A leitura foi realizada utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho da Agilent Technologies, modelo Cry 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 metanol e DMSO. Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrofotômetro Uv-visível 1800, da Shimadzu utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Todos os espectros foram obtidos na região de 190 a 1000 nm.

Voltametria cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando potenciostato EPSILON da BasiBioanalytical 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. O eletrólito de suporte foi uma solução de perclorato de tetrabutilamina (TBAP) 0,1 mol L^{-1}. A solução foi degaseificada com gás argônio antes das análises.

Resultados e Discussões

Difração de raios X de monocristal do complexo trans-[Cu(H2O)2(apo)2]

A análise cristalográfica do complexo trans-[$Cu(H_2O)_2(apo)_2$], figura 3, revelou um ambiente de coordenação octaédrico distorcido do composto de cobre(II). O metal está coordenado a dois íons apocinina, que atuam como ligantes bidentados por meio de seus átomos de oxigênio fenólico e metóxido. Adicionalmente, duas moléculas de água completam a esfera de coordenação octaédrica do metal. Os ligantes íonapocinina e água estão posicionados de forma que o composto obtido apresenta isomeria trans.

As ligações Cu–O(fenol) são mais curtas, 1,931 Å, do que as distâncias Cu–O(metoxila), 2,310 Å, com uma diferença significativa de 0,379 Å, resultado da maior doação eletrônica dos oxigênios fenólicos ao cobre(II) devido à maior densidade eletrônica em virtude da carga negativa. Adicionalmente, as ligações Cu-O(água) apresentaram distâncias de 1,865Å e 1,887Å. A cristalografia revela ainda a ocorrência de oito ligações de hidrogênio envolvendo moléculas adjacentes. Quatro delas envolvendo as moléculas de água coordenada como grupos doadores de hidrogênio (O-H4A e O-H4B) e os átomos de oxigênio fenólicos (O3) e carbonílico (O1) como receptores de hidrogênio.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Analisando o espectro da apocinina livre (figura 4) nota-se uma banda definida em 3297 cm^{-1} referente a vibração da ligação OH, que será desprotonada mediante a coordenação com o metal. No complexo com cobre, figura 5, a banda larga em 3186cm^{-1} é atribuída nOH da água coordenada. Esta banda também está presente no espectro do complexo de cobalto, porém observada em 3260 cm^{-1}.

A banda de estiramento da carbonila (⦚C=O) do íon apocinina é observada em 1629 cm^{-1} e em 1631cm^{-1} no CAA (figura 5) e no CoAA (figura 6) respectivamente, apresentando-se deslocada para menor número de onda em relação à carbonila livre da apocinina (1657 cm^{-1}), evidenciando que a coordenação ao íon metálico afeta o grupo carbonila diminuindo o caráter π desta ligação.

O anel aromático da apocinina também é afetado pela coordenação ao metal. Uma das bandas referentes ao νC=C se desloca de 1517 cm^{-1} para 1498 cm^{-1} em ambos os complexos. As bandas de deformação angular do grupo metil (CH3) da apocinina, originalmente em 1417, 1024, 901, 848 cm^{-1}, são agora deslocas para 1430, 1035(Cu) e 1030(Co), 933, 871 cm^{-1}. O aumento do número de onda indica que a ligação CH foi encurtada pelo efeito de deslocamento de densidade eletrônica para o metal.

Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O espectro eletrônico da apocinina em metanol, figura 7, obtido na concentração 2.10^{-5} mol L^{-1}, exibe duas absorções com máximos em 275 nm (ε = 31.960 L mol^{-1} cm^{-1}), associado a transições □□□ no anel aromático e em 304 nm (ε = 26.480 L mol^{-1} cm^{-1}), atribuída a transições n □□ do par de elétrons livres da carbonila (C=O). Tais dados estão de acordo com o reportado na literatura. (Petrônio et al., 2013)

Para o complexo trans-$[Cu(H_2O)_2(apo)_2]$ em metanol (figura 8) ($2{,}5.10^{-5}$ mol L^{-1}) as transições intraligantes da apocinina são observadas também em 276 nm (ε =60.320L mol^{-1} cm^{-1}) e 304 nm (ε =51.560 L mol^{-1} cm^{-1}). Entretanto, o espectro obtido em DMSO (figura 9) em uma concentração de 1,6.10-3 mol L-1 apresenta três bandas adicionais em 464 nm (ε =300 L mol^{-1} cm^{-1}), 784nm (ε =50 L mol^{-1} cm^{-1}) e 911nm (ε =46 L mol^{-1} cm^{-1}).Estas absorções são referentes as transições d-d centradas no cobre(II). A baixa absortividademolar encontrada para estas bandas é típica de transições desta natureza por serem permitidas pela regra de seleção de spin e proibidas pela regra de seleção de Laporte.

O fato do espectro apresentar três transições d-d corrobora o resultado cristalográfico de distorção da geometria octaédrica, já que para um composto octaédrico com simetria Oh é esperado a ocorrência de apenas uma transição do tipo d-d, enquanto para compostos de cobre(II) com distorção tetragonal (Grupo pontual D4h) são esperadas três bandas d-d.

O espectro do complexo de cobalto (figura 10) em metanol ($3{,}7.10^{-}6$ mol L^{-1}) apresenta bandas de transição intraligante da apocinina em 276 nm (ε = 181.475 L mol^{-1} cm^{-1}) e 303 nm (ε = 156.974 L mol^{-1} cm^{-1}), típicas do ligante apocinina, indicando a presença desta molécula no composto obtido.

No espectro do CoAA em DMSO (figura 11) (1,62.10-3 mol L^{-1}) são observadas um elevado número de transições d-d centradas no Co(II) no complexo com máximo de absorção observados em 472 nm (ε = 13,76 L mol^{-1} cm^{-1}), 496 nm (ε = 16,34 L mol^{-1} cm^{-1}), 517 nm (ε = 14,62 L mol^{-1} cm^{-1}), 574 nm (ε = 5,67 L mol^{-1} cm^{-1}), 628 nm (ε = 9,54 L mol^{-1} cm^{-1}) e 753 nm (ε = 0,95 L mol^{-1} cm^{-1}). Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano para compostos com configuração d7 é possível atribuir as transições com maior absortividade molar observadas em 496 e 628 como sendo bandas permitidas pela regra de seleção de spin e proibidas pela regra de seleção de Laporte. As demais bandas com bandas com menor valor de e ou que se apresentam como ombros sobrepostos a transição em 496 nm são bandas proibidas pelas duas regras de seleção, spin e Laporte.

Voltametriacíclica dos compostostrans-[M(H2O)2(apo)2]

O voltamograma cíclico do complexo trans-[$Cu(H_2O)_2(apo)_2$] (figura 12), obtido em solução de DMSO com eletrólito TBAP 0,1 mol L^{-1} apresenta três processos. Dois destes estão centrados no metal, sendo um processo com potencial de meia onda (E1/2) em 173 mV, referente ao par redox $Cu^{2+/+}$ e um processo irreversível, referente a redução $Cu^{+1/0}$ em -463 mV. Já o terceiro processo ocorre no ligante apocinina coordenado ao metal, referente a oxidação irreversível do grupo metóxido, observado em 840 mV.

Já o voltamograma do complexo trans-[$Co(H_2O)_2(apo)_2$] (figura 13), obtido nas mesmas condições do CAA, apresenta um processo irreversível atribuído ao centro metálico, com potencial em +162 mV, referente oxidação $Co^{2+/+}$. Além do processo principal, outros dois processos são atribuídos a mudança do estado de oxidação do ligante, um processo intenção em 1040 mV referente a redução irreversível e outro processo referente a oxidação irreversível do grupo metóxido, observado em -985 mV.

Adicionalmente, a realização de análises com diferentes ciclos redox ocasiona uma alteração considerável no perfil do voltamograma (figura 13) com incremento de corrente dos picos em 122 mV e -985 mV e diminuição de corrente do par de oxidação do Cobalto em 434 mV. Este perfil indica a modificação da superfície do eletrodo devido a adsorção de um filme originado por reações intermoleculares a partir da oxidação do ligante. Tal condição já foi relatado por nosso grupo de pesquisa para composto contendo outro ligante vanilóide. (Medeiros, 2014)

Conclusão

A partir dos resultados obtidos foi confirmada a obtenção dos dois compostos de interesse, trans-[$M(H_2O)_2(apo)_2$], onde M = cobre(II) ou cobalto(II) bem como das propriedades químicas destes complexos. A estrutura do complexo trans-[$Cu(H_2O)_2(apo)_2$] foi confirmada pelos resultados difração de raio-X de monocristal indicando uma geometria octaédrica distorcida para a molécula. O espectro infravermelho indica a coordenação do íon apocinina aos metais devido à presença da banda referente a carbonila(νC=O em 1629 e em 1631 cm^{-1}) no complexo com deslocamentos em relação ao ligante não coordenado (νC=O em 1657 cm^{-1}) e a

ausência do grupo fenol (νOH em 964 cm^{-1}) observado no espectro do ligante livre. Bandas d–d no espectro Uv-Vis, características do Cu(II) e do Co(II), também indicam a obtenção de um complexo octaédrico distorcido. Já a eletroquímica apresentou processos centrados no cobre (E1/2 ($Cu^{2+/+}$) = 173 mV e Ec($Cu^{+1/0}$) = - 463 mV) e no cobalto (Ec($Co^{2+/+}$) = 122 mV). Além de outros processos relacionado a mudança de estado de oxidação do ligante (Ea = 840 mV no do cobre e Ec= -895, Ea = 434 mV e 1040 mV no do cobalto), indicando, portanto, a formação dos complexos. Estudos futuros irão focar na utilização de outras técnicas de caracterização e em uma investigação do seu potencial biológico.

Referências

Adhikari, S., Nath, P., Das, A., Datta, A., Baildya, N., Duttaroy, A. K., & Pathak, S. (2024). A review on metal complexes and its anti-canceractivities: Recent updates from in vivo studies. In BiomedicineandPharmacotherapy (Vol. 171). Elsevier Massons.r.l.https://doi.org/10.1016/j.biopha.2024.116211

Arruda Matos, A. (2017). ADRIANA ARRUDA MATOS Avaliação do efeito antiproliferativo da apocinina e diapocinina em células de osteossarcoma humano.

Bera, P., Aher, A., Brandao, P., Manna, S. K., Bhattacharyya, I., Pramanik, C., Mandal, B., Das, S., & Bera, P. (2021). Synthesis, structureelucidationanddftstudyof a new thiazole–pyridineanchorednnndonorandit'scobalt(II) complex: In-vitroantitumoractivityagainst U937 cancercells, dnabindingpropertyand molecular dockingstudy. Journalof Molecular Structure, 1224. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129015

Laurent, R., Maraval, V., Bernardes-Génisson, V., & Caminade, A. M. (2024). DendriticPyridine–Imine Copper Complexes as Metallo-Drugs. In Molecules (Vol. 29, Issue 8). Multidisciplinary Digital PublishingInstitute (MDPI). https://doi.org/10.3390/molecules29081800

Medeiros, W. (2014). WENDY MARINA TOSCANO QUEIROZ DE MEDEIROS SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXO TETRANUCLEAR DE COBRE COM O LIGANTE RESORCINARENO.

Miessler, G. L., Fischer, P. J., Tarr, D. A., Miessler, D. A. T., Fischer, •, & Tarr, •. (2014). QUÍMICA INORGÂNICA (5 a edição). Pearson Education do Brasil.

NaqiAhamad, M., Iman, K., Raza, M. K., Kumar, M., Ansari, A., Ahmad, M., & Shahid, M. (2020). Anticancerproperties, apoptosisandcatecholasemimicactivitiesofdinuclearcobalt(II) andcopper(II) Schiff base complexes. BioorganicChemistry, 95. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103561

Petrônio, M. S., Zeraik, M. L., Da Fonseca, L. M., & Ximenes, V. F. (2013). Apocynin: Chemical andbiophysicalpropertiesof a NADPH oxidase inhibitor. Molecules, 18(3), 2821–2839. https://doi.org/10.3390/molecules18032821

Anexos

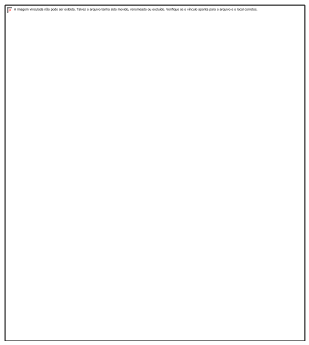


Figura 1. Estrutura do ligante apocinina (Hapo).

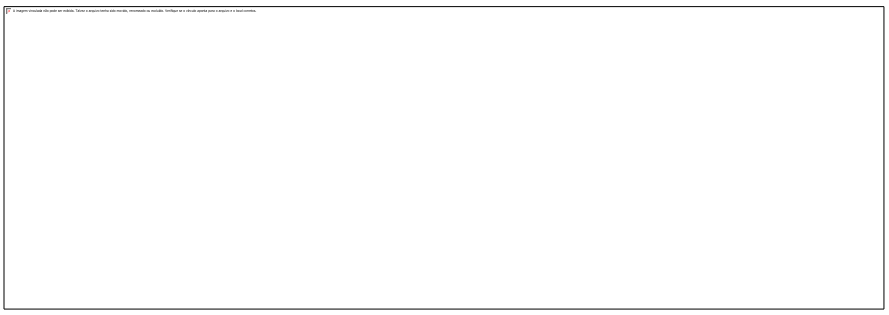


Figura 2. Estrutura proposta para os complexos trans-[M(H2O)2(apo)2], onde M = Cu(II) - CAA ou Co(II) - CoAA

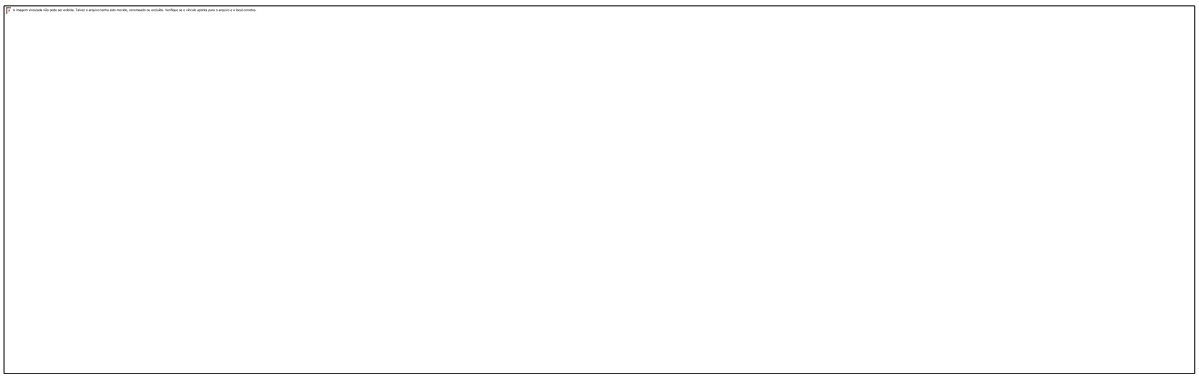


Figura 3. ORTEP do complexo trans-[Cu(H2O)2(apo)2] com probabilidade de 50%

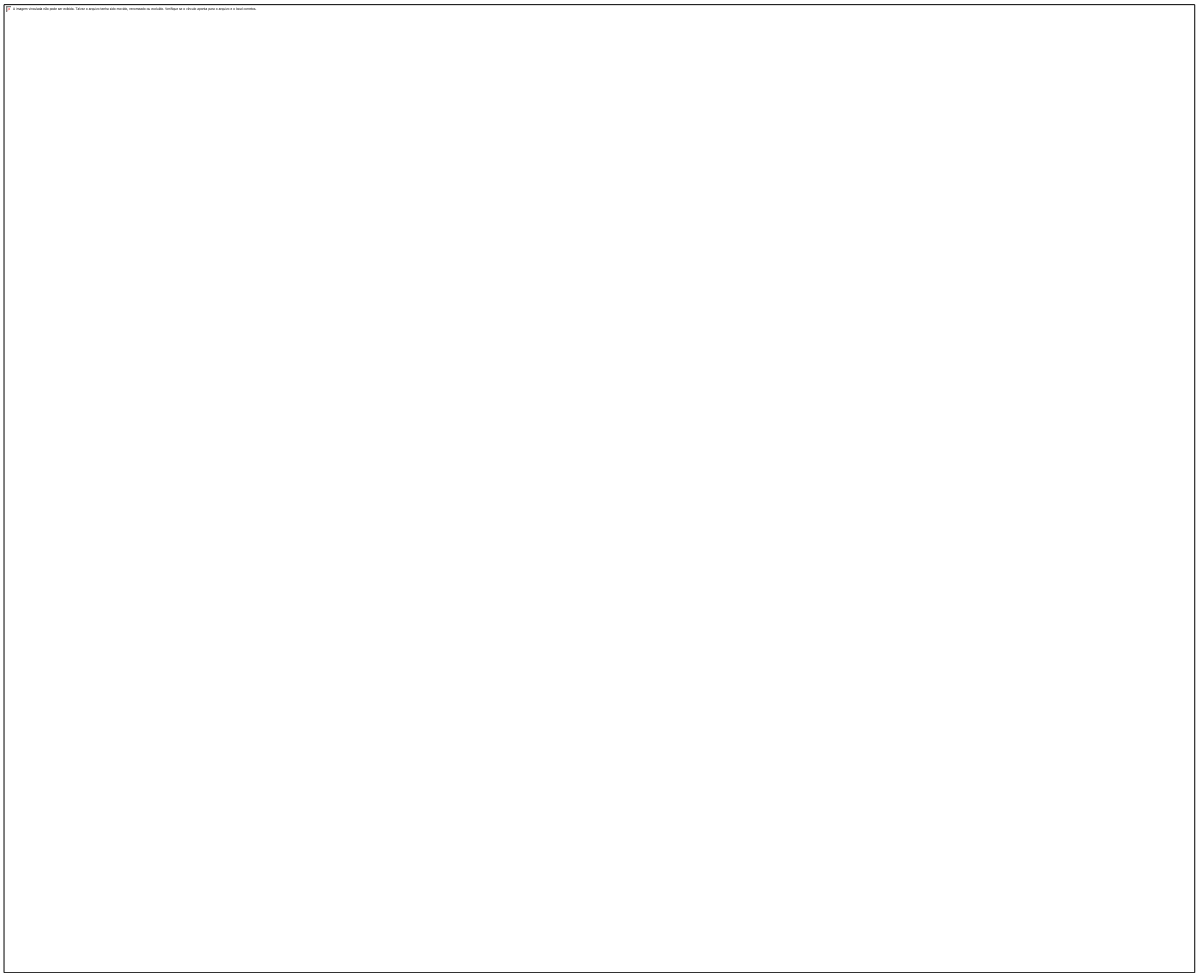


Figura 4. Espectro de infravermelho do ligante Apocinina

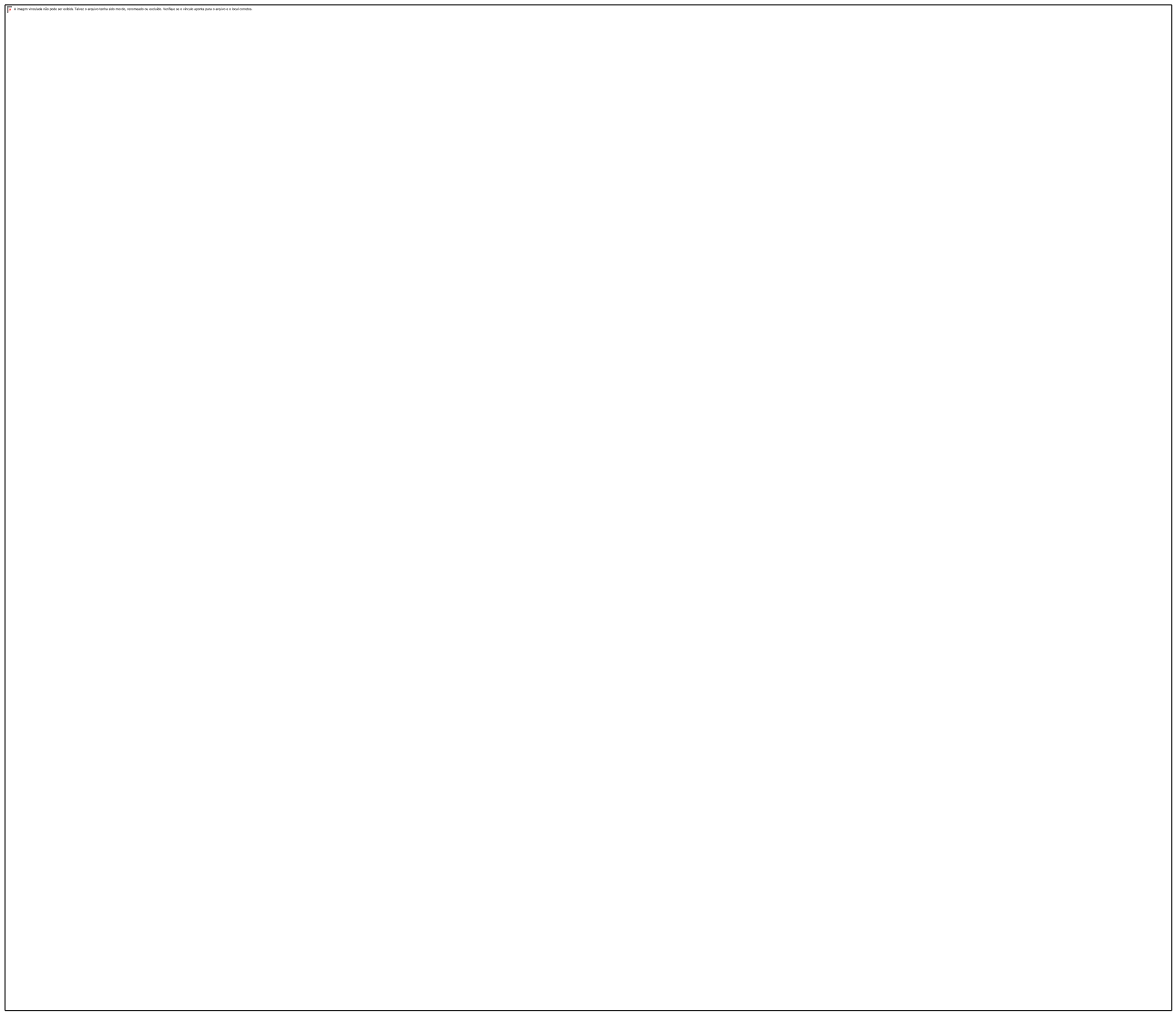


Figura 5. Espectro de infravermelho do Complexo trans-[Cu(H2O)2(apo)2] (CAA).

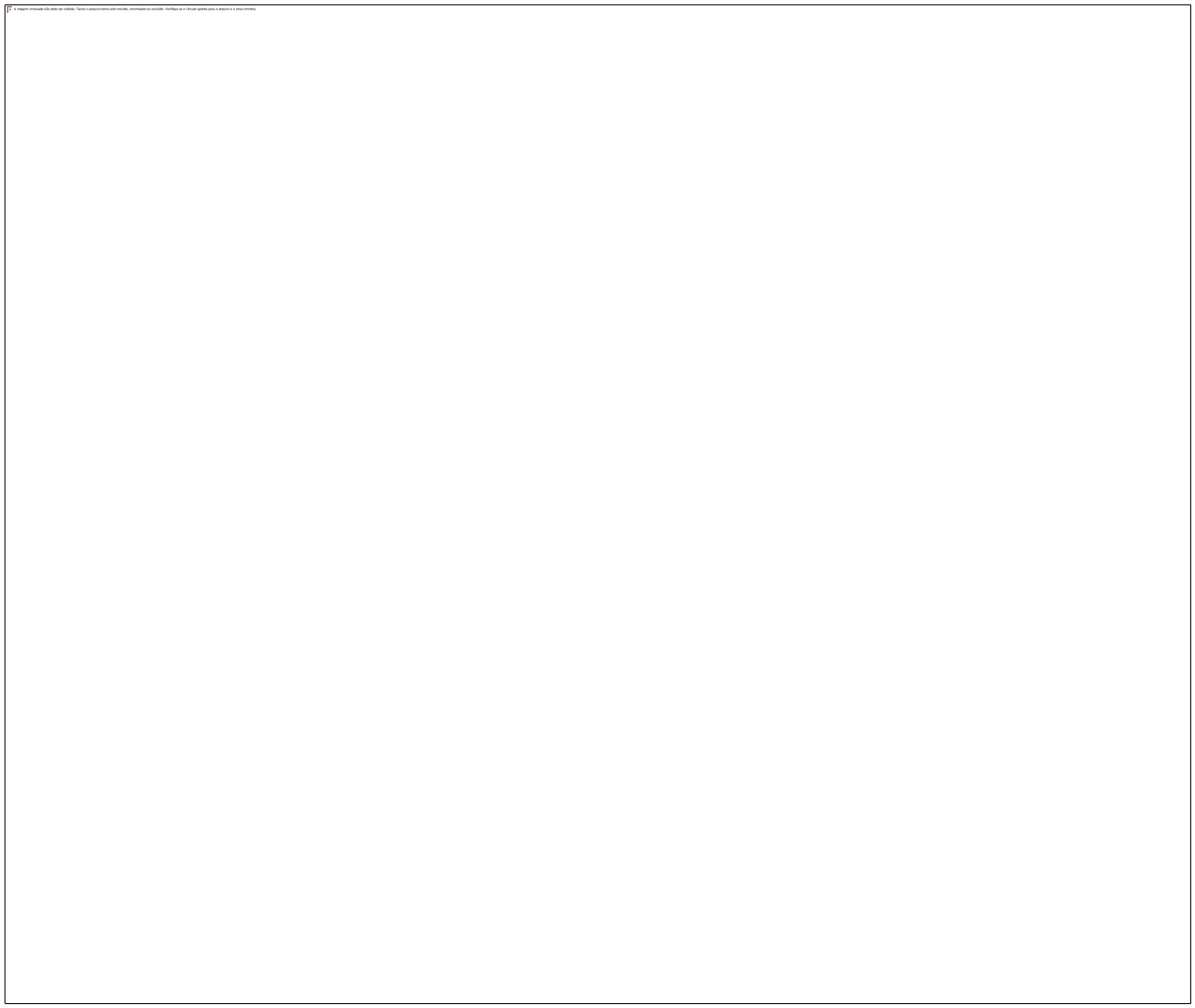


Figura 6. Espectro de infravermelho do Complexo trans-[Co(H2O)2(apo)2] (CoAA).

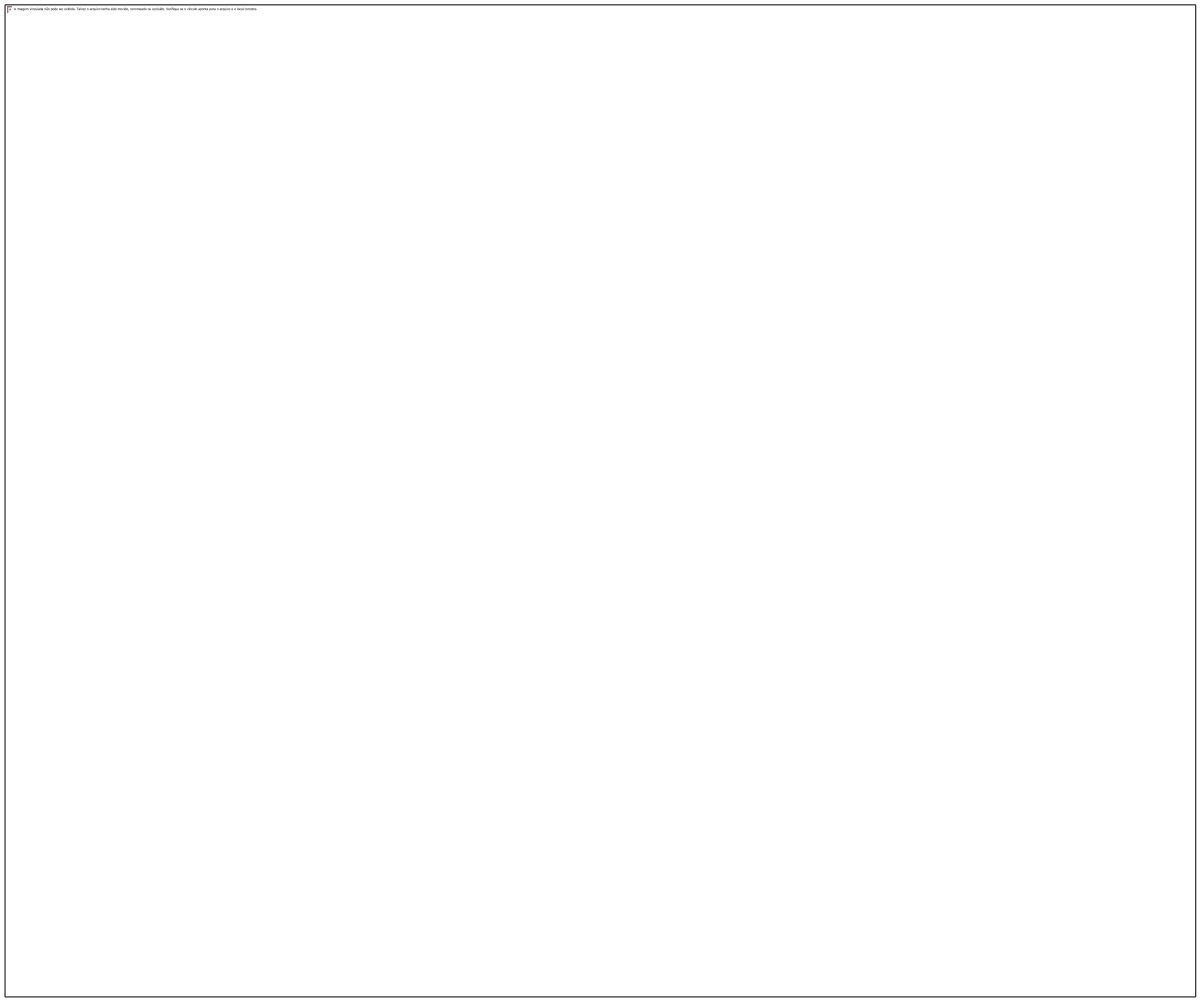


Figura 7- Espectro de absorção Uv-Vis da apocinina em metanol. Concentração: 2.10-5 mol L-1.

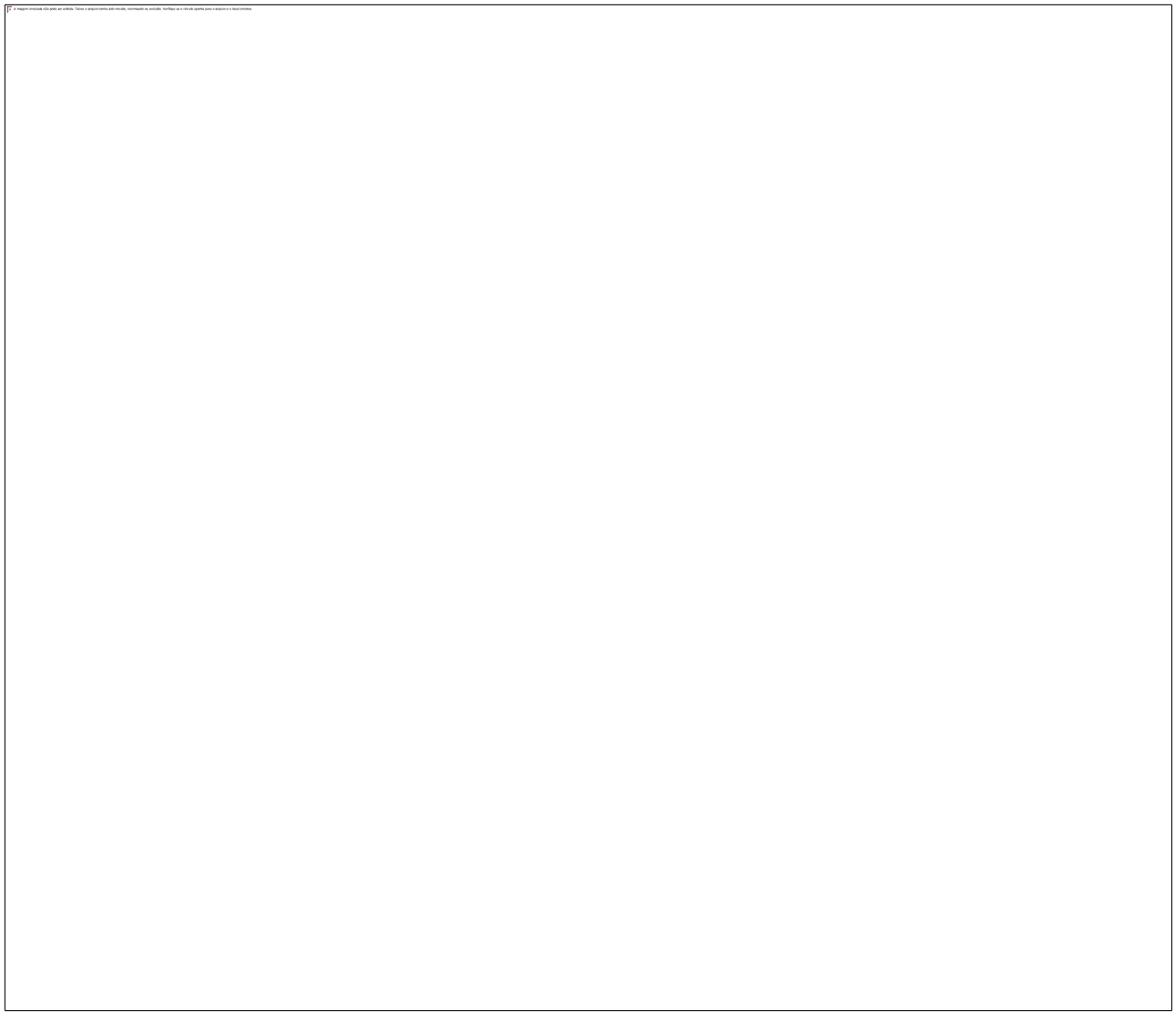


Figura 8- Espectro eletrônico de absorção do composto trans-[Cu(H2O)2(apo)2] (CAA) em metanol.

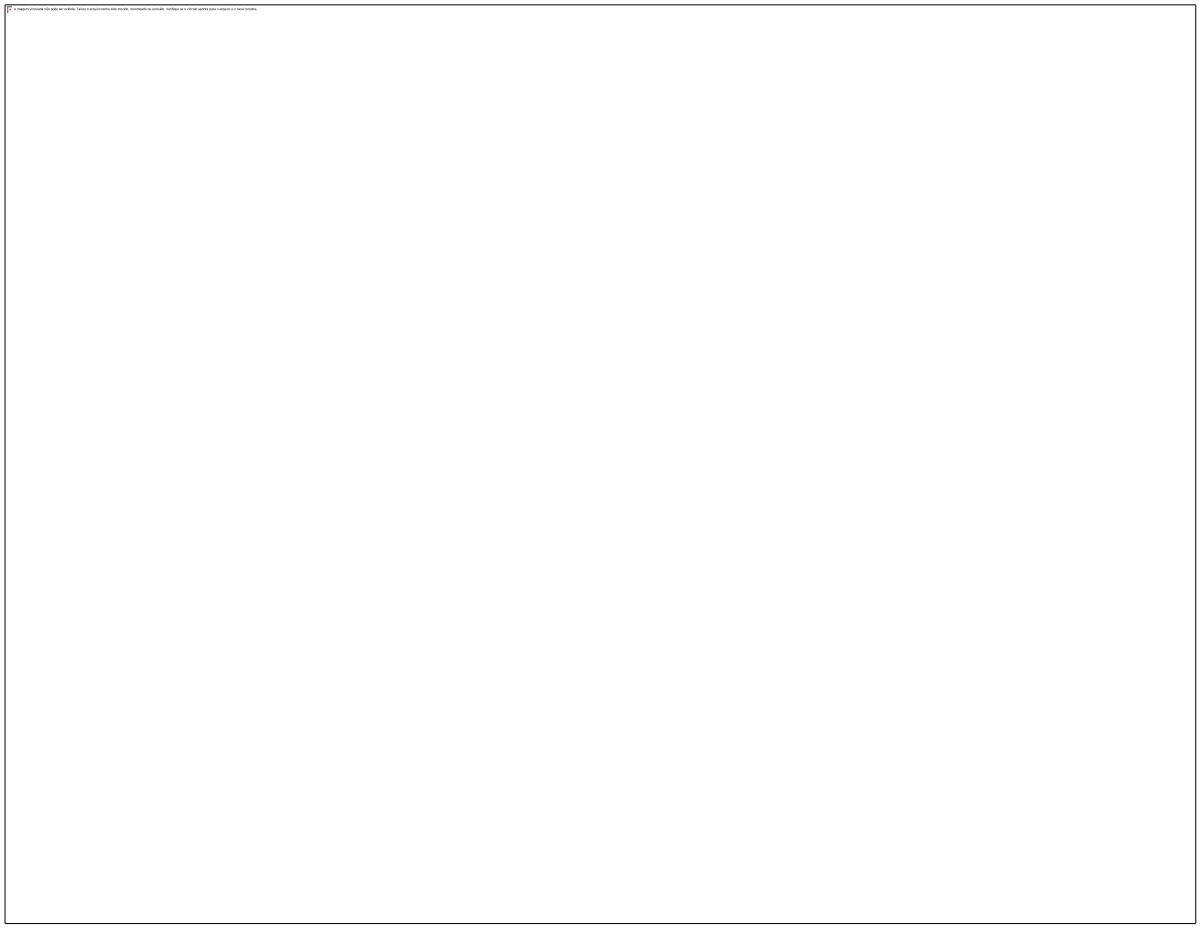


Figura 9- Espectro eletrônico do complexo trans-[Cu(H2O)2(apo)2] (CAA) em DMSO com destaque para a região das bandas d-d.

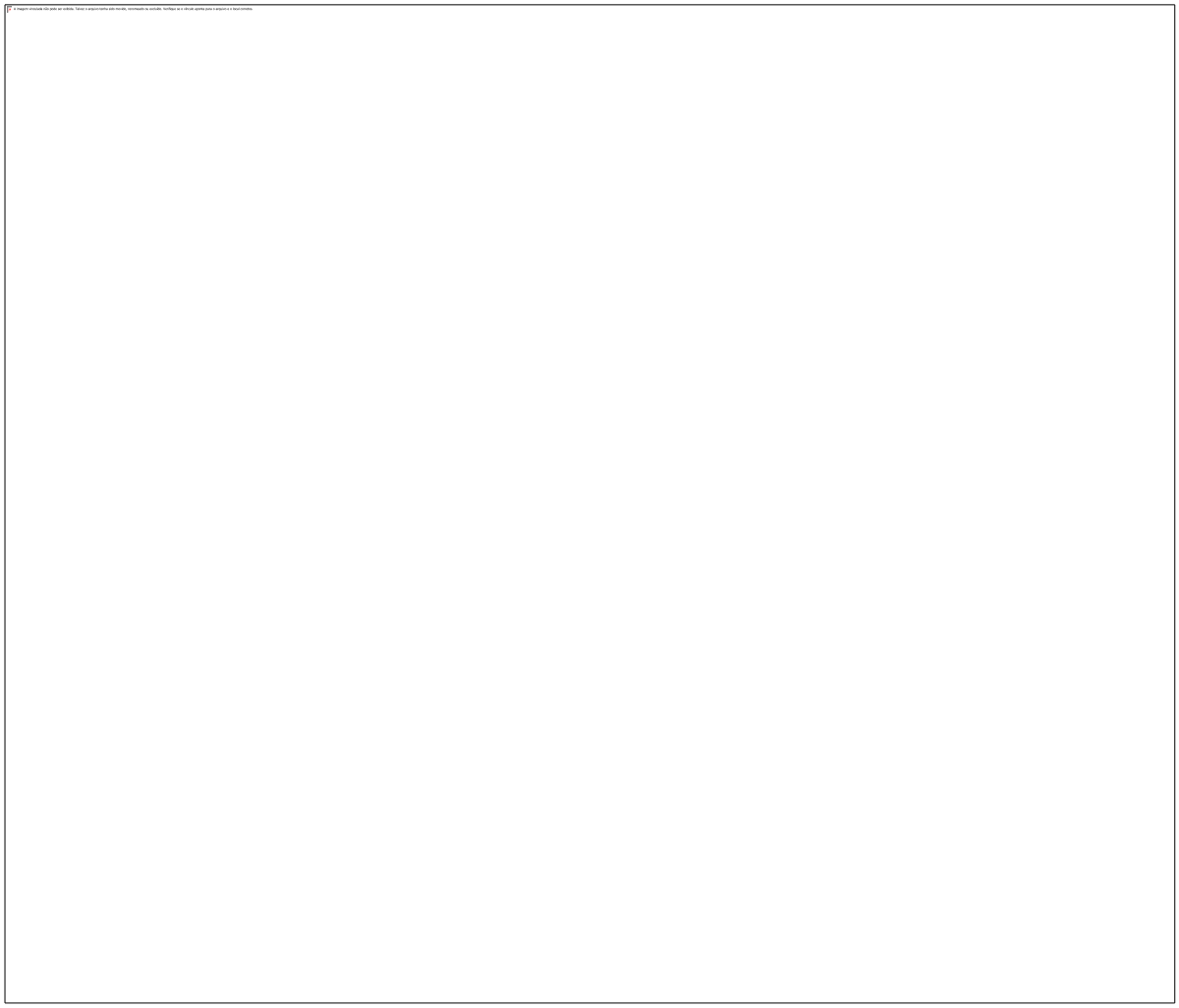


Figura 10- Espectro eletrônico de absorção do complexo trans-[Co(H2O)2(apo)2] (CoAA) em metanol.

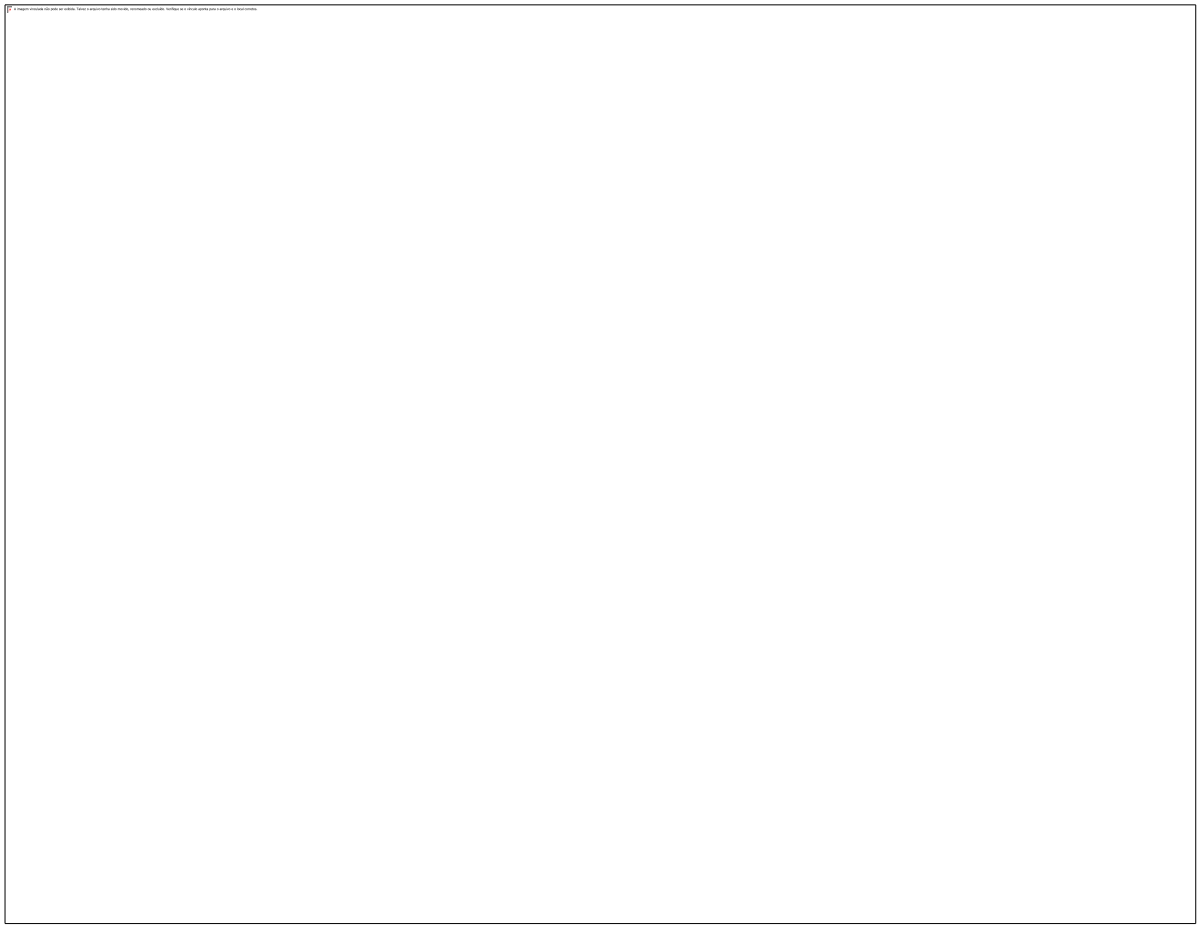


Figura 11- Espectro eletrônico de absorção do complexo trans-[Co(H2O)2(apo)2] (CoAA) em DMSO com destaque na região das transições d-d.

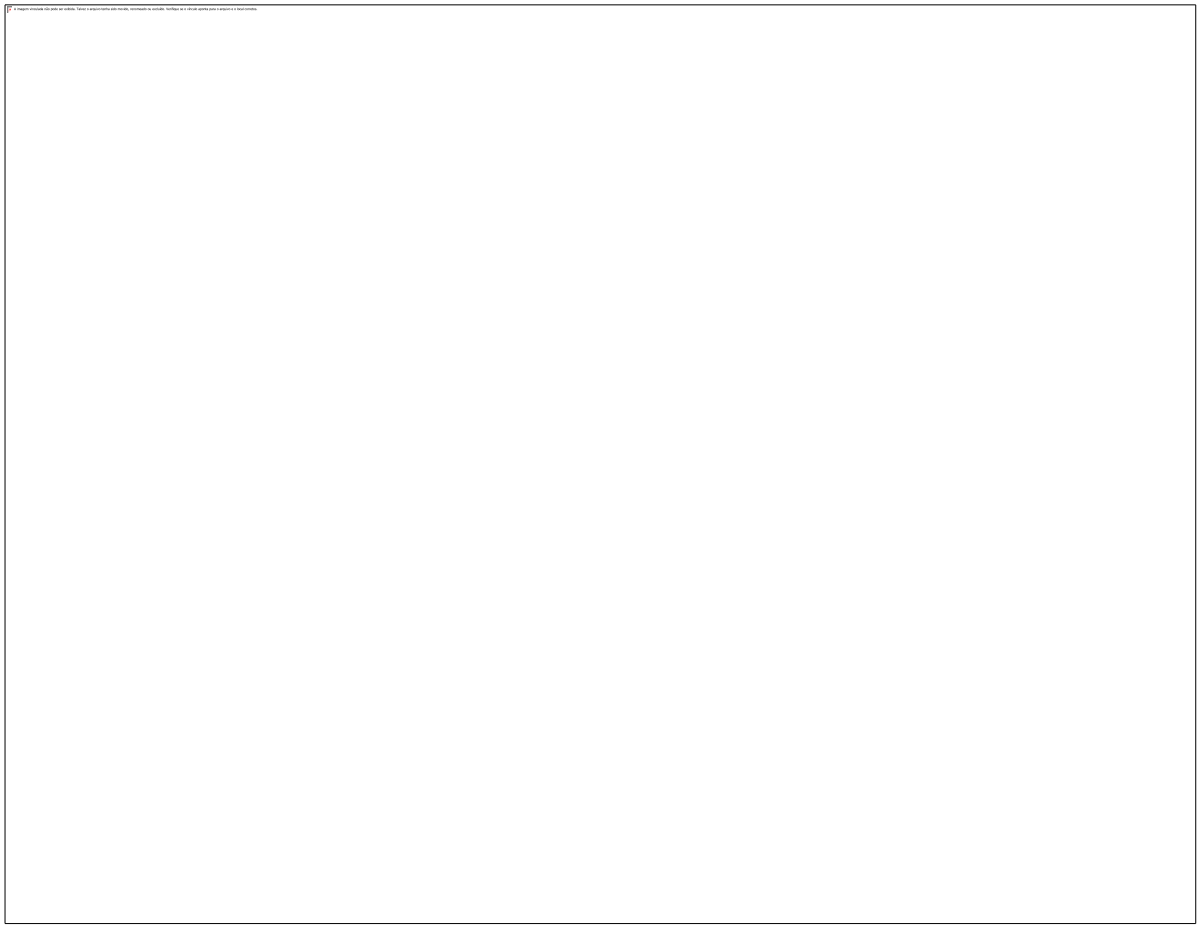


Figura 12 - Voltamograma do complexo trans-[Cu(H2O)2(apo)2] (CAA).

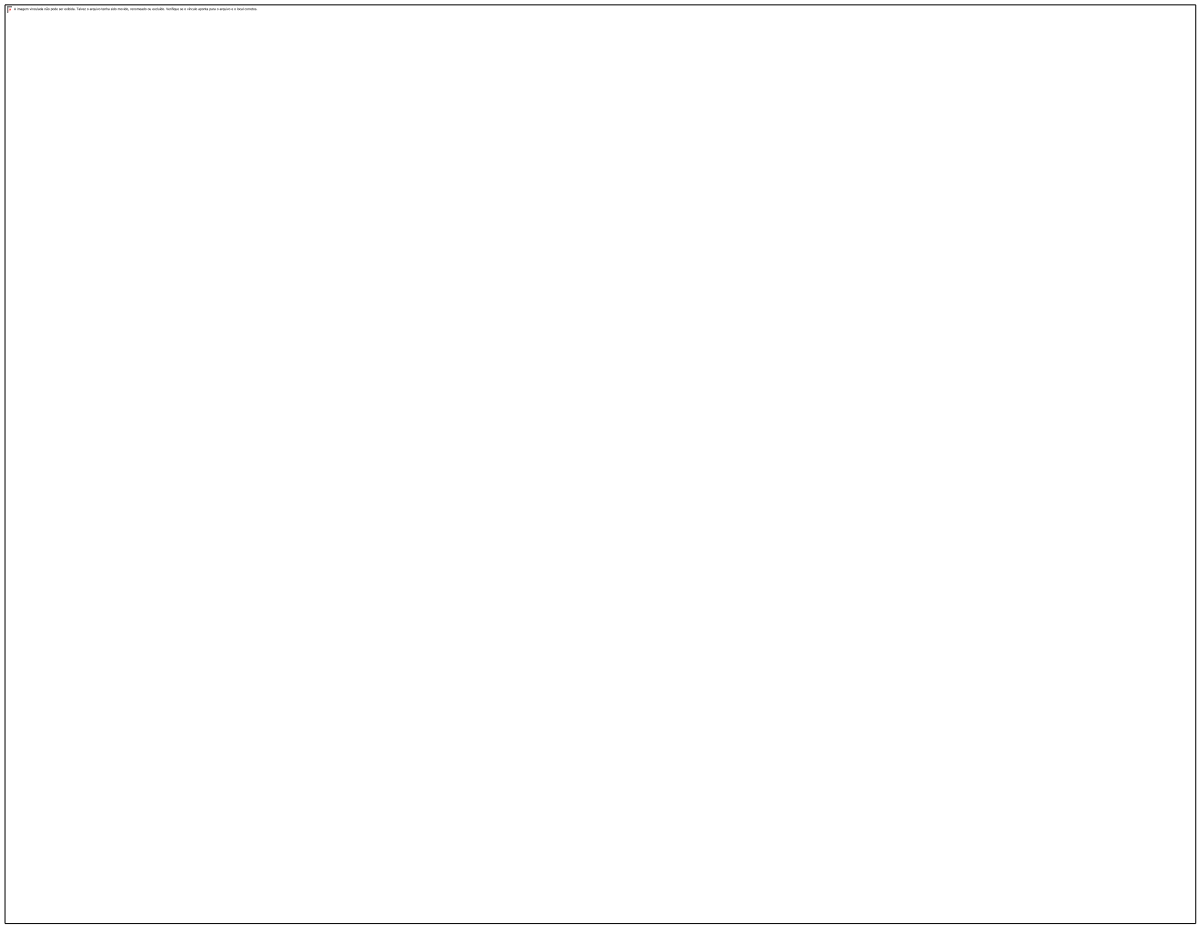


Figura 13 - Voltamograma do complexo trans-[Co(H2O)2(apo)2] (CoAA).

CÓDIGO: ET1240

AUTOR: RUTH DE MORAES BOHRER SANTOS

COAUTOR: RAFAEL DA SILVA FERNANDES

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Avaliação do extrato de biomassa como aditivo de fluidos de perfuração: Influência sobre inchamento de argila

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar o extrato de biomassa proveniente de cascas de laranja, banana, mamão e tangerina como aditivos em fluidos de perfuração, analisando sua influência sobre o inchamento de argila. Para isso, foram aplicados os métodos Foster e CST, que permitiram observar, respectivamente, o comportamento físico de expansão da argila em contato com os extratos e a capacidade eletroquímica dos sistemas formados. Os resultados do método CST indicaram que a casca de tangerina apresentou o maior incremento na Capacidade de Suporte de Tensão (CST), seguida pela banana, sugerindo que compostos fenólicos, polissacarídeos e polifenóis favoreceram a estabilidade do sistema. Já as cascas de laranja e mamão mostraram valores inferiores, atribuídos à presença de açúcares simples, pectinas e óleos essenciais. No método Foster, o controle com água resultou no maior grau de expansão da argila, enquanto o extrato de mamão apresentou destaque entre as biomassas testadas, provavelmente devido à sua composição rica em açúcares redutores e enzimas. Laranja, banana e tangerina mostraram baixa variação volumétrica ao longo do tempo. Conclui-se que os dois métodos se complementam, fornecendo informações físicas e eletroquímicas relevantes. A biomassa de cascas de frutas, especialmente a de tangerina e banana, demonstrou potencial de aplicação como aditivo em fluidos de perfuração, devido à sua capacidade de modificar a interação entre argila e meio aquoso.

Palavras-chave: argila; fluido de perfuração; CST; Método de Foster.

TITLE: Evaluation of biomass extract as drilling fluid additives: influence on clay swelling

Abstract

This study aimed to evaluate biomass extracts from orange, banana, papaya, and tangerine peels as additives in drilling fluids, focusing on their influence on clay swelling. The Foster and CST methods were applied to investigate, respectively, the physical expansion of clay in contact with the extracts and the electrochemical behavior of the resulting systems. The CST method results showed that tangerine peel extract promoted the highest increase in Capillary Suction Time (CST), followed by banana, suggesting that phenolic compounds, polysaccharides, and polyphenols enhanced system stability. In contrast, orange and papaya peels exhibited lower performance, attributed to the presence of simple sugars, pectins, and essential oils. In the Foster method, the control with water resulted in the greatest clay expansion, while papaya extract stood out among the biomasses tested, likely due to its composition rich in reducing sugars and enzymes. Orange, banana, and tangerine extracts showed limited volumetric variation over time. In conclusion, the two methods proved to be complementary, providing both physical and electrochemical insights. Fruit peel biomass, particularly from tangerine and banana, demonstrated potential as an additive in drilling fluids due to its ability to modify the interaction between clay and aqueous media.

Keywords: Clay; Drilling fluid; CST; Foster Method

Introdução

O comportamento de argilas em meios aquosos pode ser desejável ou indesejável, dependendo da aplicação. Em operações de perfuração de poços, esse fenômeno é indesejado, uma vez que a hidratação excessiva das camadas argilosas pode comprometer a estabilidade da formação, provocar colapsos e dificultar a circulação do fluido de perfuração. O processo de inchamento das argilas ocorre principalmente devido à presença de grupos hidrofílicos em sua estrutura cristalina, capazes de interagir com moléculas de água. A capacidade de absorção está diretamente associada à composição mineralógica da argila, à disponibilidade de cátions trocáveis e à intensidade das interações eletrostáticas. Dessa forma, a presença ou ausência de determinadas espécies químicas pode potencializar ou limitar o grau de expansão volumétrica observado.

Nesse contexto, o uso de biomassas tem se destacado como alternativa sustentável para modificar o comportamento de sistemas argilosos. Cascas de frutas, como laranja, banana, mamão e tangerina, são fontes ricas em compostos bioativos incluindo polifenóis, açúcares redutores, pectinas e óleos essenciais que podem interagir com a matriz da argila, alterando sua capacidade de hidratação. O aproveitamento desses resíduos agroindustriais agrega valor a materiais de baixo custo e contribui para o desenvolvimento de soluções ambientalmente mais amigáveis para a indústria do petróleo.

Para avaliar o grau de inchamento da argila e a influência dos extratos de biomassa sobre esse processo, são empregados métodos laboratoriais específicos. O método de Foster permite mensurar a expansão volumétrica da argila em contato com diferentes soluções, fornecendo informações físicas do sistema. Já o CST investiga a resposta

eletroquímica e a capacidade de retenção de água, complementando os dados obtidos pelo Foster.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de extratos de biomassa provenientes de cascas de frutas como aditivos de fluidos de perfuração, analisando sua influência sobre o inchamento da argila por meio dos métodos Foster e CST.

Metodologia

. Métodos

A metodologia empregada neste estudo baseou-se em duas etapas experimentais distintas: o processo Foster, voltado para a avaliação do inchamento de argila em meio aquoso, e o processo CST, utilizado para estudar a interação entre extratos aquosos de cascas de frutas e sistemas eletroquímicos simples. Ambos os procedimentos foram realizados com amostras obtidas a partir das biomassas, previamente submetidas a preparo e padronização. A seguir são detalhadas as etapas do método, desde o tratamento inicial da biomassa até a execução e registro das leituras experimentais.

2.1 Preparação das cascas de frutas

As cascas de frutas foram coletadas, e cortadas em pequenos fragmentos para facilitar a manipulação. Em seguida, as amostras foram submetidas à etapa de hidratação, de forma a permitir a extração de compostos solúveis e a formação de um extrato. Para isso, 100 g de casca fresca de cada fruta foi adicionada a 500 mL de Água Milli-Q em um becker, que foram mantidos em agitaçãoconstante por 24 horas. Essa solução foi utilizada como base para os experimentos de Foster (na interação com argila em água) e também no processo CST.

2.2 Processo Foster

O processo Foster foi adotado para avaliar a capacidade de inchamento da argila em meio aquoso, em condições estáticas e após agitação. O procedimento foi conduzido da seguinte maneira:

Em uma proveta de 100 mL devidamente limpa e calibrada, foram adicionados 50 mL de Água Milli-Q.

A essa solução foi incorporada uma massa de 1 gde argila, garantindo dispersão inicial homogênea sem promover agitação mecânica.

A proveta contendo o sistema argila–água foi mantida em repouso absoluto por 24 horas.

Decorrido o tempo de repouso, foi realizada a primeira leitura do volume de inchamento da argila, diretamente pela proveta. Esse valor foi registrado como condição “sem agitação”.

Em seguida, a proveta foi submetida a agitação, promovendo o rompimento de possíveis agregados e maior dispersão das partículas de argila.

Após a etapa de agitação, o sistema retornou à condição de repouso, permanecendo imobilizado por mais 24 horas adicionais.

Após esse período, foi realizada a segunda leitura do volume de inchamento da argila, registrada como condição “com agitação”.

Figura 1 - Modelo de experimento de Foster

2.3 Processo CST

O processo CST teve como objetivo principal investigar a interação de extratos de cascas de frutas com argila e avaliar sua resposta em sistema eletroquímico simplificado. O protocolo foi conduzido da seguinte forma:

2.4 Primeiramente, preparou-se uma suspensão contendo 2,85 g de argila adicionada a 100 mL do extrato aquoso de frutas previamente obtido. Essa suspensão foi homogeneizada em agitador por 5 minutos, garantindo dispersão completa.

2.5 A partir dessa solução, foram coletados 5 mL de extrato que foram cuidadosamente depositados em um papel de filtro posicionado no interior de um cilindro. O papel de filtro atuou como suporte e meio condutor parcial para o extrato.

2.6 Em seguida, foram posicionados dois eletrodos metálicos, fixados simetricamente no interior do cilindro, com distâncias controladas de 0,5 cm e 1 cm da borda do papel de filtro embebido.

Os eletrodos foram conectados a um timer eletrônico programável, responsável por regular os intervalos de aplicação do campo elétrico. Esse sistema permitiu registrar o comportamento dinâmico do extrato sob influência elétrica, em diferentes tempos de exposição.

Figura 2 - Modelo de experimento de CST

Esse procedimento foi repetido para extratos obtidos a partir das quatro cascas analisadas (laranja, banana, mamão e tangerina), permitindo comparação entre os comportamentos eletroquímicos de cada matriz. Os dados obtidos foram organizados em planilhas e submetidos a análises estatísticas básicas comparação entre os valores obtidos para diferentes cascas de frutas.

O processo Foster forneceu informações sobre a interação da argila com água em repouso e após agitação, revelando o impacto da dinâmica coloidal no inchamento do material. O processo CST, por sua vez, explorou a condutividade e as propriedades

eletroquímicas dos extratos de cascas em presença de argila e eletrodos, simulando condições de condução controladas por timer.

Resultados e Discussões

A avaliação da Capacidade de Suporte de Tensão (CST) em sistemas constituídos por argila associada a extratos de biomassa de diferentes cascas de frutas demonstrou variações significativas no comportamento em função do tipo de biomassa utilizada e do tempo de contato (0h, 24h e 48h).

No sistema controle (água e argila), observou-se um crescimento progressivo da CST de 24,2 s no tempo inicial (0h) para 118,6 s em 24h e 333,1 s em 48h. Esse aumento está associado à capacidade natural da argila em promover interações eletrostáticas e retenção de umidade, conferindo estabilidade ao sistema ao longo do tempo. O crescimento contínuo da CST no controle indica que a própria argila possui características de adsorção e reorganização estrutural que se intensificam em função do período de incubação. Esse comportamento se deve ao fato de que, na ausência de moléculas orgânicas, a água penetra livremente nas camadas interlamelares da argila, promovendo a expansão do reticulado cristalino. A presença de cátions hidratados (Na^{+}, Ca^{2+}) naturalmente associados à argila favorece ainda mais a dispersão coloidal e a retenção de água.

Em comparação, o sistema com extrato de laranja apresentou comportamento distinto, com valores iniciais de 36,3 s, aumentando para 44,1 s em 24h e atingindo 104,7 s em 48h. Apesar do crescimento ao longo do tempo, os valores finais foram inferiores ao controle com água e argila. Esse resultado sugere que os compostos presentes na casca de laranja, ricos em flavonoides, carotenoides e óleos essenciais, podem interagir com a matriz argilosa de forma a reduzir a capacidade de compactação e organização estrutural do material.

O extrato de banana, por sua vez, apresentou valores mais elevados em todos os tempos, iniciando em 167,6 s, avançando para 264,1 s em 24h e alcançando 276,1 s em 48h. Esse desempenho supera o observado com laranja e mamão, aproximando-se dos resultados do controle. A casca de banana contém elevada quantidade de polifenóis, taninos e açúcares redutores, que podem favorecer a interação com a argila e contribuir para o aumento da viscosidade e compactação do sistema. Além disso, os açúcares redutores favorecem a retenção de água na matriz coloidal, resultando em maior compactação e, portanto, CST mais alto.

O extrato de mamão exibiu comportamento crescente mais modesto, iniciando em 13,7 s e atingindo 56,8 s em 48h. Apesar do aumento, os valores permanecem relativamente baixos em comparação aos demais sistemas. Esse resultado pode estar relacionado à composição da casca de mamão, que contém alta proporção de açúcares simples e menor teor de compostos fenólicos em relação às demais frutas avaliadas. Essa resposta química pode ser explicada pela abundância de açúcares simples e enzimas (como papaína), que favorecem a penetração de água e a mobilidade iônica, aumentando o

inchamento da argila. No entanto, devido à baixa concentração de compostos fenólicos e polissacarídeos estruturais, não ocorre estabilização efetiva da rede coloidal, o que justifica os baixos valores de CST.

O extrato de tangerina destacou-se de forma expressiva em relação a todos os demais sistemas, alcançando 125,9 s no tempo inicial, seguido de um aumento abrupto para 770,5 s em 24h e 828,9 s em 48h. Esse comportamento sugere forte sinergia entre os compostos bioativos da tangerina e a matriz argilosa. A expressiva elevação da CST ao longo do tempo sugere que a presença de polissacarídeos e compostos fenólicos favorece a formação de uma rede tridimensional estável, aumentando a resistência mecânica do sistema. Além disso, os compostos fenólicos ácidos contribuem para neutralizar cargas superficiais da argila, promovendo maior compactação e menor mobilidade das partículas. Isso justifica o crescimento abrupto e elevado da CST ao longo do tempo.

De modo geral, a análise comparativa evidencia que a incorporação de extratos de biomassa de cascas de frutas modifica significativamente o desempenho do sistema argiloso. Entre os materiais testados, a tangerina apresentou maior potencial de incremento da CST, seguida pela banana, enquanto laranja e mamão resultaram em valores mais baixos. O controle com água e argila manteve desempenho intermediário, indicando que a presença de determinados compostos bioativos pode tanto potencializar quanto inibir a eficiência do sistema.

No gráfico de Foster, apresenta os volumes observados (mL) ao longo de 0h, 24h e 48h para diferentes tratamentos: extrato de laranja, banana, tangerina, mamão e água, todos em proporção de 50 mL para 1 g de argila.

No Tempo inicial (0h), os valores foram relativamente baixos e próximos entre si, variando de 5a 10 mL, indicando que a interação inicial entre os extratos e a argila foi limitada. O maior valor foi observado para o tratamento com extrato de mamão (10 mL), enquanto os menores foram para laranja e banana (5 mL cada). Após 24h, houve um aumento gradual em todos os tratamentos, com destaque para a solução de água (20 mL) e o extrato de mamão (18mL), que apresentaram os maiores volumes, enquanto os demais permaneceram em valores próximos entre 7 a 9 mL. Após 48h, os valores se intensificaram consideravelmente nos tratamentos com água (37mL) e mamão (29 mL), indicando forte interação da argila com esses meios. Em contrapartida, os extratos de laranja (7 mL), banana (9 mL) e tangerina (10 mL) permaneceram praticamente estáveis, sem aumento expressivo em relação às 24h.

O tratamento com água apresentou os maiores valores ao longo do tempo, atingindo 37 mL em 48h. Isso sugere que a ausência de compostos orgânicos favoreceu maior absorção e expansão da argila, pois não houve interferência de moléculas que poderiam competir com a água pela interação com a matriz argilosa. O extrato de mamão se destacou entre os extratos, alcançando 29 mL em 48h, o que indica que seus compostos solúveis favoreceram a interação com a argila. Essa resposta pode estar associada à presença de açúcares redutores, enzimas e compostos fenólicos característicos do mamão, que podem facilitar a mobilidade iônica e a troca na estrutura da argila. Os extratos de laranja, banana e tangerina apresentaram comportamento limitado, com volumes finais entre 7 e 10 mL. A baixa variação ao longo do tempo pode estar

relacionada à presença de substâncias que dificultam a difusão iônica ou até bloqueiam sítios de troca da argila, como fibras, pectinas e óleos essenciais. No caso dos cítricos (laranja e tangerina), a acidez elevada pode ter promovido interações que reduziram a disponibilidade de cátions para a expansão. Já o extrato de mamão apresentou potencial semelhante ao controle, evidenciando ser promissor no uso como biomassa em estudos de adsorção ou complexação.

Conclusão

Os experimentos conduzidos pelos métodos CST e Foster evidenciaram a relevância da composição bioquímica das cascas de frutas na interação com a matriz argilosa e no comportamento eletroquímico do sistema. O método CST destacou-se por demonstrar que a presença de extratos de biomassa modifica substancialmente a Capacidade de Suporte de Tensão, com resultados expressivos para a casca de tangerina, que apresentou o maior incremento, seguida pela banana, confirmando o papel de polissacarídeos, polifenóis e compostos fenólicos no aumento da estabilidade estrutural. Em contrapartida, as cascas de laranja e mamão exibiram desempenhos inferiores, refletindo a influência de açúcares simples, pectinas e óleos essenciais na limitação da interação com a argila.

Já o método Foster permitiu avaliar o comportamento de inchamento da argila em contato com diferentes extratos, revelando que o controle (água) promoveu maior expansão, enquanto o mamão apresentou destaque entre as biomassas testadas. Esse resultado sugere que compostos solúveis presentes no mamão favorecem a mobilidade iônica e a troca na estrutura argilosa, ao passo que laranja, banana e tangerina apresentaram menores variações volumétricas ao longo do tempo.

De forma integrada, os dois métodos mostraram-se complementares: enquanto o Foster forneceu informações sobre a interação física e a dinâmica de hidratação da argila, o CST explorou o potencial eletroquímico e de compactação dos sistemas. Assim, pode-se concluir que o uso combinado desses experimentos oferece uma visão abrangente sobre o comportamento da biomassa de cascas de frutas em contato com argilas, reforçando seu potencial de aplicação em estudos.

Referências

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S.; MAGALHÃES, R. R.; SOUSA, R. P. F. Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. HOLOS, Ano 34, v. 04, 2018.

VIDAL, Emanuella Layne Ferreira. Avaliação do comportamento de argila ativada na presença de água destilada, soluções salinas e inibidores de hidratação catiônicos. 2009.

95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2009.

Anexos

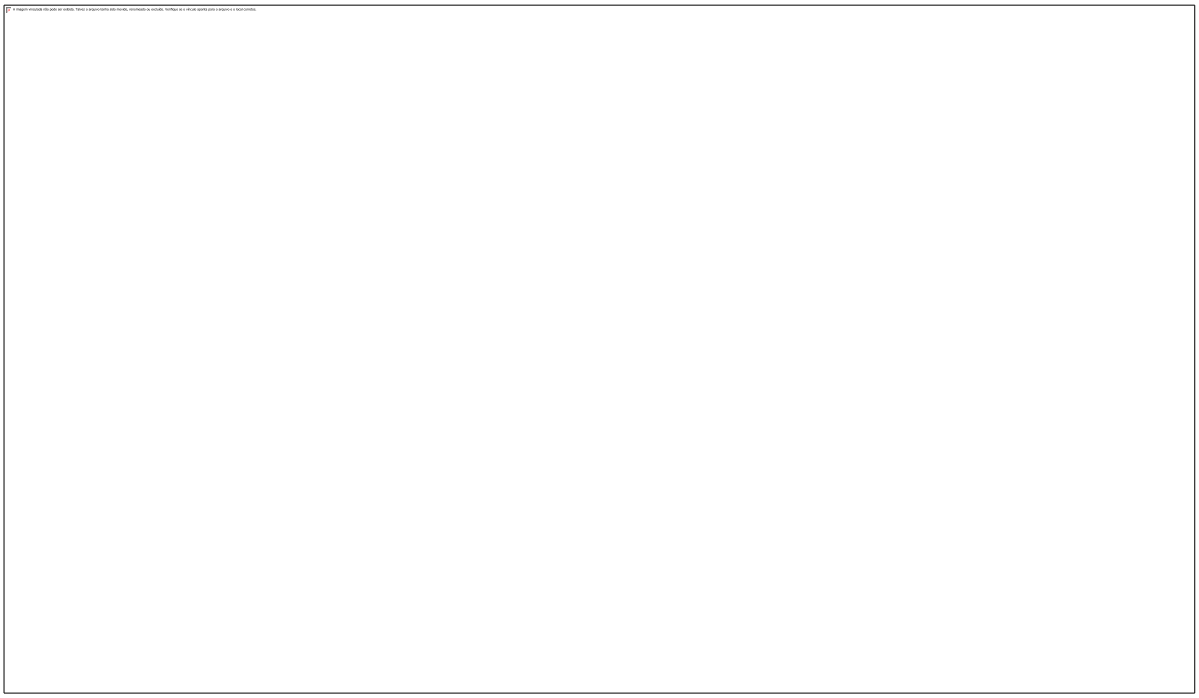


figura 4 - Figura de comparação dos resultados de Foster

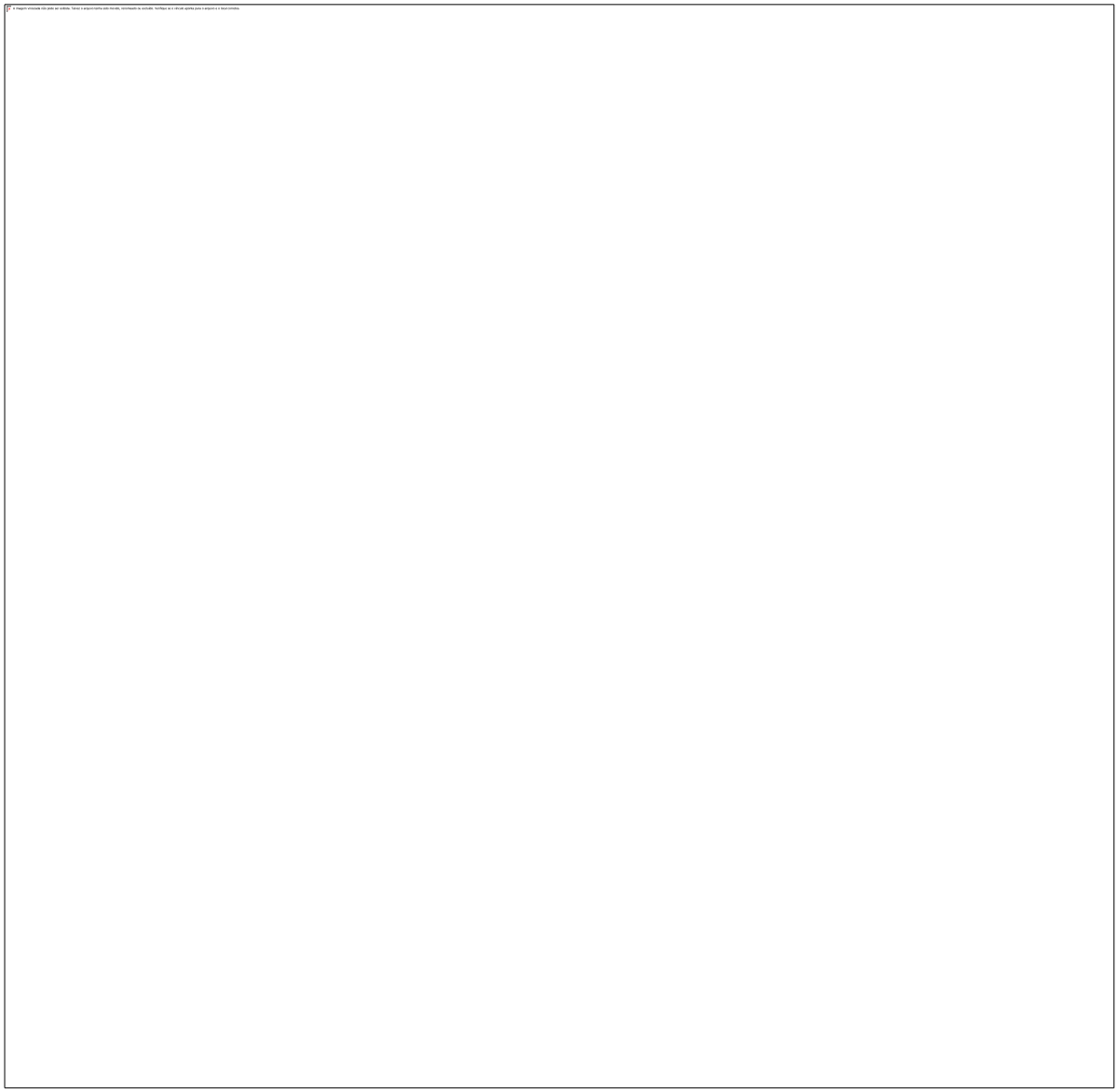


Figura 2 - Modelo de experimento de CST

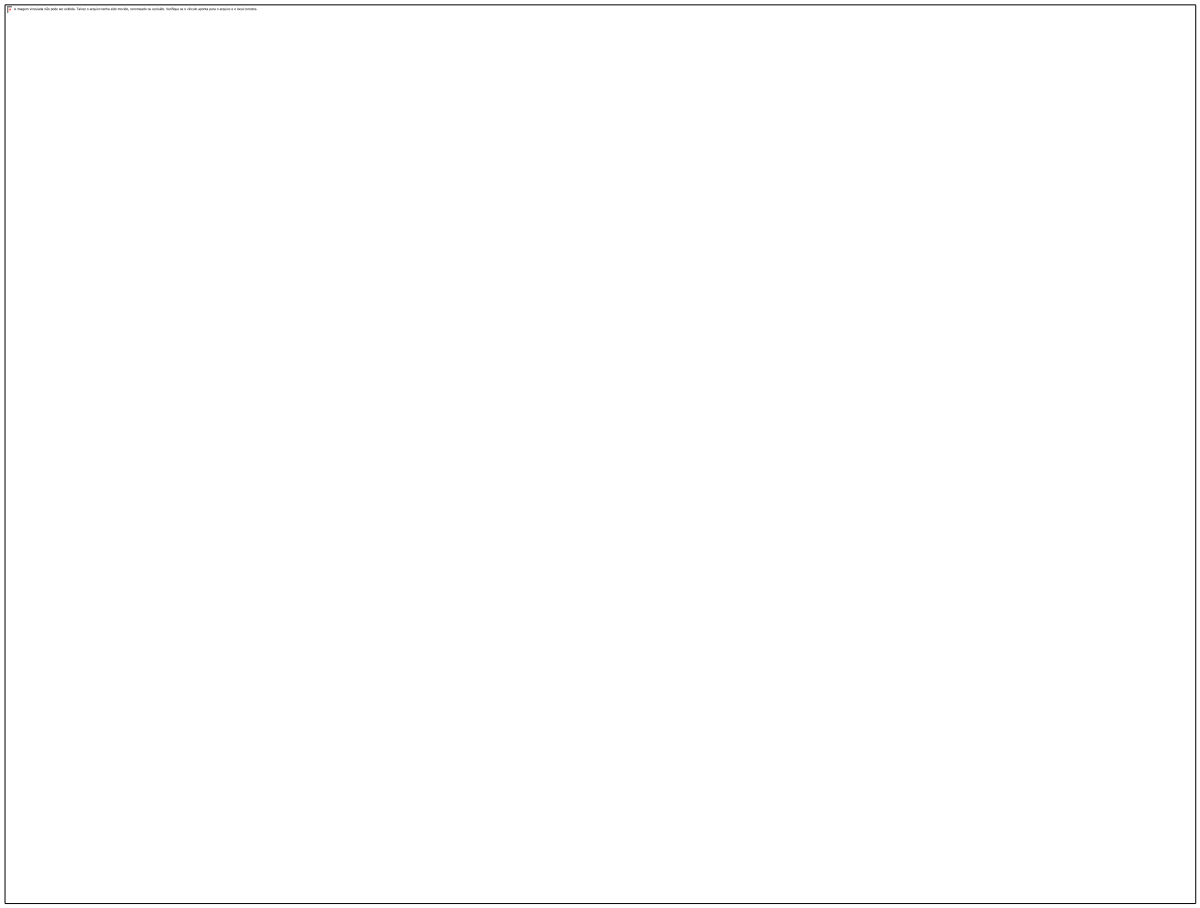


Figura 1 - Modelo de experimento de Foster

Figura 3 - Figura de comparação dos resultados de CST

CÓDIGO: ET1247

AUTOR: AISHA VICTÓRIA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Adsorção e Fotodegradação do Cloridrato de Tetraciclina Utilizando Bentonita: Avaliação Cinética e de Equilíbrio

Resumo

A bentonita (BN) é um argilomineral amplamente utilizado em aplicações industriais devido à sua capacidade de inchamento e elevada afinidade por diversas moléculas. Seu uso como adsorvente na remoção de contaminantes, como o cloridrato de tetraciclina (TC), em meio aquoso, destaca-se por ser eficiente, atóxico e de baixo custo. Neste estudo, foram avaliadas a BN e modificada (BA1), utilizando técnicas de caracterização como fluorescência e difração de raios X (FRX e DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análises térmicas (TG/DTG). A análise de adsorção/dessorção de N_2 indicou mesoporosidade, com área superficial superior a 165 $m^2 \cdot g^{-1}$ para a BA1. As concentrações do fármaco foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9999$) descreveu adequadamente os dados experimentais. A isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9873$) revelou uma capacidade máxima de adsorção de 40,98 $mg \cdot g^{-1}$ para a BA1, com eficiências de remoção superiores a 99% (BA1), em apenas 30 minutos, utilizando 0,3 g de adsorvente e concentração inicial de 500 $mg \cdot L^{-1}$. Após a etapa de adsorção, o sobrenadante foi submetido à fotodegradação. A combinação dos processos mostrou-se eficiente e sustentável, consolidando a bentonita como um material promissor para o tratamento de águas contaminadas com fármacos.

Palavras-chave: Bentonita. Adsorção. Contaminantes. Tetraciclina. Fotodegradação.

TITLE: Adsorption and Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride Using Bentonite: Kinetic and Equilibrium Evaluation

Abstract

Bentonite (BN) is a clay mineral widely used in industrial applications due to its swelling capacity and high affinity for various molecules. Its use as an adsorbent for the removal of contaminants, such as tetracycline hydrochloride (TC), in aqueous media

stands out for being efficient, non-toxic, and low-cost. In this study, both natural BN and acid-modified BN (BA1) were evaluated using characterization techniques including X-ray fluorescence and diffraction (XRF and XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and thermal analyses (TG/DTG). N_2 adsorption/desorption analysis indicated mesoporosity, with a surface area exceeding 165 $m^2 \cdot g^{-1}$ for BA1. Drug concentrations were determined by UV-Vis spectrophotometry. The pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.9999$) adequately described the experimental data. The Freundlich isotherm ($R^2 = 0.9873$) revealed a maximum adsorption capacity of 40.98 $mg \cdot g^{-1}$ for BA1, with removal efficiencies exceeding 99% (BA1) within only 30 minutes, using 0.3 g of adsorbent and an initial concentration of 500 $mg \cdot L^{-1}$. After the adsorption step, the supernatant was subjected to photodegradation. The combination of these processes proved to be efficient and sustainable, establishing bentonite as a promising material for the treatment of pharmaceutical-contaminated water.

Keywords: Bentonite. Adsorption. Contaminant. Tetracycline. Photodegradation

Introdução

A inserção de resíduos farmacêuticos na categoria de Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPEs) é resultado do aumento da concentração dessas substâncias nos efluentes aquáticos (Farto et al., 2021). Esse cenário tem incentivado a pesquisa de novos materiais adsorventes que ofereçam uma remoção mais eficaz desses compostos e causem menos impacto ambiental. Além dos problemas mostrados na Figura 1, em 2021, o mercado farmacêutico no Brasil gerou R$20 bilhões, com a maior parte das compras ocorrendo sem prescrição médica, destacando-se medicamentos para dor de cabeça, febre e indigestão (Leite, 2022). Estes resíduos farmacêuticos são frequentemente detectados em águas subterrâneas, nas estações de tratamento de esgoto e no abastecimento de água, o que evidencia a ineficácia dos métodos convencionais usados nas estações de tratamento de água (ETA) para removê-los (Fernandez, 2015).O Cloridrato de Tetraciclina (TC) (Figura 2) é um dos antibióticos mais consumidos globalmente, devido à sua alta atividade antimicrobiana e o baixo custo, é amplamente utilizado na indústria animal e na aquicultura. Este antibiótico, possui grupos funcionais como álcool, fenol, enol, amida, cetona e amino, uma alta dificuldade de degradação devido à sua natureza recalcitrante e é frequentemente encontrado em ambientes aquáticos (Maia et al., 2009). A taxa de absorção é baixa em animais, mesmo com dosagens altas, resultando em 50% a 80% do medicamento entrando em contato com o meio ambiente, o que contribui para o aumento de bactérias resistentes a estes antibióticos (Shi et al., 2024).Para mitigar esses problemas, diversos métodos de tratamento de águas residuais têm sido aplicados. A adsorção é um método popular devido ao seu baixo custo, eficiência e facilidade de implementação (Zhang et al., 2021. O uso de adsorventes naturais, como os argilominerais, têm mostrado resultados promissores nos últimos anos (Luo et al., 2011). Estudos indicam que a bentonita modificada, tratada com ácido, proporciona melhor remoção de contaminantes devido ao aumento da área de contato, resultado da lixiviação de alguns metais presentes na superfície do material (Sadjadi et al., 2019; Salgado-Campos et al., 2021). A bentonita (BN) é um argilomineral composto principalmente por montmorilonita, um silicato de

alumínio hidratado com fórmula estrutural (Na,Ca)0.33(Al,Mg)2(Si4O10)(OH)2 · nH2O. Pertencente ao grupo das esmectitas, a bentonita possui uma estrutura composta por camadas de tetraedros de sílica e octaedros de alumínio. Essas camadas são separadas por uma camada de água e cátions intercambiáveis, o que confere à bentonita sua capacidade de inchar e alta superfície específica. A fotodegradação consiste em um processo de decomposição de moléculas induzido pela absorção de radiação eletromagnética, principalmente na região ultravioleta, capaz de promover excitações eletrônicas e subsequentes reações de oxidação, fotólise e formação de radicais livres (Abdollahi et al, 2012; (Yousif, Haddad, 2013). Por outro lado, a fotodegradação apresenta grande relevância em contextos ambientais, uma vez que está associada à decomposição de resíduos orgânicos e ao tratamento de contaminantes por meio de processos fotocatalíticos (Abdollahi et al., 2012; Khan et al, 2020). Este trabalho, visa associar as características da bentonita (natural (BN), modificada com ácido (BA1) e ambas com fármaco (BNF e BA1F)), como a alta área superficial e capacidade de troca catiônica, com modificações, para desenvolver metodologias que melhoram a eficiência de remoção de antibióticos em estações de tratamento de água e também minimizam o impacto ambiental associado ao descarte inadequado destes resíduos

Metodologia

2 MÉTODO E MATERIAIS

2.1 Modificação da Bentonita

A metodologia deste trabalho utilizou a bentonita em sua forma natural (BN) e modificada com ácido (BA1). Para esta modificação, utilizou-se o ácido clorídrico (HCl 37%) na concentração de 1 e 2,5 mol.L-1. Para isso, a solução ácida foi adicionada à BN sob agitação constante a 60 °C/ 4 horas. Após o tratamento, foram realizadas filtrações e lavagens do material, para separar a parte sólida da aquosa e neutralizar o pH do meio. Finalmente, as amostras foram secas em estufa por 12 horas a 70 °C. Estas amostras foram denominadas BA1 e BA2,5, respectivamente. Com testes preliminares realizados, somente a BA1 foi utilizada.

2.2 Caracterização da Bentonita

O material foi caracterizado por difração de raios X (XRD) (Bruker - D2Phaser; CuKα, λ=1.54Å, Madison, WI, EUA) e fluorescência de raios X (XRF) (Bruker S2 Ranger). A análise termogravimétrica foi realizada em um Analisador Térmico Simultâneo e Calorímetro TG 209 F3 Tarsus - NETZSCH, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL.min-1), partindo da temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min-1. A presença dos principais grupos funcionais presentes na estrutura da bentonita foi obtida a partir de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo IRAffinity-1 da Shimadzu (EUA), usando um intervalo de comprimento de onda entre 4000 – 700 cm-1, com resolução de 4 cm−1, 32 varreduras e temperatura ambiente. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foi obtida usando o equipamento Carl Zeiss Auriga 40 com um detector XFlash 410-M (Bruker, Brighton, EUA). A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

(instrumento TALOS F200x), que também opera no modo STEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura), foi usada para obter as micrografias de transmissão. O equipamento possui um detector de campo escuro anular de alta angulação (HAADF), operando a 200 kV e 200 nA. O método de adsorção/dessorção de N2 a 77 K (Micromeritics, ASAP 2420, Georgia, EUA) foi realizado para avaliar as características e a morfologia da superfície dos materiais. As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas usando um espectrômetro PHI 5700 da Physical Electronics (Minneapolis, EUA) com radiação AlKα não monocromática (95,2W, 15kV, 1486,6 eV) e um detector multicanal.

2.3 Adsorção

2.3.1 Isoterma de Adsorção

Como demonstrado em Pereira et al, 2025, existem diversas equações disponíveis para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Neste estudo, foram testados diferentes modelos, incluindo Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, com o objetivo de identificar o mais adequado para a interpretação dos resultados e aprimoramento das condições no projeto de sistemas de adsorção.

2.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção sólido-líquido é descrita como a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo. Esse processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma massa líquida externa para o interior das partículas do adsorvente. Os modelos cinéticos foram propostos para analisar dados experimentais, como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e o modelo de Elovich, os quais foram aplicados nesta pesquisa (Elodoma et al, 2023; Câmara et al, 2020).

2.3.3 Adsorção do fármaco tetraciclina

2.3.3.1 Cinética de adsorção do fármaco tetraciclina

A taxa de adsorção da tetraciclina foi estudada inicialmente no intervalo de tempo entre 1 minuto e 24 horas, sob agitação de 150 rpm (rotação por minuto) em uma mesa agitadora (SL - 180/DT - SOLAB). Nos estudos cinéticos, 25 mL da solução aquosa de tetraciclina contendo 500 ppm e 0,3 g dos adsorventes foram colocados em erlenmeyers. A partir dessa etapa, a capacidade de adsorção dos adsorventes foi calculada pela aplicação dos modelos cinéticos. Os ajustes dos modelos foram realizados com as ferramentas de Excel e Origin 2019b

2.3.3.2 Equilíbrio de adsorção do fármaco tetraciclina

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando pontos correspondentes a concentrações entre 25 e 500 mg.g-1 de tetraciclina. Erlenmeyers de 250 mL foram utilizados com 0,3 g de bentonita natural e ácida e 25 mL da solução estudada, com agitação de 150 rpm durante 30 minutos. Com a finalidade de separar a parte sólida da parte líquida, as soluções foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm. O equilíbrio

de adsorção foi estudado com o uso dos modelos estudados.

2.3.3.3 Quantificação do teor de fármaco

O teor de cloridrato de tetraciclina na solução, com concentração inicial de 500 ppm, após os ensaios de adsorção, foi determinado utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu 1800) no comprimento de onda de 360 nm, para a obtenção da concentração final da tetraciclina.

2.3.3.4 Influência do pH. Para avaliar a influência da mudança de pH do meio na adsorção do fármaco, utilizou-se soluções-tampão 0,1 mol.L-1 nos pH 2,5, 4,5, 6,5 e 8,5, com a solução do fármaco, de concentração 300 ppm. As determinações das concentrações finais de tetraciclina ocorreram utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu 1800) no comprimento de onda de 360 nm.

2.3.3.5 Tratamento fotodegradativo do fármaco residual

Para realizar essa etapa, o sobrenadante obtido após o processo de adsorção (500 ppm TC - 40 min com a BN), contendo a fração residual de tetraciclina não adsorvida, foi transferido para um reator fotocatalítico simples. Como mostrado na Figura 4, a solução foi irradiada com duas lâmpadas germicidas, cada uma com potência de 9W, emitindo luz na faixa do UV-C, com comprimento de onda de 253,7 nm, posicionada a uma distância fixa de 10 cm. Alíquotas de 1,5 mL foram coletadas em diferentes intervalos de tempo (10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 120 150 e 180 minutos). Além disso, foi realizada a fotodegradação à luz solar utilizando as mesmas co

Resultados e Discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do pH

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que a bentonita natural exibe uma elevada adsorção de TC em pH 2,5, a qual diminui progressivamente à medida que o pH aumenta. Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores que relataram a adsorção de tetraciclina em argilas naturais (Fernandez, 2015). Em pH ácidos, a adsorção de TC na argila natural é principalmente controlada por interações eletrostáticas, sendo a troca catiônica o mecanismo dominante. Verifica-se que, conforme o pH do meio aumenta e aparecem espécies de TC com menor afinidade, a adsorção pode ocorrer por meio de outros mecanismos, como a formação de ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou a formação de complexos com os grupos superficiais do mineral argiloso (Parolo et al., 2008).

3.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os elementos inorgânicos encontrados na bentonita natural (BN) e na bentonita com tratamento ácido (BA1) estão presentes na Tabela 1. O Si apresentou o maior teor em

todas as amostras analisadas, conforme mostrado. O Al e Si são os principais componentes da bentonita, e devido a sua composição possuir um alto teor de montmorilonita, à significativa presença de Al era esperada (Usman, 2024). As impurezas minerais de cristobalita estão associadas à sílica (SiO2) (Nicolás et al, 2024). A bentonita apresentou um teor de Ca de 2,73% e 0,87% de Na, que após o tratamento ácido foi lixiviado, portanto, a bentonita é classificada como Ca-bentonita. Além do Ca, a bentonita contém K e Mg como cátions localizados entre as camadas, que foram reduzidos após o tratamento, confirmando assim a sua eficiência (Silva, 2024).

3.3 Difração de raios X (DRX)

O DRX desta argila é muito característico devido aos picos encontrados de Montmorilonita, Quartzo e Feldspato. A Figura 6 apresenta o padrão de DRX da bentonita natural cálcica. Conforme mostrado, a argila é composta, predominantemente por montmorilonita, com características em d001 = 14,29 Å e d020 = 4,49 Å. O espaçamento basal de d001 = 39,8 Å sugere uma predominância de cálcio, permitindo a classificação das amostras principalmente como bentonita cálcica (Ca-bentonita). Outros picos observados correspondem a impurezas de quartzo e feldspato, comumente encontradas nesta argila (Pokharel, 2021). Após o tratamento ácido, o padrão de difração de raios X da bentonita ativada mostra um alargamento dos picos e o aumento da intensidade, indicando que a estrutura em camadas da bentonita foi parcialmente destruída pelo tratamento, afetando também a cristalinidade do adsorvente. Esse efeito sugere uma deformação da estrutura cristalina. O aumento do pico de quartzo, observado em 2θ em torno de 26° após a ativação ácida, revela que o quartzo, presente como impureza, não foi destruído durante o processo de ativação, e sua intensidade aumenta à medida que a estrutura da bentonita é desintegrada. (Bharali, 2024)

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com de Espectroscopia energia dispersiva de raios X (SEM/EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Bem como reportado em outros trabalhos na literatura (Rianna et al, 2024), a bentonita possui uma amorficidade, devido a morfologia pouco clara vista em uma escala nanométrica. Os tamanhos das partículas variam para cada amostra devido às diferenças no tratamento da composição de cada uma. A imagem do SEM-EDX, mostra algumas aglomerações em cada amostra, que podem ser influenciadas pelo tamanho das partículas de cada amostra como mostrado na Figura 7. As imagens de HRTEM (Figura 8) da bentonita natural (BN) e tratada com ácido (BA1) mostram estruturas de formas irregulares, semelhantes a esferas empilhadas, relatadas por Kgabi, 2023.As imagens (Figura 9) dos mapeamentos obtidas pela análise de EDS confirmam a presença e a dispersão dos componentes atômicos dos argilominerais nas superfícies dos materiais. De forma semelhante aos resultados da análise de FRX, os dados indicam que a composição é predominantemente constituída por átomos de alumínio e silício .

3.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas das amostras BN e BA1 são mostradas na Figura 10, as quais mostram o evento de duas perdas mássicas, a primeira por volta de 100 °C e a segunda por volta de 740 ºC. A perda de massa termogravimétrica nessa fase foi de

8,52%. A significativa perda de massa e a alta taxa de perda sugerem que a bentonita possuía um elevado conteúdo de água de absorção e entre as camadas, sendo rapidamente liberada (Silva, 2024). Os dois grupos hidroxila presentes na estrutura cristalina foram removidos na forma de uma molécula de água, resultando em um pico endotérmico e uma perda de massa termogravimétrica a 447,47°C. Nesta fase, a perda termogravimétrica foi de 0,53%. A temperatura em que a bentonita passa por desidroxilação serve como um indicador para avaliar sua resistência ao calor, refletindo a estabilidade térmica da bentonita. Apesar da remoção da água constitutiva e da perda de suas características originais, o cristal de montmorilonita ainda preserva sua estrutura, apresentando apenas distorções e torções na estrutura em camadas, sem sinais evidentes de amorfização (Hai et al, 2024).

3.6 Isoterma de adsorção e dessorção de N2

As isotermas de adsorção-dessorção de N2 a 77 K para as amostras BN, BNF, BA1 e BA1F estão representadas na Figura 11. De acordo com a classificação IUPAC, estas isotermas são do tipo IV com loops de histerese H2, com P/P0 > 0,9. Na região de baixo P/P0 (P/P0 < 0,1), todas as amostras apresentaram uma pequena quantidade de adsorção de N2, sugerindo que há quase ausência de microporos nas argilas ativadas por ácido. Por outro lado, a adsorção de N2 aumenta significativamente na região de alto P/P0, indicando a presença de mesoporos nessas argilas (Zhong et al, 2024). O tratamento ácido aumentou a área superficial específica (BET), como mostra a Tabela 2, abrindo canais estruturais durante a lixiviação, que dissolveram cátions octaédricos nas superfícies adsorventes (Barrera et al, 2010).

3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raio X (XPS)

A composição química das superfícies dos materiais BA1F, BA1, BNF e BN, determinada por meio da deconvolução dos espectros de XPS, apresentada na Figura 12, está intimamente ligada à sua capacidade de adsorção da tetraciclina. A adsorção de tetraciclina é fortemente influenciada pelas interações entre os grupos funcionais presentes nos adsorventes e as moléculas do antibiótico. Nos espectros de C 1s, observou-se que os materiais BA1F, BA1 e BNF possuem grupos C–C/C–H (Csp^3) e oxigenados, como C–OH e O–C=O, que são cruciais para a adsorção de tetraciclina. Esses grupos podem interagir com as funcionalidades da tetraciclina, como os grupos amino e oxigenados, por meio de interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, potencialmente aumentando a capacidade de adsorção desses materiais (Huang et al, 2023). A análise dos espectros de O 1s mostrou que todos os materiais apresentam oxigênio ligado a grupos carbonila (C=O) e hidroxilas (C–O), que também são importantes para a adsorção, pois podem formar ligações de hidrogênio com a tetraciclina. O material BN, em particular, com maior intensidade nos picos de oxigênio, pode promover interações mais fortes com a tetraciclina, resultando em uma adsorção mais eficiente (Liu et al, 2017; Moura, 2023). Os estados de oxidação do ferro, especialmente a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos materiais BA1F, BA1 e BNF, são outro fator crucial, pois essas espécies metálicas podem coordenar com os grupos funcionais da tetraciclina, aumentando a afinidade do material pelo antibiótico. A presença de óxidos de ferro nos materiais sugere que eles podem oferecer locais ativos adicionais para a adsorção (Sudan et al, 2024; Sales, 2015). A análise dos espectros de K 2p revelou a presença de potássio na superfície dos materiais, especialmente em BN, o que

pode influenciar a adsorção de tetraciclina ao afetar o pH da solução e, assim, a ionização da tetraciclina. Esse ajuste do pH pode alterar a eficiência da adsorção, dependendo das condições experimentais (Silva, 2024).

3.8 Isotermas de adsorção de CO2

As isotermas de adsorção de CO_2 apresentadas na Figura 13, mostram a quantidade de CO_2 adsorvida em função da pressão absoluta para as amostras BN, BA1, BNF e BA1F. Observa-se que o material BN possui a menor capacidade de adsorção, com uma quantidade máxima adsorvida de cerca de 0,18 mmol/g. A curva deste material sobe gradualmente com o aumento da pressão, indicando que o material BN adsorve CO_2 de forma consistente conforme a pressão aumenta (Hamad et al, 2024). Por outro lado, o material BA1 demonstra uma capacidade de adsorção de CO_2 superior à do BN, atingindo aproximadamente 0,26 mmol/g. A forma da isoterma segue um padrão similar, com um aumento progressivo na quantidade adsorvida à medida que a pressão cresce (Wang et al, 2024). Os materiais BNF e BA1F exibem as maiores capacidades de adsorção de CO_2 entre os quatro analisados, com valores que chegam a cerca de 0,32 mmol/g em pressões elevadas. As isotermas de BNF e BA1F são bastante semelhantes, indicando que ambos os materiais têm uma boa eficiência de adsorção, ao longo da faixa de pressão avaliada (Cecília et al, 2018).As curvas das isotermas indicam que todos os materiais seguem um comportamento de adsorção favorável, com uma correlação positiva entre a quantidade de CO_2 adsorvida e a pressão aplicada (Sarode et al, 2024). As variações nas capacidades de adsorção observadas entre os materiais sugerem diferenças em propriedades de superfície, como área superficial específica, tamanho de poros e afinidade pelo CO_2, os quais foram observados com o BET das amostras e a influência do tratamento ácido que influenciam diretamente a eficiência de adsorção. O perfil de adsorção de CO_2 mostrado na figura evidencia diferenças marcantes entre os materiais analisados, refletindo a influência direta da composição elementar e das modificações químicas introduzidas. Observa-se que BN apresenta a menor capacidade de adsorção, em consonância com seu teor mais elevado de Fe e menor proporção de grupos estruturais que favorecem a captura do gás ácido (Akhmetkaliyeva et al, 2025). Já BA1, mais rico em Si e Al, mostra maior desenvolvimento estrutural e porosidade, resultando em desempenho superior. Entretanto, os materiais que possuem o fármaco (BNF e BA1F) apresentam a mais alta adsorção de CO_2, superando significativamente seus precursores. Esse aumento está associado à presença de grupos nitrogenados provenientes da tetraciclina, que atuam como sítios básicos adicionais capazes de interagir com o carbono eletrofílico do CO_2, favorecendo interações ácido-base e ampliando a capacidade de captura (Liu et al, 2024; Rezaee et al, 2024).

3.9 Isotermas de Adsorção

Para descrever a relação entre o adsorvente e o adsorbato, quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio em diferentes concentrações iniciais, foram aplicados os modelos matemáticos de isoterma de Langmuir, Freundlich, SIPS e Temkin, conforme ilustrado na Figura 14. Os parâmetros desses modelos estão presentes na Tabela 3 e, fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície específica e a afinidade entre adsorbato e adsorvente. Os cálculos das isotermas de equilíbrio indicaram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich ($R^2 > 0,9873$),

sugerindo um processo de adsorção favorável em sistemas heterogêneos ou de adsorção em multicamadas.Além disso, os valores de $1 < n < 10$ confirmam a favorabilidade do processo de adsorção do fármaco em estudo (Freundlich, 1906). Também foi observado um ajuste ao modelo de Temkin ($R^2 > 0,9163$), sugerindo que ocorre um decréscimo linear no calor de adsorção das moléculas do adsorbato à medida que a superfície do adsorvente é coberta, além de indicar que o processo apresenta uma distribuição máxima da energia de adsorção (Sales, 2015; Silva, 2024).Os resultados para o modelo de Langmuir ($R^2 > 0,5722$), sugerem um mecanismo de quimissorção e que o processo de adsorção ocorre com a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, com um número finito de sítios (Langmuir, 1916). Os dados obtidos com o modelo matemático SIPS não obteve bons resultados.

3.10 Cinética de Adsorção

Comparando o argilomineral antes e após o tratamento, verificou-se que a BA1 apresentou a maior capacidade de adsorção experimental (qe = 41,35 mg.g-1). O estudo de adsorção com a BN modificada com HCl 1 mol.L-1 (qe = 40,98 mg.g-1) mostrou um aumento na quantidade adsorvida do fármaco em comparação com a BN (qe = 40,60 mg.g-1) (Figura 15 e Tabela 4), evidenciando a eficácia do tratamento ácido na melhoria do processo de adsorção da tetraciclina. Entre os três modelos estudados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados, com um coeficiente de determinação próximo a 1 ($R^2 = 0,999$). Além disso, esse modelo apresentou uma pequena diferença entre os valores de qe experimental (41,35 mg.g-1) e calculado (40,60 mg.g-1), sugerindo que a quimissorção é a etapa determinante na taxa de adsorção da tetraciclina, envolvendo um mecanismo de troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Silva, 2024). A equação de Elovich também foi aplicada (Figura 11C) e mostrou um baixo ajuste para a BA1 com $R^2 > 0,6831$, indicando que o modelo de regressão não explica bem a variabilidade dos dados (Eldoma, 2023). Para investigar mais detalhadamente os parâmetros difusionais deste processo, foi aplicada a teoria de difusão do filme de Boyd, como vistos na Tabela 4. A evolução temporal do parâmetro Bt, apresentada na Figura 11D não demonstrou um comportamento linear, sugerindo que a difusão em poros não é o estágio limitante na taxa do mecanismo. Isso aponta para a presença de uma resistência significativa à transferência de massa no filme externo (Han et al., 2024). Conforme demonstrado na Tabela 4, a constante de taxa de difusão no filme líquido (kb) foi determinada em 0,03 min^{-1}, evidenciando uma capacidade difusional reduzida, atribuída à elevada concentração inicial do adsorbato (Câmara, 2019).

3.11 Tratamento fotodegradativo do fármaco residual

3.11.1 Tratamento sem fotocatalisador

Os dados experimentais da fotodegradação TC em meio aquoso, e sem fotocatalisador, foram ajustados ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, considerando baixas concentrações do contaminante, como apresentado na Figura 16. O modelo apresentou uma boa correlação ($R^2 = 0,9821$), indicando que a cinética da reação é adequadamente descrita pelo mecanismo proposto. A constante cinética obtida a partir da regressão foi de aproximadamente 0,1909 min^{-1}, refletindo uma taxa significativa de remoção do fármaco. Este comportamento pode ser atribuído principalmente à ação direta da

radiação UV-C sobre o meio aquoso, que promove a formação de espécies reativas altamente oxigenadas, especialmente radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação da molécula do antibiótico (Ollis, 2018). Em sistemas aquosos expostos à radiação UV-C, o modelo ainda é aplicável, pois admite que a etapa limitante da reação envolve a geração de espécies reativas de oxigênio que reagem com o contaminante em solução (Zhang et al., 2018; Tran et al., 2023). A elevada correlação do modelo sugere que a taxa de degradação da tetraciclina depende não apenas de sua concentração em solução, mas também da disponibilidade de radicais hidroxila ou outros oxidantes produzidos pela interação da radiação UV-C com a água ou constituintes do meio. Esses radicais são altamente reativos e podem fragmentar a molécula de tetraciclina em subprodutos menores e menos complexos. Portanto, mesmo sem funcionalização catalítica, o sistema promoveu remoção parcial do antibiótico, evidenciando a importância da fotólise indireta mediada por espécies reativas (Buth, 2009).

3.11.2 Tratamento com fotocatalisador H_2O_2

A eficiência da fotodegradação do cloridrato de tetraciclina na presença de 9,8 mmol de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi avaliada ao longo de 240 minutos de irradiação, conforme apresentado na Figura 17. Os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010). O ajuste apresentou alto R^2, indicando excelente concordância com o modelo cinético, e a constante cinética foi de 0,0142 min^{-1}, refletindo taxa constante de degradação ao longo do tempo. Observou-se aumento progressivo de ln(Ci/Cf), de 2,02 aos 60 minutos para 4,54 aos 240 minutos, evidenciando redução contínua da concentração do fármaco e elevada eficiência do sistema fotocatalítico na mineralização do contaminante. A presença de H_2O_2 contribuiu significativamente para a formação de radicais hidroxila e outras espécies oxidantes, acelerando a degradação da tetraciclina por mecanismos de oxidação avançada (Silerio-Vázquez et al., 2024; Song et al., 2022). Estes resultados indicam que a fotodegradação do fármaco, sob irradiação e com H_2O_2, segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, com alta correlação linear e desempenho reacional eficiente. Essa abordagem é consistente com literatura sobre sistemas fotoinduzidos envolvendo peróxidos ou catalisadores semimetálicos (Jiang et al., 2022), corroborando a validade do modelo aplicado neste estudo.

3.11.3 Tratamento sem fotocatalisador à luz solar

A cinética de degradação também foi avaliada sob luz solar sem a presença de catalisador, ajustando-se novamente ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Figura 18). O tratamento matemático dos dados apresentou excelente ajuste linear ($R^2 = 0,9969$), descrito pela equação $y = 0,0039x + 0,6233$, confirmando que a reação segue cinética de pseudo-primeira ordem mesmo sem catalisador (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010). Este comportamento está de acordo com relatos de literatura, em que processos fotoinduzidos sem espécies auxiliares geram degradação lenta e limitada. Ao longo de 300 minutos de irradiação, ln(Ci/Cf) atingiu cerca de 1,8, indicando redução gradual da concentração do contaminante, porém significativamente inferior ao sistema catalisado. A constante de velocidade ($k = 0,0039\ min^{-1}$) é cerca de uma ordem de magnitude menor que o valor obtido na presença de H_2O_2 ($k = 0,0537\ min^{-1}$), evidenciando grande diferença na eficiência dos sistemas. A baixa performance deve-se à limitação na formação de espécies oxidantes; sem H_2O_2, os radicais •OH são gerados apenas pela

excitação direta da água, tornando o processo pouco eficiente (Song et al., 2022; Silerio-Vázquez et al., 2024; Bautitz, 2006).

3.11.4 Tratamento com fotocatalisador H_2O_2 à luz solar

A degradação foi monitorada na presença de 9,8 mmol de H_2O_2 sob luz solar e ajustada ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, adequado para processos fotodegradativos heterogêneos, considerando a relação entre taxa de reação e concentração do contaminante adsorvido no catalisador (Hinshelwood, 1940; Chong et al., 2010). Conforme Figura 19, o ajuste resultou em y = 0,4226e^0,0537x com R^2 = 0,9997, indicando forte correlação dos dados com o modelo de pseudo-primeira ordem. Após 60 minutos, a baixa concentração residual levou a valores negativos no equipamento, restringindo a análise a quatro pontos experimentais, que mesmo assim demonstraram clara tendência de aumento de ln(Ci/Cf), confirmando redução progressiva da concentração do poluente. A constante cinética de 0,0537 min^{-1} indica taxa de degradação significativa, compatível com sistemas fotocatalíticos eficientes. Esse comportamento corrobora resultados reportados na literatura, confirmando que o modelo de Langmuir-Hinshelwood é adequado para descrever a cinética de fotodegradação da tetraciclina em presença de H_2O_2 e radiação solar (Bautitz, 2006).

Conclusão

4 CONCLUSÃO

O argilomineral bentonita é apresentado neste estudo como um adsorvente promissor para a remoção de contaminantes provenientes da indústria farmacêutica em efluentes aquosos. Em alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS, Agenda 2030), especialmente o objetivo 12, algumas caracterizações e aplicações não foram realizadas para o adsorvente BA2,5, reduzindo, assim, o uso de reagentes e a geração de resíduos no estudo, uma vez que o adsorvente BA1 demonstrou maior eficiência na remoção do contaminante testado. Este material, tanto em sua forma natural quanto após o tratamento ácido, foi caracterizado por diversas técnicas químicas, como XPS, FRX e EDS, revelando uma composição rica em silício e alumínio. As análises de MEV e MET indicaram que a bentonita se organiza em aglomerados com alta amorficidade, sendo pouco clara, vista em uma escala nanométrica. Além disso, o tratamento ácido causou a lixiviação de impurezas da superfície do adsorvente, resultando em um aumento significativo da área superficial. A composição química das superfícies dos materiais, como evidenciado pelos espectros de XPS, desempenha um papel fundamental na adsorção de tetraciclina. Os materiais BA1F, BA1 e BNF, com maior presença de grupos oxigenados e ferro em diferentes estados de oxidação, provavelmente apresentam uma maior capacidade de adsorção devido a interações químicas favoráveis. O material BN, com sua maior oxidação superficial e presença de potássio, pode exibir uma adsorção diferenciada, influenciada por variáveis como o pH e a capacidade de formar ligações de hidrogênio com a tetraciclina. No processo de adsorção a bentonita foi utilizada como adsorvente para a remoção do antibiótico tetraciclina em meio aquoso. De acordo com a análise dos resultados obtidos através dos estudos cinéticos, estabeleceu-se que a melhor condição de utilização é a BA1 foi

um tempo de 30 minutos e 0,30 g de adsorvente. O ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Freundlich sugerem que o processo de adsorção ocorre por quimissorção e fisissorção, sendo assim tendo relação de químicas e física entre adsorvente e adsorbato. A incorporação de fármacos contendo grupos funcionais básicos em adsorventes é uma estratégia promissora para otimizar a remoção de CO_2, combinando as características estruturais da matriz com a funcionalização química oferecida pelas moléculas orgânicas. Além disso, a etapa de fotodegradação atuou como processo complementar, favorecendo a degradação do fármaco residual por meio da geração de espécies oxidantes sob radiação UV-C. Esse resultado reforça a eficiência da associação entre adsorção e fotodegradação como estratégia sustentável para o tratamento de efluentes farmacêuticos. A modificação das superfícies dos materiais, como o tratamento ácido com HCl 1 mol.L-1, otimizam a presença de certos grupos funcionais e estados de oxidação, aumentando a eficiência de adsorção de tetraciclina.

Referências

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*Não cabe todas as referências, caso queira ver as demais entre em contato comigo pelo email: aisha.silva.029@ufrn.edu.br

Abdollahi, Y., Zakaria, A., Matori, K.A. et al. Interactions between photodegradation components. Chemistry Central Journal 6, 100 (2012). https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-100

Akhmetkaliyeva, S. et al. Past and present bacterial communities in deglaciating northern latitude catchments reveal varied soil carbon sequestration potential. The Science of The Total Environment, v. 969, p. 178723–178723, 1 mar. 2025. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178723

Assis, .L.M., Junior, E.D., de Almeida, J.M.F. et al. Photocatalytic degradation of Novacron blue and Novacron yellow textile dyes by the TiO2/palygorskite nanocomposite. Environ Sci Pollut Res 28, 64440–64460 (2021). https://doi.org/10.1007/s11356-021-15519-5

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

Barbosa, M. I. R.; Amorim, L. V.; Ferreira, H. C. Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas. Cerâmica, v. 53, p. 354–360, 1 dez. 2007. Doi: 10.1590/S0366-69132007000400004

Barrera D, Villarroel J, Torres D, Sapag K. Síntesis y caracterización de extruidos cerámicos de bentonita para la remoción de pb (ii) en solución acuosa. iberomet xix conamet/sam. 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE.

Buth, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO2 suportado. Ufrgs.br, 2009.

Bharali, P. Acid Treatment on Bentonite Clay for the Removal of Fast Green FCF Dye from Aqueous Solution. Environmental Quality Management, v. 34, n. 1, 25 jun. 2024. https://doi.org/10.1002/tqem.22274

Câmara, A.B.F.; Sales, R.V.; Bertolino, L.C.; Furlanetto, R.P.P.; Rodríguez-Castellón, E.; Carvalho, L.S. Novel application for palygorskite clay mineral: a kinetic and thermodynamic assessment of diesel fuel desulfurization. Adsorption, v. 26, p. 267-282, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10450-019-00144-z

Cecília J.A., Vilarrasa-García E., Cavalcante Jr C.L., Azevedo D.C.S., Franco F., Rodríguez-Castellón E. Evaluation of two fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) for CO2 Capture. Journal of Environmental Chemical Engineering v. 6, 4573-4587, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.001

Chong M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, maio 2010. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039

Elodoma, M. A. Studies on the isotherm, kinetic, and thermos-sorption aspects of the Cr (VI) uptake onto commercial bentonite. Jouf University Science and Engineering Journal(JUSEJ) 2023; 10(2): 8- 9. Disponível em: https://www.ju.edu.sa/fileadmin/jouf_University_Science_and_Engineering_Journal/Journal/AUSEJ_10-22_01.pdf#page=103. Acesso: 10 jul. 2025.

Farto, C.D.; Athayde Jr., G.B.; Sena, R.F.; Rosenhain, R. 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. Disponível em: https://www.abrh.org.br/OJS/index.php/REGA/article/download/521/64/3162.

Fernandez, F.A. Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas. Neuquén, Diciembre de 2015

Hai, L., Wang, J. Experimental study on the heat treatment reaction process of bentonite. Sci Rep 14, 16649 (2024). https://doi.org/10.1038/s41598-024-67555-z

Hamad, N. H. et al. Optimized Bentonite Clay Adsorbents for Methylene Blue Removal. Processes, v. 12, n. 4, p. 738–738, 5 abr. 2024. https://doi.org/10.3390/pr12040738

Han, G. et al. Preparation of lanthanum-modified bentonite and its combination with oxidant and coagulant for phosphorus and algae removal. Journal of water process engineering, v. 59, p. 104925–104925, 1 mar. 2024. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104925

Hinshelwood, C. N. The kinetics of chemical change. 4. ed. Oxford: Clarendon Press, 1940.

Huang, C., Ma, Q., Zhou, M. et al. Adsorption Effect of Oxalic Acid-Chitosan-Bentonite Composite on Cr6+ in Aqueous Solution. Water Air Soil Pollut 234, 540 (2023). https://doi.org/10.1007/s11270-023-06543-x

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, maio 2022. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113464

Kgabi, D. P.; Ambushe, A. A. Characterization of South African Bentonite and Kaolin Clays. Sustainability, v. 15, n. 17, p. 12679–12679, 22 ago. 2023. https://doi.org/10.3390/su151712679

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, out. 2020. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104364

Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, v. 38, p. 2221–2295, 1916.https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02268a002

Leite, H. Debate sobre venda de remédios em supermercados e pela internet coloca R$ 20 bilhões em disputa. 2022. Disponível em: https://cev.fgv.br/noticia/debate-sobre-venda-de-remedios-em-supermercados-e-pela-internet-coloca-r-20-bilhoes-em. Acesso em: 12 jul. 2025.

Liu, WT., Tsai, SC., Tsai, TL. et al. Characteristic study for the uranium and cesium sorption on bentonite by using XPS and XANES. J Radioanal Nucl Chem 314, 2237–2241 (2017). https://doi.org/10.1007/s10967-017-5584-4

Liu, Y. et al. CO2 Capture Using Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Waste Printed Circuit Boards. ACS Sustainable Resource Management, 18 dez. 2024. https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00417

Luo, P.; Zhang, J.; Zhang, B.; Wang, J.; Zhao, Y.; Liu, J. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr (VI) removal. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, p. 10246–10252, 2011. Disponível em:https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie200951n.

Maia, P.P.; Rath, S.; Reyes F.G.R. Antimicrobianos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. Segurança Alimentar e Nutricional, v. 16, n. 1, p. 49-64, 2009. Disponível em:https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/san/article/view/1811

Moura, Heloise Oliveira Medeiros de Araujo. Innovative methodologies in the concept of biorefinery for the analysis and derivatization of lignocellulose. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra -

CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ). 169 f. Natal: UFRN, 2023.

Nicolás, M. F. et al. Low-temperature sintering of ceramic bricks from clay, waste glass and sand. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1 jun. 2024.

Ollis, D. F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. Frontiers in Chemistry, v. 6, 31 ago. 2018. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00378

Parolo M.E., Savini M., Valles J., Baschini M., Avena M. Tetracycline adsorption on montmorillonite: effects of pH and ionic strength. Applied Clay Science 40 (2008) 179-186.

Regitano, J.B. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 34, p. 601-616, 2010. Disponível em. Materials Science for Energy Technologies, v. 7, p. 282–286, 1 jan. 2024.

Rezaee, P., Asl, S.A., Javadi, M.H. et al. DFT study on CO2 capture using boron, nitrogen, and phosphorus-doped C20 in the presence of an electric field. Sci Rep 14, 12388 (2024). https://doi.org/10.1038/s41598-024-62301-x

Anexos

Figura 1. Problemas com contaminação de fármacos em efluentes brasileiros.

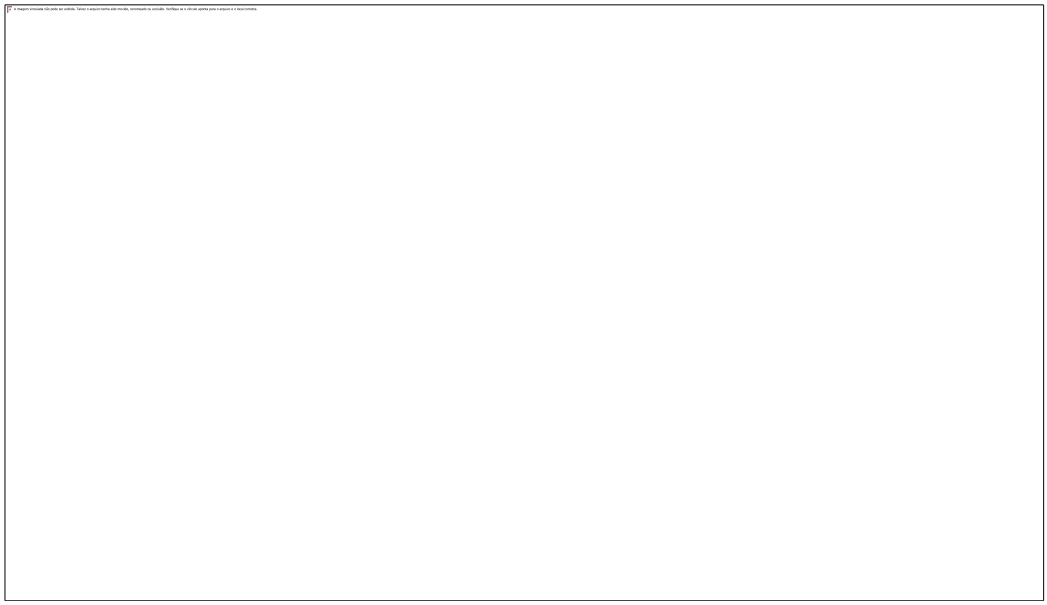


Figura 2. Molécula do fármaco Cloridrato de Tetraciclina

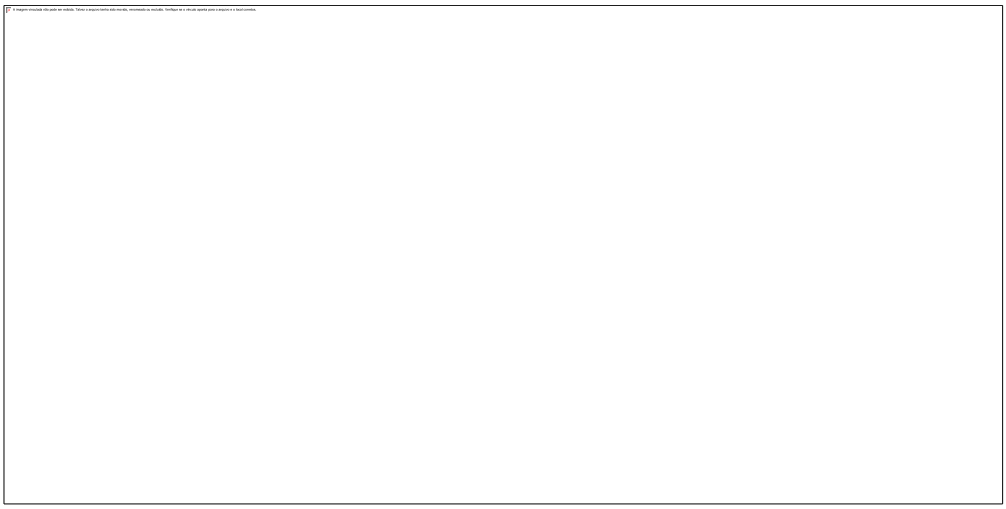


Figura 3. Estrutura Cristalina do argilomineral Bentonita

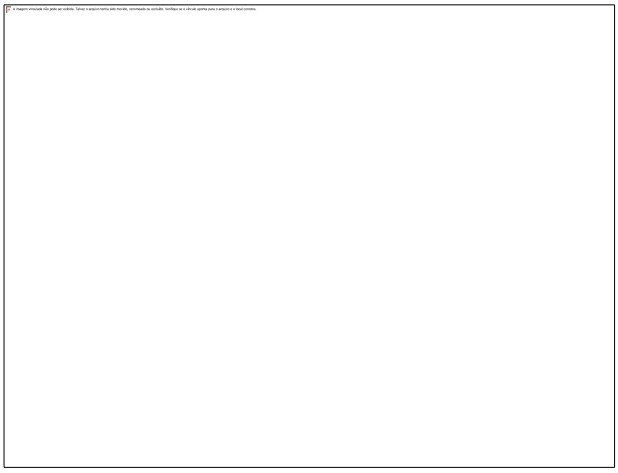


Figura 4. Sistema simples de fotodegradação utilizando luz UV-C.

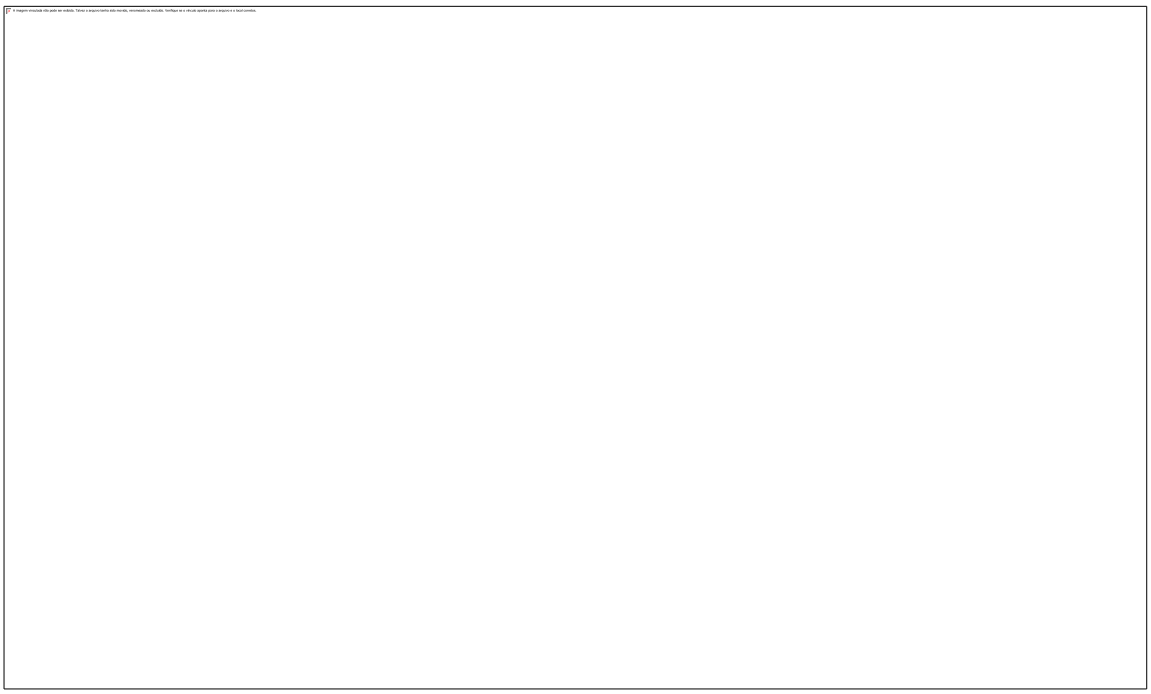


Figura 5. Influência do pH na adsorção da tetraciclina (TC) com BN.

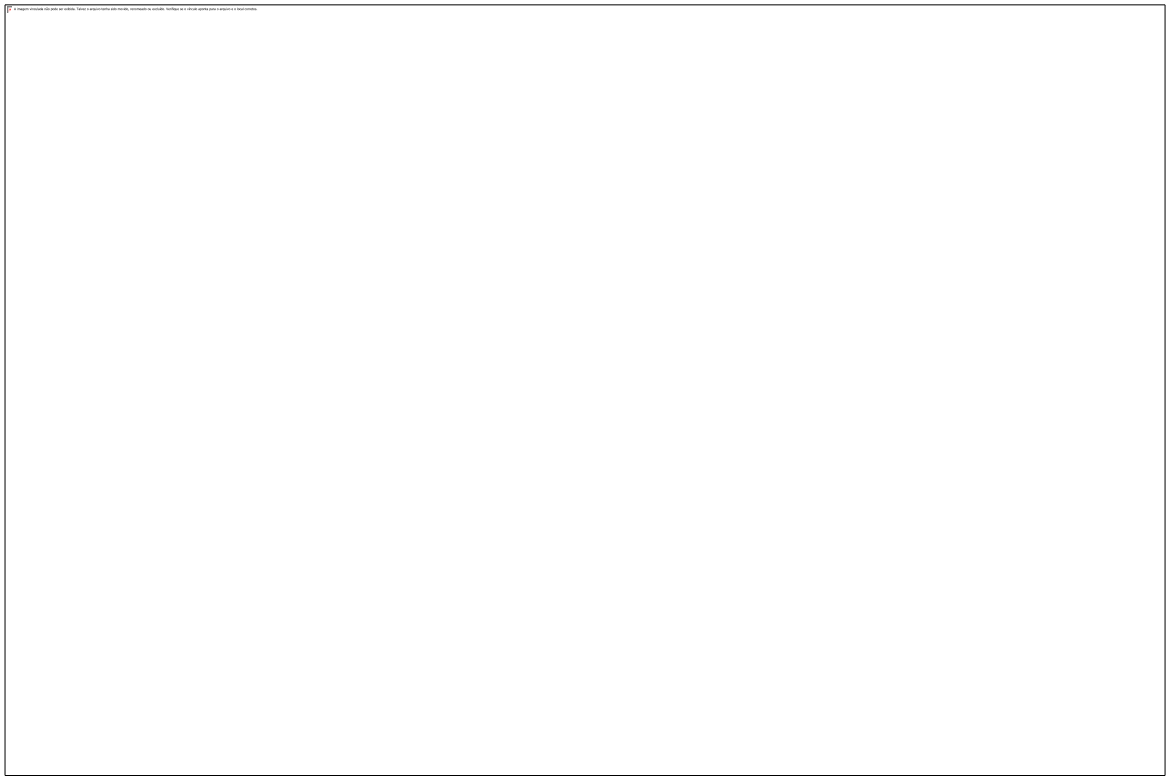


Tabela 1. FRX das amostras BN e BA1.

Figura 6. DRX da Bentonita sódica natural (BN), natural com fármaco (BNF), ácida (BA1) e ácida com fármaco (BA1).

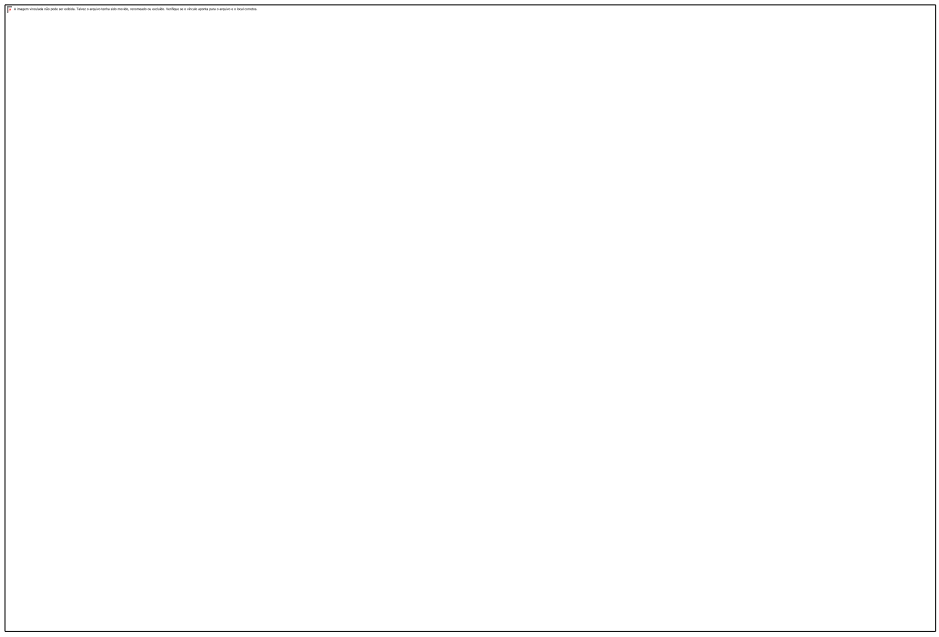


Figura 7. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras BN, BA1, BNF e BA1F.

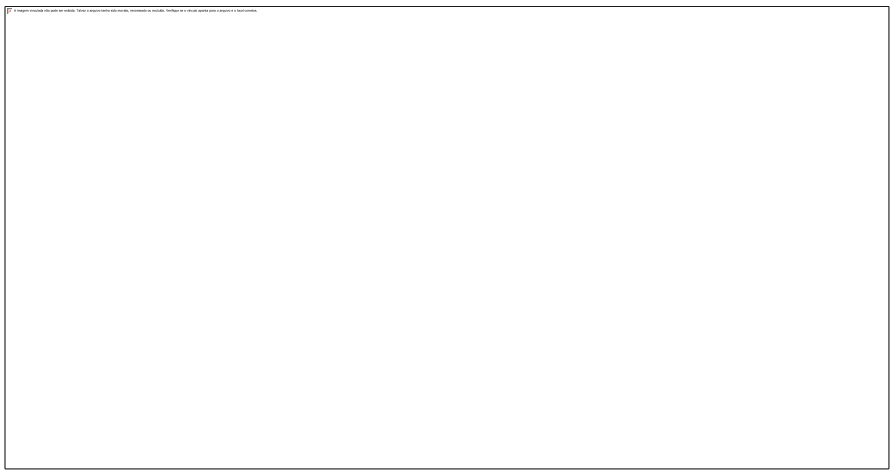


Figura 8. HRTEM das amostras BN (A) e BA1 (B).

Figura 9. Mapeamento EDS das amostras BN (A) e BA1 (B).

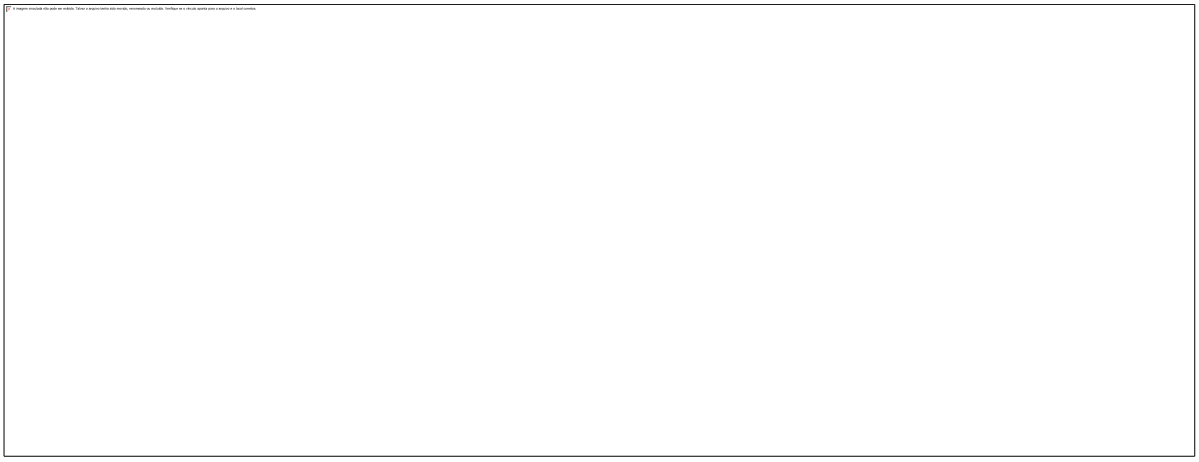


Figura 10. Análises termogravimétricas das amostras BN e BA1.

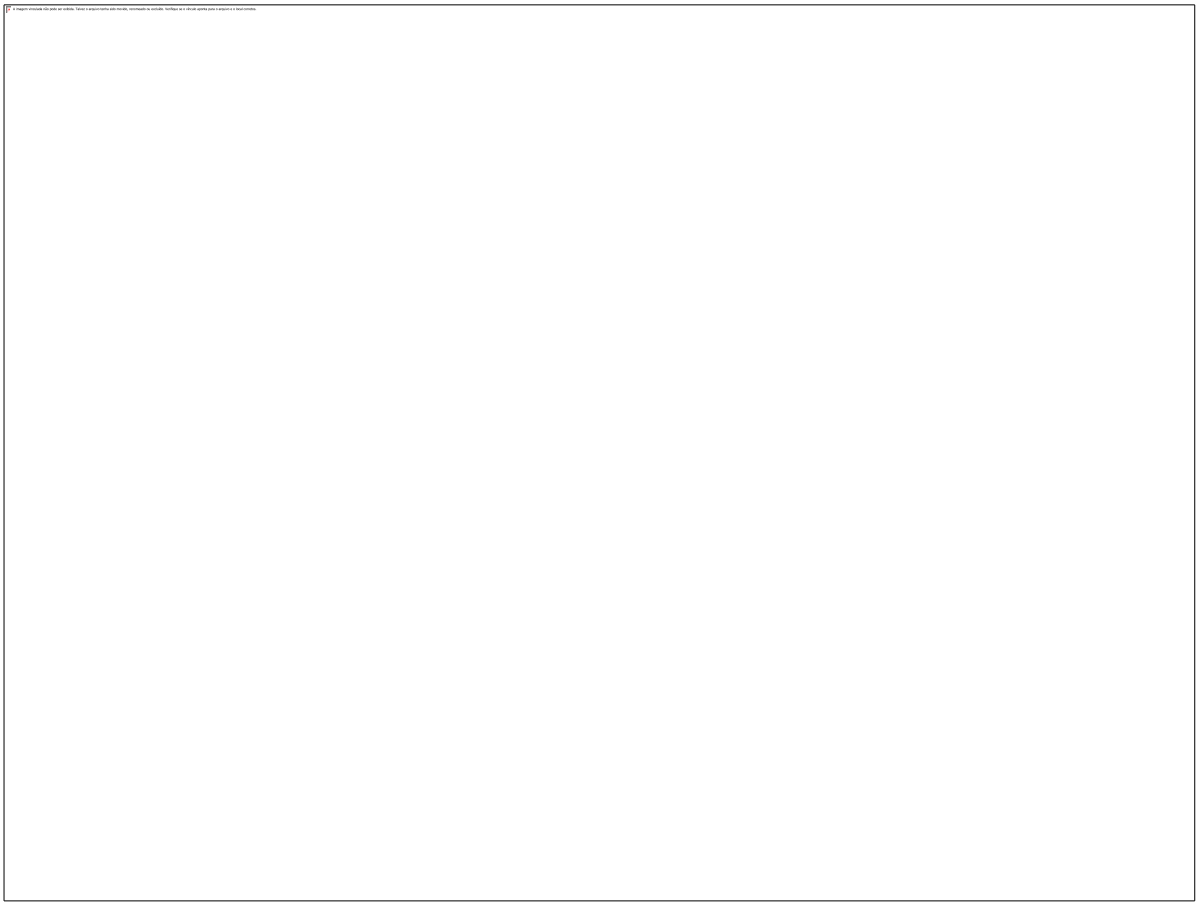


Figura 11. Isotermas de adsorção de N2 das amostras BN, BNF, BA1 e BA1F.

Tabela 2. Dados da adsorção de N2 das amostras.

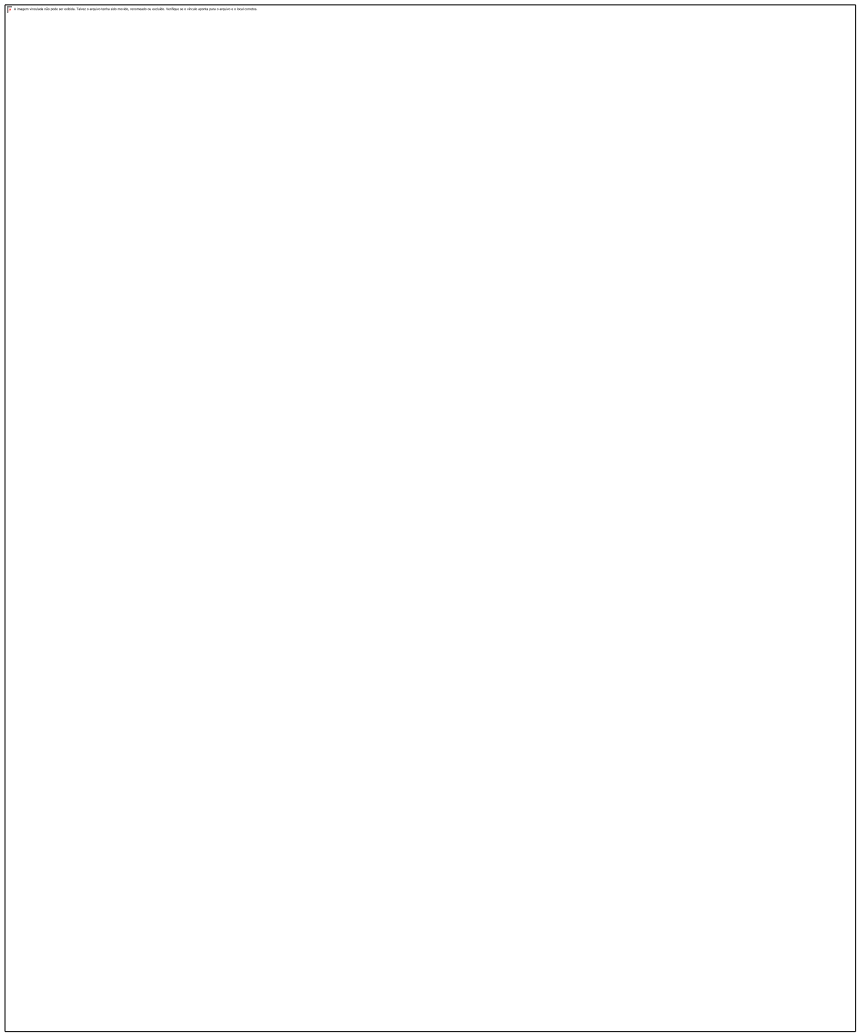


Figura 12. Deconvolução do espectro de XPS dos elementos presentes na superfície das amostras.

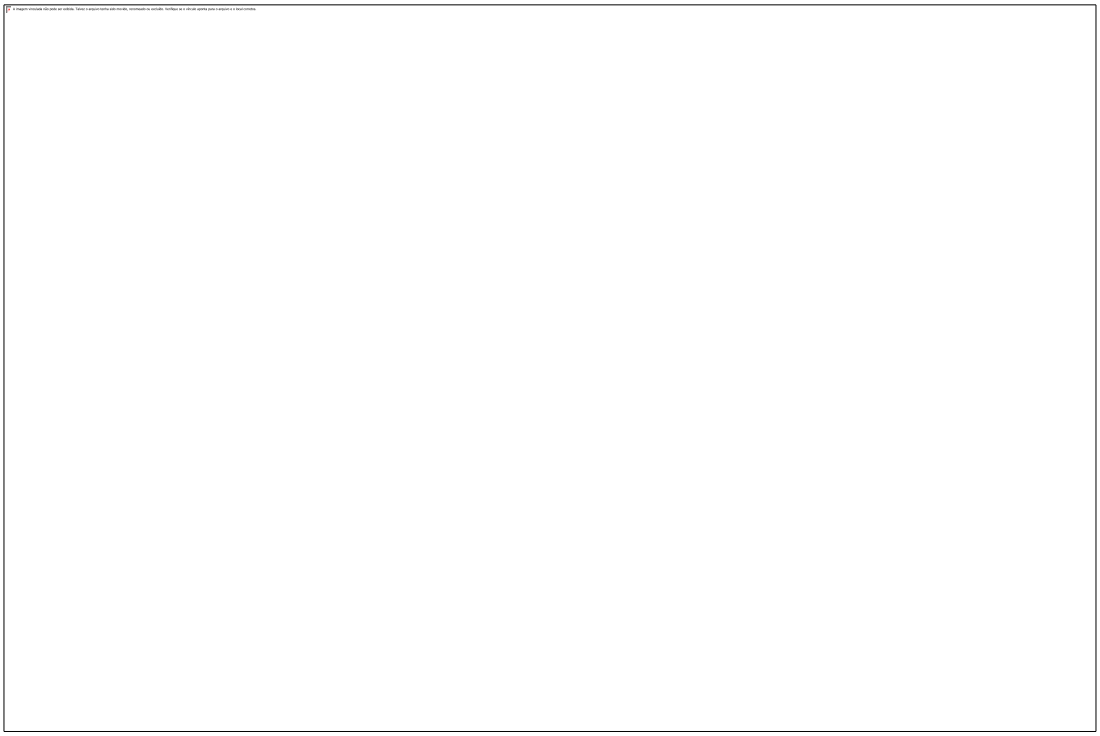


Figura 13. Isotermas de adsorção de CO2 das amostras BN, BNF, BA1 e BA1F.

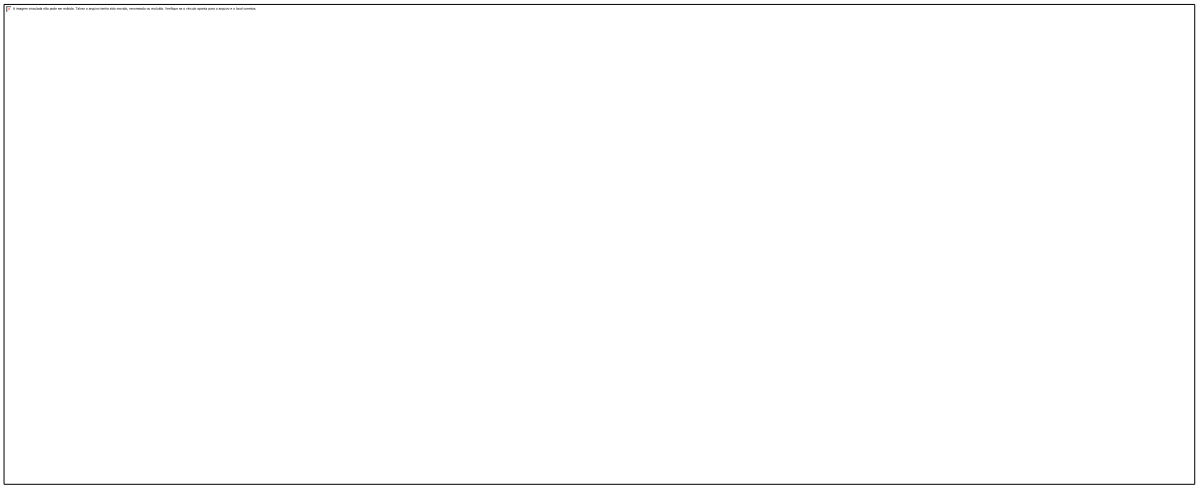


Figura 14. Isotermas de adsorção das amostras BN e BA1.

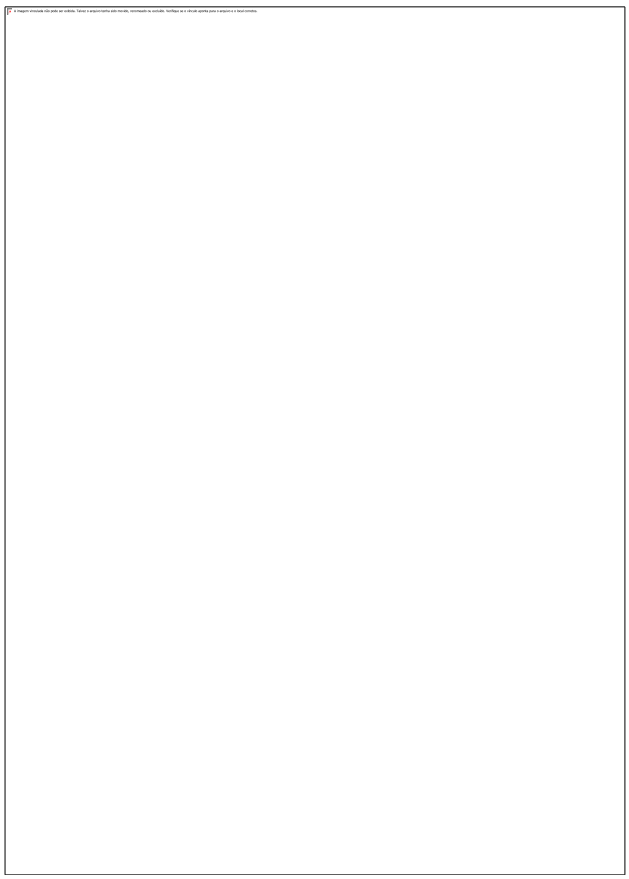


Tabela 3. Parâmetros isotérmicos das amostras BN e BA1.

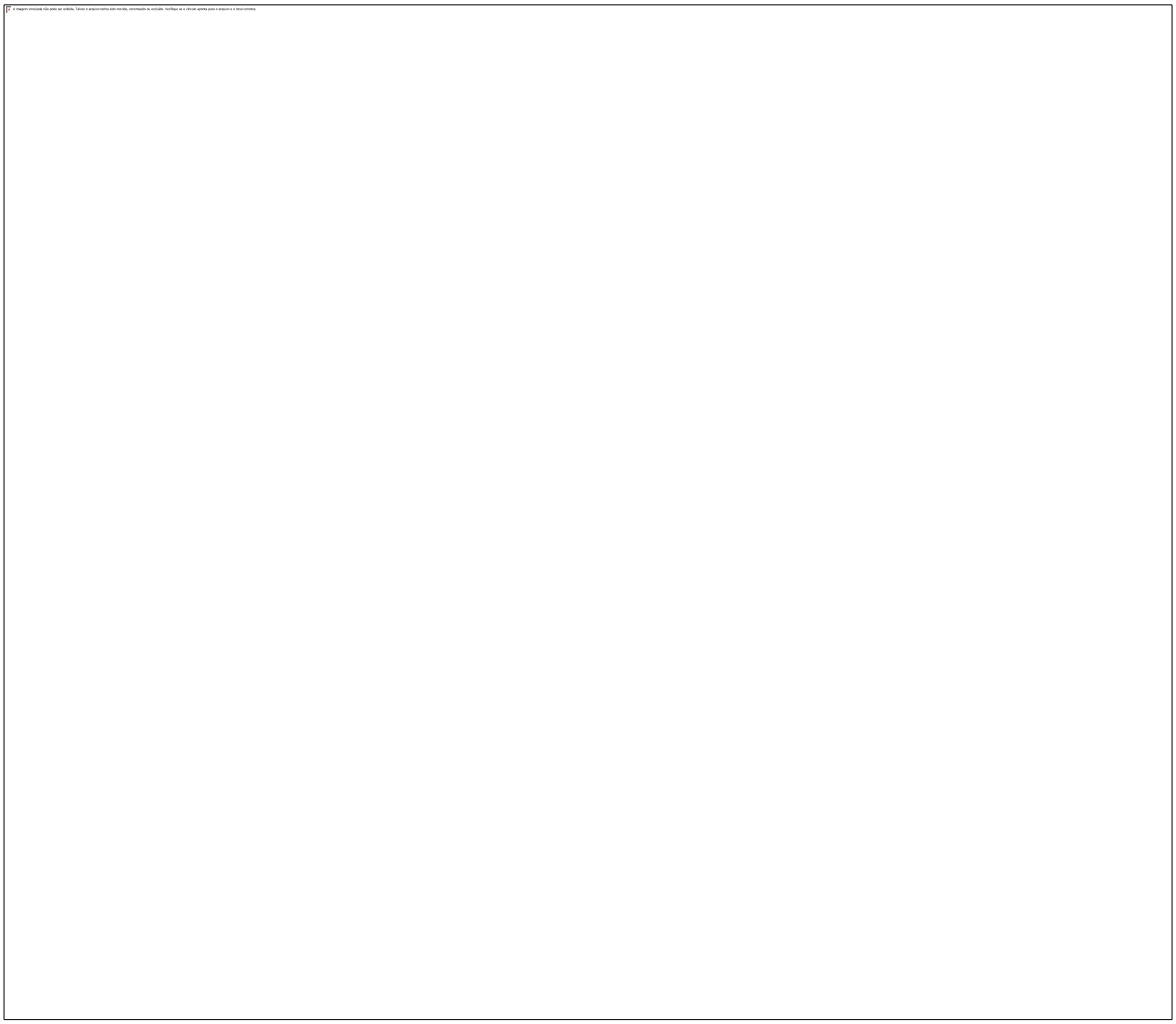


Figura 15. Gráficos da cinética de adsorção das amostras BN e BA1, para os modelos de Pseudo Segunda Ordem (A), Pseudo Primeira Ordem (B), Elovich (C) e Difusão em filme de Boyd (D).

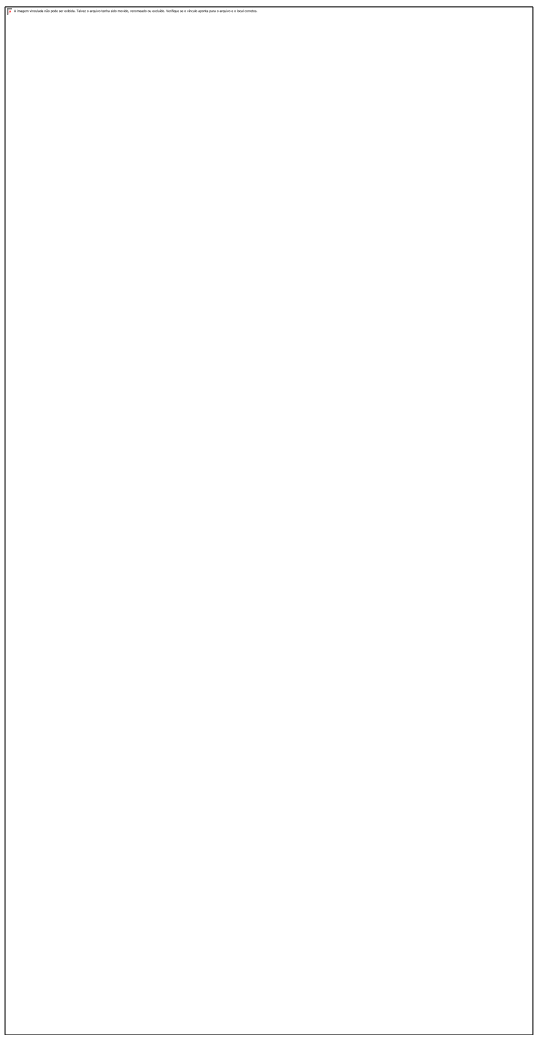


Tabela 4. Parâmetros cinéticos das amostras BN e BA1.

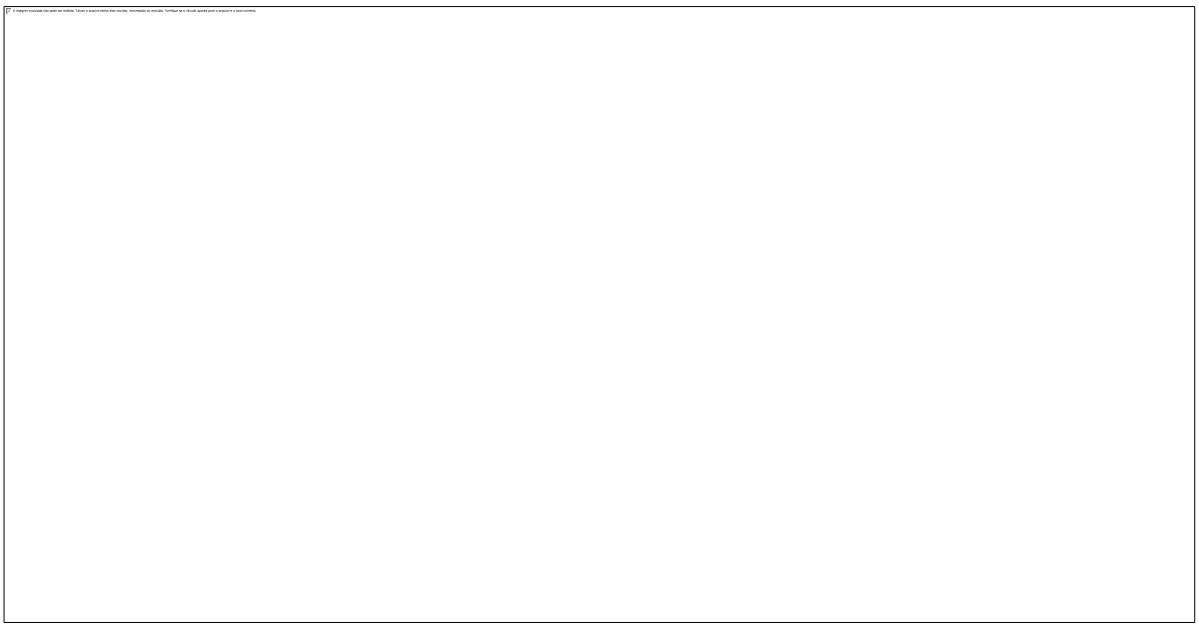


Figura 16. Gráficos da cinética de fotodegradação do fármaco, sem catalisador, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.

Figura 17. Gráficos da cinética de fotodegradação do fármaco, com catalisador, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.

Figura 18. Gráficos da cinética de fotodegradação à luz solar do fármaco, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.

Figura 19. Gráficos da cinética de fotodegradação à luz solar do fármaco, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado.

CÓDIGO: ET1281

AUTOR: MONIQUE ELIZABETH SILVA DE AGUIAR FURTADO

COAUTOR: JOSE HENRIQUE ANDRADE DA SILVA

ORIENTADOR: LIVIA NUNES CAVALCANTI

TÍTULO: Descarboxilação redutiva catalisada por ferro para produção de biocombustíveis drop-in.

Resumo

O uso intensivo de combustíveis fósseis tem acentuado impactos ambientais e reforçado a necessidade de fontes renováveis de energia. Entre as alternativas, destacam-se os combustíveis drop-in, equivalentes funcionais aos derivados de petróleo. Contudo, as rotas industriais convencionais para sua produção geralmente requerem altas temperaturas, pressões elevadas e hidrogênio fóssil, limitando sua viabilidade sustentável. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia baseada na descarboxilação catalítica redutiva de ésteres redox-ativos derivados do ácido láurico, utilizando catalisador comercial à base de ferro e fonte de hidrogenio de baixo custo, sob condições brandas de pressão e temperatura. O éster redox-ativo foi obtido com rendimento de 80%, e a etapa inicial de otimização reacional resultou em rendimentos superiores a 70% para a formação de undecano, hidrocarboneto relevante na faixa do bioquerosene de aviação. Os resultados demonstram a eficiência e seletividade da metodologia, indicando seu potencial como rota promissora para a produção de biocombustíveis renováveis em maior escala.

Palavras-chave: descarboxilação redutiva; catálise por ferro; biocombustíveis drop-in;

TITLE: Iron-Catalyzed Reductive Decarboxylation for the Production of Drop-in Biofuels

Abstract

The intensive use of fossil fuels has intensified environmental impacts and highlighted the need for renewable energy sources. Among the alternatives, drop-in fuels stand out as functional equivalents to petroleum-derived products. However, conventional industrial routes for their production often require high temperatures, elevated pressures, and fossil-derived hydrogen, which limit their sustainable application. In this study, a

methodology based on the reductive catalytic decarboxylation of redox-active esters derived from lauric acid was developed, employing a commercial iron catalyst and a low-cost silane source under mild pressure and temperature conditions. The redox-active ester was obtained with a yield of 80%, and the initial optimization steps provided yields above 70% for the formation of undecane, a hydrocarbon of interest within the bio-jet fuel range. The results demonstrate the efficiency and selectivity of the methodology, indicating its potential as a promising route for the large-scale production of renewable drop-in biofuels.

Keywords: reductive decarboxylation; iron catalysis; drop-in biofuels;

Introdução

Uma parte significativa da matriz energética mundial ainda é composta por fontes não renováveis, principalmente combustíveis fósseis (EPE, 2024). Entretanto, o uso excessivo desse tipo de combustível tem impulsionado preocupações ambientais, como o aumento das emissões de CO_2 e de outros gases de efeito estufa (GEE) (KUMAR, 2014; PATA, 2021).

Nesse cenário, diversos encontros internacionais têm sido realizados com o objetivo de mitigar os impactos ambientais, como a 21ª sessão da Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP21), que resultou no Acordo de Paris, um compromisso global para conter o aquecimento e a emissão de GEE. O Brasil é signatário desse acordo e, em 2016, instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), um instrumento legal que visa ampliar a produção e o uso de biocombustíveis na matriz energética brasileira (GRASSI et al., 2019).

O biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais, é quimicamente equivalente ao diesel fóssil e se mostra uma alternativa promissora para substituir, total ou parcialmente, o derivado de petróleo em motores de ciclo diesel (VERMA, 2021). Contudo, o alto teor de oxigênio em sua composição pode comprometer o desempenho dos motores, pois confere características indesejáveis ao biocombustível, como alta viscosidade, baixa estabilidade oxidativa e menor poder calorífico em relação aos derivados de petróleo (DOUVARTZIDES et al., 2019). Assim, torna-se desejável o desenvolvimento de combustíveis drop-in — misturas de hidrocarbonetos renováveis, isentos de oxigênio e funcionalmente equivalentes aos produtos fósseis (AMEEN et al., 2017; KARATZOS et al., 2017).

Na indústria, diferentes rotas tecnológicas já vêm sendo aplicadas para a síntese de hidrocarbonetos renováveis desoxigenados, como o hidroprocessamento, a hidrotermólise catalítica, o álcool a jato e a gaseificação combinada ao processo Fischer-Tropsch (WEI et al., 2019; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017). Entretanto, embora eficazes, a maioria dessas rotas demanda altas temperaturas (> 250 °C), pressões elevadas (>10 bar) e, geralmente, o uso de fontes não renováveis de hidrogênio (ROGERS; ZHENG, 2016; VÁSQUEZ et al., 2017).

Nesse contexto, trabalhos recentes têm demonstrado o potencial da descarboxilação radicalar de ésteres redox-ativos, mediada por catalisadores metálicos sob condições

brandas, como uma abordagem promissora para forjar ligações C–C, C–X e C–H, com elevada seletividade (CHEN et al., 2017; PARIDA et al., 2021). Qin e colaboradores (2017), por exemplo, utilizaram catalisadores à base de níquel, de baixo custo e amplamente disponíveis, em conjunto com fenilsilano como fonte alternativa de hidrogênio, para promover a descarboxilação via catálise redutiva de ácidos carboxílicos primários derivados em ésteres redox-ativos, obtendo hidrocarbonetos ou produtos de acoplamento. O processo, conduzido a 40 °C, apresentou rendimentos de 45% a 65% (QIN et al., 2017), evidenciando a relevância da metodologia.

No entanto, Qin não incluiu ácidos graxos em seu escopo. Com base nesse estudo, Silva e colaboradores (2022) desenvolveram um método para a produção de hidrocarbonetos renováveis a partir de ácidos graxos bioderivados, via descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos sob condições brandas, utilizando catalisador de níquel e silano de baixo custo como fonte de hidrogênio. O trabalho se mostrou relevante ao propor um procedimento operacional simples, capaz de gerar hidrocarbonetos renováveis com alta seletividade e rendimentos de até 67% (SILVA et al., 2022).

Dessa forma, este trabalho propõe desenvolver uma metodologia para a descarboxilação catalítica redutiva de ésteres redox-ativos originados de ácidos graxos de óleos vegetais, visando à formação de hidrocarbonetos renováveis capazes de serem utilizados como combustíveis drop-in, utilizando um catalisador comercial de ferro, uma fonte alternativa de hidrogênio e condições brandas.

Metodologia

Síntese do éster redox-ativo

O éster redox-ativo foi sintetizado a partir de uma adaptação do método descrito por Qin et al. (2017). Em um balão de fundo redondo, contendo uma barra magnética, foram adicionados o ácido láurico, N-hidroxi-ftalimida (NHPI), N,N'-dicicloexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), que foram dissolvidos em diclorometano (DCM). A reação foi conduzida sob agitação, à temperatura ambiente, até o consumo completo do ácido. O acompanhamento foi realizado por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando solução de ácido fosfomolíbdico como agente revelador.

Após a conclusão da reação, o meio reacional foi filtrado em um plug de sílica gel, empregando DCM como solvente, e posteriormente concentrado em rotaevaporador sob pressão reduzida. O produto obtido foi recristalizado em uma mistura de metanol:acetona (MeOH:acetona), repetindo-se o processo até alcançar a pureza desejada. A caracterização do éster redox-ativo foi realizada via RMN-1H.

Descarboxilação catalítica redutiva

Em um tubo de vidro contendo uma barra magnética, na escala de 0,1 mmol, foram adicionados o éster redox-ativo do ácido láurico, um agente redutor, um catalisador

comercial de ferro, uma fonte de hidrogênio, aditivos e um solvente. Em seguida, o sistema reacional foi fechado e mantido sob agitação por 24 h, à temperatura ambiente (ta).

Após o término da reação, adicionou-se hexadecano (padrão interno utilizado para o cálculo do rendimento) ao meio reacional. Retirou-se então uma alíquota, que foi diluída em DCM. A mistura resultante foi filtrada em plug de sílica gel e celite, utilizando pipeta Pasteur, sendo coletada diretamente em vial para análise subsequente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC).

No processo de otimização, até o presente momento, foram avaliadas um total de 15 solventes, 7 fontes de hidrogênio e 4 ativantes. Também foi investigada a variação da estequiometria de alguns desses reagentes, a fim de se estabelecer o protocolo reacional mais eficiente.

Resultados e Discussões

O éster redox-ativo derivado do ácido láurico foi sintetizado de maneira satisfatória, sendo obtido com rendimento máximo de 80%. A escolha desse éster para as investigações iniciais e otimização do protocolo reacional se deu pelo fato de seu ácido graxo de origem ser um componente majoritário em diversos óleos vegetais (como por exemplo, babaçu, licuri e coco), além do undecano, produto de sua descarboxilação, ser um hidrocarboneto importante na faixa do bioquerosene de aviação. O mecanismo de formação, representado na Figura 1, segue a proposta mecanística de esterificação reportada por Neises e Steglich (1978).

Inicialmente, o ácido láurico é desprotonado pelo catalisador DMAP, gerando o carboxilato (6) que realiza um ataque nucleofílico no DCC formando o intermediário (7). Posteriormente, ocorre a protonação dessa espécie química, seguida novamente por uma reação com o DMAP, formando o intermediário (11) e um derivado de uréia. Esse intermediário sofre um ataque nucleofílico de um ânion de NHPI, o que gera o intermediário de carbono tetraédrico (12). Por fim, após regeneração do grupo carbonila, ocorre a formação do éster redox-ativo e restauração do catalisador.

Após a síntese do material de partida, foram iniciadas as primeiras investigações para determinação das condições iniciais. Para isso, o trabalho apresentado por Qin e seus colaboradores (2017) foi tomado como base, já que em seu escopo foram reportados protocolos de descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos catalisador por Fe3+ com rendimento máximo de 57%. Dessa forma, foram realizadas reações iniciais utilizando o éster sintetizado, cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) como catalisador, fenilsilano como fonte de hidrogênio, zinco (Zn) como agente redutor, N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente e aditivos (ligante e ativante), à temperatura ambiente por 24 h. Entre as reações realizadas, foram feitas variações na estequiometria do agente redutor, na temperatura e nos aditivos empregados. O melhor resultado para as condições iniciais (**Esquema 1**) forneceu undecano com rendimento de 68%.

A partir desse resultado, foi definida a condição inicial para o desenvolvimento do processo de otimização que começou pelos solventes. Nessa etapa, verificou-se que o meio reacional exerceu influência direta sobre o rendimento da reação de descarboxilação redutiva. Entre os solventes avaliados, a N,N-dimetilacetamida (DMA) apresentou o melhor desempenho, fornecendo rendimento de 79% (**Tabela 1, Entrada 4**). O dimetilformamida (DMF) também apresentou rendimento satisfatório de 46% **(Entrada 3)**, confirmando a tendência de que solventes polares apróticos são mais apropriados para esse tipo de transformação.

Por outro lado, solventes menos polares ou próticos resultaram em rendimentos baixos ou apenas traços do produto. Solventes como acetonitrila, tolueno, hexano, metanol, Álcool Isopropílico e acetato de etila (**Entradas 2, 7, 11, 13 e 14**) provavelmente comprometeram a reação devido à baixa solubilidade do catalisador ou à ocorrência de interações competitivas que levaram à desativação parcial do sistema catalítico. Já THF, éter etílico, diclorometano e propanona (Entradas 6, 8, 10 e 15) forneceram rendimentos modestos (**13–14%**), indicando que, embora proporcionem certa solubilização, não oferecem a estabilidade eletrônica necessária para favorecer o processo redutivo. Assim, os resultados demonstram que a escolha do solvente é um parâmetro crítico para a eficiência da reação, sendo a DMA definida como a condição mais promissora para prosseguir nas etapas subsequentes de otimização.

Em seguida, a investigação concentrou-se na variação da estequiometria do catalisador, conforme apresentado (**Tabela** 2). O melhor resultado foi obtido com 10 mol% de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, alcançando 87% de rendimento (**Tabela 2, Entrada 2**). Esse ponto ótimo sugere que, nessa concentração, há uma quantidade adequada de centros catalíticos disponíveis para ativar o substrato e promover a transferência de hidrogênio, sem que ocorra excesso de espécies metálicas que possam desestabilizar o sistema.

Com base nos resultados, estabeleceu-se a condição de 10 mol% como a mais adequada para dar continuidade às próximas etapas de estudo, já que com uma menor quantidade de catalisador foi possível obter um resultado aproximado e superior ao da condição anterior.

Na etapa seguinte, foram avaliadas diferentes fontes de hidrogênio com o objetivo de identificar a mais eficiente para a reação. Entre os reagentes testados, o fenilsilano ($PhSiH_3$) apresentou o melhor desempenho, alcançando rendimento máximo de 87% (**Tabela 3, Entrada 1**). Esse resultado está de acordo com dados da literatura (Qin et al., 2017), reforçando a alta eficiência desse silano como doador de hidrogênio em reações catalisadas por metais de transição.

No entanto, apesar da elevada eficiência do $PhSiH_3$, seu custo relativamente alto torna o uso pouco atrativo em termos de escalabilidade. Nesse sentido, o polimetil-hidrossiloxano (PMHS) destacou-se como uma alternativa viável, uma vez que apresentou rendimentos satisfatórios (até 78% com 3 equiv.), além de ser um subproduto abundante e de baixo custo da indústria do silicone. Assim, embora o rendimento obtido com o PMHS seja ligeiramente inferior ao do fenilsilano, sua viabilidade econômica e disponibilidade justificaram sua escolha para a continuidade dos estudos.

Outras fontes avaliadas, como tioureia, feniltioureia, éster de Hantzsch e TMDSO, apresentaram resultados moderados entre (47–56%, Entradas 3–6), sugerindo que, embora sejam capazes de participar da reação, não promovem a transferência de hidrogênio com a mesma eficiência. Já o Tiofenol **(**PhSH, **Entrada 7)** não apresentou conversão detectável, possivelmente devido à desativação do sistema catalítico pela forte interação entre o grupo tiol e o ferro.

Portanto, os resultados evidenciam que a escolha da fonte de hidrogênio é determinante tanto para a eficiência quanto para a viabilidade do processo. O $PhSiH_3$ mostrou-se a melhor opção em termos de rendimento, mas o PMHS foi selecionado como condição padrão para as etapas seguintes, conciliando bom desempenho com menor custo operacional.

Na etapa de otimização do ativante da reação, observou-se que esse aditivo também exerceu papel fundamental no rendimento do processo. Entre os ativantes testados, o trifluorometanossulfonato de trimetilsilila (TMSOTf) apresentou o melhor resultado, alcançando rendimento de 78% (**Tabela 4, Entrada 1**). Esse desempenho pode estar associado à sua alta capacidade de ativação eletrofílica, favorecendo a geração do radical a partir do éster redox-ativo e promovendo maior eficiência na etapa de descarboxilação. Os ácidos fortes TfOH e TsOH também apresentaram rendimentos elevados (**Entradas 3-4**), indicando que a ativação ácida é eficaz para estimular a reação. Em contraste, o p-toluenossulfonil cloreto (TsCl) suprimiu o rendimento para 11% (**Entrada 2**), sugerindo que sua reatividade não foi suficiente para ativar de forma eficiente o substrato ou que tenha competido de maneira desfavorável com outros componentes do meio reacional. Dessa forma, o TMSOTf foi estabelecido como a condição mais adequada até o momento. Entretanto, a utilização de ácidos como TfOH e TsOH ainda se mostra promissora e poderá ser considerada em futuras investigações, sobretudo em estudos de custo-benefício ou de escalabilidade.

Portanto, a condição considerada mais eficiente até o momento foi aquela que empregou DMA como solvente, 10 mol% de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ como catalisador, PMHS (3 equiv.) como fonte de hidrogênio e TMSOTf como ativante (**Esquema da Figura 2**). O rendimento obtido nessas condições foi determinado por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC), cujo resultado está apresentado na Figura 2. No cromatograma, observa-se o pico correspondente ao undecano (n-C_{11}), produto principal da reação de descarboxilação redutiva, acompanhado do padrão interno (P) e do n-C_{22}, produto de acoplamento. A elevada intensidade do sinal de n-C_{11} evidencia a alta seletividade da reação, enquanto a presença do padrão interno permitiu a quantificação precisa do produto e, consequentemente, a determinação confiável do rendimento. Esses dados reforçam a robustez das condições otimizadas e validam a metodologia proposta para a síntese de hidrocarbonetos renováveis.

Conclusão

O presente estudo evidenciou a viabilidade da descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos catalisada por ferro como uma estratégia eficiente para a produção de

hidrocarbonetos renováveis, com potencial aplicação como biocombustíveis drop-in. A síntese do éster redox-ativo derivado do ácido láurico foi conduzida com rendimento de até 80%, fornecendo material de partida adequado para as investigações subsequentes. As etapas de otimização permitiram identificar parâmetros críticos para a reação, como o solvente, a carga catalítica, a fonte de hidrogênio e o ativante, alcançando rendimento máximo de 87% para a formação de undecano. Esse resultado, aliado à elevada seletividade do processo, reforça a robustez e a aplicabilidade da metodologia em condições brandas e economicamente mais atrativas quando comparadas às rotas convencionais.

Como perspectivas futuras, torna-se pertinente aprofundar a otimização dos parâmetros reacionais, expandir o escopo dos ésteres redox-ativos a partir de diferentes ácidos graxos, bem como explorar a viabilidade de reações one-pot, que poderiam reduzir etapas operacionais e aprimorar a eficiência global do processo. Por fim, a aplicação do protocolo desenvolvido em óleos vegetais hidrolisados surge como um passo importante para avaliar sua viabilidade prática e seu potencial de inserção no contexto da produção sustentável de biocombustíveis drop-in.

Referências

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2024: Ano base 2023. Rio de Janeiro: EPE, 2024.

KUMAR, K.; DAS, D. Carbon Dioxide Sequestration by Biological Processes. In: BHANAGE, B. M.; ARAI, M. (org.). Green Chemistry and Sustainable Technology Transformation and Utilization of Carbon Dioxide. Heidelberg: Springer, 2014. p. 303–334.

PATA, U. K. Linking renewable energy, globalization, agriculture, CO_2 emissions and ecological footprint in BRIC countries: A sustainability perspective. Renewable Energy, v. 173, p. 197–208, 2021.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of biofuels. Industrial Crops and Products, v. 129, p. 201–205, 2019.

ASOKAN, M. A.; SENTHUR PRABU, S.; PRATHIBA, S.; MISHRA, S.; MITTAL, H.; VERMA, V. Emission and performance behavior of safflower oil biodiesel/diesel blends in DI diesel engine. Materials Today: Proceedings, v. 46, p. 8266–8270, 2021.

DOUVARTZIDES, S. L.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N.; GOULA, M. A. Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. Energies, v. 12, n. 809, 2019.

AMEEN, M.; MOHAMMAD, T. A.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; YASIR, M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 80, p. 1072–1088, 2017.

KARATZOS, S.; DYK, J. S.; MCMILLAN, J. D.; SADDLER, J. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

WEI, H.; LIU, W.; CHEN, X.; YANG, Q.; LI, J.; CHEN, H. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. Fuel, v. 254, p. 115599–115614, 2019.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; LIRA-FLORES, J. A.; HERNÁNDEZ, S. A review on the production processes of renewable jet fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 79, p. 709–729, 2017.

ROGERS, K. A.; ZHENG, Y. Selective deoxygenation of biomass-derived bio-oils within hydrogen-modest environments: A review and new insights. ChemSusChem, v. 9, p. 1750–1772, 2016.

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. Biomass and Bioenergy, v. 105, p. 197–206, 2017.

CHEN, H.; LIU, Y. A.; LIAO, X. Recent progress in radical decarboxylative functionalizations enabled by transition-metal (Ni, Cu, Fe, Co or Cr) catalysis. Synthesis, v. 52, n. 1, p. A–AC, 2020.

PARIDA, S. K.; MANDAL, T.; DAS, S.; HOTA, S. K.; SARKAR, S. D.; MURARKA, S. Single electron transfer-induced redox processes involving N-(acyloxy)phthalimides. ACS Catalysis, v. 11, p. 1640–1683, 2021.

QIN, T.; MALINS, L. R.; EDWARDS, J. T.; MERCHANT, R. R.; NOVAK, A. J. E.; ZHONG, J. Z.; MILLS, R. B.; YAN, M.; YUAN, C.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. Nickel-catalyzed Barton decarboxylation and Giese reactions: A practical take on classic transforms. Angewandte Chemie International Edition, v. 56, n. 1, p. 260–265, 2017.

SILVA, M. S. B. et al. Descarboxilação redutiva catalisada por níquel para produção de biocombustíveis drop-in. RSC Advances, v. 12, p. 27889–27894, 2022.

NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. 7, 522–524, 1978.

Anexos

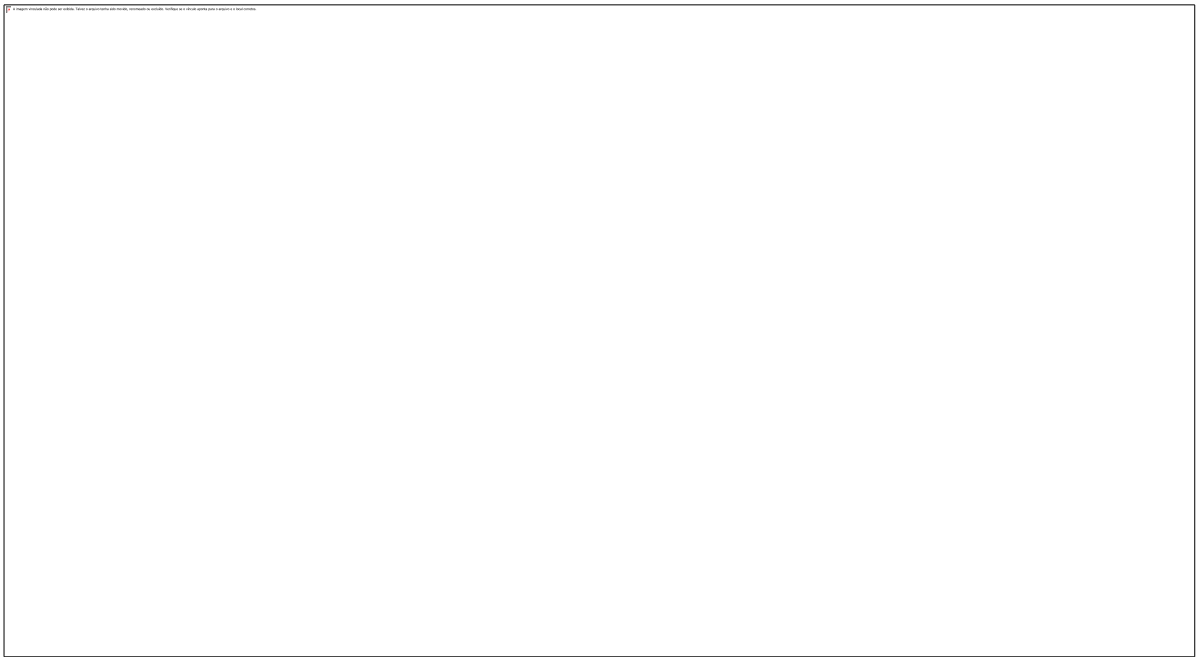
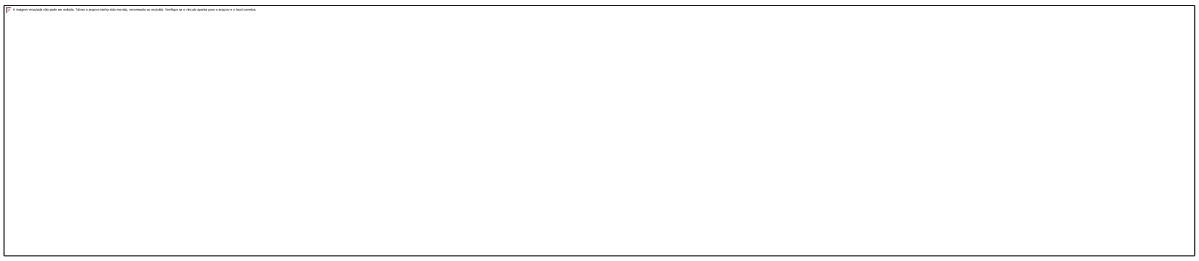


Figura 1-Mecanismo geral de formação do éster redox-ativo.



Esquema 1 - Condições iniciais de otimização da descarboxilação redutiva

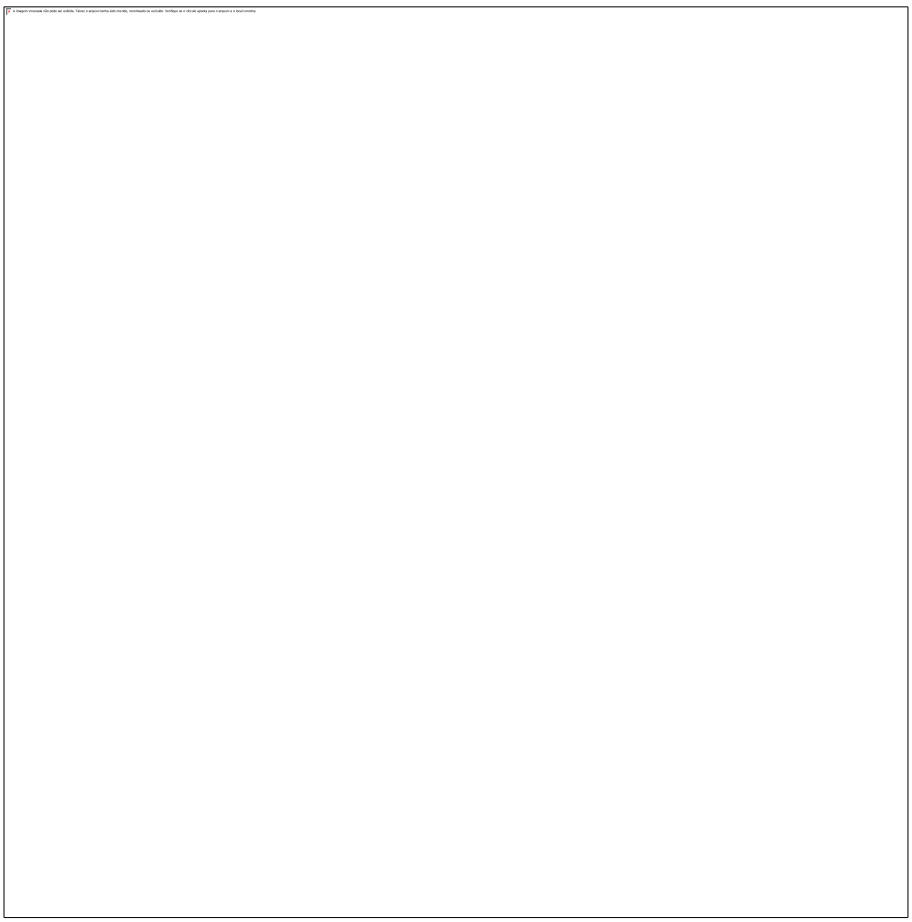


Tabela 1 - Otimização do solvente da reação.

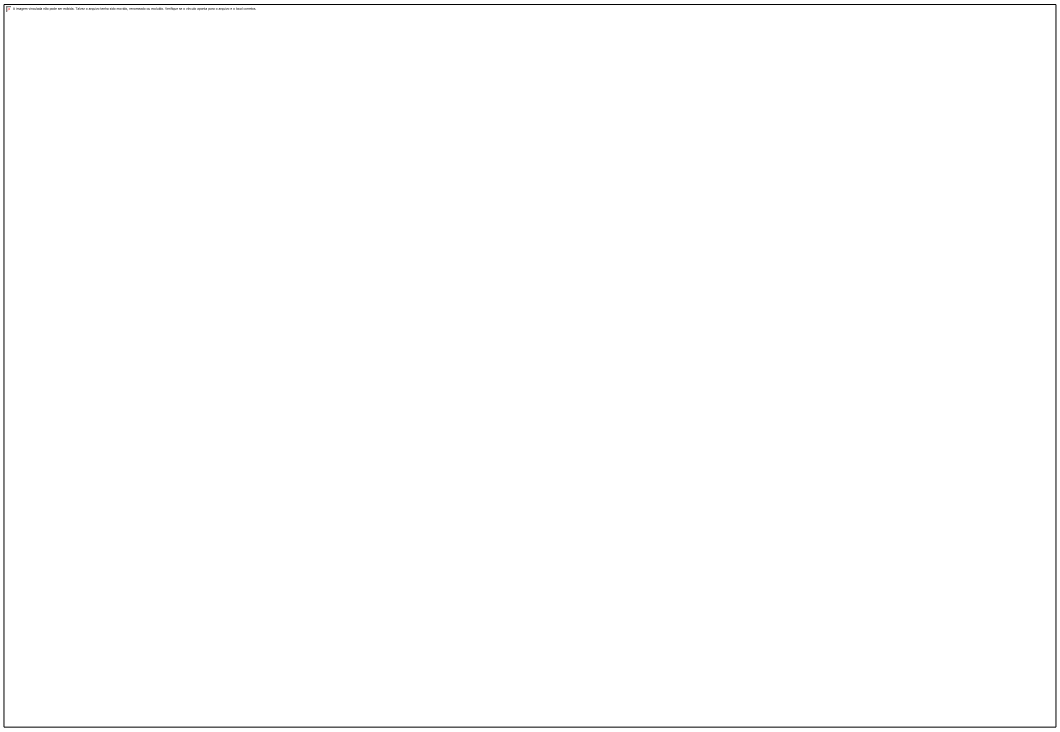


Tabela 2 - Otimização da estequiometria do catalisador.

Tabela 3 - Otimização da Fonte de hidrogênio.

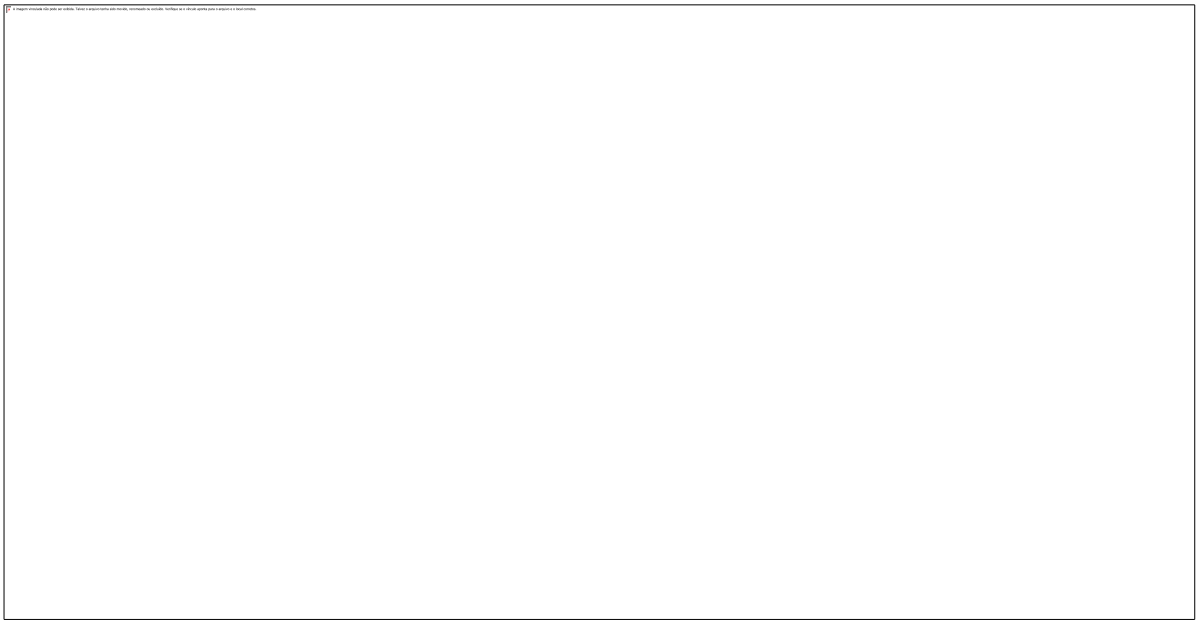


Tabela 4 - Otimização do Ativante da reação.

Figura 2 – Reação de descarboxilação redutiva do éster láurico: cromatograma da amostra.

CÓDIGO: ET1297

AUTOR: JOYCE FERNANDA ASSIS DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Produção de um gel tópico contendo Harpalyce brasiliana Benth e avaliação do potencial antiofídico induzido pela serpente Bothrops leucurus.

Resumo

Os acidentes ofídicos representam um sério problema de saúde pública. Dados obtidos pelo Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN) estima cerca de 30.000 acidentes com serpentes por ano, sendo registrado 125 óbitos, onde o gênero Bothrops é o principal responsável. A única forma de tratamento eficaz é a soroterapia, entretanto apresenta uma série de limitações, entre elas a ineficácia na inibição dos efeitos local. Pensando nisso, este plano tem como objetivo produzir um gel fitoterápico tópico contendo o extrato da Harpalyce brasiliana Benth (Hb) que seja capaz de inibir o efeito edematogenico induzido pela serpente Bothrops leucurus. Camundongos receberam 50 µL de Blv (1 µg/pata), por via intraplantar (i.pl.). Simultaneamente, foram tratados, por via tópica, com 40 mg/pata de placebo ou Hb 2,5% e Hb 5,0%. O grupo antiveneno recebeu peçonha (i.pl.) e foi tratado com 100 µL de antiveneno por via intraperitoneal. O edema foi mensurado entre 0,5 - 3 h e os níveis da enzima mieloperoxidase (MPO) e das citocinas pró-inflamatórias (IL-1β e IL-6) foram determinados. Os resultados demonstraram um efeito satisfatório das formulações, em ambas concentrações, ao inibir os efeitos locais causados pela peçonha, reduzindo o edema e níveis de MPO e citocinas pró-inflamatória. Nossos resultados revelam o potencial antiofídico local do gel, propondo uma alternativa inovadora no tratamento de picadas de serpentes, bem como fornece subsídios para futuros estudos farmacológicos.

Palavras-chave: Antiofídico; Bothrops leucurus; Harpalyce brasiliana.

TITLE: Production of a topical gel containing Harpalyce brasiliana Benth and evaluation of its antiophidic potential induced by Bothrops leucurus venom

Abstract

Snakebites represent a serious public health problem. Data obtained from the Notifiable Diseases Information System (SINAN) estimate around 30,000 snakebite incidents per year, with 125 recorded deaths, in which the Bothrops genus is the main culprit. The only effective treatment available is antivenom therapy; however, it presents several limitations, including inefficacy in inhibiting local effects. With this in mind, the aim of

this plan is to produce a topical herbal gel containing extract from Harpalyce brasiliana Benth (Hb) capable of inhibiting the edematogenic effect induced by the snake Bothrops leucurus. Mice received 50 µL of Blv (1 µg/paw) via the intraplantar (i.pl.) route. Simultaneously, they were treated topically with 40 mg/paw of placebo or Hb 2.5% and Hb 5.0%. The antivenom group received venom (i.pl.) and was treated with 100 µL of antivenom via the intraperitoneal route. Edema was measured between 0.5–3 h, and levels of the enzyme myeloperoxidase (MPO) and pro-inflammatory cytokines (IL-1β and IL-6) were determined. The results demonstrated a satisfactory effect of the formulations, at both concentrations, in inhibiting the local effects caused by the venom, reducing edema and the levels of MPO and pro-inflammatory cytokines. Our findings reveal the local antiophidic potential of the gel, proposing an innovative alternative for the treatment of snakebites, as well as providing support for future pharmacological.

Keywords: Antiophidic; Bothrops leucurus; Harpalyce brasiliana.

Introdução

A Organização Mundial de Saúde evidenciou que as picadas de serpente estão na lista de doenças tropicais negligenciadas, representando cerca de 2.700.000 casos por ano, sendo responsável por 138.000 mortes [1]. No Brasil, estima-se cerca de 30.000 casos de picadas de serpentes por ano, com 125 óbitos, sendo o gênero Bothrops responsável por 80% dos acidentes [2].

Para o tratamento eficaz a única alternativa terapêutica é a soroterapia, responsável por neutralizar os efeitos sistêmicos causados pelo envenenamento. No entanto, apresenta limitações no tratamento dos efeitos locais, apresenta um alto custo de produção, baixa estabilidade e pode causar sérias reações adversas (reações de hipersensibilidade, anafilaxia e doença do soro). Além disso, não são todas as vítimas que tem acesso tratamento, uma vez que não possuem acesso ao sistema básico de saúde [3–5].

Neste cenário, as plantas tem recebido bastante atenção, pois são consideradas ótimas fontes de compostos biologicamente ativos, de fácil acesso, baixo custo e em sua maioria podem tratar diversas enfermidades com o mínimo de efeitos adversos [6]. Além disso, estudos evidenciaram que o uso de produtos naturais e/ou derivados sintéticos a partir de um protótipo natural, tem sido utilizados para a descoberta de novas moléculas ativas, representando cerca de 60% dos fármacos aprovados para o tratamento de inúmeras doenças humanas [7].

A Harpalyce brasiliana Benth (Leguminoseae) é uma espécie endêmica do Brasil, conhecida popularmente como “raiz de cobra” que é amplamente usado na medicina popular como antídoto para picadas de serpentes [8–10]. Um estudo realizado por Nakagawa et al. (1982) [11] revelou o potencial antiofídico do “Específico Pessoa”, um fitoterápico bastante utilizado na região norte do país. Neste estudo, dois pterocarpanos prenilados (Cabenegrinas A-I e A-II) foram identificados e atribuídos como os principais componentes para este potencial. Anos depois, os mesmos compostos foram identificados no extrato hidroetanólico das raízes da H. brasiliana. Além das cabenegrinas foi possível evidenciar no extrato hidroetanólico das raízes a presença de pterocarpanos prenilados e geranilados, como 4'-desidroxi-cabenegrina A-I, cabenegrina A-I, cabenegrina A-II, 5'-hidroxi-2',3'-desidro-cabenegrina A-II, 2',3'-desidro-cabenegrina A-II, harpalycina I, leiocarpina, maackiaina, medicarpina e edunol [8,12].

Diante dos escassos estudos evidenciando o potencial terapêutico da espécie, bem como

seu uso na medicina popular para o tratamento de picadas de serpentes, esse projeto tem como perspectiva caracterizar constituintes fitoquímicos do extrato hidroetanólico das raízes da Harpalyce brasiliana e avaliar seu potencial antiofídico local de formulações contendo o extrato ou constituintes isolados da espécie através do modelo de edema de pata induzido por peçonha da serpente Bothrops leucurus.

Metodologia

Material vegetal

As raízes de Harpalyce brasiliana foram coletadas em julho de 2013, no município do Crato, estado do Ceará, Brasil (latitude -7,409667, longitude -39,360917). A exsicata correspondente (EAC 58395) foi depositada no Herbário Prisco Bezerra, vinculado ao Instituto de Biologia da Universidade Federal do Ceará (UFC), sendo a identificação botânica realizada pelo Me. Edson de Paula Nunes. A coleta foi registrada no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen), sob o número de protocolo AAB80DA.

Preparo do extrato

As raízes de Harpalyce brasiliana foram submetidas à extração com etanol a 70% (etanol:água, v/v), à temperatura de 40 °C. O solvente foi posteriormente removido sob pressão reduzida, também a 40 °C, utilizando um rotaevaporador (Fisatom), resultando em um extrato escuro e viscoso, com rendimento final de 103 g. Uma porção desse extrato foi armazenada a -20 °C e, no momento do uso, dissolvida em tampão fosfato salino (Pbs, NaCl 137 mM, KCl 3 mM, KH2PO4 1.5 mM, e Na2HPO4 10 mM, pH 7.4).

Desenvolvimento de formulações

Para preparação do gel foram utilizados os excipientes propilenoglicol (3%, p/p), polaxâmero F-127 (15%, p/p), hidroxipropilmetilcelulose (2%, p/p), álcool isopropílico (5%, p/p) e metilparabeno (0,2%, p/p), para posterior incorporação do extrato, conforme descrito por Xavier-Santos et al. 2018 [13]. As formulações placebo (gel base sem extrato) e gel contendo 2,5 e 5,0% de extrato hidroetanólico das raízes de H. brasiliana (Hb 2,5% e Hb 5,0%, respectivamente), foram mantidas a 8 °C, sob proteção de umidade e luz, por pelo menos 24 h antes das metodologias in vivo.

Animais

O protocolo experimental foi aprovado pelo Comitê de Ética em Experimentação Animal da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sob o número 187.041/2019. Foram utilizados camundongos albinos da linhagem Swiss (peso entre 25 e 35 g, com idade entre 6 e 8 semanas), mantidos em condições controladas de temperatura (22 ± 2 °C) e ciclo claro/escuro de 12/12 horas. Os animais foram obtidos do Biotério do Centro de Ciências da Saúde da UFRN e distribuídos em grupos experimentais com cinco animais (n = 6). Ao término dos experimentos, os animais foram eutanasiados por via intraperitoneal, mediante administração de xilazina (30 mg/kg) e cetamina (300 mg/kg).

Antiveneno e peçonha
O antiveneno foi obtido da Lema-Injex (Lote: 007/19 D, Vespesiano, Minas Gerais, Brasil). A produção do soro foi realizada com plasmas de cavalos imunizados com uma mistura de peçonhas de Bothrops jararaca e Crotalus durissus terrificus, onde cada microlitro do antiveneno neutraliza 2 mg de peçonha de B. jararaca. A peçonha liofilizada da serpente Bothrops leucurus foi cedida pelo Instituto Butantan (São Paulo, São Paulo, Brasil), tendo seu uso autorizado pelo Sistema de Informações e Biodiversidade Brasileiro (SISBIO) sob o número de protocolo ABB2A47. A peçonha foi pesada, estocada em -20 °C e no momento do uso dissolvida em Pbs (1 mg/mL).

Modelo de edema de pata induzido pela peçonha de Bothrops leucurus
A atividade antiedematogênica foi avaliada utilizando modelo de edema de pata induzido pela peçonha, segundo Silva et al., 2022 [4]. Inicialmente, os aniamis receberam 50 µL de Blv (1 µg/pata), por via intraplantar (i.pl.), na pata traseira. Simultaneamente, os camundongos foram tratados, por via tópica, com 40 mg/pata de placebo ou Hb 2,5% e Hb 5,0%. Para os animais que receberam o Blv, o tratamento com formulações foi reaplicado 1,5 h, após o primeiro tratamento. O grupo antiveneno (Av) recebeu peçonha (i.pl.) e foi tratado com 100 µL de antiveneno por via intraperitoneal (i.p.), apenas uma vez. Para os animais que receberam Blv, a espessura da pata (mm) foi medida entre 0,5 - 3 h, com paquímetro digital (Digimess, São Paulo, São Paulo, Brasil). Além disso, a área sob a curva (AUC) foram determinadas utilizando a regra trapezoidal. Após a eutanásia, a região subplantar das patas foi coletada e armazenada a -20 °C para medição dos níveis da enzima mieloperoxidase (MPO) e das citocinas pró-inflamatórias (IL-1β e IL-6).

Determinação da mieloperoxidase (MPO)
A determinação dos níveis de MPO foi determinado conforme Felix-Silva et al., 2017 e Posadas et al., 2004 [14,15].

Determinação de citocinas (IL-6 e IL-1β) Os níveis de IL-6 e IL-1β foram determinados através do ensaio de imunoabsorbância ligada à enzima (ELISA), utilizado o kit Ebioscience (R&D Systems, Minneapolis, Minnesota, Estados Unidos da América) de acordo com as instruções do fabricante. Os resultados foram expressos em pg/mL.

Análise estatística
Os dados foram expressos como média ± erro padrão da média. As análises estatísticas foram realizadas através da análise de variância unidirecional (ANOVA) seguida do teste de Tukey usando o GraphPad Prism versão 5.00 (San Diego, Califórnia, Estados Unidos da América). Uma diferença nos valores médios de * $p < 0,001$, ** $p < 0,01$ ou * $p < 0,05$ foi considerada estatisticamente significante.

Resultados e Discussões

As formulações tópicas placebo (gel base sem extrato) e aquelas contendo 2,5% e 5,0% do extrato hidroetanólico das raízes de H. brasiliana (Hb 2,5% e Hb 5,0%, respectivamente) foram obtidas com sucesso. Os géis contendo o extrato apresentaram aspecto homogêneo, viscoso, coloração amarelada, característica da tonalidade natural do extrato (Figura 1). O uso de formulações tópica contendo extrato bioativo para o tratamento de picadas de serpentes do gênero Bothrops tem sido estudada nos últimos anos [16]. Isso porque a única terapia eficaz para tratar os acidentes ofídicos é a administração intravenosa de antiveneno de serpentes, agentes imunobiológicos produzidos para neutralizar os efeitos sistêmicos associados ao envenenamento. No entanto, o antiveneno é ineficaz na maioria dos casos de lesão tecidual local [14]. Essa limitação faz com que os pesquisadores intensifiquem suas pesquisas em alternativas terapêuticas naturais que venham complementar a soroterapia convencional.

Os animais que receberam Blv (i.pl.) e tratamento tópico com placebo apresentaram intensa formação de edema após 3 horas, acompanhada da elevação dos níveis de MPO e de citocinas pró-inflamatórias, em comparação ao grupo Pbs (camundongos que receberam Pbs (i.pl.) e tratamento tópico com placebo). Em contraste, os camundongos que receberam Blv (i.pl.) e foram tratados com Hb a 2,5% ou 5,0% apresentaram redução da porcentagem de edema em todos os tempos avaliados (Figura 2A). Considerando a progressão da redução do edema ao longo das 3 horas (ASC), ambas as concentrações do extrato demonstraram potencial antiedematogênico semelhante (Figura 2B). De forma consistente, observou-se redução nos níveis de MPO nos grupos tratados com Hb 5,0% em relação ao grupo Blv (Figura 2C). Esses resultados corroboram com a diminuição significativa dos níveis de citocinas pró-inflamatórias IL-6 e IL-1β na região subplantar (Figuras 2D e 2E, respectivamente) em todos os grupos tratados com o extrato. Em todos os experimentos, utilizou-se soro antiveneno como controle (Figura 2).

Um dos principais sinais clássicos do envenenamento local é a formação de edema no momento da picada. O edema é um evento multifatorial característico dos acidentes ofídicos botrópicos, resultante da rápida ação das toxinas na microvasculatura. Esse processo desencadeia a liberação de histamina e eicosanoides, que promovem vasodilatação e aumentam a permeabilidade vascular na área afetada. Como consequência, ocorre extravasamento de plasma e ativação de diversos mediadores endógenos, acompanhados pelo recrutamento de fatores de coagulação, citocinas e células do sistema imune, estabelecendo uma intensa resposta inflamatória no local da picada [4]. Além disso, enzimas como hialuronidases contribuem com o quadro de envenenamento ao degradarem o ácido hialurônico presente na matriz extracelular dos tecidos conjuntivos frouxos, desestabilizando-os e facilitando a difusão das toxinas para regiões adjacentes. A degradação do ácido hialurônico gera produtos que atuam como padrões moleculares associados a danos (DAMPs), os quais possuem reconhecida atividade pró-inflamatória [17]. O mecanismo envolvido na inibição dos efeitos edematogênicos ainda não está esclarecido, entretanto é possível que os compostos bioativos presentes no extrato contido na formulação tópica, em especial os pterocarpanos prenilados e geranilados sejam os responsáveis, em parte, pelo o efeito anti-inflamatório do envenenamento [18]. Apesar do ineditismo dos achados encontrados, estudos adicionais serão necessários para comprovar os efeitos evidenciados, bem como elucidar o possível mecanismo de ação envolvido no efeito antiofídico

Conclusão

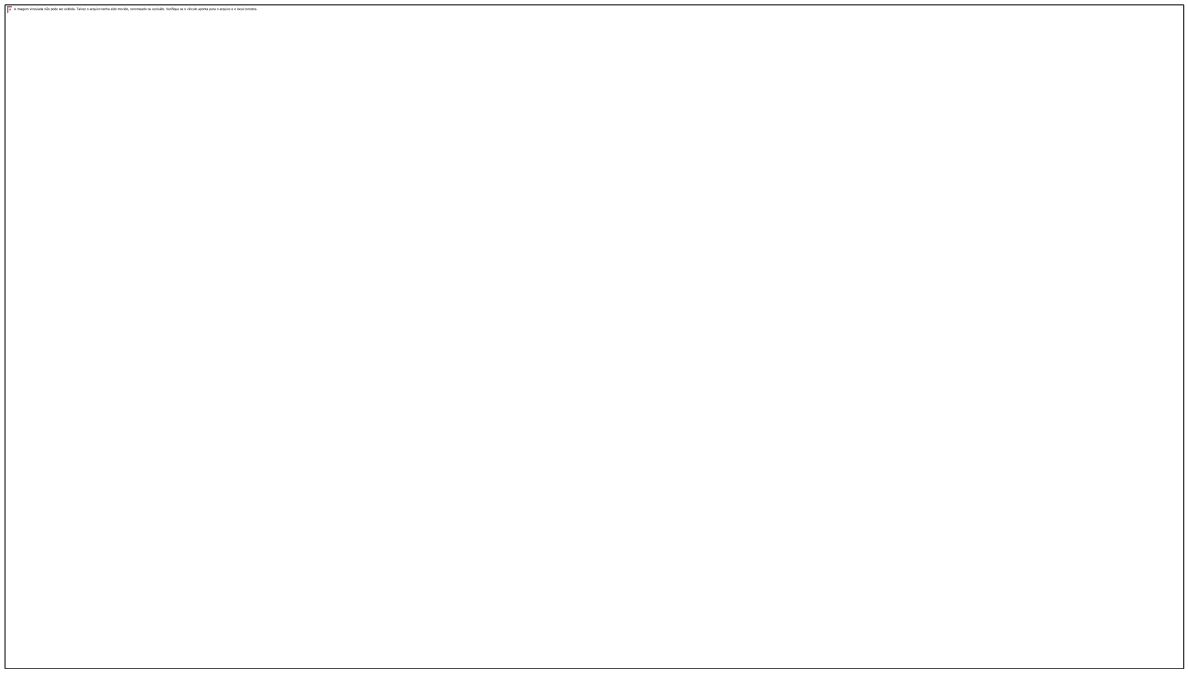
Nossos resultados demostraram que as formulações contendo extrato hidroetanólico das raízes da Harpalyce brasiliana apresentou potencial antiofídico tópico no modelo de edema de pata induzido pela peçonha de B. leucurus. A presença de flavonoides pode ser, em parte, responsável pelo possível efeito antiofídico desencadeado pelo extrato, evidenciando o uso da espécie na medicina popular. Ademais, outros ensaios devem ser realizados para entender melhor os efeitos farmacológicos relacionados a espécie vegetal e assim elucidação de possíveis mecanismos de ação relacionados com o caráter antiofídico.

Referências

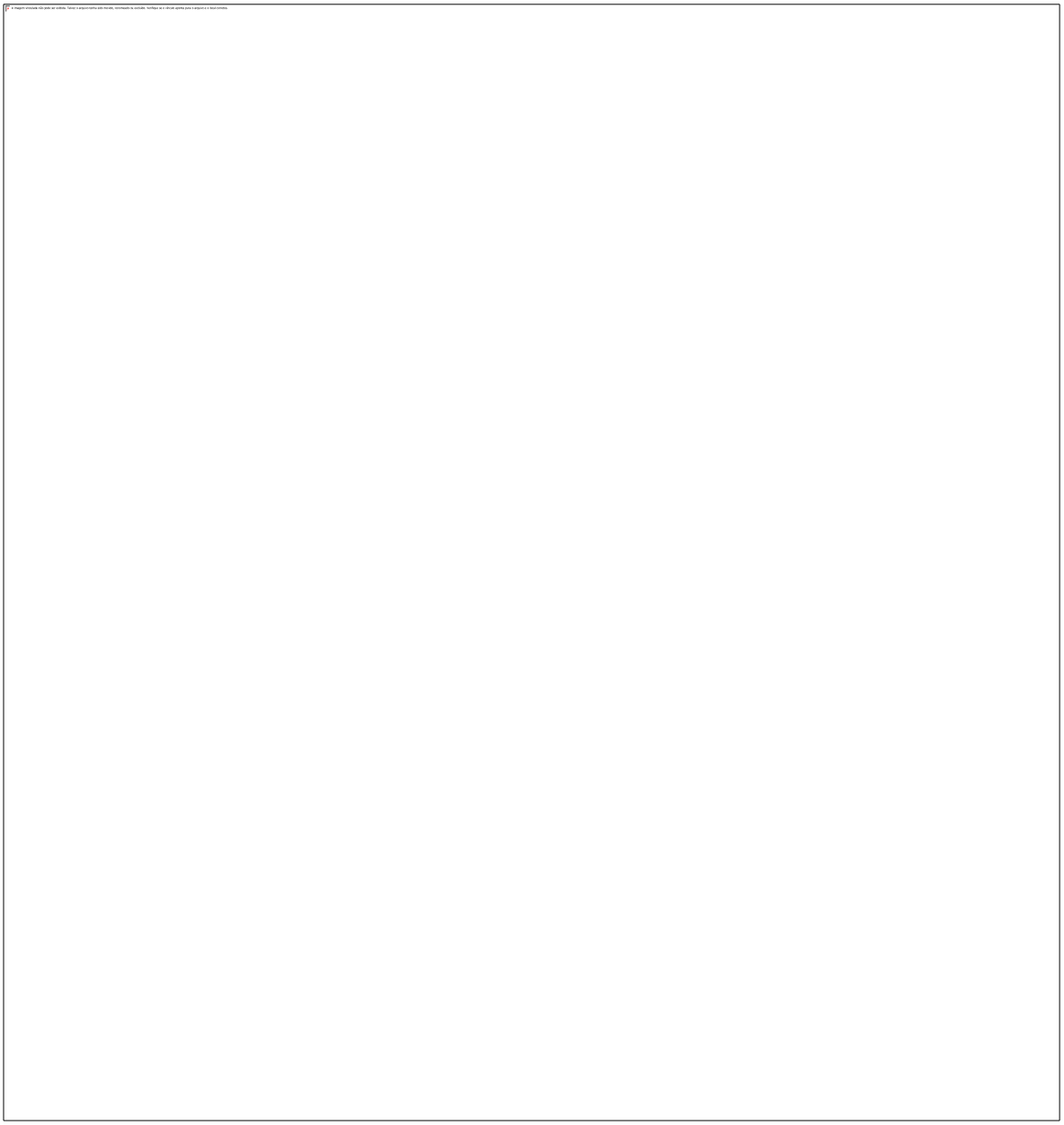
1. WHO Https://Www.Who.Int/Data/Mortality/Country-Profile. 2019, (accessed 10 April 2022).
2. Ministério da saúde do Brasil Brasil Copatrocinou Resolução Para o Problema Dos Acidentes Ofídicos No Mundo.
3. Kallel, H.; Mayence, C.; Houcke, S.; Mathien, C.; Mehdaoui, H.; Gutiérrez, J.M.; Megarbane, B.; Hommel, D.; Resiere, D. Severe Snakebite Envenomation in French Guiana: When Antivenom Is Not Available. Toxicon 2018, 146, 87–90, doi:10.1016/j.toxicon.2018.04.004.
4. Silva, D.P.; Ferreira, S.S.; Torres-Rêgo, M.; Furtado, A.A.; Yamashita, F.O.; Diniz, E.A.S.; Vieira, D.S.; Ururahy, M.A.G.; Silva-Júnior, A.A.; Luna, K.P.O.; et al. Antiophidic Potential of Chlorogenic Acid and Rosmarinic Acid against Bothrops Leucurus Snake Venom. Biomed. Pharmacother. 2022, 148, 112766, doi:10.1016/j.biopha.2022.112766.
5. Ferreira, S.S.; Silva, D.P.; Torres-Rêgo, M.; Silva-Júnior, A.A.; Fernandes-Pedrosa, M.F. The Potential of Phenolic Acids in Therapy against Snakebites: A Review. Toxicon 2021, 208, 1–12, doi:10.1016/j.toxicon.2021.12.019.
6. Majouli, K.; Hamdi, A.; Abdelhamid, A.; Bouraoui, A.; Kenani, A. Anti-Inflammatory Activity and Gastroprotective Effect of Hertia Cheirifolia L. Roots Extract. J. Ethnopharmacol. 2018, 217, 7–10, doi:10.1016/j.jep.2018.02.010.6. 02.010.
7. Newman, D.J.; Cragg, G.M. Natural Products as Sources of New Drugs over the Nearly Four Decades from 01/1981 to 09/2019. J. Nat. Prod. 2020, 83, 770–803, doi:10.1021/acs.jnatprod.9b01285.
8. Araújo, R.M.; Lima, M.A.S.; Silveira, E.R. Pterocarpans and a Novel Flavanone from Harpalyce Brasiliana Roots. J. Braz. Chem. Soc. 2009, 20, 935–938, doi:10.1590/s0103-50532009000500019.
9. Pontes, M.C.N.D.; Torres-Rêgo, M.; Aquino, A.K.S.; Aquino, N.C.; Teles, Y.C.F.; Ximenes, R.M.; Monteiro, H.S.A.; Silveira, E.R.; Araújo, R.M. Harpalyce Brasiliana Benth: A Prolific Source of Bioactive Flavonoids with Antiophidic Potential.

Phytochem. Lett. 2021, 41, 158–167, doi:10.1016/j.phytol.2020.09.025.
10. Queiroz, L.P., São-Mateus, W. Harpalyce Brasiliana Em Lista de Espécies Da Flora Do Brasil Jardim Botânico Do Rio de Janeiro. Disponível Em: <http://Floradobrasil.Jbrj.Gov.Br/Jabot/Floradobrasil/FB29715>. (Accessado Em 19 Maio 2019).
11. Nakagawa, M.; Nakanishi, K.; Darko, L.L.; Vick, J.A. Structures of Cabenegrins A-I and A-II, Potent Anti-Snake Venoms. Tetrahedron Lett. 1982, 23, 3855–3858, doi:10.1016/S0040-4039(00)87726-6.
12. Araújo, R.M.; Pinheiro, S.M.; Lima, M.A.S.; Silveira, E.R. Complete NMR Data Assignments for Novel Pterocarpans from Harpalyce Brasiliana. Magn. Reson. Chem. 2008, 46, 890–893, doi:10.1002/mrc.2269.
13. Xavier-Santos, J.B.; Félix-Silva, J.; Passos, J.G.R.; Gomes, J.A.S.; Fernandes, J.M.; Garcia, V.B.; Araújo-Junior, R.F.; Zucolotto, S.M.; Silva-Junior, A.A.; Fernandes-Pedrosa, M.F. Development of an Effective and Safe Topical Anti-Inflammatory Gel Containing Jatropha Gossypiifolia Leaf Extract: Results from a Pre-Clinical Trial in Mice. J. Ethnopharmacol. 2018, 227, 268–278, doi:10.1016/j.jep.2018.09.007.
14. Félix-Silva, J.; Gomes, J.A.S.; Xavier-Santos, J.B.; Passos, J.G.R.; Silva-Júnior, A.A.; Tambourgi, D. V.; Fernandes-Pedrosa, M.F. Inhibition of Local Effects Induced by Bothrops Erythromelas Snake Venom: Assessment of the Effectiveness of Brazilian Polyvalent Bothropic Antivenom and Aqueous Leaf Extract of Jatropha Gossypiifolia. Toxicon 2017, 125, 74–83, doi:10.1016/j.toxicon.2016.11.260.
15. Posadas, I.; Bucci, M.; Roviezzo, F.; Rossi, A.; Parente, L.; Sautebin, L.; Cirino, G. Carrageenan-Induced Mouse Paw Oedema Is Biphasic, Age-Weight Dependent and Displays Differential Nitric Oxide Cyclooxygenase-2 Expression. Br. J. Pharmacol. 2004, 142, 331–338, doi:10.1038/sj.bjp.0705650.
16. Xavier-Santos, J.B.; Passos, J.G.R.; Gomes, J.A.S.; Cruz, J.V.C.; Alves, J.S.F.; Garcia, V.B.; da Silva, R.M.; Lopes, N.P.; Araújo-Junior, R.F.; Zucolotto, S.M.; et al. Topical Gel Containing Phenolic-Rich Extract from Ipomoea Pes-Capre Leaf (Convolvulaceae) Has Anti-Inflammatory, Wound Healing, and Antiophidic Properties. Biomed. Pharmacother. 2022, 149, 112921, doi:10.1016/j.biopha.2022.112921.
17. Sunitha, K.; Hemshekhar, M.; Thushara, R.M.; Santhosh, M.S. Inflammation and Oxidative Stress in Viper Bite: An Insight within and Beyond. Toxicon 2015, 98, 89–97, doi:10.1016/j.toxicon.2015.02.014.
18. Torres-Rêgo, M.; Aquino-Vital, A.K.S.; Cavalcanti, F.F.; Rocha, E.E.A.; Daniele-Silva, A.; Furtado, A.A.; Silva, D.P.; Ururahy, M.A.G.; Silveira, E.R.; Fernandes-Pedrosa, M.F.; et al. Phytochemical Analysis and Preclinical Toxicological, Antioxidant, and Anti-Inflammatory Evaluation of Hydroethanol Extract from the Roots of Harpalyce Brasiliana Benth (Leguminosae). J. Ethnopharmacol. 2022, 294, 115364, doi:10.1016/j.jep.2022.115364.

Anexos



figura



gráficos

CÓDIGO: ET1307

AUTOR: GUILHERME CORDULA FIRMINO SEGUNDO

COAUTOR: RAFAEL DA SILVA FERNANDES

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Utilização de casca de caju na preparação de fluidos de perfuração aquosos de baixo impacto ambiental

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar a utilização da casca de caju (biomassa) como aditivo para fluidos de perfuração aquosos. As cascas foram fornecidas e previamente caracterizadas pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). A avaliação de desempenho dos fluídos de perfuração, com e sem a casca de caju, foi realizada por meio de análises reológicas e de volume de filtrado. Como resultado, observou-se que a substituição do polímero sintético, aditivo convencional do fluído, pela biomassa, apresentou melhor viscosidade e taxa de cisalhamento, porém, teve uma má atuação como redutor de filtrado. Além de apresentar um bom desempenho na reologia, mas não em outros papeis, a aplicação da biomassa apresenta a vantagem de ser um produto de menor valor agregado e menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Fluidos de perfuração; Reologia; Biomassa. Casca de caju.

TITLE: Use of cashew shells in the preparation of aqueous drilling fluids with low environmental impact

Abstract

The present study aimed to evaluate the use of cashew nutshell (biomass) as an additive for water-based drilling fluids. The cashew shell was supplied and previously characterized by Embrapa (Brazilian Agricultural Research Corporation). The performance of drilling fluids, with and without cashew shell, was assessed through rheological analyses and filtrate volume measurements. As a result, it was observed that the replacement of the conventional synthetic polymer additive by the biomass, presented better results and shear rate, however, it had poor performance as a filtrate reducer. In addition to presenting a good performance in rheology, but not in other roles, the use of biomass presents the advantage of being a lower value-added product with reduced environmental impact.

Keywords: Drilling Fluids; Rheology; Biomass; Cashew shell.

Introdução

Na Indústria petrolífera, os fluidos de perfuração, também conhecido como lama de perfuração, desempenham um papel fundamental na extração de recursos naturais, como petróleo e gás. Eles atuam lubrificando a broca, estabilizando as formações e carregando os cascalhos para fora do poço. Durante o processo, a lama circula continuamente: desce por uma tubulação, passa pela broca coletando os detritos, retorna à superfície, é filtrada e reutilizada.

O uso de fluidos de perfuração ocorre em grande escala e, atualmente, os mais eficientes são formulados com polímeros sintéticos, empregando como viscosificantes, inibidores de argilas, controladores de filtrado e espessantes. Entretanto, o aspecto negativo da utilização de polímeros sintéticos em contato com solo e o meio ambiente está relacionado à sua baixa degradabilidade e ao potencial de formação de subprodutos tóxicos. Nesse contexto, surge a necessidade de substituir esses compostos sintéticos por compostos naturais. No caso específico dos viscosificantes, os polímeros naturais — como polissacarídeos, celulose e lignina — apresentam-se como alternativas promissoras.

O caju, de nome científico Anacardium occidentale, é uma planta típica do litoral nordestino brasileiro, apresenta, nas fibras branqueadas da casca de seu pedúnculo, uma série de cadeias poliméricas naturais, como lignina, hemicelulose e alpha-celulose. O tratamento de branqueamento químico faz com que as fibras da casca de caju apresentem melhor estabilidade, transformando-se em um material limpo e de melhor adesão.

Mesmo apresentando uma composição promissora, até o momento, não há relatos na literatura descrevendo a aplicação de casca de caju em fluídos de perfuração. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da casca de caju (biomassa) como aditivo para fluidos de perfuração aquosos.

Metodologia

A fim de identificar as frações solúveis e insolúveis, dispersou-se as cascas de caju em água. Na sequência, a dispersão foi filtrada e seca em estua a 45 ºC. Ao final, foi realizada a caracterização química das fibras de casca de caju,por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os fluidos de perfuração foram preparados a partir da dispersão/dissolução (mistura) de diferentes aditivos em 350 mL de água industrial, utilizando um misturador da marca Hamilton Beach. Os aditivos empregados foram: cloreto de sódio, magnésia, calcita, goma xantana e carbonato de sódio. Após a mistura, duas alíquotas foram separadas:

uma de 7 mL, destinada à realização de testes reológicos (Reômetro Haake, Reoterm), para determinação da viscosidade e da tensão de cisalhamento; e outra de 200 mL, utilizada para avaliação do volume de filtrado em filtro prensa, sob pressão de 100 psi e tempo de 30 minutos.

Em ambos os ensaios, utilizou-se como referência um fluido base, no qual substitui o amido pelas fibras da casca de caju. As fibras de casca de caju branqueadas, cuja caracterização química está apresentada na Tabela 1, foram fornecidas pela Embrapa.

Resultados e Discussões

As Figuras 1 e 2 (Tabela 2 e 3) mostram os resultados do FTIR das fibras de caju antes e após a dispersão em água. Os resultados de FTIR indicam o desaparecimento da banda abaixo de 1000 cm-1, relacionada a fração solúvel contendo sais com ligações do tipo M-O (metal - oxigênio)

As Figuras 3 e 4 mostram os resultados do reômetro, onde o fluido, com as fibras da casca de caju, apresentou uma viscosidade significativamente superior ao fluido base em diferentes taxas de cisalhamento.

No ensaio de filtração em filtro prensa, realizado sob pressão de 100 psi durante 30 minutos, o fluido base apresentou um volume de filtrado de apenas 4,7 mL. Já o fluido contendo fibras de casca de caju mostrou menor resistência à filtração, permitindo a passagem de 12,9 mL. Essa diferença pode ser atribuída às características estruturais das fibras, que apresentam menor capacidade de formar uma barreira compacta sobre o meio filtrante em comparação ao amido. Assim, a rede fibrosa menos densa favorece a passagem da fase líquida, resultando em maior volume de filtrado.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstram que as fibras de casca de caju branqueadas apresentam potencial para aplicação como aditivo em fluidos de perfuração aquosos. A caracterização química (FTIR) confirmou a presença de lignina, hemicelulose e α-celulose, componentes responsáveis pelas propriedades poliméricas do material. Nos ensaios reológicos, observou-se aumento significativo da viscosidade em comparação ao fluido base, indicando que as fibras atuam de forma eficiente como viscosificante natural.

Por outro lado, no teste de filtração, verificou-se que o fluido contendo fibras de casca de caju apresentou menor resistência à passagem da fase líquida, resultando em maior volume de filtrado em relação ao fluido com amido. Esse comportamento está

relacionado à estrutura menos compacta da rede fibrosa, que dificulta a formação de um reboco denso sobre o meio filtrante.

De forma geral, os resultados evidenciam que a casca de caju pode ser considerada uma alternativa promissora e renovável para substituição de aditivos sintéticos em fluidos de perfuração, especialmente no que se refere ao aumento da viscosidade. Entretanto, ajustes adicionais de formulação são necessários para otimizar o controle de filtrado, a fim de ampliar a aplicabilidade desse biopolímero em condições operacionais da indústria petrolífera.

Referências

[1] SILVA, Silvia Helena Fuentes da; SANTOS, Patricia Soares Bilhalva dos; LABIDI, Jalel; BRIONES, Rodrigo; GATTO, Darci Alberto. Caracterização por FTIR das ligninas Kraft liquefeitas, sob diferentes condições de reação. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 18., 2016, Pelotas. Anais [...]. Pelotas: UFPel, 2016.

[2]RODRIGUES, Leonarde do Nascimento. Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.

[3]Marcondes LS Azevedo, Rosangela C. Balaban, Elessandre A. Souza, Fábio P. Fagundes, Júlio CO Freitas & Rafael S. Fernandes (20fev2025): Cinzas de biomassa como novo aditivo para fluidos de perfuração ecologicamente corretos: caracterização química e avaliação de propriedades reológicas e de filtração, Petroleum Science and Technology, DOI:10.1080/10916466.2025.2464032

[4]MEDEIROS, Suzan Ialy Gomes de. Obtenção do ricinoleato de D-glicose e sua aplicação em fluidos de perfuração. 2012. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, 2012.

[5]IMA, Antônio Calixto; GARCÍA, Nelson Horacio Pezoa; LIMA, Janice Ribeiro. Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju. Boletim CEPPA, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 133-144. 2004.

Anexos

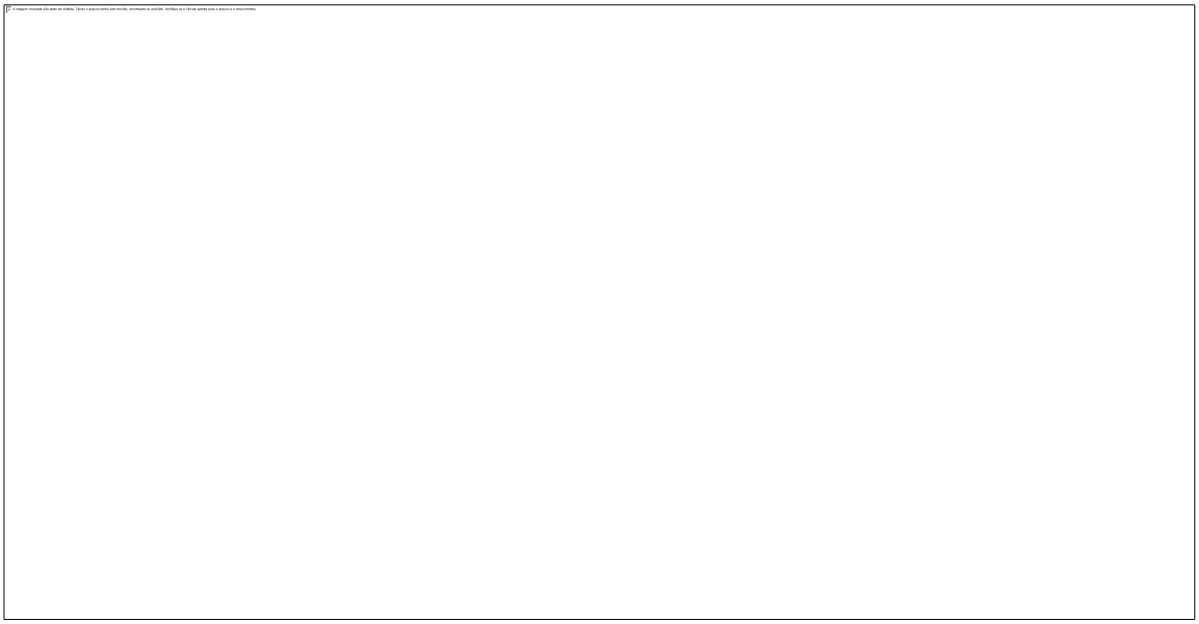


Figura 1 - FTIR do fluido com casca de caju não lavado

Figura 2 - FTIR do fluido com casca de caju lavado

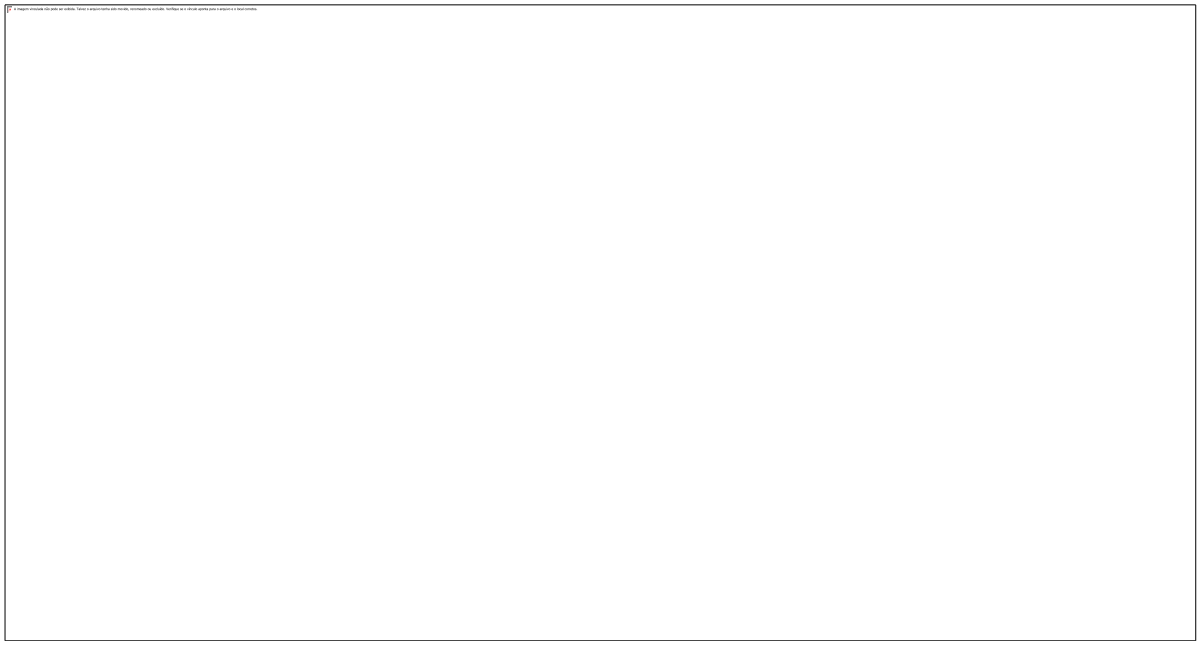


Tabela 1 - Caracterização das fibras da casca de caju, enviadas pela Embrapa, depois do branqueamento[1], [2]

Tabela 2 - Resultado do FTIR da fração não lavada[1], [2]

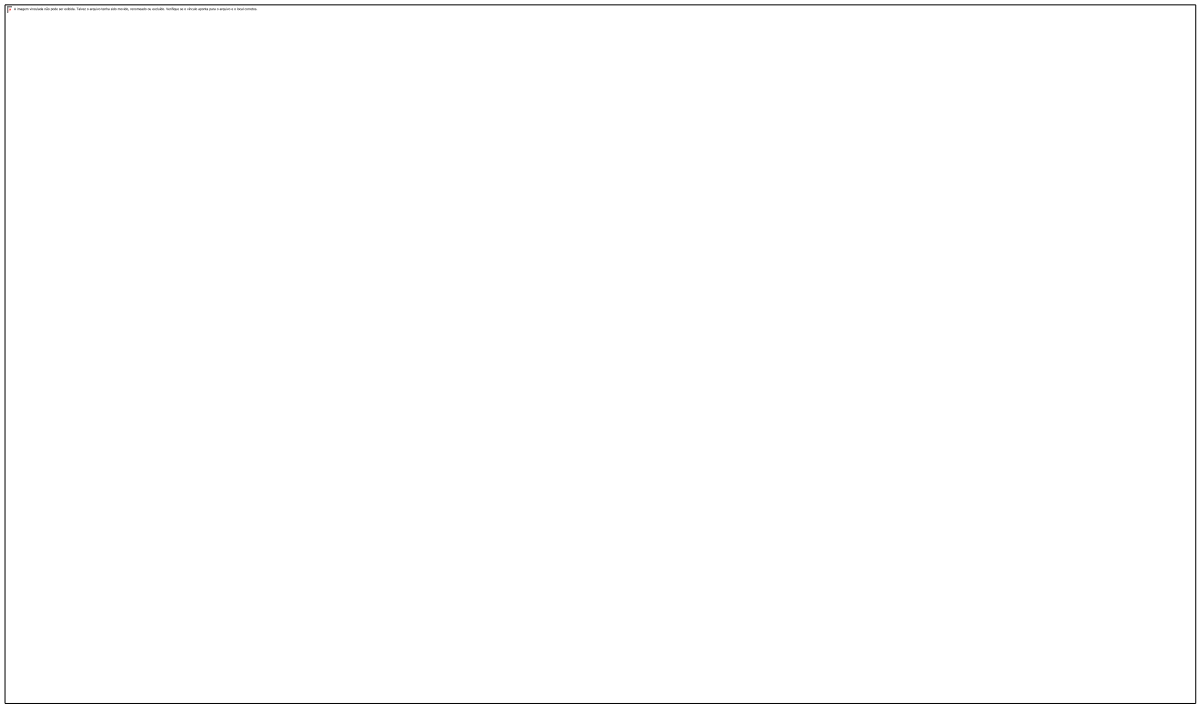


Figura 3 - Comparação dos resultados dos testes reológicos obtidos do fluido com e sem as fibras branqueadas da casca de caju.

Figura 4 - Comparação dos resultados dos testes reológicos obtidos do fluido com e sem as fibras branqueadas da casca de caju.

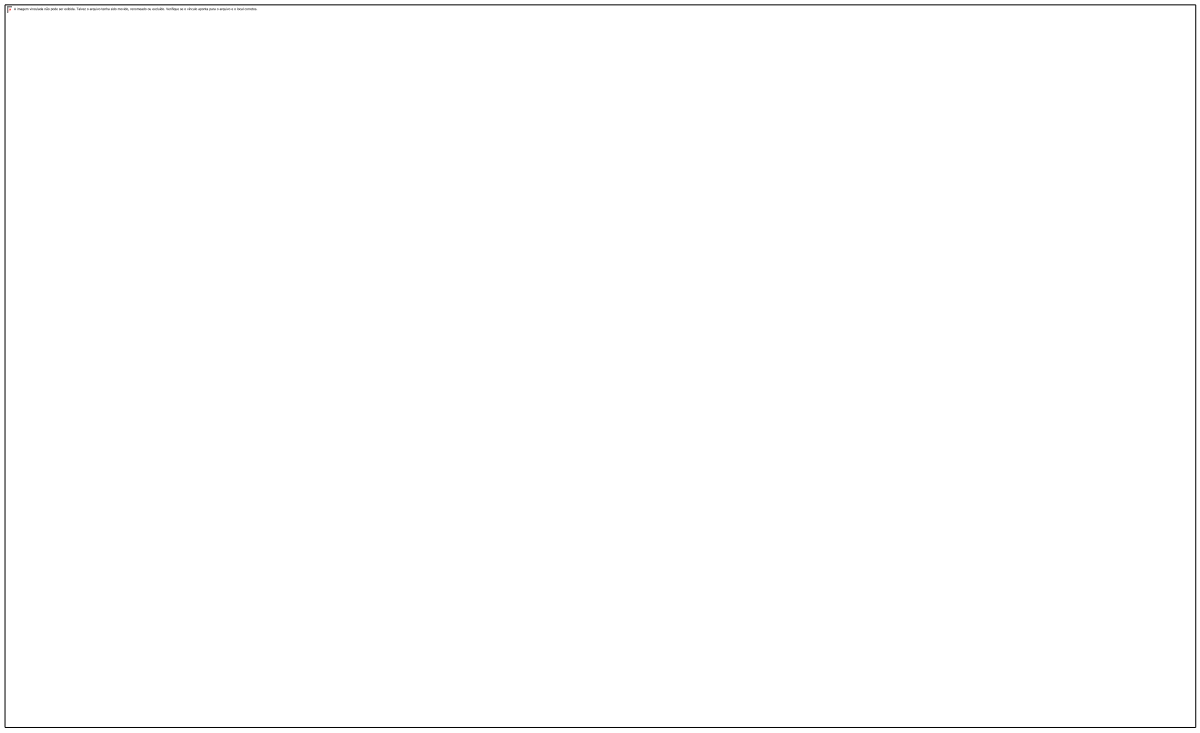


Tabela 3 - Resultado do FTIR da fração lavada[1], [2]

CÓDIGO: ET1333

AUTOR: GRAZIELLY LAIS LIMA FREIRE

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

Diversos setores industriais, como o têxtil, o de couro, papel, culinária e cosméticos, utilizam corantes em larga escala, cujo descarte inadequado em corpos hídricos representa riscos ambientais e à saúde humana. Neste contexto, o estudo avaliou a eficiência da eletro-oxidação na degradação do corante Novacron Blue C-D, associada à geração de hidrogênio verde e subprodutos de valor agregado, como ácidos carboxílicos. Foram empregadas duas configurações de células eletroquímicas: dividida, com membrana catiônica Nafion® 350, e não dividida. Os ensaios, conduzidos em condições galvanostáticas, utilizaram ânodo de DSA e cátodo em malha de aço inoxidável, em solução de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com densidades de corrente de 33,3; 66,6 e 99,9 mA cm^{-2}. A remoção da cor foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis em 600 nm. Observou-se redução progressiva da absorbância, atingindo 97,03% de remoção para a célula dividida e 84,38% para a não dividida em 99,9 mA cm^{-2}. Além disso, houve produção expressiva de hidrogênio verde, com volumes de 1,23; 1,87 e 2,84 L nas diferentes correntes aplicadas. Assim, o processo mostrou-se eficiente tanto no tratamento de efluentes contendo corantes quanto na geração de energia limpa, alinhando-se aos princípios da economia circular e configurando alternativa sustentável para a indústria.

Palavras-chave: Eletro-oxidação. Hidrogênio verde. Tratamento de águas residuais.

TITLE: PRODUCTION OF GREEN HYDROGEN USING NON-CONVENTIONAL ELECTROLYSERS FOR WATER TREATMENT COUPLED WITH RENEWABLE ENERGIES

Abstract

Various industrial sectors, such as textiles, leather, paper, food, and cosmetics, use dyes on a large scale, whose improper disposal in water bodies poses risks to the environment and human health. In this context, the study evaluated the efficiency of electro-oxidation in the degradation of the Novacron Blue C-D dye, associated with the generation of green hydrogen and value-added by-products, such as carboxylic acids. Two electrochemical cell configurations were used: divided, with a Nafion® 350 cationic membrane, and undivided. The tests, conducted under galvanostatic conditions, used a DSA anode and a stainless steel mesh cathode in a 0.5 mol L^{-1} Na_2SO_4 solution, with current densities of 33.3, 66.6, and 99.9 mA cm^{-2}. Color removal was monitored by UV-Vis spectrophotometry at 600 nm. A progressive reduction in absorbance was observed, reaching 97.03% removal for the divided cell and 84.38% for the undivided cell at 99.9 mA cm^{-2}. In addition, there was significant production of green hydrogen, with volumes of 1.23, 1.87, and 2.84 L at the different applied currents. Thus, the process proved to be efficient both in the treatment of effluents containing dyes and in the generation of clean energy, aligning with the principles of the circular economy and constituting a sustainable alternative for industry.

Keywords: Electro-oxidation. Green hydrogen.. Wastewater treatme

Introdução

O crescimento acelerado da demanda energética global, aliado à necessidade urgente de mitigar as emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado a busca por alternativas sustentáveis de geração de energia. Nesse cenário, o hidrogênio verde se apresenta como um vetor energético estratégico, produzido por meio da eletrólise da água associada a fontes renováveis, constituindo uma solução promissora para a transição rumo a uma matriz energética de baixo carbono.

Paralelamente, diversos setores industriais, como o têxtil, o de curtimento de couro, o de papel, a tecnologia culinária e a coloração capilar, fazem uso intensivo de corantes. Muitas vezes, esse uso ocorre de forma ineficiente ou incorreta, com excesso de insumos aplicados nos processos produtivos e posterior descarte inadequado nos corpos hídricos. Essa prática amplia os impactos ambientais, uma vez que os corantes apresentam elevada toxicidade, recalcitrância e persistência, comprometendo a qualidade da água e representando sérios riscos à biota aquática e à saúde humana.

Diante desse cenário, processos eletroquímicos não convencionais têm recebido crescente atenção por aliarem o tratamento de efluentes contaminados à produção de energia limpa. Entre esses processos, a eletro-oxidação se destaca pela eficiência na degradação de poluentes orgânicos e pelo potencial de gerar simultaneamente hidrogênio verde e subprodutos de valor agregado, como ácidos carboxílicos. O desempenho desse processo depende diretamente dos eletrocatalisadores empregados, que atuam na superfície do ânodo promovendo reações de oxidação avançada.

Entre os materiais mais utilizados estão os ânodos de óxidos metálicos de alta estabilidade, conhecidos como DSA (Dimensionally Stable Anodes), que oferecem elevada durabilidade e atividade eletrocatalítica. Outro material de grande relevância é o diamante dopado com boro (BDD), reconhecido como um dos mais eficientes eletrocatalisadores devido à sua ampla janela de potencial, alta estabilidade química e forte capacidade oxidativa. Esses eletrodos permitem a geração de radicais hidroxila com elevado poder oxidante, aumentando significativamente a eficiência da degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, como os corantes industriais.

Assim, a integração entre processos eletroquímicos avançados, eletrocatalisadores de alta performance e fontes renováveis de energia representa uma alternativa inovadora e sustentável, capaz de conciliar a remediação ambiental do uso incorreto de corantes nas indústrias ao aproveitamento energético por meio da produção de hidrogênio verde.

Metodologia

2.1 Materiais

O corante utilizado como poluente modelo representativo dos efluentes têxteis foi o Novacron Blue C-D. Como eletrólito de suporte, empregou-se uma solução aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 0,5 mol L^{-1}, garantindo a condução adequada da corrente elétrica durante os experimentos. O sistema eletroquímico foi composto por dois tipos de ânodos: o DSA (Dimensionally Stable Anode), selecionado devido à sua elevada durabilidade e atividade eletrocatalítica, e o BDD (diamante dopado com boro), escolhido por sua ampla janela de potencial, alta estabilidade e eficiência na oxidação anódica de compostos orgânicos. Como cátodo, utilizou-se uma malha de aço inoxidável, escolhida por sua boa condutividade elétrica e resistência à corrosão. Para a configuração de célula dividida, foi aplicada uma membrana iônica Nafion® 350 (catiônica), responsável pela separação dos compartimentos anódico e catódico. Os ensaios foram conduzidos em duas diferentes configurações: uma célula dividida com membrana e uma célula não dividida, ambas operando em regime galvanoestático, com controle da densidade de corrente realizado por meio de um potenciostato/galvanostato. O acompanhamento da degradação do corante foi feito utilizando um espectrofotômetro UV-visível, no qual se monitorou a absorbância das soluções em 600 nm, além de medições complementares referentes ao volume de hidrogênio gerado no compartimento catódico.

2.2 Configuração eletroquímica

Um esquema completo de todo o aparato experimental é apresentado na Fig. 1, os experimentos foram realizados em condições galvanoestáticas por 240 minutos, aplicando-se corrente constante através de uma fonte de alimentação. O reator eletroquímico dividido possuía compartimentos anódico e catódico separados por uma membrana de troca catiônica (Nafion 350), utilizando ânodo de diamante dopado com boro (BDD, 21 cm^2), também foi utilizado o Dimensionally Stable Anode (DSA, 21 cm^2) e cátodo de malha de aço inoxidável (Ni-Fe). Já a célula não dividida não possui

membrana. A eletrólise de 1 L de efluente foi conduzida com recirculação constante por bomba peristáltica, enquanto o compartimento catódico foi conectado a um reservatório para coleta do hidrogênio produzido. Todas as análises foram feitas em triplicata, garantindo nível de confiança superior a 95%.

3 Procedimentos analíticos

A quantificação da matéria orgânica presente na solução de Azul de Novacron CD foi realizada por meio da determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO). As amostras foram submetidas a digestão a 150 °C por 2 h em termorreator, seguidas de resfriamento e análise espectrofotométrica. Todas as determinações foram conduzidas em triplicata, assegurando a reprodutibilidade dos resultados. A eficiência do processo eletroquímico foi expressa como percentual de remoção de DQO, calculado pela equação (1):

(equação 1)

em que DQO_0 corresponde ao valor inicial e DQO_t ao valor após o tempo de tratamento (mg O_2 L^{-1}).

A eficiência energética associada à produção de hidrogênio foi avaliada segundo a Equação (2), considerando a taxa de geração de H_2 e os parâmetros operacionais da célula eletroquímica:

(equação 2)

em que a taxa de H_2 corresponde à produção de hidrogênio em mol h^{-1}, representa o potencial aplicado (V) e a corrente da célula (A).

Resultados e Discussões

A eficiência do processo de eletro-oxidação e a produção de hidrogênio foram avaliadas em diferentes configurações de célula (dividida e não dividida) e utilizando diferentes materiais de ânodo (DSA e BDD). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 2 a 6 e na Tabela 1.

2.1 Efeito da densidade de corrente na remoção de cor e DQO

As Figuras 2, 4 e 5 mostram a influência da densidade de corrente sobre a remoção de cor (a) e o decaimento da DQO (b). Observa-se que o aumento da densidade de corrente promove maior remoção da cor do corante azul de novacron CD, resultado esperado devido à intensificação da geração de espécies oxidantes na superfície do ânodo.

No entanto, o comportamento em relação à DQO apresenta nuances distintas dependendo do material do eletrodo e da configuração da célula:

· DSA em célula dividida (Figura 2): houve redução gradual da DQO ao longo do tempo, embora limitada pela menor atividade oxidante do eletrodo, típica de ânodos ativos.

· DSA em célula não dividida (Figura 4): o processo apresentou desempenho inferior, provavelmente devido à recombinação de espécies oxidantes e à ausência de separação entre os compartimentos anódico e catódico.

· BDD em célula dividida (Figura 5): observou-se maior eficiência na degradação da DQO, atribuída à elevada geração de radicais hidroxila (•OH) no ânodo de diamante dopado com boro, confirmando sua superioridade frente ao DSA.

· BDD em célula não dividida (Figura 7): apesar da redução de DQO, o desempenho foi menor que na célula dividida, evidenciando o impacto da separação de compartimentos no aumento da eficiência oxidativa.

Os resultados obtidos evidenciam que tanto a natureza do material anódico quanto a configuração da célula eletroquímica exercem papel decisivo na eficiência global do processo de oxidação, influenciando diretamente a degradação do poluente e a seletividade das reações envolvidas.

2.2 Produção de hidrogênio

As Figuras 3 e 6 apresentam a produção de hidrogênio durante as 4 h de tratamento eletroquímico. Verifica-se que, em ambos os sistemas, a geração de H_2 ocorre de forma crescente ao longo do tempo, sendo mais expressiva nas células com eletrodo de BDD. Isso demonstra que a escolha do material influencia não apenas a degradação do poluente, mas também a viabilidade do processo para coprodução de energia limpa.

A diferença entre células divididas e não divididas também é notável: na configuração dividida, a produção de hidrogênio foi mais estável, devido à redução de reações competitivas entre espécies geradas nos dois eletrodos.

2.3 Eficiência de corrente e consumo energético

A Tabela 1 resume a remoção de DQO, a eficiência de corrente e o consumo energético específico após 4 h de eletro-oxidação. Os resultados confirmam que a célula dividida com ânodo de BDD apresentou os melhores índices de remoção e eficiência, embora com maior demanda energética. Por outro lado, a célula com DSA, apesar de apresentar menor eficiência, mostrou menor custo energético, indicando que a escolha do sistema deve considerar o equilíbrio entre eficiência de degradação e viabilidade econômica.

2.4 Discussão geral

Os resultados obtidos neste estudo permitem observar que a remoção de cor ocorreu de maneira rápida em todas as condições avaliadas, independentemente do tipo de ânodo ou da configuração da célula. Em contrapartida, a redução da DQO mostrou-se mais sensível à natureza do material empregado, sendo mais eficiente nos sistemas com ânodo de BDD, especialmente quando associado à célula dividida. Essa configuração

apresentou maior eficiência oxidativa, confirmando seu potencial para o tratamento avançado de efluentes. Além disso, a produção de hidrogênio durante o processo foi significativa, o que reforça o caráter duplo da eletro-oxidação, capaz de conciliar a remediação ambiental com a geração de energia sustentável. Contudo, verificou-se que o consumo energético ainda representa um desafio a ser superado, de modo que estratégias de otimização são necessárias para viabilizar a aplicação do processo em escala industrial.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a eletro-oxidação, empregando diferentes configurações de célula e materiais anódicos, constitui uma alternativa eficaz e sustentável para o tratamento de águas contaminadas, associada à produção simultânea de hidrogênio verde. Os resultados confirmaram que o ânodo de diamante dopado com boro (BDD), sobretudo em sistema dividido, apresentou o melhor desempenho na remoção de cor e na redução da DQO, evidenciando a relevância da natureza do eletrodo e da separação dos compartimentos na eficiência do processo. Embora os eletrodos de DSA tenham exibido menor atividade oxidativa, seu reduzido consumo energético sugere potencial aplicação em cenários que demandem maior viabilidade econômica.

A geração concomitante de hidrogênio reforça o caráter inovador da metodologia, ao integrar a remediação ambiental com a produção de um vetor energético limpo e estratégico no contexto da transição energética. Contudo, o consumo energético ainda representa um desafio a ser superado, indicando a necessidade de otimizações que favoreçam a escalabilidade do processo. Em síntese, a aplicação de ânodos não convencionais em sistemas eletroquímicos alinha-se aos princípios da economia circular e desponta como uma rota promissora para a consolidação de tecnologias ambientalmente responsáveis e energeticamente eficientes.

Referências

[1] H. L. Oliveira, J. E.L. Santos, A. D. Gondim, L. N. Cavalcanti, F. C. de Carvalho, S. S.L. Castro, C. A. Martínez-Huitle, E. V. dos Santos, Replacing oxygen evolution reaction inwater splitting process by electrochemical energy-efficient production of high-added value chemicals with co-generation of green hydrogen; Electrochimica Acta.

[2] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, Chem. Soc. Rev. 35 (2006)

1324–1340, https://doi.org/10.1039/b517632h.

[3] J.C. Cardozo, D.R. da Silva, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Quiroz, E.V. Dos Santos, Photovoltaic electrochemically driven degradation of Calcon dye with simultaneous green hydrogen production, Materials (Basel) 15 (2022) 7445, https://doi.org/10.3390/MA15217445, 2022, Vol. 15, Page 7445.

[4] H.L. Oliveira, T.M. Barros, J.E.L. Santos, A.D. Gondim, M.A. Quiroz, C.A. Martínez-Huitle, E.V. dos Santos, Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: green hydrogen and carboxylic acids, Electrochem. Commun. 154 (2023) 107553, https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2023.107553.

[5] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sir´es, O. Scialdone, A critical review onlatest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water, Appl. Catal. B 328 (2023) 122430, https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2023.122430.

CÓDIGO: ET1341

AUTOR: MIKAEL BRENO GOMES NEVES

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: ECONOMIA CIRCULAR NA INDÚSTRIA DE PLACAS SOLARES: ZEÓLITA LTA OBTIDA DE RESÍDUO RICO EM SiO2

Resumo

As zeólitas são materiais microporosos cristalinos de grande relevância industrial devido à sua elevada área superficial, propriedades de troca iônica e capacidade de adsorção. Neste trabalho investigou-se a síntese da zeólita LTA a partir de resíduo da produção de placas fotovoltaicas, composto majoritariamente por SiO_2 (≈96,64%). Foram avaliados parâmetros como o tempo de cristalização (1 a 6 h), a dissolução do resíduo a 60 °C, a calcinação prévia e a influência da alcalinidade. Os resultados mostraram que o uso do resíduo calcinado favoreceu a formação da fase LTA, alcançando cristalinidade relativa de 115,15% em 2 h, 131,8% em 4 h e 121,5% em 6 h, quando comparada à síntese padrão. O tempo ótimo foi de 4 h, no qual se obteve maior cristalinidade e cristais bem definidos observados por MEV. As análises de DRX confirmaram a formação da estrutura LTA, enquanto o FRX evidenciou a composição do resíduo utilizado. A pesquisa demonstra a viabilidade da aplicação de resíduos industriais como matéria-prima alternativa para síntese de zeólitas, promovendo a sustentabilidade ambiental e a agregação de valor econômico por meio de materiais com aplicações industriais significativas.

Palavras-chave: síntese. zeólita LTA. resíduo. sustentabilidade.

TITLE: CIRCULAR ECONOMY IN THE SOLAR PANEL INDUSTRY: LTA ZEOLITE OBTAINED FROM SiO_2-RICH WASTE

Abstract

Zeolites are crystalline microporous materials of great industrial relevance due to their high surface area, ion-exchange properties, and adsorption capacity. In this work, the synthesis of LTA zeolite was investigated using waste from photovoltaic panel production, mainly composed of SiO_2 (≈96.64%). Parameters such as crystallization time (1 to 6 h), waste dissolution at 60 °C, prior calcination, and alkalinity were evaluated. The results showed that the use of calcined waste favored the formation of the LTA phase, reaching relative crystallinity of 115.15% in 2 h, 131.8% in 4 h, and 121.5% in 6 h, compared to the standard synthesis. The optimal time was 4 h, at which

higher crystallinity and well-defined crystals were observed by SEM. XRD analyses confirmed the formation of the LTA structure, while XRF evidenced the composition of the waste used. This research demonstrates the feasibility of applying industrial residues as alternative raw materials for zeolite synthesis, promoting environmental sustainability and economic value addition through the production of materials with significant industrial applications.

Keywords: synthesis. LTA zeolite. waste. sustainability.

Introdução

Nos últimos anos, as mudanças climáticas e as questões ambientais têm gerado crescente preocupação global, impulsionando debates e ações no setor industrial, principal responsável pela geração de resíduos em larga escala. A busca por fontes de energia limpa e renovável favoreceu a expansão da indústria de placas fotovoltaicas, que convertem luz solar em eletricidade. Contudo, a produção dessas placas gera resíduos consideráveis, entre os quais se destaca um pó composto majoritariamente (96,64%) por dióxido de silício (SiO_2), frequentemente descartado sem tratamento adequado, agravando problemas ambientais. Nesse cenário, torna-se essencial desenvolver soluções sustentáveis que valorizem tais resíduos. Uma alternativa promissora é a conversão desses subprodutos em materiais de alto valor agregado, como as zeólitas (PERGHER; OLIVEIRA, 2018). As zeólitas são materiais cristalinos microporosos, formados por estruturas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interligados por átomos de oxigênio. Essa rede molecular abriga cavidades e canais capazes de acomodar cátions trocáveis, moléculas de água e compostos de pequeno porte, o que confere às zeólitas propriedades como adsorção, troca iônica e catálise (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2025). Dentre os diversos tipos estruturais conhecidos, a zeólita LTA (Linde Type A) se destaca pelo alto grau de simetria, tamanho de poro definido (~4,1 Å) e elevada capacidade de troca iônica, sendo amplamente empregada em separação de gases, purificação de água e formulações detergentes (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2001; ZHAO et al., 2004). Tradicionalmente, a síntese de zeólitas envolve o uso de reagentes puros em meio alcalino e condições hidrotérmicas controladas, permitindo elevado controle estrutural do material (BRECK, 1974; BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2001). Contudo, visando maior sustentabilidade e economia, estudos recentes têm utilizado resíduos ricos em sílica e alumina – como cinzas volantes e resíduos da indústria cerâmica ou de painéis solares – como matéria-prima para a produção de zeólitas (PARK et al., 2005; MARTINS et al., 2019). Essa estratégia favorece a economia circular, reduz custos e minimiza impactos ambientais. Apesar dos avanços, a síntese de zeólitas a partir de resíduos apresenta desafios, como a variabilidade na composição química e a presença de impurezas, que podem comprometer a formação da fase desejada e reduzir a cristalinidade do produto final. Tais limitações exigem o ajuste de parâmetros de síntese como tempo e temperatura de cristalização, razão molar dos reagentes e tipo de agente mineralizante, a fim de maximizar o rendimento e a pureza da zeólita LTA (ZHAO et al., 2004; MARTINS et al., 2019). Diante desse contexto, o presente trabalho propõe uma abordagem sustentável para o reaproveitamento de resíduos da indústria de painéis solares. A partir do resíduo sólido gerado no processo industrial da empresa LIASA, foram investigadas as condições para a síntese de zeólita do tipo LTA, com foco em

variáveis como o tempo de cristalização, a temperatura de dissolução e a alcalinidade do meio reacional. O objetivo é desenvolver um processo eco-friendly que agregue valor a esse resíduo, promovendo sua reutilização em aplicações tecnológicas e ambientalmente responsáveis.

Metodologia

2.1 Síntese da zeólita LTA padrão A zeólita LTA padrão foi sintetizada a partir de reagentes comerciais, conforme protocolo da International Zeolite Association (IZA). Inicialmente, dissolveu-se 3,590 g de NaOH em 47,534 g de água destilada, dividindo a solução em duas porções (V1 e V2). Em V1, adicionou-se 2,503 g de sílica Aerosil sob agitação por 30 min à temperatura ambiente. Em V2, adicionou-se 3,894 g de aluminato de sódio até completa dissolução (≈15 min). A fração V1 foi vertida sobre V2, mantendo agitação por 30 min. O gel obtido foi transferido para autoclaves de Teflon/aço inox e submetido à cristalização a 100 °C por 4 h. O sólido formado foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 h. 2.2 Síntese utilizando resíduo rico em SiO_2 Seguindo o item 2.1, substituiu-se a sílica Aerosil por resíduo industrial rico em SiO_2 (resíduo Liasa), avaliando o efeito do tempo de cristalização. Para cada ensaio, dissolveu-se 6,456 g de NaOH em 100,403 g de água destilada, dividida em duas frações. Na primeira, adicionou-se 5,228 g do resíduo sob agitação por 30 min; na segunda, 7,578 g de aluminato de sódio (≈15 min). Após mistura, o gel (pH inicial 14) foi cristalizado a 100 °C por 1, 2, 4 ou 6 h. Os sólidos foram filtrados, lavados até pH < 9 e secos a 60 °C por 24 h. 2.3 Síntese com dissolução aquecida do resíduo Repetindo o item 2.2, a dissolução do resíduo foi realizada a 60 °C por 30 min. Após resfriamento, a solução foi misturada à fração com aluminato de sódio (7,951 g), mantendo agitação por 10 min. O gel foi cristalizado a 100 °C por 1, 2, 4 e 6 h. O material obtido foi filtrado, lavado (pH < 9) e seco a 60 °C por 24 h. 2.4 Síntese com pré-tratamento térmico do resíduo O resíduo foi previamente calcinado a 900 °C por 2 h (10 °C·min^{-1}). Após resfriamento, 5,230 g do resíduo calcinado foram usados na síntese, seguindo as condições do item 2.3. O gel foi cristalizado a 100 °C por 1, 2, 4 e 6 h. Os sólidos foram filtrados, lavados (pH < 9) e secos a 60 °C por 24 h. 2.5 Influência da alcalinidade (adição de KOH) Seguindo o item 2.2, avaliou-se o efeito da adição de KOH mantendo constante a massa de NaOH. As proporções de KOH corresponderam a 25%, 50%, 75% e 100% da condição de referência (relação OH^-/Si). O gel foi cristalizado a 100 °C por 2 h. Os sólidos foram filtrados, lavados (pH < 9) e secos a 60 °C por 24 h. As massas utilizadas estão apresentadas na Tabela 1. Tabela 1. Condições experimentais com adição de KOH na síntese da zeólita LTA Condição (%) NaOH (g) KOH (g) Aluminato de sódio (g) Resíduo (g) 25 1,620 0,103 1,988 1,311 50 1,618 1,935 1,989 1,309 75 1,613 2,865 1,985 1,306 100 1,620 3,823 1,984 1,319 2.6 Caracterizações A composição elementar do resíduo foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), em espectrômetro BRUKER S2 PUMA – SERIES II, equipado com tubo de Pd (50 W, até 50 kV e 1 mA) e detector HighSense SDD. A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando Bruker D2Phaser (radiação CuKα, λ = 1,54 Å, 30 kV, 10 mA, detector Lynxeye). As medidas foram obtidas entre 3° e 50° (2θ), passo de 0,02° e tempo de 0,1 s. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em Tescan Mira 4 (5 keV, detector SE, alto vácuo). As amostras foram fixadas em suportes metálicos com fita de carbono e metalizadas com ouro em vaporizador Denton Vacuum Desk V (30 kV, 60 s).

Resultados e Discussões

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. A síntese da zeólita LTA padrão, a partir de reagentes de alta pureza, foi realizada para fornecer material de referência, essencial na comparação com as zeólitas obtidas do resíduo e na identificação de diferenças estruturais e morfológicas. A cristalinidade relativa das amostras foi calculada pela Equação 1, considerando a razão entre a soma das intensidades dos seis picos mais intensos da fase LTA nas amostras sintetizadas e no padrão, multiplicada por 100. Esse parâmetro quantifica o grau de cristalinidade em relação ao padrão, servindo como base para avaliar o efeito das condições de síntese. Os valores obtidos são apresentados junto aos difratogramas de DRX para facilitar a análise comparativa. Equação 1. Equação da porcentagem de cristalinidade relativa. C_r= (∑▒〖Intensidade dos picos da amostra〗)/(∑▒〖Intensidade dos picos da referência〗) x 100 3.1 Caracterização da zeólita LTA padrão (IZA) O difratograma de raios X da zeólita LTA sintetizada como padrão apresenta os picos característicos dessa fase cristalina, em concordância com os dados de referência da literatura (JCPDS 39-0222). As intensidades dos seis picos mais intensos, indicadas na Figura 1, foram utilizadas no cálculo da cristalinidade relativa das amostras obtidas a partir do resíduo. A definição desse material padrão é fundamental para a comparação, pois permite avaliar de forma quantitativa o efeito das condições de síntese sobre a formação da estrutura LTA. Figura 1. DRX da zeólita LTA padrão sintetizada para referência 3.2 Caracterização do resíduo Antes da síntese da zeólita LTA, realizou-se a caracterização do resíduo precursor a fim de avaliar sua viabilidade como fonte alternativa de sílica. A análise de fluorescência de raios X (FRX), apresentada na Tabela 2, evidenciou que o material é majoritariamente composto por dióxido de silício (SiO_2), com teor de 96,64%. A alta concentração de sílica torna este resíduo potencialmente adequado para a síntese da zeólita LTA, cuja estrutura é baseada em uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4. Contudo, também foram identificadas impurezas em menores proporções, como CaO, Fe_2O_3, MnO, além de traços de TiO_2, CuO, ZnO, PbO e SrO (todos com teor inferior ou igual a 0,01%). Esses componentes podem interferir na síntese ao se incorporarem parcialmente à estrutura zeolítica ou ao afetarem a nucleação e o crescimento dos cristais. No entanto, os baixos teores dessas impurezas sugerem que sua influência no processo de cristalização deve ser limitada, principalmente se forem controladas as condições de síntese. Tabela 2. Composição química do resíduo por FRX. Espécie Química Composição (%) SiO2 96,64 K2O 1,49 Al2O3 0,73 CaO 0,32 Fe2O3 0,27 Cl 0,20 P2O5 0,12 SO3 0,11 MnO 0,06 TiO2 0,01 CuO 0,01 ZnO 0,01 Br 0,01 SrO 0,01 PbO 0,01 A análise de difração de raios X (Figura 2) mostra que tanto o resíduo in natura quanto o calcinado apresentam um perfil típico de materiais amorfos, caracterizado por um halo difuso centrado em aproximadamente $2\theta \approx 22–25°$, associado à presença de uma matriz vítrea rica em sílica. No resíduo in natura, o halo apresenta maior intensidade e maior largura, o que pode estar relacionado à presença de fases secundárias mal ordenadas e de matéria orgânica. Após a calcinação, observa-se um discreto estreitamento do halo, indicando pequena reorganização estrutural e eliminação de componentes voláteis, sem evidência de formação de picos cristalinos bem definidos. Resultados semelhantes são reportados por Oliveira et al. (2018) e Zhao, Lu e Millar (2004), que observaram halos amorfos intensos em resíduos ricos em sílica, mesmo

após tratamento térmico, indicando preservação da estrutura desordenada. Essa característica é considerada favorável para sínteses hidrotérmicas de zeólitas, uma vez que a ausência de ordem cristalina favorece a dissolução das espécies e a nucleação de novas fases cristalinas. No presente estudo, essa predominância amorfa é um fator determinante para a formação eficiente da zeólita LTA a partir do resíduo estudado. Figura 2. Difratogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciam diferenças morfológicas entre o resíduo in natura e o calcinado. No resíduo in natura (Figuras 3), observam-se partículas com formatos predominantemente esféricos e superfícies relativamente lisas, frequentemente agrupadas em aglomerados de diferentes tamanhos, variando de partículas nanométricas a micrométricas. Essa morfologia, também descrita por trabalhos anteriores com a sílica LIASA, está associada à sua baixa capacidade de adsorção quando comparada, por exemplo, à sílica do tipo Aerosil, devido à menor área superficial disponível (ELIAS, 2022). A heterogeneidade de tamanho e a forma das partículas podem influenciar diretamente na formação de fases durante a síntese de zeólitas, já que a fonte de sílica utilizada afeta a cristalização e o balanço de fases no sistema (DEROUANE et al., 1981). Além disso, diferenças na área superficial da sílica têm efeito direto na velocidade de cristalização das fases zeolíticas, pois áreas maiores favorecem a nucleação e o crescimento de cristais (CUNDY e COX, 2005). Figura 3 – Microscopias do resíduo No resíduo calcinado (Figuras 4), observa-se ruptura parcial das partículas e aumento da rugosidade superficial, sugerindo degradação de fases menos estáveis e remoção de material volátil durante o tratamento térmico. As partículas aglomeradas tornam-se mais porosas, e em maiores ampliações é possível visualizar microestruturas irregulares e cavidades, possivelmente formadas durante a reorganização superficial. O aumento da rugosidade e a abertura de microcavidades após a calcinação sugerem incremento na área superficial e na exposição de sítios ativos, sem indução significativa de cristalização. Essa combinação de características é favorável para o processo de síntese hidrotérmica, facilitando a dissolução da sílica e a nucleação de fases zeolíticas, como a LTA. Figura 4 – Microscopias do resíduo calcinado 3.3 Síntese da zeólita LTA a partir do resíduo 3.3.1 Estudo do tempo de cristalização Os resultados de DRX, apresentados na Figura 5, apresentam os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes tempos de cristalização (1, 2, 4 e 6 horas), utilizando o resíduo LIASA como fonte de silício. O difratograma obtido após 1 hora apresenta padrão muito semelhante ao do resíduo inicial, indicando que esse tempo não é suficiente para a formação da estrutura cristalina da zeólita LTA. A partir de 2 horas, surgem picos característicos em $2\theta \approx 7{,}2°$, 10,1°, 12,4° e 16,1°, compatíveis com a fase LTA (JCPDS 39-0222), conforme reportado na literatura (HASLAM, 1993; OLIVEIRA; NASCIMENTO; PERGHER, 2018). Nessa condição (RL_LTA2H), a cristalinidade relativa alcançou 52,9% em relação à amostra padrão de referência, apresentando picos mais intensos e menor região amorfa. Com 4 horas de cristalização (RL_LTA4H), a cristalinidade relativa aumentou para 53,8%, mantendo morfologia típica da LTA. Já em 6 horas (RL_LTA6H), houve leve redução para 52,8%, acompanhada de discreta diminuição na intensidade dos picos característicos da LTA. Esse comportamento pode estar relacionado a processos de recristalização ou conversão parcial da LTA em fases secundárias, como a sodalita, fenômeno frequentemente reportado em sínteses prolongadas de zeólitas, nas quais um pico inicial de cristalização é seguido de transformações estruturais. (HOLLMAN et al., 1999) Figura 5 – DRX estudo do tempo de cristalização A Figura 6 apresenta as micrografias das amostras sintetizadas a partir do resíduo LIASA, com tempos de cristalização de 2, 4 e 6 horas.

As imagens mostram a evolução da formação cristalina ao longo do tempo. Na amostra com 2 horas (LTARL_2H), observam-se aglomerados pouco definidos, indicando o início do processo de cristalização da zeólita. Após 4 horas (LTARL_4H), os cristais exibem morfologia mais definida e característica da fase LTA, refletindo o aumento da cristalinidade relativo observado no DRX (53,8%). Já na amostra de 6 horas (LTARL_6H), não há evidência de crescimento adicional dos cristais; ao contrário, as micrografias revelam maior irregularidade e heterogeneidade morfológica, compatível com a diminuição da cristalinidade relativa (52,8%) apontada pelo DRX. Essa variação corrobora as alterações observadas nos difratogramas. Figura 6 – Microscopias do estudo do tempo de cristalização 3.3.2 Estudo do tempo de cristalização com etapa de dissolução aquecida A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos materiais sintetizados a partir de resíduo com adição de temperatura (60 °C) na dissolução do resíduo, seguida por diferentes tempos de cristalização: 1, 2, 4 e 6 horas. A amostra com 1 hora de cristalização (linha preta) não apresentou picos característicos da zeólita LTA, indicando ausência de fase cristalina ou formação incompleta da estrutura zeolítica. De acordo com Cundy e Cox (2003), o tempo de cristalização é um fator crítico para o sucesso da formação de estruturas zeolíticas bem definidas, especialmente em sistemas derivados de resíduos. Com o aumento do tempo para 2 horas (linha vermelha), observam-se picos compatíveis com a estrutura da zeólita LTA (JCPDS 39-0222), evidenciando o início da formação da fase cristalina com uma cristalinidade relativa de 18,8% maior que o material de referência (LTA padrão). A melhora na cristalinidade pode ser atribuída à maior disponibilidade de espécies reativas, favorecida pela dissolução térmica prévia do resíduo, conforme sugerido por Oliveira et al. (2018), que demonstraram que a ativação térmica do resíduo contribui para a liberação mais eficaz de sílica e alumina. Para o tempo de 4 horas (linha verde) a cristalinidade atingiu o valor mais alto, evidenciando que o sistema ainda se beneficiava do tempo adicional para o crescimento ordenado da estrutura zeolítica. Segundo Breck (1974) e Szostak (1998), esse estágio representa o equilíbrio ideal entre nucleação e crescimento, onde a energia fornecida ao sistema permite o desenvolvimento de cristais bem definidos e estáveis. Contudo, a cristalização por 6 horas (linha azul) resultou em uma leve queda na cristalinidade, possivelmente atribuída a um processo de reorganização estrutural ou à formação de fases amorfas secundárias, como relatado por Park et al. (2005), ao estudarem a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes. Em tempos excessivos de cristalização, pode ocorrer a dissolução parcial dos cristais formados, reduzindo a pureza da fase zeolítica principal. Esses resultados indicam que, embora a etapa de dissolução térmica favoreça a nucleação precoce, há um tempo ótimo de cristalização entre 2 e 4 horas para a obtenção de zeólita LTA com elevada cristalinidade. Essa conclusão está em conformidade com os princípios descritos por Baerlocher et al. (2007) sobre a importância do controle preciso das condições de síntese para a obtenção de materiais zeolíticos com estrutura definida e elevada pureza. Figura 7 – DRX tempo de cristalização com dissolução do resíduo a 60 °C As micrografias obtidas por MEV (Figura 8) revelam a evolução morfológica dos cristais de zeólita LTA em função do tempo de cristalização (2, 4 e 6 horas). A análise das micrografias corrobora os dados de DRX, evidenciando que: A estrutura cúbica típica da zeólita LTA está presente em todas as amostras com diferentes tempos de cristalização, porém o aumento do tempo influencia significativamente a morfologia e o grau de agregação dos cristais. A boa definição das arestas e faces dos cristais sugere uma nucleação e crescimento inicial controlados, indicando que o tempo de 2 horas é suficiente para a formação de cristais bem organizados. Algumas superfícies apresentam

rugosidades ou formação de pequenos poros, possivelmente indicativos de reorganizações estruturais durante o crescimento. Com 6 horas, nota-se maior aglomeração e início de desordem morfológica. Apesar da presença de partículas com morfologia cúbica, muitas aparecem com contornos menos definidos e superfície mais irregular. Esse comportamento pode estar associado à dissolução-reprecipitação parcial ou ao crescimento excessivo, promovendo defeitos estruturais e comprometendo a regularidade da forma cristalina. O tempo prolongado parece favorecer a aglomeração e possível formação de fase amorfa secundária. O tempo ótimo de cristalização parece estar entre 2 a 4 horas, considerando a definição cristalina e a ausência de aglomerações excessivas. A síntese assistida por resíduo como fonte de silício não comprometeu a qualidade morfológica dos cristais, indicando a viabilidade do uso desse material alternativo. Figura 8 – Microscopias com dissolução do resíduo a 60 °C 3.3.3 Estudo do tempo de cristalização com pré-tratamento térmico do resíduo A Figura 9 apresenta os difratogramas de DRX das amostras obtidas a partir da síntese da zeólita LTA utilizando o resíduo previamente calcinado a 900 °C por 2 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min^{-1}. A análise evidenciou um aumento na intensidade e definição dos picos característicos da zeólita LTA quando o resíduo calcinado foi utilizado, em comparação com o resíduo sem tratamento térmico. Esse comportamento está associado a um grau ligeiramente superior de cristalinidade, resultado direto da remoção de contaminantes e da amorfização parcial das fases silicatadas durante a calcinação. A amorfização aumenta a reatividade do SiO_2 no meio alcalino, favorecendo a dissolução e posterior nucleação de cristais durante a etapa hidrotermal. Conforme relatado por TANWONGWAN et al. (2023), a ativação térmica da sílica residual pode intensificar a formação de núcleos e acelerar o crescimento ordenado das fases zeolíticas, refletindo-se no aumento da intensidade dos picos de DRX. Figura 9 – DRX das amostras sintetizadas com resíduo calcinado As micrografias apresentadas na Figura 10, é possível observar que, quando utilizado o resíduo calcinado, as partículas apresentam superfícies mais limpas, bordas mais definidas e menor presença de material amorfo aderido aos cristais, em comparação com o resíduo não calcinado. Esse aspecto indica que a calcinação promove a remoção de contaminantes e compostos orgânicos presentes no resíduo, reduzindo a formação de aglomerados desordenados e favorecendo cristais mais individualizados. A melhoria morfológica observada nas micrografias é consistente com a literatura, que relaciona o aumento da temperatura de calcinação à maior dispersão de partículas e à redução de fases secundárias (GHARAGOZLOU, 2011). A otimização do pré-tratamento térmico do resíduo, portanto, contribui para uma morfologia mais uniforme e controlada da zeólita LTA, o que é essencial para garantir eficiência e homogeneidade nas propriedades finais do material. Figura 10 – MEV das amostras obtidas com 2h, 4h e 6h de cristalização a partir do resíduo calcinado 3.4 Estudo da influência da alcalinidade via adição de KOH A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X de amostras sintetizadas com diferentes concentrações de hidróxido no meio reacional, ajustadas para 25%, 50%, 75% e 100% acima da concentração padrão de NaOH, por meio da adição proporcional de KOH, mantendo constante a razão molar de sódio total. Todas as sínteses foram conduzidas sob as mesmas condições de tempo (2 horas) e temperatura (100 °C). Os resultados mostram que apenas a amostra com 25% de incremento na concentração de hidróxido (LTARL_25%2H) apresentou picos de difração característicos da zeólita LTA, com cristalinidade relativa de 49,4% em comparação com o padrão. Os picos bem definidos indicam a formação parcial, porém efetiva, da fase LTA. Segundo Cundy e Cox (2003), a composição do meio reacional, especialmente a concentração de cátions

alcalinos, exerce influência significativa sobre a topologia e a taxa de cristalização das zeólitas. A ausência de picos representativos nas amostras com 50%, 75% e 100% de aumento de hidróxido (vermelho, verde e azul, respectivamente) sugere inibição da formação da fase LTA. Essa inibição pode estar associada a dois fatores principais: o excesso de alcalinidade total e o desequilíbrio na razão de cátions Na^+/K^+. Como discutido por Breck (1974) e Szostak (1998), a presença dominante de Na^+ favorece a formação da estrutura LTA, enquanto concentrações elevadas de K^+ tendem a desestabilizar essa topologia ou promover a formação de outras fases cristalinas. Esse comportamento também é coerente com observações feitas por Park et al. (2005), que relatam que altos teores de KOH podem impedir a nucleação adequada da LTA. A substituição parcial de Na^+ por K^+ pode alterar o equilíbrio de cargas no gel de síntese, impedindo o arranjo estrutural necessário para a formação da rede LTA. Como resumido por Baerlocher et al. (2007), a estabilidade das fases zeolíticas é altamente dependente da distribuição e da natureza dos cátions no meio de cristalização. Assim, os dados demonstram que há uma faixa ideal de alcalinidade, acima da qual a estrutura LTA não se forma mais de maneira eficiente. Essa faixa é crítica para preservar as condições apropriadas de nucleação e crescimento, especialmente em sistemas onde há competição entre cátions, como no caso da presença concomitante de Na^+ e K^+. Figura 11 - DRX adições de KOH com 2 horas de cristalização As micrografias de MEV (Figura 12) mostram imagens da amostra LTARL_25%2H. Observa-se a formação de cristais característicos da zeólita LTA, com morfologia cúbica agregada em aglomerados sobre uma matriz amorfa remanescente do resíduo de partida. Na ampliação de 5 µm (à esquerda), é evidente a dispersão relativamente homogênea dos cristais sobre a superfície do suporte. Já na imagem de maior aumento (2 µm, à direita), é possível identificar as bordas definidas das partículas com formato pseudo-cúbico, consistentes com a estrutura da zeólita LTA, conforme descrito por Park et al. (2005). Essa morfologia está associada ao processo de cristalização sob condições alcalinas controladas. A presença de aglomerados pode estar relacionada tanto à nucleação simultânea em múltiplos sítios quanto à rápida taxa de crescimento promovida pelo aumento moderado da alcalinidade. Além disso, a influência da razão Na^+/K^+ parece não ter inibido a formação cristalina neste nível de substituição, permitindo uma estrutura bem definida. Em concentrações superiores de KOH, conforme evidenciado nos difratogramas, a formação cristalina foi suprimida, possivelmente devido à competição entre os cátions durante a nucleação, levando à formação de fases amorfas ou estruturas não LTA (ZHAO; LU; MILLAR, 2004). Figura 12 – Micrografias da zeólita sintetizada aumentando a alcalinidade em 25% Através da caracterização por Difração de Raios X (DRX) das zeólitas LTA sintetizadas a partir do resíduo LIASA, é possível observar que os padrões obtidos fornecem informações sobre a estrutura cristalina do material. A presença de picos de difração característicos da zeólita LTA, com posições angulares correspondentes aos planos cristalográficos conhecidos dessa estrutura, confirma que a síntese foi bem-sucedida na formação da fase desejada. Esses resultados destacam a importância de otimizar os parâmetros de síntese, incluindo a preparação adequada do gel, o controle rigoroso das condições de cristalização e a purificação dos resíduos industriais utilizados. A melhoria desses aspectos pode minimizar a formação de aglomerados e cristais deformados, resultando em um mat

Conclusão

A síntese de zeólita LTA a partir de resíduos da produção de placas fotovoltaicas mostrou-se viável, confirmando o potencial de aproveitamento de um subproduto rico em dióxido de silício (≈96,64%) para a obtenção de materiais de alto valor agregado. As análises de FRX confirmaram a predominância de SiO_2 no resíduo, enquanto os difratogramas de DRX e as micrografias de MEV evidenciaram a formação da estrutura cristalina característica da zeólita LTA sob condições específicas de síntese. Os resultados demonstraram que a etapa de calcinação do resíduo foi determinante para aumentar a reatividade da sílica, favorecendo a cristalização da zeólita. Da mesma forma, a dissolução prévia a 60 °C contribuiu para uma maior solubilização do SiO_2 e melhor disponibilidade para a formação da rede LTA. Quanto ao tempo de cristalização, verificou-se que períodos curtos (1 h) não foram suficientes para a formação da fase LTA. A partir de 2 h, já foi possível identificar cristalinidade relativa de 115,15%, alcançando o valor máximo em 4 h (131,8%), com partículas bem definidas e morfologia pseudo-cúbica típica da LTA. Após 6 h, a cristalinidade manteve-se elevada (121,5%), mas sem ganhos adicionais relevantes. Assim, a condição de 4 h foi estabelecida como a mais eficiente para a obtenção de LTA altamente cristalina, com microestrutura homogênea e ausência de fases secundárias significativas. No estudo da influência da alcalinidade por meio da adição de KOH, observou-se que apenas a condição com incremento de 25% de hidróxido levou à formação parcial da fase LTA, com cristalinidade de 49,4%. Entretanto, aumentos superiores (50%, 75% e 100%) inibiram totalmente a formação da estrutura, evidenciando que o excesso de alcalinidade e o desequilíbrio na razão Na^+/K^+ prejudicam a nucleação e o crescimento cristalino da LTA. Esses resultados reforçam que a predominância de Na^+ é essencial para a estabilização da topologia da zeólita LTA, conforme relatado na literatura. Portanto, conclui-se que as condições ideais para a síntese da zeólita LTA a partir do resíduo estudado consistem em: calcinação do resíduo, dissolução a 60 °C e cristalização por 4 h sob meio predominantemente sódico. Nessas condições, foi possível obter zeólitas com alta cristalinidade e morfologia característica, confirmando a viabilidade técnica do processo. Como perspectivas, sugere-se ampliar o estudo para diferentes temperaturas de cristalização e avaliar a performance da zeólita obtida em aplicações práticas, como adsorção e catálise. A continuidade da pesquisa pode contribuir para consolidar o aproveitamento de resíduos da indústria fotovoltaica como fonte sustentável de matérias-primas para a síntese de zeólitas, alinhando-se aos princípios da economia circular e da gestão responsável de recursos.

Referências

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous and Mesoporous Materials, v. 82, n. 1-2, p. 1–78, 2005. 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. ELIAS, Emanuel Bruno Costa Dantas. Síntese de materiais zeolíticos a partir de resíduo industrial proveniente da produção de placas solares. 2022. 60 f. Monografia (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, RN, 2022. HASLAM, E. Shikimic acid metabolism and metabolites. New York: John Wiley & Sons, 1993. HOLLMAN, G. G.; STEENBRUGGEN, G.; JANSSEN-JURKOVIČOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash.

Fuel, v. 78, n. 11, p. 1225-1230, 1999. MARTINS, R. A. et al. Zeolite synthesis using waste materials: Economic and environmental benefits. Materials Today Proceedings, v. 8, p. 346-353, 2019. OLIVEIRA, Manuela Silva Martins; NASCIMENTO, Rubens Maribondo; PERGHER, Sibele Berenice Castellã. Síntese do Material Zeolítico LPM-12 de Tipologia EDI a partir do resíduo silicoaluminoso gerado na extração do Lítio do Espodumênio. PERSPECTIVA, Erechim, v. 42, n. 159, p. 119-126, set. 2018. PARK, S. et al. Synthesis of zeolite A from coal fly ash: Optimal synthesis conditions and results. Journal of Hazardous Materials, v. 121, p. 237-241, 2005. ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Application of catalytic technology to environmental problems. Applied Catalysis B: Environmental, v. 52, n. 2, p. 137–150, 2004. TANWONGWAN, Worapak; CHOLLACOOP, Nuwong; FAUNGNAWAKIJ, Kajornsak; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai; NAKHANIVEJ, Puritut; EIAD-Ua, Apiluck. Combination of natural silica and alumina sources for synthesis of MCM-22 zeolite. Heliyon, v. 9, e18772, 2023. GHARAGOZLOU, Mehrnaz. Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor. Chemistry Central Journal, v. 5, p. 19, 2011. Disponível em: http://journal.chemistrycentral.com/content/5/1/19. Acesso em: 12/08/2025

Anexos

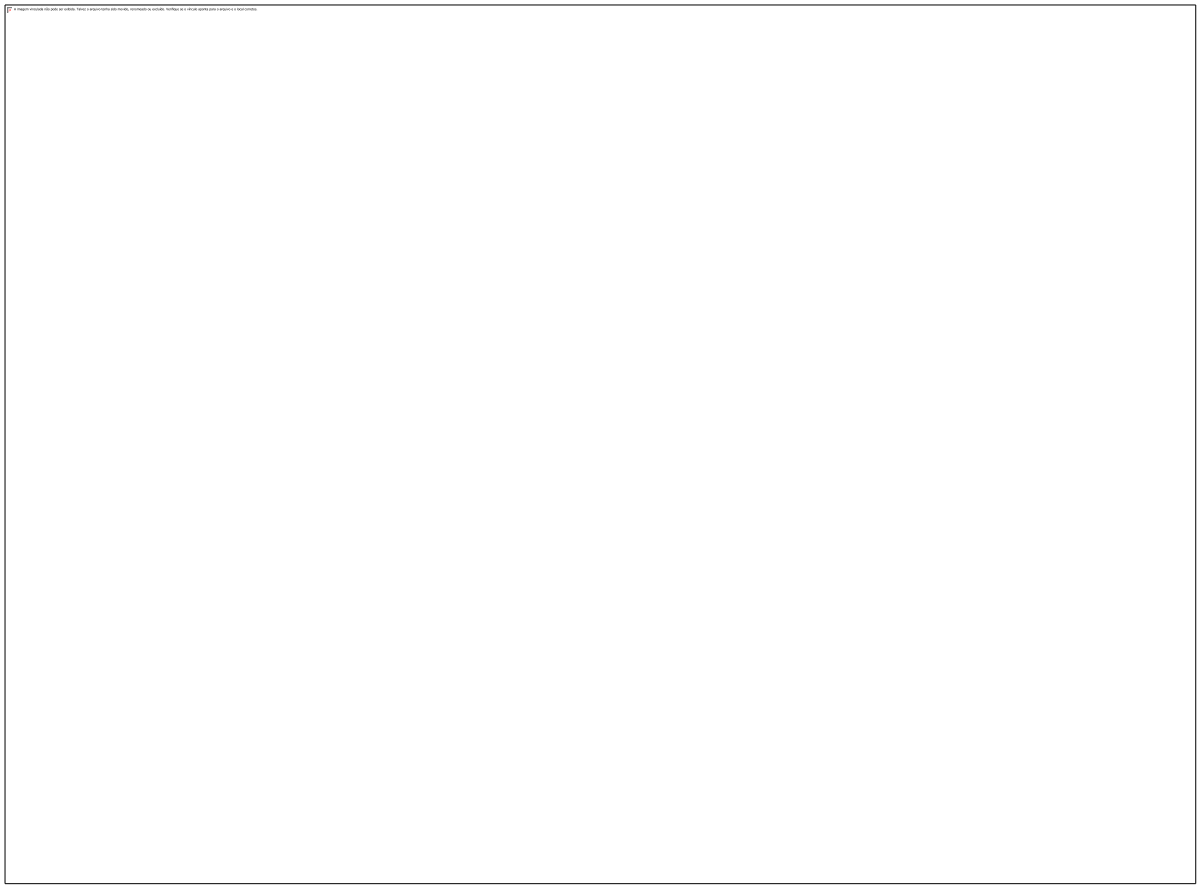


Figura 1. DRX da zeólita LTA padrão sintetizada para referência

Figura 2. Difratogramas de raios X do resíduo in natura e do resíduo calcinado

Figura 3 – Microscopias do resíduo

Figura 4 – Microscopias do resíduo calcinado

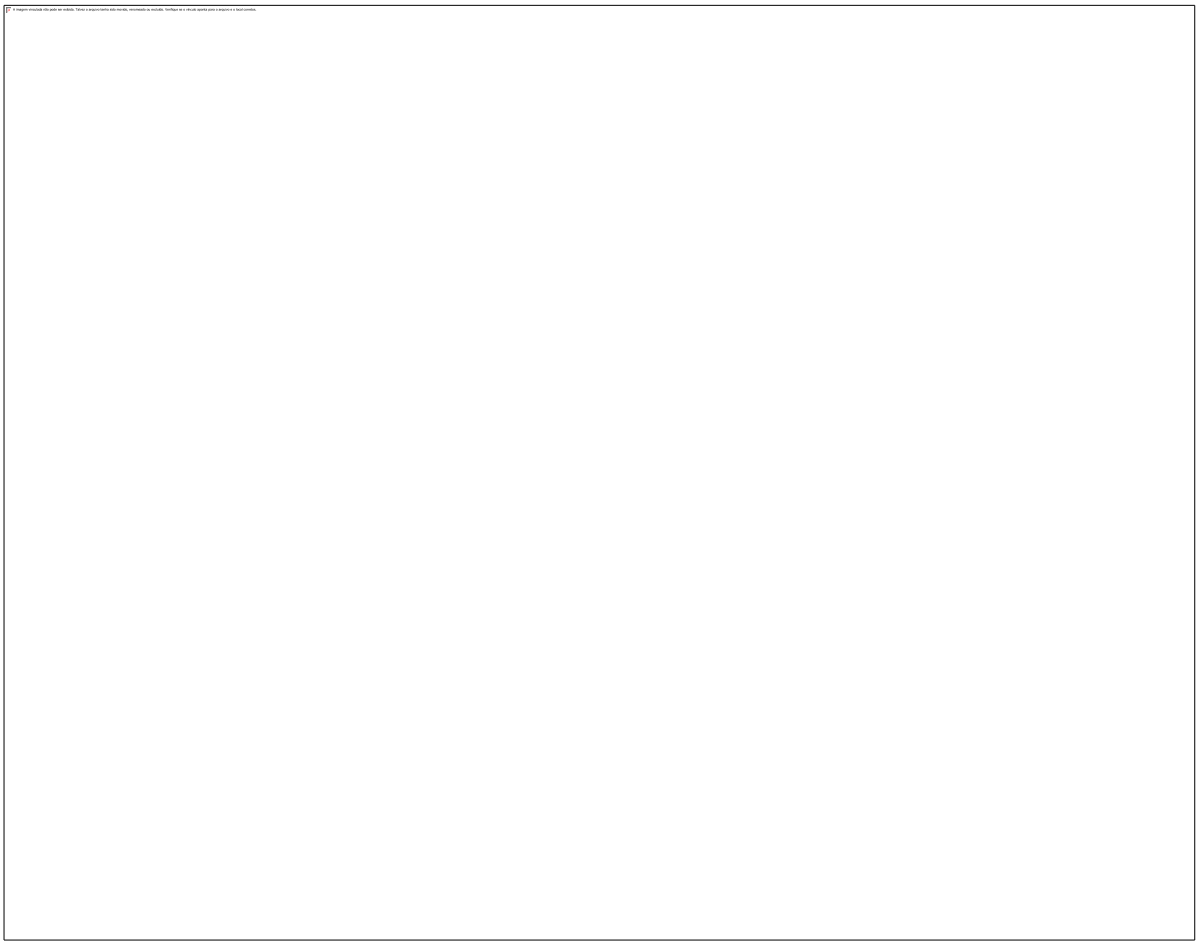


Figura 5 – DRX estudo do tempo de cristalização

Figura 6 – Microscopias do estudo do tempo de cristalização

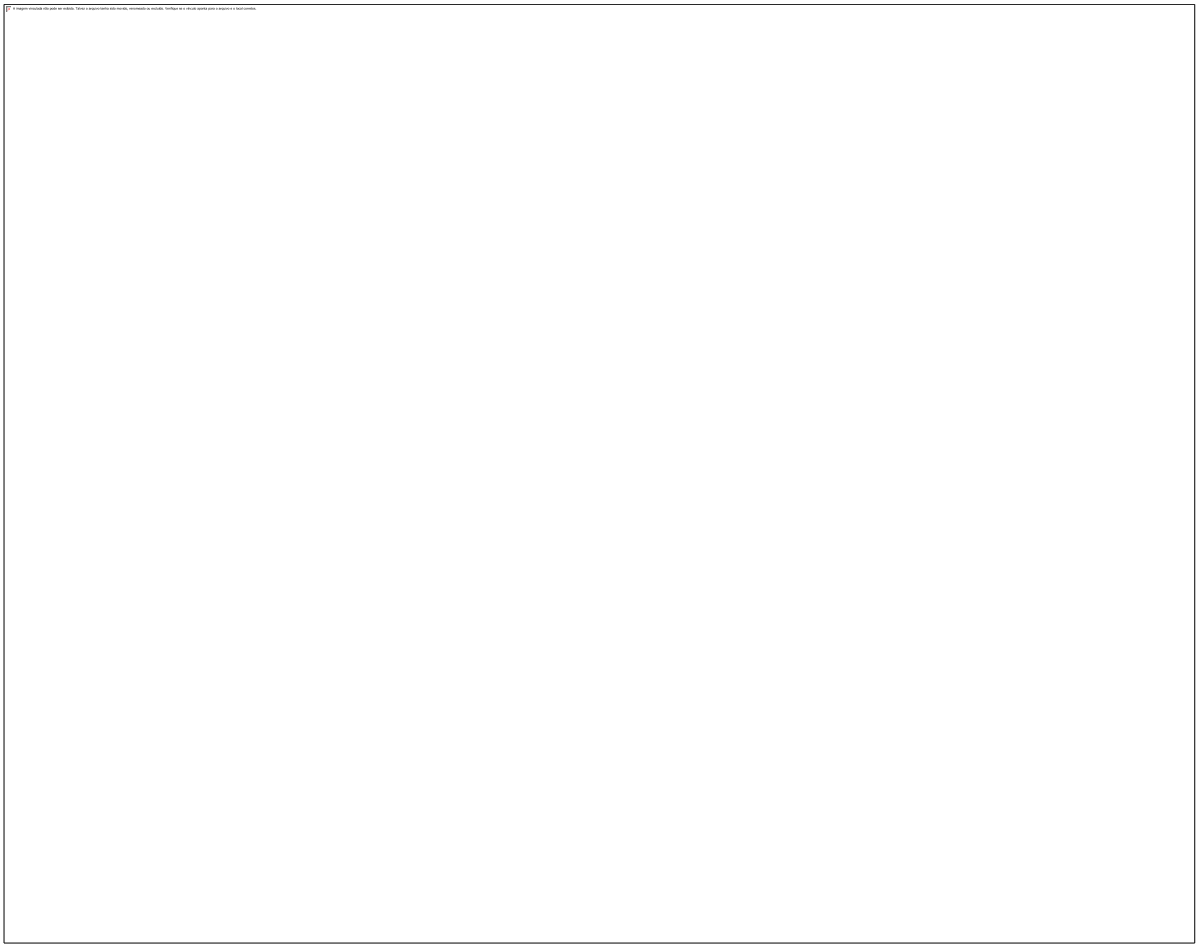


Figura 7 – DRX tempo de cristalização com dissolução do resíduo a 60 °C

Figura 8 – Microscopias com dissolução do resíduo a 60 °C

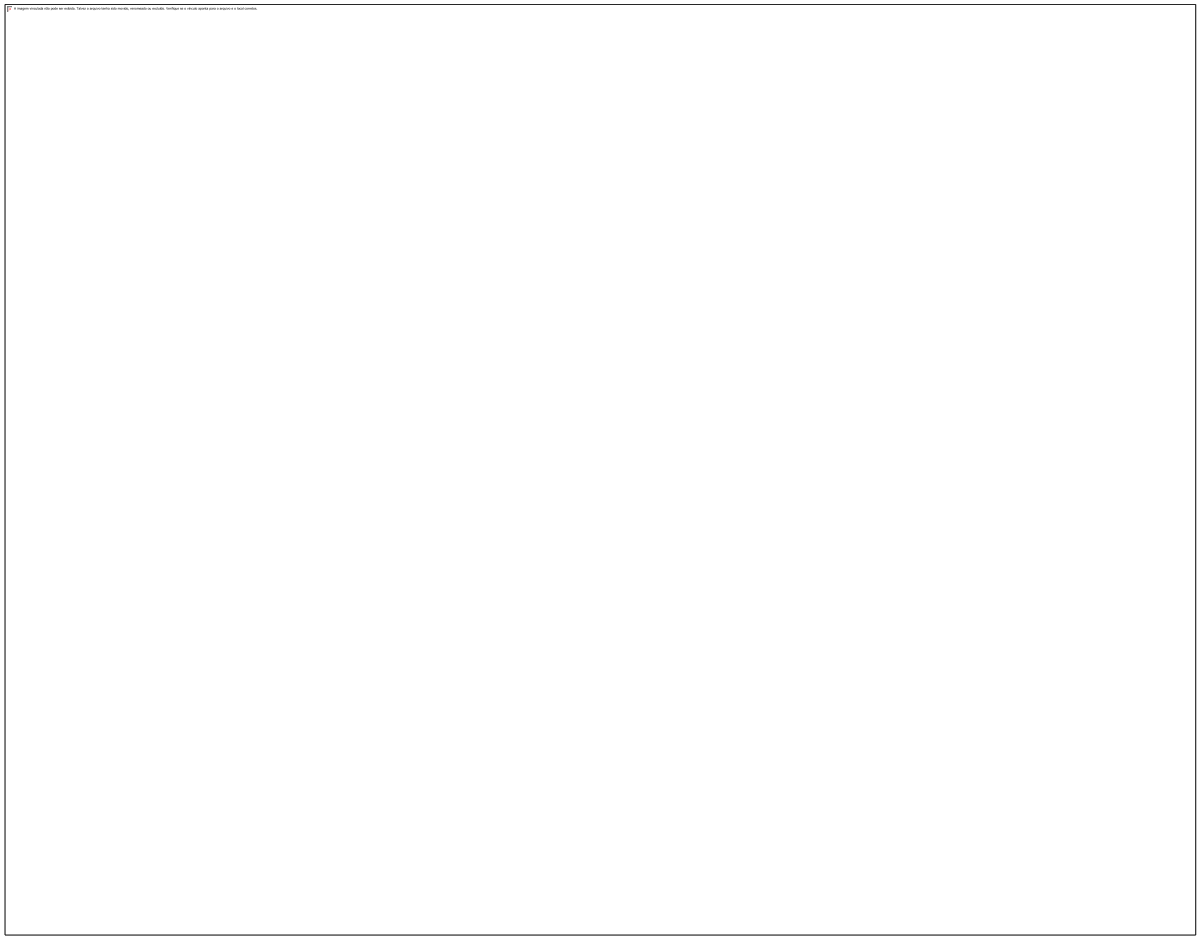


Figura 9 – DRX das amostras sintetizadas com resíduo calcinado

Figura 10 – MEV das amostras obtidas com 2h, 4h e 6h de cristalização a partir do resíduo calcinado

Figura 11 - DRX adições de KOH com 2 horas de cristalização

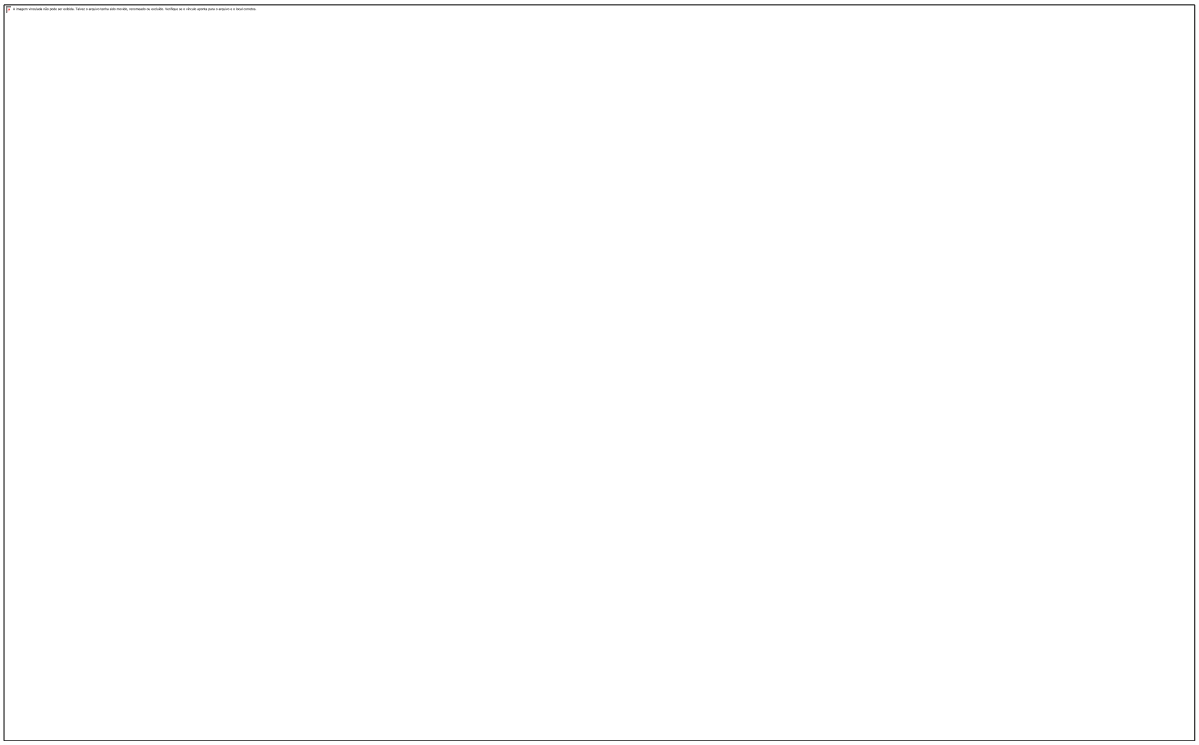


Figura 12 – Micrografias da zeólita sintetizada aumentando a alcalinidade em 25%

CÓDIGO: ET1366

AUTOR: IVO GABRIEL DE GOIS

COAUTOR: EDGARD FLAUZINO

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: Cálculo teórico de pKa de ácidos polipróticos

Resumo

O cálculo teórico de pKa de ácidos, através de métodos computacionais, é de grande relevância nas áreas da química, pois auxilia a previsão de novos compostos e no estudo do comportamento dessas substâncias em solução. No entanto, essa abordagem enfrenta limitações técnicas e teóricas, especialmente à descrição precisa da energia livre de Gibbs do íon hidrônio (H3O+) em solução. O desafio se intensifica no caso de ácidos polipróticos, como o ácido fosfórico (H3PO4) e o ácido amino tri-metileno fosfônico (ATMP). Neste trabalho, utilizamos métodos semiempírico xTB (Extended tight-binding quantum chemistry methods) e sua extensão CREST (Conformer–Rotamer Ensemble Sampling Tool), para explorar inicialmente os possíveis confôrmeros das espécies em questão. A partir do método DFT (Density Functional Theory) utilizando do modelo de solvatação híbrido - combinação de solvatação implícita (SMD) e explicita - calculamos as propriedades termoquímicas das espécies dos equilíbrios de desprotonação. Foi observado que a solvatação exerce influência direta na geometria molecular, e que a perda sequencial de prótons eleva a carga. Esse aumento de carga se faz necessário o aumento do número de moléculas de água explícitas no sistema que afeta diretamente o pKa.

Palavras-chave: pKa, química computacional, xTB, CREST, DFT, ácidos polipróticos

TITLE: Theoretical calculation of pKa 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) and aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP). In this work, we employed semiempirical methods such as xTB (Extended Tight-Binding) and its extension, CREST (Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool), 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, polyprotic acids, solva

Introdução

Seguindo a definição de ácido-base de Bronsted-Lowry, que caracteriza ácido como um doador de prótons e a base como um receptor de prótons, a dissociação de 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 sua acidez e, portanto, maior sua tendência a liberar íons H+.

Eq 2. $Ka = [A^-][H^+]/[HA]$

O pKa é o logaritmo negativo do Ka:

Eq 3. $pKa = -\log(Ka)$

O pKa serve como parâmetro que indica 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 expresso em termos da energia livre de Gibbs.

Os valores da energia livre de Gibbs referente a dissociação do ácido é obtida através de um ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1. Esse ciclo representa

a variação da energia livre de Gibbs da mudança de fase e da 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 através 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 constante, que é determinado experimentalmente.

O desafio do cálculo teórico de pKa é acentuado quando tratamos de ácidos polipróticos, por conter varios hidrogenios e pela determinação do $\Delta G(solv)(H+)$, como é o caso do ácido fosfórico ($H3PO4$) e do ácido amino tri-metileno fosfônico (ATMP)

O ATMP é usado em poços de petróleo para tratar de incrustações, que se formam pela precipitação de sais, assim causando problemas para os tubos gerando atrasos, entupimentos e gerando altos custos para correção. O ATMP age como um anti incrustante, impedindo a formação desses sais. Portanto, seu estudo é de suma importância econômica, e seu comportamento, depende de seu estado de protonação, essencial para sua aplicação.

Metodologia

Abordagem acima foi implementada para o cálculo de variação de energia livre de Gibbs (ΔG) da reação abaixo:

Eq. 5 $HA \cdot nH2O + H2O \cdot nH2O \rightleftharpoons A\text{-}x \cdot nH2O + H3O+ \cdot nH2O$

Consideramos esse caminho reacional para determinados o pKa, de ácidos e suas formas desprotonadas. O n presente na reação é a variação de número de moléculas e água, que fizemos de 6, 8, 10 e 12 moléculas. O x representa a variação de perdas de protóns, no $H3PO4$, foi de 1 a 3 e as do ATMP, variam de 1 a 6 prótons.

A variação da energia livre de Gibbs associada ao equilíbrio descrito na Equação 5, é dada por:

Eq. 6 $\Delta GR = (\Delta GA- + \Delta GH3O+) - (\Delta GHA + \Delta GH2O)$

Associamos então essa variação ao ΔG(aq) , presente na Equação 4, obtida a partir do ciclo termodinâmico. Os valores de formação das espécies foram obtidos através de cálculos DFT.

2.1 Métodos xTB, CREST.

O desenvolvimento de métodos computacionais eficientes tem sido crucial para 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 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 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: 6, 8, 10 e 12 moléculas de H_2O), seguido de análise conformacional para garantir arranjos solvente-soluto energeticamente favoráveis.

Além disso, modelos de solvatação implícita foram integrados para descrever efeitos de solvente de longo alcance. O modelo ALPB (Analytical Linearized Poisson-Boltzmann) foi utilizado em combinação com abordagens explícitas, fornecendo uma descrição eficiente de efeitos de screening eletrostático e 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 ATMP e H_3PO_4.

2.2 DFT

Os cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram conduzidos utilizando o software Gaussian 16, reconhecido por sua precisão em estudos de química computacional, particularmente em otimizações geométricas, cálculos de energia eletrônica e investigações de estados de transição em reações químicas.

Para este trabalho, o funcional ωB97X-D foi selecionado devido ao seu equilíbrio entre custo computacional e precisão, sendo especialmente adequado para otimizações geométricas e descrição de energias moleculares. Complementarmente, as bases def2-SVP e def2-TZVP foram empregadas de forma estratégica: a base def2-SVP foi utilizada para otimizações geométricas e cálculos de frequência, assegurando a caracterização de mínimos energéticos e a estabilidade vibracional das estruturas, enquanto a base def2-TZVP foi aplicada em cálculos de single point para refinar as energias eletrônicas com maior acurácia.

Em todos os cálculos de DFT, o modelo de solvatação implícita SMD (Solvation Model based on Density) foi incorporado para descrever os efeitos do solvente aquoso, garantindo que as interações entre soluto e solvente fossem adequadamente consideradas. Esta abordagem integrada—utilizando o funcional ωB97X-D, as bases def2-SVP//def2-TZVP e o modelo SMD—proporciona um balanceamento entre eficiência computacional e precisão, sendo particularmente relevante para o estudo de ácidos polipróticos como o ATMP e H_3PO_4 em meio aquoso, onde efeitos de solvatação e conformação molecular são críticos para a determinação de propriedades termoquímicas e valores de pKa.

Resultados e Discussões

O ácido fosfórico (H3PO4) 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 (0H2O) apresenta uma grande divergência dos valores experimentais. Essa divergência persiste conforme retiramos os hidrogênios, demonstrando que apenas a utilização do modelo de solvatação implícita não é o suficiente para descrever a estrutura do ácido em sua forma desprotonada.

A inclusão de moléculas de água explícitas no sistema melhora os resultados computacionais. Contudo, ainda apresenta divergência conforme o ácido perde hidrogênios e assim se faz necessário a adição de mais moléculas de água para que haja uma estabilização da carga do ânion.

Observa-se pelo Gráfico 1 que com o aumento do número de moléculas explícitas de água no sistema, ou seja, o aumento da esfera de solvatação, há uma convergência dos valores de pKa calculados aos valores experimentais.

Contudo, vale ressaltar que com o aumento do número de moléculas de água não necessariamente leva a um melhor resultado (próximo ao obtido experimentalmente). Isso pode ser observado ao compararmos o pKa experimental com o pKa resultante da adição de 12 moléculas de água.

3.1 pKa da espécie ATMP.

Pela espécie ATMP apresentar alta complexidade estrutural e um maior número de hidrogênio ácidos, pode-se esperar um número maior de desprotonação, e a cada perda desses hidrogênios eleva a repulsão eletrostática e assim, aumentando o uso de solvatação explícita para que haja uma compensação de carga.

A Figura 2 apresenta os melhores resultados obtidos a fim de comparação. Observa-se que a, como esperado, distribuição das moléculas de água varia de acordo com o estado de protonação da molécula. Essa distribuição é influenciada pela carga da espécie que aumenta pela perda de hidrogênios. Esse aumento da carga eleva a repulsão eletrostática e se faz necessário o aumento de números de solventes explícitos para uma estrutura melhor descrita .

Outro ponto a ser notado é a sensibilidade da geometria molecular perante o modelo de solvatação. No modelo implícito podemos observar que a estrutura se comprime devido às interações do tipo ligação de hidrogênio intramoleculares. Enquanto no modelo de solvatação explícito, combinado com o SMD, há uma expansão da estrutura gerada pela interação com as moléculas de água que proporciona um relaxamento e diminuição da repulsão eletrostática dos oxigênios carregados.

Observando na Figura 3 que a solvatação explícita também pode gerar uma amostragem inadequada das ânions, que resulta em um ΔGR discrepante, com o pKa apresentando valores negativos, sem sentido químico.

Analisando os resultados, evidencia que pela perda de todos os seus prótons externos, resulta em uma espécie aniônica com a carga mais negativa, e assim as interações intermoleculares com as moléculas de água se tornam mais intensas. Essa interação depende do número de solventes explícitos, e podemos observar isso através da diminuição gradativa do pKa resultante, à medida que aumentamos esse número de solventes.

No entanto, com a definição de um número limite de 12 moléculas de água, impediu-se explorar mais resultados promissores. Essa limitação estabelecida, levantou uma questão: Existe um número de solventes adequado?.

Os melhores resultados dentro dessa definição - ainda que estando positivos e quimicamente aceitáveis - não estavam apresentando uma convergência com os

resultados experimentais. Esse comportamento pode estar associado à estabilização máxima da espécie aniônica, no qual exige um número maior de solventes ao limite que foi definido, principalmente para as espécies totalmente desprotonadas no ATMP, que apresentam um diversos centros de cargas (grupos fosfatos carregados).

A medida que o número de solvente aumenta, os valores de pKa de aproximam mais do valor experimental, o Gráfico 2, exibe muito detalhadamente essa ideia, porém o número máximo definido, faz com que não atinja o valor de convergência necessário para a aproximação, esse detalhe fica mais evidente nas espécies com menos prótons.

Conclusão

O cálculo dos valores de pKa para o Ácido Amino-Trimetileno Fosfônico (ATMP) e para o Ácido Fosfórico (H_3PO_4), em seus diferentes estados de protonação, foi realizado utilizando um modelo de solvatação implícita em água. 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 de propriedades ácido-base. Este estudo valida o uso de métodos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como ferramenta confiável para investigar o comportamento de espécies em solução e elucidar os fatores envolvidos no cálculo teórico de pKa.

Os resultados obtidos mostraram consistência com dados experimentais à medida que a esfera de solvatação foi expandida, reforçando a importância de uma descrição adequada do ambiente solvente. No entanto, valores de pKa negativos observados em alguns casos foram associados a uma amostragem insuficiente de conformações moleculares e arranjos de solvatação, destacando a necessidade de uma exploração mais abrangente do espaço conformacional e da coordenação solvente-soluto.

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 permitiram uma descrição mais precisa e quimicamente significativa dos valores de pKa, contribuindo para o desenvolvimento de protocolos computacionais robustos para o estudo de ácidos polipróticos em solução.

Referências

SILVA, J. M. PREDIÇÃO TEÓRICA DOS VALORES DE PKA PARA DERIVADOS DE ANILINAS E AMINAS APLICANDO MODELOS CONTÍNUOS DE SOLVATAÇÃO. Ifgoiano.edu.br, 2018.

Hudáky, P. & Perczel, A. Conformation Dependence of pKa : Ab Initio and DFT Investigation of Histidine. J. Phys. Chem. A 108, 6195–6205 (2004).

Baba, T., Matsui, T., Kamiya, K., Nakano, M. & Shigeta, Y. A density functional study on the pKa of small polyprotic molecules. Int. J. Quantum Chem. 114, 1128–1134 (2014).

Bannwarth, C. et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. WIREs Comput. Mol. Sci. 11, (2021).

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). J. Chem. Theory Comput. 13, 1989–2009 (2017).

Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 6615–6620 (2008).

Grimme, S. Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations. (2019) doi:10.1021/acs.jctc.9b00143.

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. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 3297–3305 (2005).

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 ContributionsJ. Chem. Theory Comput. 2019, 15 (3), 1652–1671 DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176

Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods, Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 7169-7192. DOI: 10.1039/C9CP06869D Publication Date (Web): February 12, 2020

Gaussian 09, Revision A.02, 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. 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. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith,

R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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, 2016.

Anexos

Figura 1: ciclo termodinamico

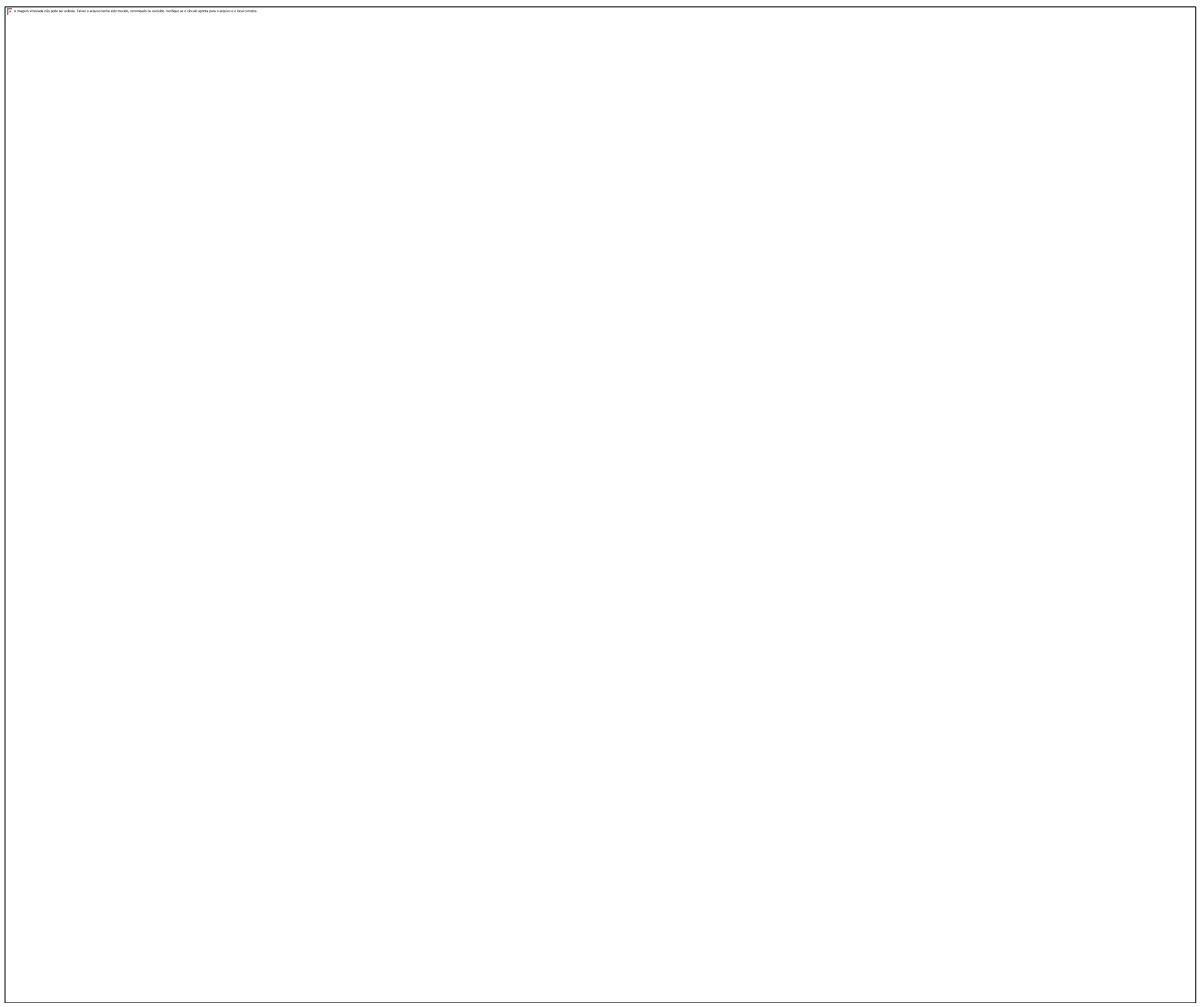


Figura 2: ATMP e H3PO4 molecule

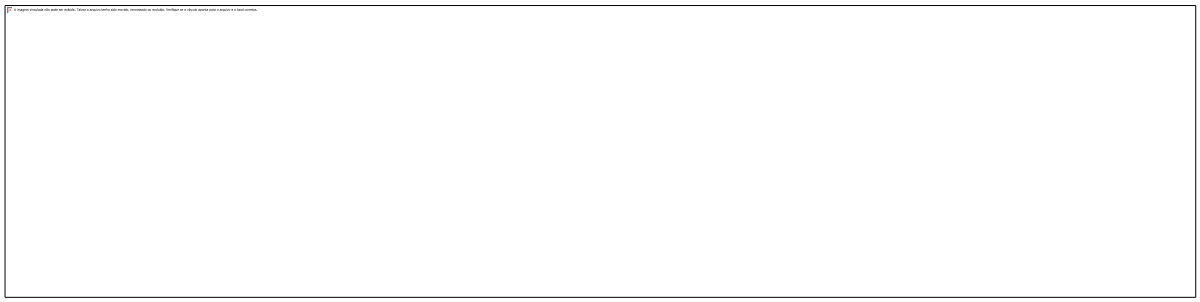


TABELA 1 - RESULTADOS PKA H3P04

Grafico 1: acido fosfórico

TABELA 2 - RESULTADOS PKA ATMP

Figura 2: melhores resultados vs modelo SMD

Figura 3: Piores resultados vs modelo SMD

Gráfico 2: resultados do pKa do ATMP

CÓDIGO: ET1403

AUTOR: ANA EDUARDA CAVALCANTI BERTOLDO

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

TÍTULO: Valorização eletroquímica híbrida da vinhaça para produção de hidrogênio verde e VAP utilizando ânodo de Ti/SbO_2–IrO_2–SnO_2 em produtos de valor agregado.

Resumo

Neste trabalho, empregamos vinhaça sintética como fonte de matéria orgânica em um processo de eletrólise híbrida, no qual ocorre a cogeração de hidrogênio verde e ácidos carboxílicos de valor agregado. O estudo concentra-se na avaliação do comportamento da glicose e na identificação dos principais produtos formados durante a eletroconversão. A partir das condições mais promissoras, a metodologia será aplicada a efluentes reais da indústria sucroalcooleira, possibilitando, de forma integrada, o tratamento da vinhaça, a produção sustentável de hidrogênio verde e a obtenção de compostos de interesse industrial.

Palavras-chave: Eletrólise híbrida, Vinhaça, Hidrogênio verde, Produtos de valor.

TITLE: Hybrid electrochemical valorization of vinasse for green hydrogen and VAP production using a Ti/SbO_2–IrO_2–SnO_2 anode in value-added products.

Abstract

In this work, synthetic vinasse was employed as an organic matter source in a hybrid electrolysis process, in which the cogeneration of green hydrogen and value-added carboxylic acids takes place. The study focuses on evaluating the behavior of glucose and identifying the main products formed during electroconversion. Based on the most promising conditions, the methodology will be applied to real effluents from the sugar-ethanol industry, enabling an integrated approach for vinasse treatment, sustainable green hydrogen production, and the generation of value-added compounds of industrial interest.

Keywords: Hybrid electrolysis, Vinasse, Green hydrogen,Value-added products.

Introdução

O Brasil lidera a produção mundial de cana-de-açúcar, com estimativa de 663,4 milhões de toneladas para a safra 2025/26 (Companhia Nacional de Abastecimento [Conab], 2025). A expansão da cana-de-açúcar no Brasil para atender à crescente demanda por etanol tem gerado impactos ambientais heterogêneos, variando conforme as condições bioclimáticas locais. Estudos recentes demonstram que essa expansão tem exacerbado a erosão do solo, modificado a disponibilidade hídrica e afetado negativamente a biodiversidade em determinadas regiões, especialmente quando realizada sobre vegetação nativa (VANDERBURG, M. et al. Spatial Variation in Environmental Impacts of Sugarcane Expansion in Brazil. Land, Basel, v. 9, n. 10, p. 397, 2020. DOI: 10.3390/land9100397.) (FIGURA 1)

Durante o processamento da cana-de-açúcar para produção de álcool, diversos resíduos são gerados, incluindo melaço, bagaço, torta de filtro e, principalmente, a vinhaça. Este último é considerado um dos subprodutos mais relevantes devido à sua alta carga poluidora e, por muitos anos, foi descartado de forma indiscriminada em corpos hídricos e solos, causando impactos ambientais significativos (Freire & Cortez, 2000). (FIGURA 2)

A eletroxidação de resíduos orgânicos, utilizando ânodos dimensionais estáveis (DSA – Ti/SbO_2–IrO_2–SnO_2), surge como uma estratégia promissora para transformar a vinhaça em produtos de valor agregado e gerar hidrogênio verde. O DSA apresenta alta eficiência e seletividade na eletroconversão, permitindo processos com baixa ou nula emissão de CO_2, caracterizando uma tecnologia limpa e sustentável. Além disso, a eletroxidação seletiva possibilita a produção controlada de ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o ácido levulínico, a partir de substratos como a dextrose, principal componente orgânico da vinhaça.

A utilização de vinhaça sintética neste estudo possibilita o controle de variáveis, padronização e análise direcionada dos componentes principais, permitindo investigar a degradação da dextrose em diferentes concentrações e compreender a eficiência do processo. O esquema pode ser simplificado como: (FIGURA 3)

Nesta reação, a dextrose é convertida em ácido levulínico e água, em um processo limpo que gera produtos com valor agregado e contribui para a economia circular.

Além do potencial tecnológico, este estudo está alinhado com diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS): promove energia acessível e limpa (ODS 7) com a produção de hidrogênio verde, contribui para indústria, inovação e infraestrutura (ODS 9) com a aplicação de tecnologia emergente de eletroconversão, favorece consumo e produção responsáveis (ODS 12) ao transformar resíduos em produtos úteis, apoia ações contra a mudança global do clima (ODS 13) devido à baixa emissão de gases poluentes, e fortalece parcerias e meios de implementação (ODS 17) ao integrar conhecimento científico e práticas sustentáveis.

Dessa forma, a eletroxidação com DSA representa uma solução inovadora, limpa e sustentável, capaz de tratar efluentes da indústria sucroalcooleira, gerar energia renovável e produtos químicos de interesse industrial, promovendo simultaneamente benefícios ambientais, econômicos e sociais. (FIGURA 4)

Metodologia

A metodologia experimental foi rigorosamente detalhada e fundamentada em princípios de eletroquímica e engenharia de processos, com foco em pesquisas recentes, conforme detalhado a seguir.

1. Montagem do Reator Híbrido e Definição das Variáveis

As células eram compostas por dois eletrodos (eletrodo comercial DSA®, adquirido da De Nora elettrodi SpA, Milão, Itália), sendo o ânodo de Ti/TiO_2–RuO_2–IrO_2 e o cátodo de aço inoxidável Ni-Fe (SS), ambos com área geométrica de 15 cm^2), protegidos dentro de uma caixa acrílica (10,0 × 7,5 × 1,7 cm), com furos previamente perfurados para entrada e saída da solução, bem como para conexões elétricas. A eletrólise do efluente sintético contendo concentrações diferentes de glicose (15, 30 e 60g/L) foi realizada utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte a 298 K, aplicando densidades de corrente de 15, 30 e 45 mA cm^{-2}. A solução foi recirculada no compartimento reacional das células por meio de uma bomba peristáltica com fluxo constante. Todos os experimentos foram conduzidos em condições atmosféricas e sob regime galvanostático. No caso da célula dividida, utilizou-se uma membrana catiônica para separar os compartimentos catódico e anódico da célula. O compartimento catódico produzia H_2, enquanto o compartimento anódico promovia a eletrólise do efluente. O compartimento anódico foi preenchido com o efluente sintético da vinhaça, enquanto o compartimento catódico foi preenchido com a solução do eletrólito suporte na mesma concentração utilizada no compartimento anódico. O H_2 verde produzido foi coletado em um béquer invertido pelo método de deslocamento de água, conectado diretamente ao compartimento catódico que continha o eletrólito utilizado no experimento na mesma concentração do compartimento anódico.

Cada experimento teve uma duração de 120 minutos, com coletas de amostras em intervalos de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 75, 90 e 120 minutos, totalizando 9 pontos de coleta. O pH da solução foi monitorado e mantido na faixa de 5 a 6, um valor considerado ideal para a estabilidade do eletrodo e a otimização da produção de hidrogênio em sistemas eletroquímicos (Oliveira, 2023). (FIGURA 5) (FIGURA 6)

2. Formulação da Vinhaça Sintética

A vinhaça utilizada nos experimentos foi formulada em laboratório para simular a composição da vinhaça real, permitindo um controle preciso sobre as variáveis da matéria-prima. A formulação foi baseada em pesquisas recentes sobre a composição de efluentes de destilarias (Santos, 2024). A glicose foi o principal componente da carga orgânica, adicionada nas concentrações de 15, 30 e 60 g L^{-1}. A solução foi enriquecida com os seguintes sais, que atuam como nutrientes para processos biológicos e como

eletrólitos, aumentando a condutividade da solução, um fator crítico em reações eletroquímicas (Modesto, 2020):

Fosfato de potássio (K_3PO_4): 0,279 g L^{-1}

Nitrato de sódio ($NaNO_3$): 0,616 g L^{-1}

Sulfato de sódio (Na_2SO_4): 2,593 g L^{-1}

Sulfato de cálcio ($CaSO_4$): 0,651 g L^{-1}

3. Análises e Quantificações: Para avaliar a eficiência do processo, foram realizadas as seguintes análises e quantificações, utilizando equipamentos e técnicas analíticas de alta precisão:

Eletroxidação da Vinhaça/Produção de Hidrogênio: O reator foi operado sob as condições controladas. A produção de hidrogênio gasoso foi monitorada em tempo real para avaliar a conversão da carga orgânica em gás combustível. O hidrogênio verde gerado no compartimento catódico foi direcionado para um sistema de coleta baseado no método de deslocamento de água, no qual um béquer invertido foi empregado como reservatório. Esse recipiente permaneceu conectado diretamente ao compartimento catódico, que continha a solução eletrolítica na mesma concentração utilizada no compartimento anódico, assegurando a consistência experimental durante o processo de coleta.

Demanda Química de Oxigênio (DQO) e análise de carbono orgânico total (COT): O teor de matéria orgânica foi monitorado por meio da análise de DQO e COT. Para a análise de DQO, 2 mL da amostra foram adicionados em frascos com reagentes pré-dosados (frascos HANNA®). Em seguida, as amostras foram digeridas em um reator térmico a 150 °C por 2 h. Após a digestão, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro (Hanna HI 83099) a 25 °C. O COT foi determinado usando o analisador de COT (Analytikjena) com base no método EPA 9060a (U.S. EPA OFFICE OF SOLID WASTE METHODS, 2004).

Quantificação de Persulfatos: A concentração do íon persulfato foi determinada por oxidação química in situ (ISCO) na presença de bicarbonato de potássio e iodeto de potássio, a absorbância foi medida em $\lambda = 352$ nm (LIANG et al., 2008). As análises espectrofotométricas foram realizadas no espectrofotômetro Analytic Jena SPECORD 210 Plus UV-Vis.

Quantificação da Produção de Hidrogênio: A quantidade de hidrogênio produzida foi quantificada para calcular a eficiência de Faraday do sistema, um parâmetro chave que relaciona a quantidade de hidrogênio produzida com a carga elétrica total aplicada (Gattrell, 2020).

A eficiência faradaica (EF) é a razão entre a quantidade de produto obtido experimentalmente e a quantidade teórica que deveria ser gerada a partir da quantidade

de carga elétrica aplicada, segundo a lei de Faraday da eletrólise.

ηF = eficiência faradaica (%)

ηexp = quantidade de substância (mol) obtida experimentalmente

ηteo = quantidade de substância (mol) teórica esperada pela lei de Faraday

Vexp = volume experimental de H_2 obtido (L ou m^3)

Vth = volume teórico de H_2 calculado pela equação da eletrólise

No caso da produção de H_2 a formulação usada foi: (FÓRMULA 1 E FÓRMULA 2)

Quantificação de Ácidos Carboxílicos: Os ácidos carboxílicos foram analisados com uma coluna Rezex Roa Organic Acid H^+ (250 × 4,6 mm; Phenomenex) a 30 °C, com H_2SO_4 0,05 N como fase móvel em modo isocrático (250 µL min^{-1}), detecção a 210 nm e volume de injeção de 10 µL.

Resultados e Discussões

1. Efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio.

O aumento da densidade de corrente elevou significativamente a produção de hidrogênio, com os melhores volumes obtidos a 45 mA cm^{-2}. Isso indica que a intensidade da corrente impacta diretamente a eficiência do processo eletroquímico. Da mesma forma, concentrações mais altas de glicose na vinhaça sintética favoreceram a produção, com destaque para 60 g L^{-1}, evidenciando que a disponibilidade de matéria orgânica influencia positivamente o rendimento do sistema.

Os resultados obtidos validam as expectativas do estudo, confirmando que o processo seguiu a Lei de Faraday. A quantidade de hidrogênio produzida em cada experimento correspondeu consistentemente ao volume teórico esperado, demonstrando a alta eficiência de conversão da corrente elétrica em produto gasoso. Este comportamento reforça o potencial da tecnologia híbrida empregada, mostrando que é possível obter uma produção eficiente de hidrogênio verde, mesmo com materiais mais acessíveis. (FIGURA 7, 8 E 9).

2. Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio.

Volume de hidrogênio produzido ao longo da eletrólise em três diferentes concentrações de glicose: 15, 30 e 60 g L^{-1}, aplicando densidades de corrente de (A) 15 mA cm^{-2}, (B) 30 mA cm^{-2} e (C) 45 mA cm^{-2}. O eletrodo de trabalho foi um DSA e o contraeletrodo, uma malha de Ni-Fe.

A eletroxidação a baixas densidades de corrente é limitada pela cinética de transferência de carga. Enquanto que a altas densidades de corrente, é limitada pela transferência de massa. (FIGURA 10, 11 E 12).

3. Efeito da corrente no composto orgânico com simultânea diminuição do pH.

O monitoramento do pH em função do tempo experimental revelou uma queda gradual da acidez da solução ao longo da eletrólise. Essa variação é um indicador direto do avanço da degradação da vinhaça.

A diminuição do pH é atribuída a dois mecanismos principais:

Geração de Prótons (H+): A oxidação da água na superfície do ânodo libera prótons, contribuindo para a acidez do meio.

Formação de Ácidos Carboxílicos: A matéria orgânica da vinhaça é oxidada e convertida em compostos mais simples, como diversos ácidos carboxílicos. Esses subprodutos acidificam a solução, e a sua concentração aumenta à medida que a eletrólise avança.

A análise dos dados confirma essa teoria, demonstrando uma correlação clara entre a carga orgânica inicial e a acidez final da solução: amostras com menor teor de matéria orgânica apresentaram valores de pH mais elevados no final do experimento, pois houve menor produção de ácidos, indicando que a degradação da vinhaça está diretamente ligada à acidificação do meio. (FIGURA 13).

4. Efeito da DQO no tempo com o eletrodo de DSA.

A análise da DQO (Demanda Química de Oxigênio) indica que a degradação da matéria orgânica não resultou em uma redução significativa da carga total. Essa observação é consistente com a natureza do eletrodo DSE, que tem a característica de ser seletivo para eletroconversão, e não para mineralização.

Essa seletividade permite a conversão de compostos em produtos de valor agregado, como os ácidos carboxílicos, com baixa ou nula emissão de CO2. Portanto, a DQO final da solução permanece alta em relação à inicial, pois os ácidos carboxílicos produzidos ainda contribuem substancialmente para a DQO, mesmo com a transformação da matéria orgânica original. (FIGURA 14)

5. Amostras do HPLC – DAD / Absorbância com o tempo e a produção do pico de ácido levulínico.

A Figura 15 apresenta a evolução da concentração de ácido levulínico ao longo do tempo, utilizando o eletrodo de DSA sob densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} em meio com concentração de 30 g L^{-1}. Observa-se que a formação do composto inicia já nos primeiros 30 minutos, alcançando aproximadamente 110 mg L^{-1}. No entanto, entre 30 e 75 minutos ocorre uma flutuação nos valores de concentração, sugerindo possíveis reações competitivas ou consumo parcial do ácido formado em etapas subsequentes do processo oxidativo. A partir de 90 minutos, verifica-se uma tendência clara de aumento,

chegando a 140 mg L^{-1} em 120 minutos, o que indica que tempos de eletrólise mais longos favorecem a acumulação do produto desejado. Esse comportamento revela a importância do controle das condições operacionais, pois o equilíbrio entre formação e consumo do ácido levulínico pode impactar significativamente o rendimento global da reação. (FIGURA 15).

6. Produção de hidrogênio em comparação com WS (Watersplitting e a dextrose (15, 30 e 60g/L).

A inclusão da glicose (vinhaça sintética) no sistema altera o comportamento da reação. À medida que a concentração de glicose aumenta, o sistema passa a gerar menos hidrogênio do que o volume teórico esperado do water splitting. Esse desvio é mais pronunciado nas concentrações mais elevadas (30 g/L e 60 g/L).

Este fenômeno pode ser atribuído a dois fatores principais:

Viscosidade da Solução: O aumento da concentração de glicose eleva a viscosidade do meio reacional. Uma maior viscosidade dificulta o transporte de massa (ou seja, a difusão dos íons e moléculas) do meio para a superfície do eletrodo. Essa limitação de transporte impede que as reações de produção de hidrogênio e de degradação da glicose ocorram de forma ideal, resultando em menor volume de gás produzido.

Competição de Reações: A eletroxidação da glicose, que é a base do processo, compete com a reação de evolução de hidrogênio na superfície do cátodo. Embora a glicose seja o foco da degradação, sua presença pode limitar a disponibilidade de elétrons para a reação de produção de hidrogênio, ou a própria reação de oxidação da glicose pode ser preferida em detrimento da evolução de hidrogênio em determinadas condições.

Em resumo, o "water splitting" serve como um valioso parâmetro de comparação, evidenciando que, embora a glicose seja a fonte de hidrogênio, seu excesso pode introduzir limitações físicas e cinéticas, reduzindo o rendimento final do processo.

Esses resultados indicam que, enquanto a geração de hidrogênio apresenta comportamento previsível e diretamente proporcional à corrente aplicada, a formação de produtos de maior valor agregado, como o ácido levulínico, está sujeita a condições mais específicas e ao balanço entre reações competitivas. Assim, a otimização do processo deve considerar não apenas a intensidade de corrente e a concentração de eletrólito, mas também o tempo de reação necessário para favorecer a seletividade do composto desejado sem comprometer a eficiência energética global. (FIGURA 16, 17 E 18).

Perspectivas futuras:

Como perspectivas futuras, este trabalho busca avançar em diferentes frentes. Em primeiro lugar, pretende-se aprimorar as técnicas e condições experimentais empregadas, a fim de aumentar a reprodutibilidade, eficiência e controle dos parâmetros do processo eletroquímico. Esse aperfeiçoamento permitirá compreender de maneira mais aprofundada a influência das variáveis operacionais na formação e no rendimento dos produtos de interesse.

Outro ponto relevante é a aplicação da metodologia em efluentes industriais reais, com destaque para aqueles provenientes do setor sucroalcooleiro, como a vinhaça. A validação em matrizes complexas permitirá avaliar o desempenho do processo em condições mais próximas das encontradas em escala industrial, fornecendo maior segurança quanto à sua viabilidade prática. Além disso, essa abordagem reforça o caráter ambientalmente relevante da proposta, visto que possibilita transformar um resíduo de difícil manejo em um produto de valor agregado. O ácido levulínico obtido a partir desse processo apresenta grande potencial de aplicação em diversas áreas industriais, como na produção de solventes, aditivos, polímeros e precursores químicos, destacando a importância de sua inserção em cadeias produtivas sustentáveis.

Adicionalmente, propõe-se a realização de estudos comparativos utilizando diferentes materiais anódicos, com ênfase no diamante dopado com boro (BDD). A comparação entre os eletrodos DSA e BDD permitirá avaliar diferenças quanto à atividade eletrocatalítica, ao grau de mineralização alcançado, à formação de subprodutos e à estabilidade em longos períodos de operação. Essa análise contribuirá não apenas para a escolha de materiais mais adequados a diferentes tipos de efluentes, mas também para a construção de conhecimento fundamental sobre os mecanismos de oxidação avançada mediados por diferentes superfícies anódicas.

De forma geral, esses avanços visam consolidar a aplicabilidade do processo estudado em contextos ambientais e industriais, fortalecendo a integração entre a valorização de resíduos e o desenvolvimento de rotas tecnológicas sustentáveis.

Conclusão

Este artigo apresenta as conclusões de um estudo focado na produção de hidrogênio verde a partir de vinhaça sintética, utilizando uma tecnologia híbrida com eletrodos DSA e malha de Ni-Fe. Os resultados demonstram o potencial da tecnologia empregada, destacando a influência de parâmetros como a densidade de corrente e a concentração de matéria orgânica no processo eletroquímico.

A densidade de corrente mostrou ser um fator crucial para a produção de hidrogênio. O aumento da densidade de corrente resultou em uma elevação significativa na produção de hidrogênio, com os melhores volumes sendo alcançados a 45 mA/cm². Este resultado indica que a intensidade da corrente elétrica está diretamente ligada à eficiência do processo eletroquímico, impulsionando a reação de produção de hidrogênio.

De forma semelhante, a concentração de glicose na vinhaça sintética também influenciou positivamente o rendimento do sistema. A maior produção de hidrogênio foi observada em amostras com 60 g/L de glicose, evidenciando que a disponibilidade de matéria orgânica é um fator chave. Quanto mais matéria orgânica disponível para oxidação, maior o potencial de produção de hidrogênio.

O estudo também observou uma queda gradual do pH ao longo do tempo de eletrólise, especialmente em amostras com maior carga orgânica. Esta diminuição do pH sugere uma produção mais intensa de ácidos carboxílicos, subprodutos valiosos que indicam o avanço do processo de oxidação da matéria orgânica.

Além disso, o comportamento do sistema revelou limitações cinéticas em baixas densidades de corrente e limitações por transferência de massa em altas densidades. Essas limitações destacam a importância da otimização desses parâmetros para alcançar uma maior eficiência energética e um melhor desempenho geral do processo.

Os resultados obtidos validam o potencial da tecnologia híbrida empregada no estudo. A combinação de eletrodos DSA e malha de Ni-Fe, que são materiais mais acessíveis, demonstrou ser eficaz para a produção de hidrogênio verde. O sucesso deste sistema prova que é possível obter produção eficiente de hidrogênio, juntamente com a geração de subprodutos valiosos, utilizando materiais de menor custo. Isso abre caminho para a viabilidade econômica e a adoção mais ampla dessa tecnologia.

Referências

VANDERBURG, M. et al. Spatial Variation in Environmental Impacts of Sugarcane Expansion in Brazil. Land, Basel, v. 9, n. 10, p. 397, 2020. DOI: 10.3390/land9100397.

APHA, AWWA & WEF. (2020). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24ª ed. Washington, D.C., EUA.

LIANG et al., 2008: LIANG, C.; et al. (2008). (Para formatar a referência completa, seria necessário o título do artigo, a revista, o volume, a edição e as páginas).

NOGUEIRA, OLIVEIRA, PATERLINI, 2005: NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, J.; PATERLINI, L. (2005). (Para formatar a referência completa, seria necessário o título do artigo, a revista, o volume, a edição e as páginas).

U.S. Environmental Protection Agency. (2004). Method 9060A: Total Organic Carbon. In Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste.

Bokare, V. A. & Choi, W. (2021). Advances in persulfate activation and application for organic chemical degradation. Journal of Hazardous Materials, 235(1-3), 1-13.

Campos, L. C. & Gomes, M. V.. (2022). Eletroquímica Aplicada ao Tratamento de Efluentes. Editora UFPR.

Gattrell, M., et al.. (2020). Electrochemical oxidation of hydrocarbons for hydrogen production: a recent review. Journal of Power Sources, 450(1), 16-24.

Modesto, C. A.. (2020). Eletroquímica de Efluentes. Editora UFPR.

Oliveira, L. P., et al.. (2023). Influence of pH on hydrogen production by electrochemical processes. International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 6001-6010.

Santos, V. R. & Reis, G. F.. (2024). Characterization of vinasse from different distilleries in Brazil. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 41(1), 101-115.

• Simões, R. & Lopes, M.. (2021). DSA electrodes: a recent review. Journal of Applied Electrochemistry, 51(2), 159-178.

• Wang, Z., et al.. (2022). Determination of carboxylic acids in aqueous solution by high-performance liquid chromatography: an updated review. Journal of Chromatographic Science, 60(9), 834-840.

Anexos

Figura 1 - Série histórica de cana-de-açúcar. Fonte: IBGE

Figura 2- Esquema de resíduos. Fonte: (Canasol)

Figura 3 – Esquema reacional. Fonte: Autora.

Figura 4 – Esquema da eletrooxidação partindo da tecnologia implementada no sistema. Fonte: Autora

Figura 5 - Esquema representativo do sistema de eletrooxidação de vinhaça e cogeração de hidrogênio Fonte: Autores.

Figura 6 - Reator híbrido em escala bancada de fluxo contínuo com os compartimentos dividido por uma membrana PEM usado nos experimentos do projeto. Fonte: Autora.

Tabela 1 - Cálculo para a formulação da vinhaça sintética de acordo com as referências das características físico-químicas da cana-de-açúcar in natura. Fonte: Autores

Tabela 2 - Características físico-químicas da cana-de-açúcar in natura. Fonte: (Vilara, Carvalho e Pupo - 2018)

Fórmula geral da eficiência faradaica

Fórmula da eficiência faradaica para o hidrogênio.

Figura 7 – Gráfico do efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio para uma concentração de 15g/L e variação da corrente. Fonte: Autora.

Figura 8 – Gráfico do efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio para uma concentração de 30g/L e variação da corrente. Fonte: Autora.

Figura 9 – Gráfico do efeito da densidade de corrente na produção de hidrogênio para uma concentração de 60g/L e variação da corrente. Fonte: Autora.

Figura 10 - Gráfico do Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio para uma corrente de i = 15 mA cm^-2. Fonte: Autora.

Figura 11 - Gráfico do Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio para uma corrente de i = 30 mA cm^-2. Fonte: Autora.

Figura 12 - Gráfico do Efeito da concentração do composto orgânico modelo na produção de hidrogênio para uma corrente de i = 45 mA cm^-2. Fonte: Autora.

Figura 13 – Gráfico do efeito da corrente no composto orgânico com simultânea diminuição do pH. Fonte: Autora.

Figura 14 - Gráfico do efeito da DQO no tempo com o eletrodo de DSA com variação da corrente. Fonte: Autora.

Figura 15 - Gráfico da produção do ácido levulínico com o eletrodo de DSA com uma corrente de 45mA cm^-2 em uma concentração de 30g/L. Fonte: Autora.

Figura 16 - Gráfico da Produção de hidrogênio em comparação com water splitting e a dextrose na concentração de 15g/L. Fonte: Autora.

Figura 17 - Gráfico da Produção de hidrogênio em comparação com water splitting e a dextrose na concentração de 30g/L. Fonte: Autora.

Figura 18 - Gráfico da Produção de hidrogênio em comparação com water splitting e a dextrose na concentração de 60g/L. Fonte: Autora.

CÓDIGO: ET1416

AUTOR: GUSTAVO OLIVEIRA DE PAULA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Avaliação do Potencial das Cinzas da Semente de Adenanthera pavonina como Catalisador Verde na Produção de Biodiesel

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 biocatalisador na produção de biodiesel, sendo uma alternativa mais sustentável de catálise heterogênea 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 75,9%, comprovando a aplicabilidade do material em um sistema catalítico.

Palavras-chave: Tento Vermelho. biomassa. biocatálise. biocombustível.

TITLE: Evaluation of the Potential of Adenanthera Pavonina Seed Ashes as a Green Catalyst in Biodiesel Production

Abstract

Given the demand for new sources of renewable energy, the use of a novel catalyst derived from a plant source in the production of biofuels is a promising strategy to reduce CO_2 emissions and global warming. This study aims to evaluate the potential of the ash from the seeds of the tree Adenanthera pavonina (Tento Vermelho) as a new biocatalyst in biodiesel production, representing a more sustainable alternative for heterogeneous catalysis compared to current methods. The seed samples were collected at various locations of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) and characterized in order to assess their physicochemical properties for potential use as catalysts in biofuel production from commercial soybean oil. The results were

favorable, with an average mass yield of 75.9%, confirming the applicability of the material 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

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, 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 a semente da 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, a temperaturas entre 800 ºC e 1000 ºC, durante 1 a 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, 2025

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, $\lambda = 1{,}54$ 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 Produção do Biodiesel

2.3.1 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.

2.3.2 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.

2.3.3 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

Os resultados desta pesquisa contemplam inicialmente análises relacionadas a amostra in natura (TVN) como uma análise inicial de potencial do sólido. A realização de caracterizações dos materiais e produtos finais serão realizados no decorrer da pesquisa.

3.1 Caracterização do Catalisador
3.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)
A análise de difração de raios X (DRX) (Figura 3) revelou que o material in natura apresenta predominantemente características amorfas, evidenciando a ausência de uma estrutura cristalina bem definida.

Figura 4 - Difratograma de Raio X da amostra TVN (in natura)

Fonte: Autor, 2025

Contudo, observa-se a presença de picos em torno de 2θ ≈ 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).

3.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)
Os elementos inorgânicos encontrados nos catalisadores sintetizados, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras in natura e intermediária Componente TVN TVI

Fonte: Autor, 2025

A análise de fluorescência de raios X (FRX) revelou que tanto o material in natura (TVN) quanto o material incinerado (TVI) apresentam como constituintes majoritários os óxidos de potássio (K_2O) e cálcio (CaO), elementos amplamente reconhecidos por sua relevância catalítica em processos de transesterificação. Após a incineração, verificou-se um aumento expressivo no teor de K_2O (de 35,32% para 62,92%) e uma redução no teor de CaO (de 58,92% para 36,01%), além da diminuição significativa de óxidos minoritários, como Fe_2O_3, P_2O_5, SO_3, ZnO e CuO.
Essa modificação composicional sugere a eliminação de espécies voláteis e o consequente enriquecimento em centros básicos, condição que favorece a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. O elevado teor de K_2O no TVI contribui para a geração de fortes sítios básicos, que podem formar metóxidos em meio alcoólico, aumentando a velocidade de reação. Contudo, deve-se considerar a possibilidade de lixiviação de potássio, o que pode comprometer a reusabilidade do catalisador e demandar etapas adicionais de purificação do biodiesel. Já o CaO, embora presente em menor quantidade após a incineração, permanece em proporção relevante e contribui com basicidade mais estável e menos susceptível à lixiviação, favorecendo a heterogeneidade do sistema e a reutilização do material catalítico (Istadi et al., 2016); (Mirshafiee; Rezaei, 2025).

A presença reduzida de P_2O_5 e SO_3 no TVI também se mostra benéfica, visto que essas espécies podem neutralizar sítios ativos e envenenar a superfície catalítica. Os óxidos de metais de transição (Fe_2O_3, ZnO e CuO), presentes em baixas concentrações, podem exercer papel secundário na ativação carbonílica, embora também atuem como pró-oxidantes, sendo necessária a etapa de lavagem e secagem para garantir a estabilidade do produto final (Mirshafiee; Rezaei, 2025). Assim, o enriquecimento em K_2O associado à manutenção de teores relevantes de CaO evidencia que o material incinerado apresenta características adequadas para atuar como catalisador heterogêneo básico, com potencial para alcançar elevadas conversões na produção de biodiesel, desde que sejam adotadas medidas de controle para minimizar lixiviação e atender às normas de qualidade do combustível (Buasri et al., 2013).

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 4) evidencia uma série de bandas características. Observa-se 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).

Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN

Fonte: Autor, 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).

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 o processo de calcinação (TV1),

como mostrado na Figura 5. A micrografia da amostra in natura revela uma estrutura celular complexa, de natureza amorfa e irregular, composta por células arredondadas e interconectadas. Essa morfologia é típica de materiais biológicos de origem vegetal, nos quais a presença de componentes lignocelulósicos confere heterogeneidade estrutural e elevada porosidade superficial (Kanwal et al., 2025).

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras TVN e TVC

Fonte: Autor; 2025

Após a calcinação, observa-se uma transformação morfológica marcante. A estrutura passa a apresentar um arranjo mais uniforme e cristalino, com formações angulares e facetadas, características frequentemente associadas à decomposição térmica da matriz orgânica e subsequente reorganização em óxidos metálicos. Esse comportamento já foi reportado em diferentes estudos de resíduos lignocelulósicos submetidos à calcinação, em que a remoção dos constituintes orgânicos promove a formação de fases minerais mais ordenadas e estáveis (Alebrahim; Bejan, 2001).
Essa mudança estrutural impacta diretamente as propriedades físico-químicas do material. A eliminação da matéria orgânica não apenas aumenta a estabilidade térmica e a resistência mecânica, mas também expõe de maneira mais evidente os óxidos metálicos presentes na cinza, o que potencializa a formação de sítios ativos catalíticos. Esse efeito é particularmente relevante para aplicações em processos de conversão energética e catálise heterogênea, como já discutido em estudos recentes sobre o aproveitamento de biomassas calcinadas como catalisadores sustentáveis para a produção de biodiesel (Kanwal et al., 2025; (Alebrahim; Bejan, 2001).
As imagens presentes na Figura 6 representam o mapeamento EDS da amostra in natura, confirmando que em sua área superficial, a presença de metais como cálcio e potássio é reduzida. Considerando que, de acordo com Hutchings (2021), as reações de catálise ocorrem na superfície do catalisador, o excesso de carbono e oxigênio presente na matéria orgânica do material, impedem a ação catalítica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na amostra.

Figura 7 - Mapeamento EDS da amostra TVN

Fonte: Autor, 2025

A amostra TVC demonstra uma composição estrutural mais favorável para a reação, considerando que houve degradação térmica de toda, ou quase toda, matéria orgânica presente, os grupos metálicos atuam diretamente na superfície do sólido, auxiliando na formação de sítios ativos sem interferência de outros compostos não inorgânicos. A Figura 7 apresenta diretamente a informação que elementos como potássio e principalmente cálcio estão presentes na superfície do catalisador, enquanto o mapeamento EDS ressalta que o carbono foi quase que completamente degradado após o tratamento térmico. A presença rica de oxigênio expõe que ocorreu formação de óxidos metálicos na superfície, comprovando a efetividade da calcinação.

Figura 8 - Mapeamento EDS da amostra TVC

Fonte: Autor, 2025

Em geral, as imagens (Figura 6 e Figura 7) dos mapeamentos obtidas pela análise de EDS confirmam a presença e a dispersão dos componentes atômicos destas amostras nas superfícies dos materiais. De forma semelhante aos resultados da análise de FRX, os dados indicam que a composição é predominantemente constituída por átomos de potássio e cálcio.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise Termogravimétrica, mostrada na Figura 8, 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, 2025

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 8, 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 Obtenção do Biodiesel

3.2.1 Testes Preliminares

A Figura 9 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 - Teste de síntese de biodiesel utilizando como catalisador a amostra TVC

Fonte: Autor, 2025

O rendimento mássico obtido nos testes foi de 75,9% 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).

3.2.2 Densidade e Viscosidade

Com o objetivo de comprovar a formação de biodiesel, foram realizadas análises de viscosidade cinemática e de massa específica do produto obtido. Os resultados indicam que houve de fato a conversão, uma vez que, ao comparar com o óleo vegetal derivado da soja comercial, observa-se uma diferença significativa nas propriedades. O óleo de soja apresenta massa específica a 40 °C de 906,1 Kg/m³ e viscosidade cinemática (40 ºC) de 31,188 mm²/s, enquanto o biodiesel apresentou massa específica de 884,6 kg/m³ e viscosidade cinemática de 7,0515 mm²/s, ambos a 40 °C. Essa alteração nas propriedades físicas confirma a modificação da composição do material, evidenciando a formação do produto desejado (Camargo; Manea; Oliveira, 2024); (ANP, 2023).
Em relação às normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), os resultados obtidos permitem algumas considerações. Para a massa específica, a ANP estabelece como aceitável o intervalo de 850 a 900 kg/m³ a 20 °C. Utilizando o método de conversão recomendado de acordo com o método da American Society for Testing and Materials (ASTM) D4052 (Abdurrojaq et al., 2021), a massa específica do biodiesel obtido foi de 876 kg/m³, enquadrando-se dentro dos limites especificados (ANP, 2023). Já a viscosidade cinemática a 40 °C, segundo a resolução atual da ANP, deve estar na faixa de 3 a 5 mm²/s; no entanto, o combustível de origem vegetal apresentou um valor de 7,0515 mm²/s, superior ao esperado. Esse desvio pode estar relacionado a uma lavagem incompleta do produto, que resulta em resíduos de glicerina, responsáveis pelo aumento da viscosidade (Cernoch; Hájek; Skopal, 2010). Assim, novas análises e eventuais ajustes no processo de purificação são necessários para atender plenamente aos requisitos da ANP.

Conclusão

A cinza verde derivada da semente do Tento Vermelho se mostrou promissor no processo de catálise do biodiesel ao utilizar o óleo de soja como fonte triglicerídica. Em alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ODS, agenda 2030) e as propostas de desenvolvimento sustentável no mercado de combustíveis, a realização deste trabalho serviu para propor uma nova alternativa ao mercado de biocombustíveis, abrangendo uma nova visão sobre o consumo de combustíveis, além de otimizar os processos de produção, impondo novos materiais ambientalmente amigáveis na síntese de biocombustível. Esse material foi caracterizado por diversas técnicas químicas, assim como FRX, DRX e EDS, revelando sua composição química, onde se mostra rica em metais alcalinos e alcalinos terrosos como potássio e cálcio. A análise MEV indicou que as amostras tiveram mudanças físicas durante a calcinação, onde a amostra calcinada demonstra uma cristalinidade diferente da amostra in natura, onde a mesma possui uma topologia amorfa característica de materiais lignocelulósicos. A composição química das superfícies dos materiais, como evidenciado pelos dados de EDS, desempenha um papel fundamental na catálise de ésteres alquílicos. O composto TVC, com maior presença de cálcio e potássio, provavelmente apresenta uma maior capacidade catalítica devido a interações químicas favoráveis. O estudo preliminar comprova a efetividade do sólido em certas condições, onde o rendimento médio de 75,9% da massa do óleo, indica uma boa eficiência na formação de biodiesel a partir da matéria prima oleaginosa.
Os métodos de confirmação iniciais serviram para sustentar a continuação deste estudo, onde inicialmente foi avaliado a coprodução de glicerina após a reação de transesterificação, onde sua presença sustenta a hipótese. Outros meios utilizados foram a densidade a 20 ºC e a viscosidade a 40ºC, onde os resultados apresentaram uma conversão do óleo de soja para éster metílico, porém, alguns resultados devem ser discutidos para estarem dentro da especificação da ANP, como no caso, a viscosidade elevada e a necessidade de novos processos de lavagem do produto. Para uma confirmação mais confiável, faz-se necessário análises como de FTIR do produto produzido, a fim de mostrar os grupos funcionais dos ésteres formados. Outras análises como ponto de fulgor, teor de umidade, ponto de fluidez, entre outras, de acordo com a resolução da ANP, avaliando se o combustível formado estará dentro das normas estabelecidas, avaliando sua utilização no mercado industrial, e em futuras pesquisas.

Referências

As demais referências podem ser encontradas no link:
https://docs.google.com/document/d/1dIdUPV9uFWuRlJ7s9vzYvRaig045gQqaA2-kUvlFxgg/edit?usp=sharing

Ou solicitadas pelo email: gustavo.oliveira.389@ufrn.edu.br caso se faça necessário.

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.

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.

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.
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.
Lima, R. R. S. de. Produção de biodiesel de óleo de soja utilizando catalisador heterogêneo da cinza da casca da tangerina ‘Ponkan’ (Citrus reticulata Blanco). 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
Macheli, L.; Malefane, M. E.; Jewell, L. L. Waste-derived calcium oxide catalysts in biodiesel production: Exploring various waste sources, deactivation challenges, and improvement strategies. Bioresource Technology Reports, v. 29, p. 102021, 2025. DOI: 10.1016/j.biteb.2025.102021.

Mandotra, S. K.; Kumar, P.; Suseela, M. R.; Nayaka, S.; Ramteke, P. W. Evaluation of fatty acid profile and biodiesel properties of microalga Scenedesmus abundans under the influence of phosphorus, pH and light intensities. Bioresource Technology, v. 201, p. 222–229, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.11.042.
Marques, M. F.; Moraes, P. S.; Pinto, L. A. A. Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura: avaliação das condições de produção via reação de transesterificação. In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017, São Carlos, SP. Anais São Carlos: UFSCar, 2017. p. 1-8. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2017-386.

Anexos

ODS

Figura 1 - Produção de Biodiesel em 2025 por Região

Figura 2 - Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel

Figura 3 - Semente da Adenanthera pavonina (a) Cinzas da Semente da Adenanthera pavonina (b)

Figura 4 - Difratograma de Raio X da amostra TVN (in natura)

Tabela 1 - Dados da composição química a partir de FRX das amostras in natura e intermediária

Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra TVN

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 - Teste de síntese de biodiesel utilizando como catalisador a amostra TVC

CÓDIGO: ET1425

AUTOR: KAIO CERQUEIRA CUNHA

COAUTOR: THIAGO IZIDORO SILVA SANTOS

ORIENTADOR: MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA

TÍTULO: NITROSOREACT: Explorando via Modelagem Molecular Quântica a Influência do Monômero e do Dímero na Reatividade dos Nitrosoarenos

Resumo

Este trabalho investigou, por meio de modelagem molecular quântica, a reatividade de nitrosoarenos em reação com um derivado de L-prolina, com o objetivo de compreender fatores que influenciam sua regiosseletividade. Utilizaram-se cálculos de otimização conformacional com o método semi-empírico GFN-xTB e, posteriormente, cálculos de DFT (M06-2X/6-311G(d,p)) com modelos de solvatação em DMSO, visando a caracterização de estados de transição. Os resultados mostraram que, para a forma monomérica do nitrosobenzeno, o ataque C–N apresenta barreira energética menor (ΔG‡ = +17,7 kcal/mol) em comparação ao ataque C–O (ΔG‡ = +19,0 kcal/mol), indicando preferência cinética pela formação C–N. Para as formas diméricas, observou-se predominância de ataques C–O, com barreiras significativamente maiores, sobretudo na configuração trans (ΔG‡ até +61,9 kcal/mol), atribuídas a efeitos estéricos e torcionais. Conclui-se que a reatividade dos nitrosoarenos é fortemente dependente da sua forma estrutural, sendo as espécies monoméricas energeticamente mais favoráveis para ataques C–N, enquanto os dímeros apresentam preferência relativa por ataques C–O, embora menos acessíveis termodinamicamente. Esses resultados fornecem subsídios para o planejamento racional de síntese de derivados bioativos, contribuindo para avanços em aplicações industriais e farmacêuticas.

Palavras-chave: L-prolina, nitrosobenzeno, regiosseletividade, estados de transição

TITLE: NITROSOREACT: Exploring through Quantum Molecular Modeling the Influence of the Monomer and the Dimer on the Reactivity of Nitrosoarenes

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: L-proline, nitrosobenzene, regioselectivity, transition states

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 diferentes (Figura1).

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).

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):

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).

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 163 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:

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 e 9).

Os cálculos apontaram um caminho reacional menos energético para o ataque C-N (Figura 8),com um $\Delta G‡$ = +17,7 Kcal/mol em comparação ao ataque C-O (Figura 9) que apresentou $\Delta G‡$ = +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.

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.

Os cálculos para a configuração cis apontaram que o ataque C-O,ocorre com um $\Delta G‡$ = +27,8 kcal/mol (Figura 11). Na configuração dimérica trans observamos caminhos reacionais apenas para ataques C-O.

No estado de transição para a configuração trans, obtivemos respectivamente os $\Delta G‡$ = +35,3 kcal/mol (Figura 12), $\Delta G‡$ =+61,8 kcal/mol (Figura 13), $\Delta G‡$ = 61,9 kcal/mol (Figura 14), relativamente elevado em relação ao dimero cis. Concluiu-se que o fator determinante para tal variação se dá pela energia estérica envolvida na reação, uma vez que os anéis benzênicos estão próximos da prolina.

O dímero (Figura 12) apresenta um torção angular de 121,3° e 117,7° no oxigênios ligados aos nitrogênios, apesar dessa característica aumentar a energia no sistema, concluiu-se que a ocorrência dessa torção se da pela preferencia do dimero trans assumir uma geometria semelhante ao dimero cis, onde a transferencia do próton ocorre para o oxigenio do grupo funcinal nitroso, reduzindo a energia do sistema em relação aos outros estados de transição (Figura 13 e 14) em que a transferência do próton se dá para o nitrogênio.

Conclusão

Os dados e análises apresentados permitem afirmar que o teor energético é menor nas reações com os monómeros para os ataques C-N, simultaneamente, onde o ataque C-O favorecido para as reações com os dímeros, apesar do $\Delta G‡$ maior devido aos fatores estéricos e torcionais envolvidos.

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: Nitrosareno. 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

CÓDIGO: ET1426

AUTOR: JONATHAN JOHNSON FERNANDES CRUZ

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Estudo térmico do extrato seco extraído de folha de alecrim pimenta (Lippia sidoides)

Resumo

O presente trabalho desenvolveu uma metodologia alternativa para a obtenção de corantes naturais a partir de resíduos do processamento de morango, com foco na extração e quantificação da fisetina (FIS), flavonoide bioativo de interesse farmacêutico e alimentar. A extração foi realizada por maceração, filtração e centrifugação, seguida de análise espectrofotométrica UV-Vis. A construção da curva de calibração no λmáx = 281 nm apresentou alta linearidade (R^2 = 0,9998), permitindo a quantificação precisa de FIS. A concentração encontrada foi de 817,7 mg/kg de morango, valor superior ao reportado na literatura (160–400 mg/kg), possivelmente associado a fatores como o método de extração, condições de cultivo, estágio de maturação ou diferenças entre cultivares. Os resultados comprovam a eficiência da metodologia proposta, reforçando o aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de corantes naturais, em substituição aos sintéticos, alinhando-se à química verde e à redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: fisetina, corantes naturais, morango, espectrofotometria UV-Vis, resíd

TITLE: Valorization of Strawberry Agro-Industrial Waste for the Production of Natural Dyes: Extraction and Analysis of Fisetin

Abstract

This study developed an alternative methodology for obtaining natural dyes from strawberry processing waste, focusing on the extraction and quantification of fisetin (FIS), a bioactive flavonoid of pharmaceutical and food interest. Extraction was carried out by maceration, filtration, and centrifugation, followed by UV-Vis spectrophotometric analysis. The calibration curve constructed at λmax = 281 nm showed excellent linearity (R^2 = 0.9998), enabling accurate quantification of FIS. The concentration found was 817.7 mg/kg of strawberry, a value above the range reported in the literature (160–400 mg/kg), which may be related to extraction method and cultivation conditions. The results confirm the effectiveness of the proposed

methodology, reinforcing the valorization of agro-industrial residues as a source of natural dyes to replace synthetic ones, in accordance with green chemistry principles and the reduction of environmental impact.

Keywords: fisetin, natural dyes, strawberry, UV-Vis spectrophotometry, agro-indu

Introdução

Os corantes industriais são amplamente aplicados nas indústrias têxtil, alimentícia, cosmética e farmacêutica, mas a presença de aditivos tem gerado crescente preocupação em virtude de potenciais efeitos tóxicos associados ao consumo crônico ou em altas doses. Os corantes alimentícios merecem especial atenção por afetarem populações vulneráveis, como crianças (ANVISA, 2015; BRASIL, 1997). Classificados como naturais, sintéticos ou inorgânicos, os corantes sintéticos destacam-se pela estabilidade e baixo custo, mas estão relacionados a impactos ambientais e efeitos adversos à saúde (SAMPAIO, 2019). O uso de corantes sintéticos iniciou-se no século XIX com a descoberta acidental da mauveína, primeiro corante sintético derivado do alcatrão de hulha (LEWIS, 2011). Desde então, esses compostos revolucionaram a indústria, especialmente a têxtil, pela ampla gama de cores e estabilidade. No entanto, sua produção e descarte têm implicações ambientais significativas, incluindo contaminação de águas e toxicidade para organismos aquáticos (COOKSEY, 2016; BROWN, 2019). Além disso, efeitos alergênicos, mutagênicos e carcinogênicos foram associados a determinados corantes sintéticos (MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007; HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013), bem como alterações comportamentais em crianças expostas (MCCANN et al., 2007). Em contrapartida, cresce o interesse por corantes naturais, valorizados por maior segurança, propriedades funcionais e benefícios à saúde (MARTINS et al., 2016). Além de fontes vegetais, animais, minerais e microbianas, os corantes naturais podem ser extraídos de resíduos agroindustriais, fortalecendo práticas de economia circular (DIN EN ISO 18451, 2017). Muitos desses compostos apresentam bioatividade relevante, incluindo ação antioxidante, anti-inflamatória e preventiva de doenças cardiovasculares (FIEDOR, 2014). Exemplos incluem β-caroteno, antocianinas, betalaínas e carmim de cochonilha. O aproveitamento de resíduos agroindustriais alinha-se ao conceito de rotas verdes, promovendo redução de desperdícios e agregação de valor. Resíduos de frutas e vegetais, como bagaço, cascas e sementes, contêm fibras e compostos fenólicos com potencial para aplicações como corantes e aditivos (AYALA-ZAVALA et al., 2011; ESPARZA et al., 2020). O morango é particularmente relevante por sua composição rica em compostos fenólicos e atividades antioxidante e anti-inflamatória (GIAMPIERI et al., 2012; ÖZCAN; HACISEFEROĞULLARI, 2007; SOUZA et al., 2014). Estudos apontam que resíduos gerados em seu processamento, especialmente na produção de polpa congelada, apresentam elevado potencial de reaproveitamento (FREITAS et al., 2016; VILLAMIL-GALINDO et al., 2020). Diante disso, este trabalho propõe uma metodologia alternativa para a extração e quantificação da fisetina (FIS), flavonoide presente em morangos, como fonte de corantes naturais. A proposta busca substituir corantes sintéticos por alternativas mais seguras e sustentáveis, promovendo o aproveitamento de resíduos agroindustriais e alinhando-se aos princípios da Química Verde.

Metodologia

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES Todos os reagentes foram utilizados em grau analítico, sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada proveniente de sistema de osmose reversa (resistividade ≥ 18 MΩ·cm). Os morangos utilizados neste trabalho foram adquiridos em mercado local, garantindo-se que estavam maduros e em condições adequadas para consumo. Como solvente para o preparo das soluções foi utilizado Metanol (pureza, MARCA) e para o preparo das soluções padrão de referência Fisetina (9,99% VETEC). 2.2-EQUIPAMENTOS A pesquisa foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, modelo SHIMADZU 1800, para a medida de absorção molecular na faixa de 250 a 450 nm com fenda de 5 nm utilizando um par de cubetas de quartzo de 10 mm caminho óptico. Todas as medidas foram feitas com correção prévia da linha de base. A pesagem das amostras e do padrão foi realizada em balança analítica eletrônica TECNAL MARK210A. A centrifugação do extrato de morango para preparo da amostra foi realizada em centrífuga digital DAIKI PRF, modelo TITAN. 2.3 -PREPARO DO EXTRATO DE MORANGO Para o preparo do extrato foram pesados 1 kg de morango. A extração do corante natural FIS foi realizada com o auxílio de um almofariz e pistilo, utilizado para macerar completamente os morangos. Em seguida, o material obtido foi filtrado com o auxílio de um filtro, a fim de separar a fração líquida da fração sólida resultando em 750 mL de extrato. Por fim, 80,00 mL do extrato de morango foram transferidos para um balão volumétrico de 100,00 mL e seu volume completado com metanol (Balão 1). A Figura 1 representa o procedimento experimental realizado nesta etapa. 2.4-PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE FIS Primeiramente, foi preparada uma solução hidroalcoólica 20% (v/v) em balão volumétrico de 500,00 mL. A escolha do metanol como solvente baseou-se em estudos da literatura, que evidenciaram um comportamento fotofísico da FIS mais favorável em meios contendo metanol em comparação a outros solventes. (Guzzo, 2008). Em seguida, uma massa de 0,1018 g do padrão FIS foi pesada e solubilizada em solução hidroalcoólica 20% (v/v) em balão volumétrico de 100,00 mL. A solução padrão estoque de 1018 µg/mL foi utilizada para preparar por diluições sucessivas, soluções na faixa de concentração de 4, 8, 16, 32, 50, 64 e 100 µg/mL em balões volumétricos de 50,00 mL. Os volumes dessas soluções foram completados utilizando a solução hidroalcoólica 20% (v/v). 2.5 PREPARO DA AMOSTRA PARA LEITURA ESPECTROFOTOMÉTRICA A centrifugação do extrato de morango foi realizada em centrífuga digital DAIKI PRF, modelo TITAN, para separar a fração líquida da matriz sólida e obter amostras mais límpidas para análise. Em seguida, 1,00 mL do sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 10,00 mL e seu volume completado com a solução hidroalcoólica 20% (v/v) – Balão 2. Em seguida, para adequação a faixa linear de trabalho observada na curva de calibração, foi necessário realizar mais uma diluição dessa vez, retirando uma alíquota de 5,00 mL da solução do Balão 2 e transferindo para um balão volumétrico de 10,00 mL sendo mais uma vez seu volume completado com solução hidroalcoólica 20% (v/v) – Balão 3. A representação esquemática do preparo da amostra para leitura espectrofotométrica está representada na Figura

Resultados e Discussões

3.1- CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR UV-VIS PARA QUANTIFICAÇÃO DE FIS EM

EXTRATO DE MORANGO Para cada uma das soluções padrão preparadas foram obtidos os espectros de absorção no UV-Vis, na faixa de 250 a 450 nm, a fim de identificar a região de maior resposta da FIS. A Figura 3A mostra os espectros obtidos e a Figura 3B mostra a curva de calibração gerada utilizando o comprimento de onda de máxima absorção, λmáx = 281 nm. 3.2- QUANTIFICAÇÃO DE FIS NO EXTRATO DE MORANGO A Figura 4 apresenta os espectros obtidos para um dos padrões de FIS em comparação com o espectro obtido para a amostra, comprovando que o λmáx ocorreu em ambas as soluções e com valor de absorbância dentro da faixa linear de trabalho. Em seguida, usando a equação da reta ABS = 0,004 + 0,012 [FIS] com coeficiente de correlação R2 = 0,9998, foi possível determinar a concentração de FIS na amostra extrato de morango. A absorbância medida no Balão 3 foi de 0,533 o que corresponde a uma [FIS] = 43,6 µg/mL. Em seguida, foram feitos os cálculos de diluição para encontrar a concentração de FIS por kg de morango. Cálculo da concentração de FIS no Balão 2; $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ 43,61 ·10 = $C_2 \cdot$ 5 C= 87,22 µg/mL Cálculo da concentração no Balão 1; $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ 87,22 ·10 = $C_2 \cdot$ 1 C= 872,27 µg/mL Cálculo da concentração de FIS no extrato de morango $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ 872,27 · 100 = C_2·80 C= 1090,3 µg/mL Cálculo da massa de FIS presente no extrato 1090,3 µg -----→ 1mL x-----→ 750 mL [FIS] = 817,75 mg/kg de morango Na literatura, a concentração de FIS em morangos varia entre 160 e 400 mg/kg (Wang et al., 2017; Aherne & O'Brien, 2002). O valor encontrado neste estudo (817,7 mg/kg) está acima dessa faixa, resultado que pode estar relacionado a fatores como condições de cultivo, estágio de maturação, variações entre cultivares e ao método de extração empregado.

Conclusão

A metodologia proposta demonstrou-se eficiente para a extração e quantificação da fisetina presente em resíduos de morango. O processo, baseado em maceração, filtração e centrifugação, forneceu extrato límpido adequado para análise espectrofotométrica por UV-Vis, apresentando máxima absorção em 281 nm. A curva de calibração construída mostrou elevada linearidade (R^2 = 0,9998), permitindo quantificação confiável. A concentração obtida, de 817,7 mg/kg, superou a faixa descrita na literatura (160–400 mg/kg), resultado possivelmente associado a variáveis de cultivo, estágio de maturação, diferenças entre cultivares e ao método de extração utilizado. Esses achados confirmam o morango como fonte promissora de corantes naturais e reforçam a importância do aproveitamento de resíduos agroindustriais como alternativa sustentável para reduzir impactos ambientais e substituir corantes sintéticos, frequentemente associados a toxicidade e baixa biodegradabilidade. Como perspectivas, recomenda-se a otimização da extração com técnicas avançadas, como ultrassom, micro-ondas ou extração pressurizada, visando maior eficiência e menor consumo de solventes, em consonância com os princípios da Química Verde. A validação completa do método, contemplando limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão, bem como sua comparação com técnicas cromatográficas e espectroscópicas (HPLC, FTIR, fluorescência), permitirá ampliar a confiabilidade dos resultados. Além disso, destaca-se o potencial de desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados (com grafeno, nanotubos de carbono e outros nanomateriais), capazes de detectar FIS em baixas concentrações em alimentos, suplementos e amostras clínicas. Essa abordagem permitiria análises rápidas,

em tempo real e ambientalmente mais limpas, unindo inovação científica, sustentabilidade e aplicabilidade prática.

Referências

AHERNE, S. A.; O'BRIEN, N. M. Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism. Nutrition, v. 18, n. 1, p. 75–81, 2002. DOI: 10.1016/S0899-9007(01)00695-5. ANVISA. Resolução RDC nº 239, de 26 de julho de 2018. Dispõe sobre aditivos alimentares autorizados para uso em corantes. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, 2015. AYALA-ZAVALA, J. F. et al. Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. Food Research International, v. 44, n. 7, p. 1866–1874, 2011. DOI: 10.1016/j.foodres.2011.02.021. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o regulamento técnico: aditivos alimentares – definições, classificação e emprego. Brasília: Ministério da Saúde, 1997. BROWN, R. Corantes na indústria de alimentos e bebidas: uma revisão abrangente. Journal of Food Science and Technology, v. 12, n. 3, p. 255–268, 2019. DOI: 10.1007/s13197-018-3562-3. COOKSEY, C. J. Synthetic dyes in food: what's in a color? Environmental Health Perspectives, v. 124, n. 10, p. A158–A163, 2016. DOI: 10.1289/ehp.124-A158. DIN EN ISO 18451-1. Pigments, dyestuffs and extenders — Terminology — Part 1: General terms. International Organization for Standardization, Geneva, 2017. ESPARZA, I. et al. Fruit and vegetable waste management: conventional and emerging approaches. Journal of Environmental Management, v. 265, 110510, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110510. FIEDOR, J.; BURDA, K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. Nutrients, v. 6, n. 2, p. 466–488, 2014. DOI: 10.3390/nu6020466. FREITAS, E. C.; SILVA, A. C. M.; SILVA, M. V. Análises de minerais zinco e manganês presentes na farinha de morango. Revista Brasileira de Obesidade, Nutrição e Emagrecimento, v. 10, n. 60, p. 303–310, 2016. GIAMPIERI, F. et al. The strawberry: composition, nutritional quality, and impact on human health. Nutrition, v. 28, n. 1, p. 9–19, 2012. DOI: 10.1016/j.nut.2011.08.009. GUZZO, M. R. Estudo do comportamento fotofísico de flavonoides: fisetina e quercetina. 2008. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. HAMERSKI, F.; REZENDE, L. C.; SILVA, G. A. Corantes artificiais em alimentos: impactos sobre a saúde e legislação. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 34, n. 4, p. 597–604, 2013. LEWIS, P. G. Forensic Materials Engineering: Case Studies. Boca Raton: CRC Press, 2011. DOI: 10.1201/b11371. MARTINS, N. et al. Natural food colorants and preservatives: a review. Food Chemistry, v. 196, p. 1256–1272, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.09.067. MCCANN, D. et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. The Lancet, v. 370, n. 9598, p. 1560–1567, 2007. DOI: 10.1016/S0140-6736(07)61306-3. MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. Propriedades mutagênicas e carcinogênicas de corantes alimentares artificiais. Revista de Nutrição, v. 20, n. 5, p. 491–496, 2007. DOI: 10.1590/S1415-52732007000500009. SAMPAIO, R. S. Corantes sintéticos: riscos e desafios ambientais. Revista Virtual de Química, v. 11, n. 6, p. 1783–1796, 2019. DOI: 10.21577/1984-6835.20190106. SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of strawberry fruits cultivated in Brazil. Food Chemistry, v. 146, p. 775–781, 2014. DOI:

10.1016/j.foodchem.2013.10.047. VILLAMIL-GALINDO, E. M. et al. Valorization of strawberry agro-industrial by-products as a source of phenolic compounds with antioxidant activity. Journal of Food Science and Technology, v. 57, p. 237–246, 2020. DOI: 10.1007/s13197-019-04085-6. WANG, S. Y. et al. Flavonoid content and antioxidant capacity in strawberries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 55, n. 3, p. 1112–1122, 2007. DOI: 10.1021/jf0629135. ÖZCAN, M. M.; HACISEFEROĞULLARI, H. Strawberries: chemical composition and functional properties. Food Chemistry, v. 100, n. 4, p. 1220–1226, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.10.068.

Anexos

FIGURAS

FIGURAS

CÓDIGO: ET1465

AUTOR: HELIO HENRIQUE CAMARA GUIMARAES

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Produção de Biocombustível Marítimo através da Pirólise de Óleo Residual de Algodão: Viabilidade e Potencial Sustentável

Resumo

Este trabalho investigou a conversão termocatalítica do óleo residual de algodão em biocombustível marítimo, também chamado de bunker, utilizando misturas físicas dos catalisadores zeólita H-Beta (BEA) e sílica porosa Al-MCM-41 em diferentes proporções. A síntese do Al-MCM-41 por cristalização hidrotérmica e o pré-tratamento da zeólita H-Beta foram realizados para garantir a estrutura e acidez necessárias. As análises por difração de raios X (DRX) confirmaram a estrutura hexagonal ordenada do Al-MCM-41 e a alta cristalinidade da zeólita H-Beta (65%). A análise termogravimétrica mostrou que as misturas catalíticas promoveram maior estabilidade térmica ao óleo de algodão, deslocando a decomposição para temperaturas mais baixas, especialmente com maior proporção de H-Beta. O estudo cinético evidenciou uma redução na energia de ativação nas misturas catalisadoras, resultado da sinergia entre a acidez intrínseca da zeólita e a porosidade mesoporosa do Al-MCM-41, favorecendo a eficiência do craqueamento. Esses resultados indicam que a combinação dos catalisadores representa uma alternativa promissora para a produção sustentável de biocombustíveis no setor marítimo, contribuindo para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa.

Palavras-chave: Conversão termocatalítica; Biocombustível; Zeólita H-Beta; Al-MCM-41

TITLE: Marine Biofuel Production through Cotton Waste Oil Pyrolysis: Feasibility and Sustainable Potential

Abstract

This study investigated the thermocatalytic conversion of cottonseed residual oil into bunker-type biofuel using physical mixtures of H-Beta zeolite (BEA) and porous silica Al-MCM-41 catalysts in various proportions. The Al-MCM-41 synthesis by hydrothermal crystallization and pretreatment of H-Beta zeolite ensured the desired structure and acidity. X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed the ordered hexagonal structure of Al-MCM-41 and high crystallinity of H-Beta zeolite (65%). Thermogravimetric analysis demonstrated that catalyst mixtures enhanced the thermal stability of cottonseed oil, shifting decomposition to lower temperatures, especially with higher H-Beta content. Kinetic studies showed reduced activation energy in catalyst mixtures due to synergy between the intrinsic acidity of the zeolite and the mesoporous structure of Al-MCM-41, enhancing cracking efficiency. These findings suggest that combining these catalysts is a promising sustainable approach for biofuel production in the maritime sector, contributing to greenhouse gas emission mitigation.

Keywords: Thermocatalytic conversion; Biofuel; H-Beta zeolite; Al-MCM-41

Introdução

A problemática do aquecimento global se faz presente mundialmente devido à emissão massiva dos gases de efeito estufa na atmosfera, e o aumento constante da temperatura se tornou preocupação mundial nos últimos anos. O setor energético é um dos principais responsáveis por suas emissões, emitindo cerca de 435 milhões de toneladas de CO2 só no Brasil, em 2021 (INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE, 2022).

Tendo em vista o cenário atual, a descarbonização do setor energético através da substituição parcial ou total de combustíveis fósseis por biocombustíveis renováveis é uma alternativa cada vez mais estudada mundialmente visando a aplicação em diversos meios de transporte como aéreo, terrestre e marítimo. O setor marítimo representa a oitava maior fonte de emissões de gases poluentes, como o CO2 e o enxofre devido a queima do combustível bunker, um combustível viscoso, pesado obtido na fração mais pesada do petróleo (INTERNATIONAL MARITIMEORGANIZATION, IMO, 2020). A IMO também defini que a concentração de enxofre no bunker seja menos de 0,50. Nesse contexto, a busca por alternativas menos agressivas, visando à redução dessas emissões, tem se intensificado. Uma das alternativas favoráveis é a conversão termocatalítica de óleos vegetais ou residuais, como o óleo residual de algodão, em biocombustíveis para embarcações. O processo de conversão termocatalítica inclui diversos métodos, como a transesterificação e o craqueamento térmico, que são tradicionalmente utilizados com o objetivo de converter o óleo bruto em biocombustíveis aplicáveis ao setor de transporte (MELERO; IGLESIAS; GARCÍA, 2012).

A pirólise é uma técnica de aquecimento da biomassa na ausência de oxigênio para romper as ligações químicas de moléculas grandes e volumosas em moléculas menores na faixa de hidrocarbonetos próximos aos combustíveis fósseis. Entretanto controlar a faixa de hidrocarbonetos é uma tarefa impossível sem a escolha apropriada de catalisadores, pois a pirólise na ausência deles forma bio-óleo rico em oxigenados que

torna-se inviável para utilização como biocombustível, enquanto que utilizar catalisadores mesoporosos e zeólitas que possuem sítios ativos promovendo reações de oxigenação e seletividade para biocombustíveis KIM Y. et al 2017).

A escolha dos catalisadores é crucial para o sucesso do processo de conversão, sendo a sílica porosa Al-MCM-41 e a zeolita H-Beta (BEA) materiais conhecidos por apresentar resultados favoráveis na conversão termocatalítica de óleos em biocombustíveis (ARAUJO et al. 2011) O Al-MCM-41, material mesoporoso de estrutura hexagonal e ordenada, tem boa capacidade de atuar como suporte de metais, além de apresentar uma atividade catalítica superior ao MCM-41 comum. O Al adicionado na estrutura proporciona ao material uma acidez de bronsted, contribuindo para a atividade catalítica e promovendo uma matriz energética mais sustentável e limpa, diminuindo, assim, a dependência do setor em relação aos combustíveis fósseis (BRITO et al., 2019).

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento da mistura física dos catalisadores MCM-41, Al-MCM-41 e H-Beta em diferentes proporções, bem como a mistura física desses catalisadores para obtenção de biocombustíveis tipo bunker através da conversão termocatalítica do óleo de algodão residual.

Metodologia

A zeólita BEA utilizada foi obtida comercialmente pela Zeolyst, com razão silício/alumínio (SAR) 360 e submetida ao devido pré tratamentos para serem aplicados posteriormente. A zeólita H-Beta foi calcinada a uma temperatura de 550°C numa taxa de aquecimento de 1°C/min durante 6 horas visando a remoção da matéria orgânica dos poros do material catalítico.

SÍNTESE DO Al-MCM-41

A síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 foi conduzida pelo método de cristalização hidrotérmica, seguindo um procedimento adaptado de Araújo (2018). O gel precursor foi preparado para obter uma composição molar final de 1 CTMABr : 2 NaOH : 4 SiO_2 : x Al_2O_3 : 200 H_2O, com o coeficiente x ajustado para atingir uma razão Si/Al de 50.

Para a formação do gel, uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio (NaOH, 99%) e 18% da fonte de sílica (sílica-gel, 95%) foi mantida sob agitação constante por 2 horas à temperatura ambiente. Em paralelo, o agente direcionador de estrutura, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98%), foi completamente dissolvido em água ultrapura sob agitação por 30 minutos. Subsequentemente, a solução do direcionador foi incorporada à primeira suspensão de sílica. Na mistura resultante, foram adicionados a fonte de alumínio (Al_2O_3) e os 82% restantes da sílica-gel. O sistema foi então deixado sob agitação por mais 1 hora para garantir a completa homogeneização.

O gel homogêneo foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável com revestimento de Teflon, que foi selada e submetida ao tratamento térmico estático em estufa a 135 °C por 48 horas. O material sólido resultante, denominado "Al-MCM", foi recuperado por filtração a vácuo, lavado exaustivamente com água ultrapura para remover impurezas iônicas e seco a temperatura ambiente por 18 horas. A etapa final consistiu na calcinação do material a uma temperatura de 450°C numa taxa de aquecimento de 1°C/min durante 4 horas para a completa remoção do direcionador orgânico e obtenção da estrutura porosa final do catalisador Al-MCM-41.

ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado com base nos métodos utilizados por (ROCHA, 2022). Para a análise cinética, as amostras foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento variando de 20 a 40 °C/min

CRISTALINIDADE

A Cristalinidade relativa foi calculada a partir da equação (1)

Cr = Área cristalinaÁrea total100 (1)

Onde a Área cristalina = Intensidade total dos picos fase cristalina e Área total = Intensidade total dos picos da fase cristalina e amorfa da amostra.

As amostras de catalisador foram analisadas por Difração de Raio-X (DRX) e cálculo da fração cristalina para a H-Beta, as amostras do óleo e das blendas de catalisador foram analisadas por TGA/DTG.

Resultados e Discussões

DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A figura 1 se refere à análise de DRX da amostra de Al-MCM-41 sintetizado

Figura 1: Análise de DRX da amostra de Al-MCM-41

O gráfico do DRX do material sintetizado apresenta os índices de miller referentes a formação da estrutura do material catalítico, o primeiro pico na região de 2θ, mais intenso, atribuído ao índice (100), indica uma estrutura hexagonal bem ordenada, característica do Al-MCM-41, os picos secundários de menor intensidade atribuídos aos índices (110) e (200) indicam alta organização estrutural dos poros, reforçando a eficiência da síntese do catalisador (CASTRO et al., 2021). Esses picos evidenciam a periodicidade dos mesoporos e confirmam a eficiência da incorporação do alumínio na matriz de sílica sem causar danos à estrutura organizada.

Figura 2: Análise de DRX referente a H-Beta

A análise por difração de raios X (DRX) da zeólita beta (H-beta) revelou um padrão característico de alta cristalinidade, evidenciado por picos de difração bem definidos e distintos ao longo do intervalo angular 2θ de 5° a 50°, conforme demonstrado na Figura apresentada. Destaca-se o pico intenso em torno de 22° a 23° (2θ), que corresponde ao plano cristalográfico base predominante da zeólita beta, refletindo sua estrutura tridimensional altamente ordenada e estável (Cundy e Cox, 2003; Zones, 1997).

CRISTALINIDADE RELATIVA

A zeólita H-Beta é conhecida por sua estrutura cristalina tridimensional, e sua cristalinidade pode ser avaliada por técnicas como difração de raios X (DRX), onde a área dos picos característicos de planos cristalinos (por exemplo, pico em 2θ = 22,4°) é comparada à área total do difratograma. Com isso, determina-se a fração de material cristalino em relação ao material amorfo ou não cristalino. Essa fração afeta a performance catalítica, onde maior cristalinidade geralmente indica melhor integridade estrutural e melhor desempenho catalítico, pois mantém os sítios ácidos e a porosidade da zeólita.

Cristalinidade da zeólita =985,001493,27 100 65%

Essa cristalinidade de 65% é indicativa de um catalisador H-Beta com boa estrutura e capacidade catalítica, porém que pode beneficiar-se de aprimoramentos em estudos futuros na síntese ou tratamentos para aumentar sua cristalinidade e consequentemente sua eficiência e durabilidade em processos catalíticos

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Figura 3: Análise termogravimétrica referente ao óleo e misturas de catalisadores

A curva referente ao óleo de algodão puro (OA) (linha preta) exibe um perfil de decomposição térmica característico, apresentando uma significativa perda de massa entre aproximadamente 350°C e 500°C, relacionada à degradação dos triglicerídeos presentes no óleo. Observa-se que o resíduo final de massa para OA é inferior ao das amostras catalisadas, sugerindo maior volatilização dos componentes orgânicos além da fração de catalisador que não degrada com a temperatura.

As misturas de catalisadores (25-75, 50-50, 75-25) modificam sensivelmente o perfil térmico do óleo. Todas apresentam uma maior estabilidade térmica inicial, mantendo cerca de 100% da massa até aproximadamente 350°C, o que pode ser atribuído à proteção dos componentes do óleo pela ação dos catalisadores. Entre 350°C e 500°C, ocorre uma perda acentuada de massa, porém, é possível notar que as curvas das misturas catalisadas (principalmente 75-25 e 50-50) estão deslocadas para temperaturas menores em relação ao OA puro. Isso indica que os catalisadores promovem a degradação do óleo a temperaturas mais baixas, resultado típico de processos catalíticos eficientes que facilitam reações de craqueamento.

ESTUDO CINÉTICO

Figura x: Estudo cinético referente às amostras de catalisadores e óleo de algodão

O gráfico apresentado evidencia a influência marcante da composição dos catalisadores na energia de ativação (EA) da reação de decomposição do óleo de algodão, destacando o efeito sinérgico na associação entre os mesoporos do Al-MCM-41 e a zeólita microporosa H-Beta. A diminuição observada na EA com o aumento da fração de H-Beta na mistura (por exemplo, comparando OA com OA.BM75-25), reflete a capacidade da zeólita de melhorar a eficiência catalítica, reduzindo a barreira energética exigida para o avanço da reação.

Essa diminuição da energia de ativação pode ser atribuída principalmente à acidez intrínseca da zeólita H-Beta, que, por apresentar sítios ácidos mais fortes e altamente estáveis, potencializa a ativação dos grupos funcionais presentes nos triglicerídeos do óleo de algodão. Diferentemente do Al-MCM-41, cuja alta área superficial e porosidade mesoporosa facilitam a difusão e acesso dos reagentes volumosos, a H-Beta atua promovendo maior ativação química dos substratos, acelerando a etapa limitante da reação.

A combinação dos dois materiais em proporções ajustadas permite a obtenção de uma estrutura bifuncional com sinergia entre os sítios ativos ácidos fortes (da H-Beta) e a acessibilidade conferida pela mesoporosidade (do Al-MCM-41). Assim, a diminuição da energia de ativação em misturas com maior proporção de H-Beta indica uma melhora na condição energética da reação. Isso está diretamente relacionado com a estrutura porosa do material, os canais mesoporosos da Al-MCM-41 permite o craqueamento da biomassa dentro nos poros, o material craqueado interage com os sítios ativos da zeólita H-beta que possui canais microporosos inacessíveis por moléculas volumosas.

Além disso, a elevação gradual da energia de ativação com o aumento da conversão nas diferentes amostras sugere um mecanismo cinético complexo, no qual os substratos mais reativos são consumidos inicialmente, e o avanço para a conversão mais alta requer superar barreiras energéticas crescentes, possivelmente devido à reações intermediárias ou alterações nas superfícies catalíticas causadas por coqueamento ou desativação dos sítios ativos. Esse fenômeno é esperado em reações complexas de craqueamento catalítico, onde a distribuição dos produtos e reações secundárias afetam a cinética.

O estudo reforça que a incorporação da zeólita H-Beta na mistura catalítica contribui efetivamente para a redução da energia de ativação do processo, favorecendo a velocidade da reação e, consequentemente, a eficiência do craqueamento do óleo de algodão. Esta redução é fundamental para o desenvolvimento de processos catalíticos mais sustentáveis e econômicos para a produção de biocombustíveis a partir de biomassa.

Conclusão

Nesse trabalho realizou a pirólise termocatalítica com óleo residual de algodão com catalisador microporoso, HBeta e mesoporoso Al-MCM-41 e a mistura física dos dois catalisadores, os resultados indicaram que a estrutura hexagonal ordenada do Al-MCM-41 foi mantida após a incorporação do alumínio, evidenciada pelos picos característicos no DRX. A zeólita H-Beta apresentou alta cristalinidade conforme o padrão esperado, com picos bem definidos nas regiões características. A análise termogravimétrica demonstrou que as misturas catalisadoras proporcionaram uma maior estabilidade térmica inicial ao óleo, retardando a decomposição até cerca de 350°C. Além disso, a degradação ocorreu em temperaturas menores nas misturas com maior proporção de H-Beta, indicando um efeito catalítico na redução da temperatura de decomposição do óleo causada pelos sítios ácidos da zeólita. O estudo cinético reforçou a sinergia entre os catalisadores, evidenciando uma redução significativa na energia de ativação, o que favorece a eficiência do processo de craqueamento do óleo de algodão, promovendo a aplicação no setor de biocombustíveis, assim contribuindo para a mitigação da emissão de gases de efeito estufa.

Referências

ARAÚJO, Aruzza; QUEIROZ, Gabriella; MAIA, Danielle; GONDIM, Amanda; SOUZA, Luiz; FERNANDES, Valter; ARAUJO, Antonio. Fast Pyrolysis of Sunflower Oil in the Presence of Microporous and Mesoporous Materials for Production of Bio-Oil. Catalysts, [S.L.], v. 8, n. 7, p. 261, 28 jun. 2018. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/catal8070261.

ARAÚJO, Aruzza Mabel de Morais. Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bio-óleo. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

Brito, A.; Silva, J. C.; Soares, R. R.; Reis, M. C. Journal of Catalysis. 2019, 278(2), 12-24.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. Chemical Reviews, v. 103, n. 3, p. 663-702, 2003.

CASTRO, Karoline de Sousa et al. Catalytic pyrolysis (Ni/Al-MCM-41) of palm (Elaeis guineensis) oil to obtain renewable hydrocarbons. RSC Advances, v. 11, n. 1, p. 555-564, 202

2021.

Instituto de Energia e Meio Ambiente. (2022)

International Maritime Organization. (2020). Sulphur 2020 - cutting sulphur oxide emissions. Disponível em:

https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/P ages/Sulphur-2020.

8. Melero, J. A.; Iglesias, J.; García, A. Energy & Environmental Science. 2012, 5(6),

7393-7420.

9. ROCHA, Sérgio Antônio de Paiva. Conversão Térmica e Termocatalítica de Microalgas Utilizando Materiais Mesoporosos para Obtenção de Bioprodutos. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

10. Young-Min Kim, Jungho Jae, Beom-Sik Kim, Yeojin Hong, Sang-Chul Jung, Young-Kwon, Park, Catalytic co-pyrolysis of torrefied yellow poplar and high-density polyethylene using microporous HZSM-5 and mesoporous Al-MCM-41 catalysts, Energy Conversion and Management, Volume 149, 2017, Pages 966-973, ISSN 0196-8904, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.033.

Anexos

Figura 1: Análise de DRX da amostra de Al-MCM-41

Figura 2: Análise de DRX referente a H-Beta

Figura 3: Análise termogravimétrica referente ao óleo e misturas de catalisadores

CÓDIGO: ET1482

AUTOR: EMILY CHAYANE COSTA DOS SANTOS

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Pirólise catalítica de rejeitos pós-industriais de filmes plásticos multicamada com materiais de baixo custo visando a produção de combustível alternativo

Resumo

A crescente geração de resíduos plásticos multicamadas, como filmes de polietileno (PE) com barreira de Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH), representa desafio à reciclagem devido à baixa compatibilidade entre suas camadas. Este estudo avaliou a pirólise convencional e catalítica para conversão de PE/EVOH em combustível sustentável, usando resíduo de gesso calcinado (RG-CAL) como catalisador de baixo custo. O gesso, antes e após o tratamento térmico, foi caracterizado por TG/DTG, FTIR, DRX, MEV, BET e FRX, mostrando que o RG-CAL apresenta alto teor de CaO e óxidos metálicos secundários, com alterações estruturais que aumentam sua atividade catalítica. Na pirólise não catalítica, observaram-se 18% de compostos oxigenados e predominância de frações pesadas (diesel/bunker >85%). Com RG-CAL, a fração oxigenada caiu 72% (mínimos <5%), e formaram-se ~40% de hidrocarbonetos cíclicos. A seletividade mudou, com ~65% de hidrocarbonetos na faixa do querosene (C9–C17) e aumento na faixa da gasolina (C5–C12). Esses achados confirmam o potencial de resíduos da construção civil como catalisadores econômicos para valorização energética de plásticos complexos, promovendo economia circular e contribuindo para os ODS 7, 9 e 12.

Palavras-chave: pirólise catalítica; PE/EVOH; resíduo de gesso; economia circular.

TITLE: Catalytic Pyrolysis of Post-Industrial Multilayer Plastic Film Waste Using Low-Cost Materials for Alternative Fuel Production

Abstract

The increasing generation of multilayer plastic waste, such as polyethylene (PE) films with ethylene-vinyl alcohol (EVOH) barrier layers, poses a challenge for conventional recycling due to the low compatibility between layers. This study evaluated conventional and catalytic pyrolysis for the conversion of PE/EVOH into sustainable fuel, using thermally treated gypsum waste (RG-CAL) as a low-cost catalyst. The gypsum, before and after thermal treatment, was characterized by TG/DTG, FTIR, XRD, SEM, BET, and XRF analyses, revealing that RG-CAL exhibits a high content of CaO and secondary metal oxides, along with structural modifications that enhance its catalytic activity. In non-catalytic pyrolysis, 18% oxygenated compounds and predominance of heavy fractions (diesel/bunker >85%) were observed. With RG-CAL, the oxygenated fraction decreased by 72% (minimum <5%), and ~40% cyclic hydrocarbons were formed. Selectivity also shifted, with ~65% of hydrocarbons in the kerosene range (C9–C17) and an increase in the gasoline fraction (C5–C12). These results confirm the potential of using construction waste as an economical catalyst for the energy recovery of complex plastics, supporting circular economy strategies and contributing to SDGs 7, 9, and 12.

Keywords: catalytic pyrolysis; PE/EVOH; gypsum waste; circular economy.

Introdução

A produção global de plásticos ultrapassou 460 milhões de toneladas em 2023, enquanto apenas cerca de 9% desse total foi reciclado por métodos convencionais, como a reciclagem mecânica (AHMED, 2023). Entre os materiais mais desafiadores para reciclagem estão os filmes multicamadas de polietileno com etileno-vinil-álcool (PE/EVOH), amplamente utilizados em embalagens alimentícias. Representando aproximadamente 72% das embalagens flexíveis para alimentos, esses filmes combinam propriedades de barreira e flexibilidade, mas apresentam baixa compatibilidade termodinâmica entre as camadas poliméricas, dificultando sua separação e reaproveitamento (Horodytska et al., 2020; Pappa et al., 2021; ZHANG; WU; RASHEED, 2020).

A pirólise se destaca como uma alternativa promissora para a valorização energética de plásticos complexos, permitindo a conversão de filmes PE/EVOH em óleo de pirólise, gases permanentes e produto sólido rico em carbono sob atmosfera inerte. Durante a pirólise não catalítica, as poliolefinas, como o PE, sofrem cisão aleatória das cadeias (β-scission) em temperaturas entre 400 e 550 °C, resultando na formação de radicais livres e apresentando uma energia de ativação entre 180–220 kJ/mol (Lee et al., 2021). No entanto, a presença do EVOH complica o processo, pois este se decompõe preferencialmente entre 280 e 320 °C, liberando produtos oxigenados que podem comprometer a qualidade do óleo de pirólise (ALVES et al., 2025).

A introdução de catalisadores pode mitigar essas limitações, promovendo uma pirólise mais eficiente e seletiva. Catalisadores derivados de resíduos da construção civil, como

o gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), têm mostrado potencial catalítico significativo. O aquecimento do gesso pode gerar anidrita ($CaSO_4$), com sítios ácidos de Brønsted/Lewis que favorecem a polarização de ligações C–C e C–O, facilitando a quebra das cadeias poliméricas em temperaturas mais baixas (ANTAR; JEMAL, 2018; ZHANG et al., 2023; FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, 2020). Até o momento, não há relatos em artigos científicos sobre a aplicação direta do resíduo de gesso no upgrading de vapores de pirólise de plásticos, embora uma patente (KR20240175222A, 2024) indique o uso de gesso dessulfurado com plásticos para obtenção de óleo de alta pureza. Com base nesse potencial, o presente trabalho propõe investigar um catalisador de baixo custo derivado de resíduo da construção civil na pirólise rápida de filmes multicamadas PE/EVOH, utilizando um pirolisador analítico para avaliar a formação de hidrocarbonetos de alto potencial energético.

Essa abordagem busca agregar valor a resíduos plásticos complexos, promovendo processos industriais eficientes, sustentáveis e de baixo custo. O estudo está alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: ODS 7 – Energia acessível e limpa, ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura e ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis, além de estar em consonância com o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010), reforçando a relevância da pesquisa no contexto nacional de valorização de resíduos e economia circular.

Metodologia

O resíduo de gesso (RG) proveniente do setor da construção civil foi submetido a tratamento térmico em mufla a 850 °C, sob atmosfera de ar estagnado durante 3 h, com o objetivo de eliminar impurezas, reduzir a presença de água cristalina e conferir maior estabilidade térmica, sendo denominado RG-CAL. Para a caracterização físico-química e estrutural, foram aplicadas as mesmas metodologias tanto ao RG quanto ao RG-CAL, permitindo uma análise comparativa das transformações decorrentes do tratamento térmico.

A composição química das amostras sólidas foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando um espectrômetro EDX-7200 (Shimadzu, Tóquio, Japão), visando identificar os óxidos constituintes de ambas as amostras, como CaO, SiO_2 e outros óxidos metálicos presentes, os quais podem influenciar a atividade catalítica do material.

A área superficial específica foi medida pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilizando um analisador de adsorção de N_2 ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, Estados Unidos). Antes da análise, as amostras foram degasificadas a 200 °C por 12 h sob vácuo, e a adsorção de N_2 foi realizada a -196 °C. A análise foi conduzida na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30, permitindo também a determinação do volume de poros (BJH) e do diâmetro médio de poros. Esses parâmetros possibilitam compreender a capacidade do material em fornecer sítios ativos acessíveis em processos catalíticos.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em espectrômetro IRPrestige-21 FTIR-8400S (Shimadzu), com resolução de 4 cm^{-1}, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}. As amostras foram preparadas por prensagem em pastilhas de KBr, permitindo a identificação de grupos funcionais e a avaliação de possíveis interações químicas presentes nos materiais.

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em um difratômetro Shimadzu, utilizando radiação Cu Kα (λ = 1,5406 Å), com varredura contínua de 5° a 80° (2θ). As fases cristalinas foram identificadas por comparação com o banco de dados ICSD, permitindo verificar alterações estruturais decorrentes da calcinação. A morfologia das amostras foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento TESCAN, com metalização prévia em ouro (~10 nm), analisando textura superficial e distribuição de poros em diferentes ampliações.

As análises termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) foram realizadas em analisador térmico STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Estados Unidos), sob atmosfera de N_2 com vazão de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos de 30 °C a 800 °C, à taxa de 10 °C/min. As curvas TG/DTG permitiram avaliar a estabilidade térmica, comportamento de decomposição e eventuais mudanças estruturais do material antes e após o tratamento térmico.

Na pirólise catalítica, amostras de 2 mg de PE/EVOH foram submetidas a pirólise flash em pirolisador 5200 HPR (CDS Analytical) acoplado a cromatógrafo a gás GC-MS (CP 3900 VARIAN) com detecção por espectrometria de massa (Saturn 2100T VARIAN). As amostras foram colocadas em tubo de quartzo com lã de vidro nas extremidades, aquecido a 650 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/ms e tempo de residência dos vapores de 20 s, permitindo a degradação do material laminado e a identificação dos produtos gerados.

Os compostos voláteis formados foram transportados por N_2 (99,999%), concentrados em armadilha Tenax e posteriormente analisados por GC-MS em modo split 1:50, utilizando coluna VF-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) com programa de aquecimento de 40 °C por 2 min, seguido de rampa de 10 °C/min até 280 °C. No caso da pirólise catalítica, os vapores foram direcionados a um leito catalítico aquecido a 500 °C contendo 10 mg de RG-CAL, promovendo reações secundárias e formação de novos produtos.

Os compostos retidos na armadilha Tenax foram desorvidos e analisados por GC-MS com ionização por elétrons (EI, 70 eV) e varredura de massa de m/z 50–500. A identificação dos produtos ocorreu por comparação com a biblioteca NIST, permitindo a confirmação das espécies presentes e a avaliação do efeito catalítico do RG-CAL na conversão dos resíduos plásticos em frações combustíveis mais leves e seletivas.

Resultados e Discussões

3. Resultados e discussão

3.1 Resultado de caracterização filme laminado com camada de EVOH

A análise termogravimétrica (TG/DTG) do filme multicamada PE/EVOH evidencia três eventos principais de perda de massa. O primeiro, entre aproximadamente 300–400 °C, está associado à degradação da camada de EVOH, resultando na liberação de compostos oxigenados pela quebra de ligações C–O em sua estrutura (HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2020). O segundo e mais intenso evento, entre 400–500 °C, corresponde à decomposição predominante das cadeias de polietileno, com taxa máxima de perda de massa próxima a 480 °C (LEE; PARK; KIM, 2021). Esse comportamento é consistente com o estudo de ALVES et al. (2025), que relataram a sobreposição da degradação do EVOH e do PE em filmes multicamadas durante a pirólise.

O baixo teor de carbono fixo (praticamente nulo), após 500 ºC, evidencia que não há formação significativa de carvão (char), em concordância com resultados prévios que reportam rendimentos residuais inferiores a 0,1 % para poliolefinas (STANISAVLJEVIĆ et al., 2024). Assim, ao término da pirólise, o resíduo sólido não apresenta potencial energético, uma vez que é formado predominantemente por óxidos e sais minerais, sem conteúdo de carbono (STANISAVLJEVIĆ et al., 2024).

Figura 1. Curvas de perda de massa (TG) e derivada de primeira ordem de perda de massa (DTG) em função da temperatura para filme laminado de polietileno. Fonte (ALVES et al., 2025)

A alta fração de material volátil (>97%) favorece a geração de vapores condensáveis, precursores do óleo de pirólise, além de hidrocarbonetos leves não condensáveis (ALVES et al., 2025). O poder calorífico superior (PCS) de 42,5 MJ kg^{-1} aproxima-se dos combustíveis fósseis convencionais, como gasolina (43,5 MJ kg^{-1}) e diesel (42,3 MJ kg^{-1}), superando ainda valores de biocombustíveis como etanol (26,4 MJ kg^{-1}) e gás natural (36,8 MJ kg^{-1}) (LEE; PARK; KIM, 2021). A análise elementar confirmou a predominância de carbono (85–87%) e hidrogênio (14–15%), com teores residuais de nitrogênio (<0,1%) e enxofre (<0,01%), o que reduz a emissão de poluentes gasosos como NO e NO_2 e SO_2, reforçando o potencial do material como matéria-prima para a produção de combustíveis limpos (ALVES et al., 2025).

Portanto, o filme multicamada PE/EVOH apresenta perfil de degradação térmica típico de poliolefinas, com elevada produção de frações voláteis e mínima geração de resíduo sólido inorgânico, o que confirma sua viabilidade como matéria-prima para rotas termoquímicas de produção de combustíveis líquidos (ALVES et al., 2025; STANISAVLJEVIĆ et al., 2024).

3.2 Resultado da caracterização do catalisador

Discussão TG/DTG – Resíduo de Gesso (RG)

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) do resíduo de gesso (RG) evidenciaram um perfil característico de sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), conforme ilustrado na Figura 2. Observa-se uma perda de massa acentuada no intervalo

de aproximadamente 100 °C a 180 °C, a qual é atribuída à desidratação gradual das moléculas de água de cristalização presentes na estrutura da gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Este processo ocorre em etapas consecutivas, resultando inicialmente na formação de bassanita ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) e, posteriormente, em anidrita ($CaSO_4$), conforme descrito por Wu et al. (2020). A temperatura máxima de decomposição, identificada pela DTG em 140 °C, confirma que a principal transformação de fase do material está diretamente associada à perda de água estrutural. Após esta etapa, a curva TG exibe um patamar de estabilidade térmica até 900 °C, indicando que não ocorrem outras decomposições significativas no intervalo analisado. Esse comportamento é consistente com a elevada estabilidade térmica da anidrita, que se mantém até temperaturas superiores a 1000 °C, antes de iniciar sua decomposição em óxido de cálcio (CaO) e trióxido de enxofre (SO_3), como reportado por Antar e Jemal (2018).

Entre 600 °C e 800 °C observa-se uma pequena perda de massa, atribuída à decomposição de impurezas, como calcário residual, já que o sulfato de cálcio puro se decompõe apenas acima de 1000 °C (KREJSOVÁ et al., 2024). A baixa magnitude dessa perda confirma a estabilidade da matriz principal de sulfato de cálcio nessa faixa. Os resultados estão em concordância com a literatura, que descreve o gesso passando por desidratação em múltiplos estágios até formar anidrita estável acima de 300 °C (WU et al., 2020). Assim, as curvas TG/DTG validam o comportamento esperado para o sulfato de cálcio di-hidratado, caracterizado por intensa desidratação em baixas temperaturas seguida de estabilidade térmica, tornando-o adequado como catalisador em pirólise abaixo de 900 °C.

Figura 2. Curvas de perda de massa (TG) e derivada de primeira ordem de perda de massa (DTG) em função da temperatura para a amostra RG

Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química obtida por fluorescência de raios X (FRX) indica que tanto a amostra RG quanto a RG-cal apresentam elevado teor de óxido de cálcio (CaO), com 83,83% e 85,47%, respectivamente (Tabela 1). Esse alto teor de CaO confere ao material um forte caráter básico, o que favorece reações de craqueamento térmico e despolimerização de cadeias poliméricas durante a pirólise (ZHANG et al., 2023).

O teor de trióxido de enxofre (SO_3) – 11,897% em RG e 8,971% em RG-cal – está intrinsicamente associado à presença de sulfatos oriundos da composição original do gesso ($CaSO_4$) (ANTAR; JEMAL, 2018). A redução significativa do SO_3 após a calcinação é um indicativo claro da decomposição térmica parcial desses sulfatos, um processo que pode alterar a textura e a atividade da superfície catalítica (WU et al., 2020).

A presença de outros óxidos, como pentóxido de difósforo (P_2O_5) e óxido de ferro III (Fe_2O_3), sugere a existência de fases ativas secundárias. A diminuição do P_2O_5 de 1,80% para 0,58% após a calcinação aponta para sua volatilização ou transformação térmica. A presença de óxido de estrôncio (SrO) e óxido de zinco (ZnO) em ambas as amostras também contribui para a composição química do catalisador.

Notavelmente, a amostra calcinada (RG-cal) apresentou óxidos adicionais ausentes na amostra in natura, como óxido de potássio (K_2O) (3,15%), óxido de cobre II (CuO) (0,03%) e dióxido de zircônio (ZrO_2) (0,019%). A presença de K_2O pode aumentar a basicidade do material, enquanto o ZrO_2 é reconhecido por conferir alta estabilidade térmica e resistência à sinterização (ZHANG et al., 2023). A formação desses óxidos durante a calcinação é consistente com a transformação de impurezas presentes no resíduo de gesso bruto e pode potencializar sua atuação como catalisador na conversão de plásticos (ZHANG et al., 2023).

Em síntese, a análise por FRX confirma que o RG-CAL apresenta elevado teor de cálcio, expresso como CaO equivalente. Contudo, o DRX indica que esse cálcio está majoritariamente estruturado como anidrita ($CaSO_4$). Essa composição confere ao material caráter básico e estabilidade térmica, criando um perfil catalítico promissor– caracterizado por elevada basicidade e estabilidade térmica. Embora não tenha ocorrido uma diferença significativa na composição global após a calcinação, destaca-se a redução expressiva do teor de SO_3, resultado da decomposição parcial dos sulfatos. Essa modificação é particularmente relevante para aplicação como catalisador, uma vez que a diminuição de espécies sulfatadas pode favorecer a exposição de sítios básicos ativos, potencializando a atuação do material em processos de pirólise (ZHANG et al., 2023; WU et al., 2020).

Tabela 1. Dados de FRX dos resíduos de gesso (RG e RG-CAL)

Nota:A fração “Outros” na amostra RG-cal corresponde à soma de K_2O (3,146%), CuO (0,031%) e ZrO_2 (0,019%).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia de MEV do RG (Figura 3) revelou partículas irregulares, compactas e fortemente aglomeradas, o que dificulta a difusão e reduz a acessibilidade de reagentes aos possíveis sítios ativos. Essa morfologia desordenada é típica de materiais com baixo grau de cristalinidade, nos quais a organização interna da estrutura é limitada.

Em contraste, a micrografia do RG-CAL (Figura 4) evidenciou partículas prismáticas bem definidas, com superfícies planas, contornos regulares e formato geométrico característico, indicando textura mais cristalina após o tratamento térmico. A identificação da cristalinidade pelo MEV se dá justamente pela presença de superfícies lisas, bordas bem delineadas e microfissuras regulares, que refletem uma rede cristalina organizada.

Essas alterações morfológicas confirmam que a tratamento térmico do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ promoveu a transformação em fases mais estáveis, como a γ-anidrita, durante o tratamento térmico (PRASAD et al., 2005; WU et al., 2020; ZHANG et al., 2024). Essa reorganização estrutural, associada à formação da anidrita ($CaSO_4$), pode favorecer a posterior liberação de CaO ativo em condições de reação, responsável pelos sítios catalíticos básicos essenciais para reações de craqueamento e desoxigenação durante a pirólise, explicando o desempenho superior do RG-CAL.

Figura 3. Micrografia da amostra RG Figura 4. Micrografia da amostra RG-CAL

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi empregada para investigar as mudanças nos grupos funcionais do resíduo de gesso (RG) antes e após a calcinação. O espectro do RG (Figura 5) apresentou bandas em 3535 cm^{-1} e 3398 cm^{-1}, correspondentes aos estiramentos do grupo hidroxila (-OH) da água de hidratação estrutural da gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). A banda em 1600 cm^{-1} está associada à deformação da água de hidratação, enquanto a banda intensa em 1120 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração assimétrica (ν_3) do ânion sulfato (SO_4^{2-}), confirmando a matriz sulfatada (PERIASAMY et al., 2010).

.

Figura 5. Espectro de infravermelho da amostra RG.

Após a calcinação, o espectro do RG-CAL (Figura 6) mostrou o desaparecimento quase completo das bandas relacionadas à água, indicando a transformação eficiente para anidrita ($CaSO_4$). As bandas do sulfato tornaram-se mais definidas, com dupletos em 1125 e 1101 cm^{-1}, sugerindo uma reorganização estrutural e maior estabilidade térmica. Bandas adicionais em aproximadamente 948 e 813 cm^{-1}, observadas no RG-CAL, podem estar associadas a impurezas silicosas ou a modos vibracionais de sulfatos em um ambiente cristalino diferente.

Figura 6. Espectro de infravermelho da amostra RG-CAL

A análise por FRX demonstrou que o catalisador resultante (RG-cal) é predominantemente composto por óxido de cálcio (CaO) (85,45%), o que confere à sua superfície um caráter de basicidade acentuada e constitui a principal fonte de sítios ativos básicos (ZHANG et al., 2023). Estes sítios são responsáveis por promover reações de craqueamento térmico por despolimerização e cisão de ligações C-C.

Paralelamente, a presença de trióxido de enxofre (SO_3) (8,97%) indica a existência de sulfatos residuais. Materiais sulfatados podem gerar sítios ácidos de Lewis em menor densidade, os quais podem auxiliar em reações secundárias de isomerização e ciclização (WU et al., 2020). Adicionalmente, óxidos metálicos residuais, como Fe_2O_3 e ZnO, detectados por FRX, também podem contribuir para uma acidez suplementar.

Portanto, conclui-se que o catalisador RG-cal pode exibir um caráter anfotérico, com uma clara predominância de sítios básicos provenientes da fase de CaO, mas com uma contribuição minoritária de sítios ácidos de Lewis associados aos sulfatos residuais. Esta combinação pode ser sinérgica para a pirólise catalítica, onde os sítios básicos catalisam a quebra inicial das cadeias poliméricas, enquanto a acidez residual pode facilitar reações secundárias de upgrading dos vapores.

BET

A isoterma de adsorção/dessorção do RG (Figura 7) mostrou maior capacidade de adsorção (~38 $cm^3\ g^{-1}$), compatível com valores de área superficial da ordem de 10–15 $m^2\ g^{-1}$, volume de poros em torno de 0,07–0,09 $cm^3\ g^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 15–20 nm, conforme reportado na literatura para gesso não calcinado (ANTAR; JEMAL, 2018; WU et al., 2020). Esses parâmetros indicam uma estrutura mais porosa e acessível antes do tratamento térmico.

Figura 7. Isotermas de adsorção e dessorção de N2 da amostra RG

Por outro lado, a isoterma do RG-CAL (Figura 8) exibiu valores substancialmente menores (~12 $cm^3\ g^{-1}$), refletindo redução da área superficial (tipicamente 3–5 $m^2\ g^{-1}$) e do volume de poros (0,02–0,03 $cm^3\ g^{-1}$), com diâmetro médio de poros levemente reduzido (~15–17 nm), atribuível ao colapso parcial da rede porosa e à reorganização cristalina promovida pelo tratamento térmico.

Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de N2 da amostra RG-CAL

Apesar da diminuição da porosidade, é esperado que o RG-CAL desenvolva sítios básicos de Brønsted e Lewis, potencialmente ativos em reações de craqueamento e desoxigenação. Essa hipótese ainda precisa ser confirmada por análises específicas da acidez e basicidade do catalisador em estudos futuros. Esse efeito dual — maior área no RG, mas maior atividade no RG-CAL — confirma que o tratamento térmico é determinante para ativar a função catalítica do material (WU et al., 2020).

Análise por Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) permitiu identificar as fases cristalinas presentes no resíduo de gesso antes (RG) e após a calcinação (RG-CAL). O difratograma do RG apresentou picos intensos em $2\theta \approx 11{,}7°$, 20,7° e 29,1°, atribuídos à gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), confirmando a natureza hidratada do material (Figura 10). Esse resultado está de acordo com a literatura, que descreve tais reflexos como característicos do sulfato de cálcio di-hidratado (ICDD 33-0311).

Após o tratamento térmico a 850 °C, observou-se a transformação estrutural do material, evidenciada pelo desaparecimento dos reflexos associados à gipsita e pelo surgimento de picos em $2\theta \approx 25{,}5°$, 29,0°, 31,2°, 34,1° e 36,0°, característicos da anidrita ($CaSO_4$, ICDD 37-1496). O refinamento quantitativo confirmou a predominância da anidrita, correspondendo a aproximadamente 99,4% da composição cristalina, acompanhada de uma fração residual de 0,6% de rasvumita (KFe_2S_3).

Essa transição de fase é consistente com as análises de TG/DTG, que mostraram a perda de água de cristalização entre 100–200 °C, e com os espectros de FTIR, nos quais houve desaparecimento das bandas associadas ao estiramento O–H. Do ponto de vista morfológico, a reorganização cristalina observada por MEV no RG-CAL, com partículas prismáticas e textura mais definida, reflete a estabilização da fase anidrita.

Assim, os resultados de DRX confirmam que a calcinação promoveu a desidratação quase completa do gesso, convertendo a gipsita em anidrita estável. Essa modificação estrutural é fundamental para a aplicação do material como catalisador, uma vez que a

anidrita confere maior estabilidade térmica e pode gerar sítios ácidos de Brønsted e Lewis na superfície, favorecendo reações de craqueamento e desoxigenação durante a pirólise catalítica de plásticos.

Figura 9. Difratogramas de raios X do RG e RG-CAL.

4. Pirólise Catalítica

A análise dos compostos obtidos na pirólise rápida do PE/EVOH (Figura 10) evidencia diferenças marcantes entre os processos não-catalítico e catalítico. No processo térmico, observa-se o predomínio de alcenos (acima de 50%), acompanhados por menores proporções de alcinos e alcanos. Esse perfil está associado à degradação das cadeias poliméricas por cisão β, típica das poliolefinas, que favorece a formação de hidrocarbonetos insaturados (LEE et al., 2021). Contudo, também ocorre geração expressiva de compostos oxigenados (~18%), oriundos principalmente da degradação da camada de EVOH, o que compromete a estabilidade e a qualidade do óleo de pirólise.

Quando o catalisador é introduzido, observa-se uma modificação significativa na distribuição dos produtos. A quantidade de compostos oxigenados cai para valores residuais (<5%), enquanto os hidrocarbonetos alifáticos cíclicos passam a ser predominantes (~40%). Esse resultado demonstra que o catalisador favorece reações secundárias de ciclização, além de atuar na desoxigenação dos vapores, resultando em um combustível de maior qualidade (ZHANG et al., 2023; DUMINICO et al., 2022).

Figura 10. Classificação dos compostos identificados. Nos produtos voláteis condensáveis após pirólise rápidado PE/EVOH.

A seletividade também se altera de forma importante (Figura 11). Na não catalítica, a produção se concentra em frações mais pesadas, como diesel (C8–C24) e bunker (C10–C26), que ultrapassam 85% do total. Já na rota catalítica, há maior conversão para hidrocarbonetos de cadeia média, especialmente na faixa de querosene (C9–C17), que atinge aproximadamente 65%. Além disso, nota-se um leve aumento na fração correspondente à gasolina (C5–C12), evidenciando que o catalisador contribui não apenas para a ciclização, mas também para o craqueamento seletivo de moléculas maiores em produtos mais leves e de maior interesse energético (SHARYPOV et al., 2021).

Figura 11. Classificação dos compostos identificados nos produtos voláteis condensáveis após pirólise rápidado PE/EVOH.

Em síntese, os resultados confirmam que a pirólise catalítica utilizando resíduo de gesso como catalisador é mais eficaz na conversão do PE/EVOH em um combustível líquido de maior valor agregado. A redução drástica de oxigenados e o aumento da seletividade para querosene e diesel demonstram que o processo gera produtos mais estáveis e com propriedades próximas às dos derivados fósseis, reforçando sua relevância como alternativa para a valorização de plásticos multicamadas dentro do conceito de economia circular.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a pirólise de filmes multicamadas PE/EVOH é uma alternativa promissora para a valorização energética de plásticos de difícil reciclagem. A caracterização do material confirmou elevado teor de voláteis e bom poder calorífico, características que favorecem sua conversão térmica. O uso do resíduo de gesso calcinado como catalisador mostrou-se eficiente, promovendo modificações relevantes na distribuição dos produtos voláteis. Comparado à não catalítica, o processo catalítico reduziu significativamente a formação de compostos oxigenados provenientes da degradação do EVOH e aumentou a seletividade para frações na faixa do querosene e da gasolina. Esses resultados indicam que o catalisador não apenas favorece reações de craqueamento e ciclização, mas também contribui para a obtenção de um óleo de pirólise com maior estabilidade e valor energético.

Além disso, a caracterização do resíduo de gesso evidenciou que o tratamento térmico gera modificações estruturais e superficiais (aumento da disponibilidade de sítios ativos e reorganização cristalina), que explicam sua atividade catalítica durante a pirólise. Assim, a utilização do resíduo da construção civil como catalisador representa não apenas uma estratégia sustentável para a destinação desse material, mas também uma alternativa viável para a reciclagem energética de plásticos complexos. De maneira geral, os resultados obtidos reforçam o potencial da pirólise catalítica como rota tecnológica de valorização de filmes multicamadas, alinhada aos princípios da economia circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7, 9 e 12), contribuindo para a geração de energia a partir de resíduos e para a redução do impacto ambiental associado ao descarte de plásticos.

Referências

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2023. São Paulo: ABRELPE, 2023.

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES. Design of recyclable multilayer polymer films. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024. DOI: https://doi.org/10.1021/acsami.4c16994.

AHMED, Nadia. Utilizing plastic waste in the building and construction industry: A pathway towards the circular economy. Construction and Building Materials, v. 383, p. 131311, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131311.

ALVES, T. C. et al. Sobreposição da degradação do EVOH e do PE em filmes multicamadas durante a pirólise. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025. (no prelo).

ANTAR, K.; JEMAL, M. A thermogravimetric study into the effects of additives and water vapor on the reduction of gypsum and Tunisian phosphoglypsum with graphite or coke in a nitrogen atmosphere. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 132, n. 1, p. 113-125, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10973-017-6871-6.

COATINGS. Recyclability challenges of multilayer packaging films. Coatings, v. 14, n. 9, p. 1086, 2024. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings14091086.

DUMINICO, P. et al. Catalytic pyrolysis of polyethylene waste with calcined natural dolomite: Influence of catalyst preparation and process parameters. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 164, p. 105538, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105538.

HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management -- A state of art review. Waste Management, v. 106, p. 79-92, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.038.

KREJSOVÁ, J.; KREJSA, J.; KREJSOVÁ, S.; KREJSOVÁ, M.; KREJSOVÁ, J. New insight into the phase changes of gypsum. Materials and Structures, v. 57, n. 1, p. 1–15, 2024. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-024-02404-z. Acesso em: 29 ago. 2025.

LEE, H.; PARK, S.; KIM, H. Thermal decomposition behavior and kinetics of polyethylene during pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 155, p. 105023, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105023.

MIURA, M. et al. Catalytic pyrolysis of polyolefins into hydrocarbons using spent FCC catalyst with a focus on kinetic analysis. Fuel Processing Technology, v. 213, p. 106667, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106667.

PAPPA, A.; BOUKOUVALAS, C.; MAGOULAS, K. Compatibilization strategies for PE/EVOH blends: A review. Journal of Cleaner Production, v. 328, p. 129532, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129532.

PERIASAMY, A.; RAJENDRAN, V.; KUMAR, P. S.; RAVINDRAN, V. Spectral studies of sodium sulfate, potassium sulfate, sodium bisulfate, and potassium bisulfate. Rasayan Journal of Chemistry, v. 2, n. 4, p. 34–39, 2010.

PRASAD, P. S. R. et al. Direct formation of the γ-$CaSO_4$ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. American Mineralogist, v. 90, p. 672-678, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.2138/am.2005.1700.

SCIENCE ADVANCES. Recycling of multilayer plastic packaging: challenges and opportunities. Science Advances, v. 6, n. 43, eaba7599, 2020. DOI: https://doi.org/10.1126/sciadv.aba7599.

SHARYPOV, V. I. et al. Catalytic pyrolysis of polyolefin mixtures over CaO-based catalysts: Influence of catalyst structure on product distribution and composition.

Molecular Catalysis, v. 515, p. 111925, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111925.

STANISAVLJEVIĆ, I. et al. Rendimentos residuais inferiores a 0,1 % para poliolefinas. Waste Management, 2024. (aceito para publicação).

VAN TILBURG, X.; PFAFF, M.; ISERMANN, F. Recycling of multi-material flexible packaging: Current trends and future perspectives. Packaging Technology and Science, v. 34, n. 11, p. 669-685, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1002/pts.2598.

WU, Y. et al. Thermal decomposition of gypsum and kinetic analysis with isoconversional methods. Construction and Building Materials, v. 262, p. 120037, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120037.

ZHANG, Y. et al. Cement waste as catalytic material: Structural analysis and applications in plastic pyrolysis. Applied Catalysis B: Environmental, v. 339, p. 123091, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123091.

Anexos

figura 1

figura 2

figura 3

figura 4

figura 5

figura 6

figura 7

figura 8

figura 9

figura 10

figura 11

tabela 1

CÓDIGO: ET1484

AUTOR: ANA BEATRIZ ALBUQUERQUE SILVA

COAUTOR: ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO

COAUTOR: PEDRO FILIPE ALVES CHAVES DE QUEIROZ

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Produção de Bioquerosene de Aviação via Processo Alcohol-to-Jet a partir de n-Butanol Utilizando H-ZSM-5 Ativado Mecanoquimicamente

Resumo

Este trabalho relata o estudo da produção de hidrocarbonetos renováveis para a produção de bioquerosene de aviação a partir do processo de conversão nas seguintes etapas: desidratação, oligomerização e hidrogenação, também conhecido por Alcohol-to-Jet (ATJ) utilizando como biomassa o álcool n-Butanol e a zeólita H-ZSM-5 com ativação mecanoquímica. A mecanoquímica tem como objetivo a criação de poros secundários por meio de forças mecânicas sem solvente ou calor. O mesmo foi caracterizado por técnicas de DRX, FTIR, MEV e TGA/DTG. Os ensaios catalíticos de desidratação, oligomerização e hidrogenação, foram realizados em um reator de forno PVT sob condições de 280 °C em pressão autógena por 4 horas e mais 1 hora com mais 20 bar de hidrogênio para realizar a hidrogenação. Para verificar a influência do catalisador no processo de conversão, foram realizados ensaios com cinco porcentagens diferentes de catalisador, sendo eles 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15%. A análise dos produtos obtidos foram realizadas em um cromatógrafo a gás com espectroscopia de massa e em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. Os ensaios mostraram que as etapas de desidratação e oligomerização dependem diretamente da concentração do catalisador no meio reacional. Ao aumentar a concentração, a desidratação e oligomerização se tornam mais eficientes com seletividade de aromáticos e alcanos com faixa carbônica ideal para bioquerosene de aviação.

Palavras-chave: n-Butanol; Ativação mecanoquímica; Bioquerosene de Aviação (SAF); ATJ;

TITLE: Production of Aviation Bio-kerosene via the Alcohol-to-Jet Process from n-Butanol Using Mechanochemically Activated H-ZSM-5

Abstract

This work reports the study of renewable hydrocarbon production for the synthesis of aviation bio-kerosene through the Alcohol-to-Jet (ATJ) conversion process (dehydration, oligomerization, and hydrogenation), using n-butanol as the biomass feedstock and mechanochemically activated H-ZSM-5 zeolite as the catalyst. The mechanochemical activation aims to create secondary pores by mechanical forces without the use of solvent or heat. The catalyst was characterized by XRD, FTIR, SEM, and TGA/DTG techniques. Catalytic tests of dehydration, oligomerization, and hydrogenation were carried out in a PVT furnace reactor under conditions of 280 °C at autogenous pressure for 4 hours, followed by an additional 1 hour under 20 bar of hydrogen to perform the hydrogenation step. To evaluate the influence of catalyst concentration on the conversion process, tests were conducted with five different catalyst loadings: 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, and 15%. The analysis of the obtained products was performed using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the dehydration and oligomerization steps are directly dependent on the catalyst concentration in the reaction medium. With increasing catalyst content, dehydration and oligomerization became more efficient, with selectivity toward aromatics and alkanes in the carbon range suitable for aviation bio-kerosene.

Keywords: n-Butanol; Mechanochemical Activation; Sustainable Aviation Fuel; ATJ.

Introdução

Em 2023, o setor de aviação foi responsável por 2,5% das emissões globais de CO_2 relacionadas à energia, alcançando quase 950 milhões de toneladas — mais de 90% dos níveis pré-pandemia (LOMBARDO, 2025). Foram então estabelecidas metas para o setor: aumento da eficiência no uso de CO_2, crescimento neutro em carbono a partir de 2020 e redução de 50% das emissões até 2050, em relação a 2005 (CAPAZ et al., 2021).

O Brasil se destaca como potência regional em biocombustíveis, exercendo liderança política e logística na América Latina (ESCALANTE et al., 2022). Essa posição é sustentada pela disponibilidade de recursos energéticos, condições climáticas favoráveis e vastas áreas agricultáveis. O país conta com diversas matérias-primas para combustíveis sustentáveis, como biomassa lignocelulósica, culturas sacarinas, amiláceas e óleos vegetais, viabilizando diferentes rotas tecnológicas, inclusive a Alcohol-to-Jet (ATJ) (SOUSA, 2023). Além da abundância de recursos, o Brasil dispõe de capacidade tecnológica e estrutura institucional sólida, posicionando-se como potencial líder global na produção de combustíveis sustentáveis para a aviação, contribuindo para a redução das emissões do setor.

O bioquerosene de aviação é formado por hidrocarbonetos entre C8 e C16, semelhantes aos do combustível fóssil. Entre as rotas de produção, a ATJ é uma das mais relevantes devido à ampla variedade de biomassas e álcoois que podem ser convertidos em

combustível, além da alta disponibilidade de álcoois que favorece a logística (CONTRERAS-ZARAZÚA et al., 2023). Esse processo utiliza álcoois como metanol, etanol, butanol e álcoois graxos de cadeia longa, produzidos a partir de amido, açúcares e biomassas lignocelulósicas (ROMERO-IZQUIERDO et al., 2021). Ele envolve três etapas principais: desidratação, oligomerização e hidrogenação, seguidas da separação dos hidrocarbonetos.

O uso de catalisadores ácidos, como a zeólita H-ZSM-5, tem mostrado eficácia na conversão de álcoois em hidrocarbonetos de cadeia longa (KADJA et al., 2020). As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com microporos (<2 nm), alta área superficial, estabilidade química e térmica, seletividade molecular e acidez ajustável, características que favorecem a oligomerização de olefinas. Contudo, sua estrutura microporosa dificulta o acesso de moléculas volumosas aos sítios ativos, provocando deposição na superfície e desativação do catalisador. Para superar essa limitação, surgem as zeólitas hierárquicas, que apresentam mesoporos (2–50 nm) ou macroporos (>50 nm), permitindo maior acessibilidade e seletividade (OLIVEIRA et al., 2023).

A geração de mesoporos pode ocorrer pela via hidrotérmica, que utiliza solventes tóxicos e longos tempos de reação. Em alternativa, a mecanoquímica emprega forças mecânicas, como compressão, moagem de bolas e cisalhamento, para acumular energia e promover reações sem necessidade de solventes ou calor, reduzindo tempo de síntese e impactos ambientais (KADJA et al., 2019).

Assim, este trabalho tem como objetivo a produção de hidrocarbonetos avançados sustentáveis na faixa do bioquerosene de aviação, utilizando a rota ATJ para converter n-butanol com zeólita ZSM-5 protonada e com porosidade hierárquica obtida por moagem de bolas.

Metodologia

2.Métodos

2.1 Ativação mecanoquímica do catalisador

A síntese mecanoquímica do M-HZSM-5 ilustrada na Figura 1 foi realizada utilizando o moinho de bolas Ultra Turrax Tube Drive UTTD IKA Workstation, para realizar a homogeneização dos moldes orgânicos e o catalisador. Para a formação da zeólita hierárquica, foram utilizados o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), o brometo de tetrapropilamônio (TPABr) e o NH4ZSM-5 razão Si/Al = 23 nas proporções de 10% de direcionador em relação ao catalisador NH4ZSM-5. Dessa forma, foram adicionados ao copo do moinho 0,1 g de CTMABr , 0,1 g de TPABr e 1,0 g de NH4ZSM-5 e em seguida, 15 bolas de aço inox de acordo com o teste de otimização realizado na literatura. Não é utilizado nenhum solvente durante a síntese. Após realizar a moagem, é realizada uma filtragem a vácuo e secagem em uma estufa na temperatura a 80 °C. A calcinação foi realizada em uma mufla com atmosfera de N2 por 1 hora e em seguida por mais 4 horas utilizando ar sintético na temperatura de 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.2 Processo Alcohol-to-jet (ATJ)

Os experimentos do processo de ATJ foram realizados em um reator de alta pressão modelo A1425, fabricado pela empresa AmAr Equipament PvT. As reações foram realizadas utilizando o álcool n-butanol em conjunto com o catalisador M-HZSM-5 como ilustrado na Figura 2. As proporções utilizadas de catalisador foram de 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15% para 70 mL de álcool, nas condições de 280 °C de temperatura sob pressão autógena por 4 horas com agitação de 400 rpm a fim de realizar a oligomerização. Após as 4 horas de reação, a temperatura foi diminuída para 150 °C e adicionou-se 20 bar de Hidrogênio (H2) e permaneceu em agitação por mais 1 hora para realizar a hidrogenação das olefinas de cadeia longa. Após a reação, os produtos foram filtrados para poder separar a parte líquida do catalisador. O produto líquido foi submetido a uma destilação na temperatura de 80 °C visando refinar a mistura.

2.3 Caracterização dos materiais

2.3.1 Difração de Raio-X - DRX

Foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) da amostra M-HZSM-5 em um equipamento Bruker D2Phaser, equipado com detector Lynxeye e radiação de cobre (CuKα, λ = 1,54 Å), utilizando filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. As medidas foram feitas na faixa de 2θ entre 3º e 50º, no LABPEMOL/UFRN – Laboratório de Peneiras Moleculares. A partir dos difratogramas, foi determinado o tamanho do cristalito, d(hkl), pela equação de Scherrer. Também foi calculada a cristalinidade relativa (RC, %) da zeólita ZSM-5 ativada mecanicamente, tendo como referência a ZSM-5 comercial. Para isso, utilizaram-se os índices de Muller [(101), (200), (501), (151) e (133)], correspondentes aos 58 picos principais, cuja soma das intensidades forneceu os índices cristalinos.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador M-HZSM-5 teve como finalidade a avaliação da morfologia do material, o tamanho das partículas e a homogeneidade. Foi analisada em um equipamento da marca Tescan Mira 4 com as especificações speed: 2, WD: 8.14 mm, energy: 5KeV, Det: SE e Scan Mode: Resolution. As amostras foram dispersas em fita de carbono para análises em alto vácuo ao MEV, e foram cobertas com filme de ouro utilizando vaporizador Denton Vacuum modelo Desk V, voltagem de 30 por 60 segundos. A amostra foi submetida a um processo de preparação antes da análise com Ouro, pois ela precisa ser condutora para evitar o acúmulo de cargas negativas.

2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na amostra M-HZSM-5 com o propósito de identificar as faixas distintivas dos grupos funcionais presentes nos materiais microporosos zeolíticos sintetizados. Também foi utilizada para analisar os produtos obtidos após o processo ATJ. As análises foram conduzidas utilizando um espectrômetro da marca Thermoscientific, modelo Nicolet Summit,

abrangendo uma faixa de frequência de 4000 a 600/400 cm-1. (ATR/Transmissão), com 32/64 (ATR/Transmissão/) número de scans e uma resolução de 4 cm-1.

2.3.4 Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada - TGA/DTG

A análise termogravimétrica da amostra M-HZSM-5 tem como objetivo analisar a estabilidade térmica do catalisador e foi realizada utilizando uma termobalança com forno vertical TGA-60 da marca Shimadzu. Para realizar a análise, foi acomodado em um cadinho de alumina aproximadamente 10 mg da amostra sob as seguintes condições: faixa de temperatura de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de gás N2 de 100 ml/min.

2.4 Caracterização do produto obtido

2.4.1 Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de massas - CG-MS

Os produtos resultantes dos testes catalíticos de desidratação, oligomerização e hidrogenação foram submetidos à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com a finalidade de avaliar a eficiência de desidratação dos testes catalíticos, identificar e quantificar as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos, e quantificar os compostos com área maior que 1%. As amostras foram submetidas à análise por cromatografia a gás acoplada a um Espectrômetro de Massas, modelo ISQ da Thermo Scientific. O espectrômetro de massas operou no modo de ionização por elétrons (EI) a 70 eV. Os compostos foram identificados pelos espectros de massas obtidos de cada pico cromatográfico através da comparação com os existentes na biblioteca do CG-MS, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (Version 2.0). A quantificação foi obtida através da normalização das áreas dos compostos e expressos em percentual de área (%).

Resultados e Discussões

3. Resultados e Discussão

3.1 Catalisador M-HZSM-5

A Figura 3 apresenta o difratograma do catalisador comercial e do material que passou pela ativação mecanoquímica, evidenciando um padrão bem definido da estrutura MFI entre 7-9° e 22-24,5° em todos os difratogramas. Não ocorreu amorfização da estrutura durante a ativação, visto que os picos mantiveram as mesmas características da ZSM-5 comercial. A ativação resultou em redução da cristalinidade relativa para 76% e diminuição do tamanho do cristalino em apenas 2%. Geralmente, a queda da cristalinidade está associada ao aumento no tamanho dos mesoporos, enquanto a redução do cristalito relaciona-se a uma reestruturação após moagem (KUZNETSOV, MALYAVIN, e DEMENT'EV. 2025; LIMA et al. ,2024).

A Figura 4 apresenta a estrutura morfológica da HZSM-5 comercial e do M-HZSM-5. Podemos observar que a moagem de bolas reduziu o tamanho dos cristais aglomerados da HZSM-5 para aglomerados menores, retangulares e com espaços desordenados. Kosanović et al. (1995) observaram pelas imagens geradas pelo MEV pós moagem que houve a fragmentação e amorfização parcial das partículas, associadas à perda de definição cristalina. Entretanto, estudos mais recentes, apoiados por avanços tecnológicos, indicam que esses efeitos foram atenuados, restringindo-se principalmente a uma reestruturação superficial, ao surgimento de defeitos e à formação de aglomerados (RAINER et al., 2021). Essa formação de aglomerados menores contribui para a redução da cristalinidade e altera parâmetros texturais (LIMA et al. 2024).

A análise termogravimétrica na Figura 5 apresenta o comportamento do M-HZSM-5 antes da calcinação, com duas perdas associadas à água superficial com intensidades máximas entre 40 °C a 75 °C. Na temperatura de 120 °C, está relacionada com a água fracamente fisissorvida na superfície do catalisador (SOUSA, 2023). A maior perda de massa é apresentada na temperatura de 322 °C onde os direcionadores orgânicos estão sendo removidos simultâneamente, enquanto que em 380 °C os templates estão mais aderidos na superfície e nos poros do catalisador. Já em 464 °C, a perda de massa está relacionada à remoção de templates fortemente adsorvidos nos poros responsáveis pelo alargamento dos microporos e meso-macroporos. (YANG et al., 2019). A partir desses pontos, observam-se ruídos relacionados ao equipamento utilizado, persistindo até a temperatura de 900 °C.

As bandas de absorção no infravermelho do ZSM-5 são detectadas na amostra M-HZSM-5 e na HZSM-5 comercial em cerca de 450, 550, 800, 1160 e 1225 cm como mostrado na Figura 6. A banda próxima de 550 cm^{-1} é atribuída a um modo sensível à estrutura, relacionado aos anéis duplos de cinco membros (D5R) acoplados ao longo dos eixos a, b e c da rede MFI totalmente periódica ou em regiões de convergência de canais (YU et al. 2020). Já a vibração tetraédrica interna de SiO_4 e AlO_4 (TO, T = Si ou Al) aparece em aproximadamente 440 cm^{-1}, apresentando no M-HZSM-5 um leve deslocamento para maior energia. Esse comportamento, associado ao aumento de intensidade dessa e de outras bandas, está ligado ao alargamento dos poros e à maior quantidade de microporos resultante da ativação mecanoquímica (FARAH et al., 2023). O estiramento simétrico da ligação externa é atribuído à banda em 780 cm^{-1}, enquanto a vibração de estiramento assimétrico da ligação interna Si–O–T corresponde à banda próxima de 1060 cm^{-1}. A presença de estruturas com quatro cadeias de anéis de cinco membros, orientados em torno de um eixo de parafuso duplo típico da ZSM-5, origina a vibração de estiramento assimétrico externo observada em 1225 cm^{-1} (YU et al., 2020).

3.2 Análise dos produtos do processo Alcohol-to-Jet

Na espectroscopia do infravermelho mostrada na Figura 10 mostra as bandas de absorção dos produtos do processo ATJ comparando com a matéria-prima inicial, o n-butanol. Na banda de estiramento visualmente mais larga no comprimento 3315 cm-1 e a banda 1070 cm-¹ que aparece apenas no n-butanol, estão relacionadas à ligação O-H e o estiramento C-O respectivamente, que são características presentes em álcoois (HSIAO et al., 2025). A ausência da banda de estiramento C–O em 1070 cm^{-1} e da banda de estiramento 3315 cm-1 comprovam a conversão do álcool na etapa de desidratação em hidrocarbonetos. A banda de 1378 cm^{-1} reflete grupos metila

provenientes tanto do n-butanol quanto do aumento de terminais CH_3 após oligomerização. No comprimento 1461 cm-1 há a deformação do tipo tesoura de CH2 comum em alcanos e cadeias mais longas, indicando a presença de alcanos, alcenos e aromáticos (PALLA et al. 2023). Em 2871-2931 cm-1 há o estiramento C-H na configuração sp3 no n-butanol e intensifica nos demais produtos. O ganho relativo de intensidade nessa região é compatível com o aumento de fração parafínica após oligomerização + hidrogenação. Por fim, a banda em 698 cm^{-1}, junto com marcas aromáticas (1600–1500 cm^{-1} e 3030 cm^{-1}, quando visíveis), indica formação de aromáticos (mono-substituídos), coerente com ciclização/aromatização em meio ácido(LOPES and FASCIO, 2004).

A conversão do n-butanol foi analisada através da variação da concentração do catalisador em cada ensaio, e a partir do resultado de cromatogramas gerados para cada análise, foi realizado o cálculo de conversão e seletividade das reações. Para os ensaios A5 (5%), A75 (7,5%), A10 (10%), A125 (12,5%) e A15 (15%) a conversão do álcool butílico gerou compostos ramificados, olefinas na faixa de C8-C13, compostos oxigenados e aromáticos na faixa de C8-C15. Não foram identificados compostos abaixo de C7 e acima de C16. Em geral, as reações de desidratação, oligomerização e hidrogenação demonstraram uma conversão completa do álcool butílico. Os produtos resultantes pertencem à classe de oxigenados como ésteres, ácidos e álcoois, juntamente com olefinas ramificadas e compostos aromáticos como na Figura 7.

Na Figura 8 podemos analisar os produtos subdivididos em %Alcenos (Olefinas), %Alcanos (Parafinas) , %Aromáticos e %Outros (álcoois, ésteres e ácidos) de acordo com a seletividade resultante de cada ensaio catalítico. Podemos observar que nos primeiros ensaios com menor quantidade de catalisador, há grandes quantidades de alcenos e a medida que a quantidade de catalisador aumenta, há presença de alcanos e aromáticos nos produtos. Isso se deve ao catalisador do tipo zeólita HZSM-5 que é altamente empregada em processos de conversão de oxigenados e hidrocarbonetos leves em compostos aromáticos devido à sua estrutura do tipo MFI, que promove seletividade por efeito de forma (shape-selectivity) e à presença de sítios ácidos de Brønsted (LI et al., 2021). Dessa forma, a seletividade do M-HZSM-5 depende tanto da sua acidez e confinamento estrutural quanto da natureza da matéria-prima, que pode favorecer um mecanismo de pool ou Diels-Alder para a produção de aromáticos (VICENTE et al., 2024). Nesse trabalho, como a matéria-prima é o n-butanol, ele segue a rota de desidratação para formação de olefinas e em seguida, oligomerização para a formação de aromáticos e compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) por meio do mecanismo pool de hidrocarbonetos.

A partir do ensaio A10, começa a surgir nos produtos a presença de aromáticos como podemos observar na Figura 9, onde há uma comparação de aromáticos e não aromáticos (alcanos, olefinas, álcoois, ésteres e ácidos). Isso acontece pois a presença de uma maior concentração de catalisador proporcionou um número maior de sítios ativos e uma área porosa e superficial expandida contribuindo para a não-obstrução da superfície e favorecendo as reações de isomerização e oligomerização (SOUSA, 2023). Uma característica da zeólita HZSM-5 é o efeito sinérgico que acontece nos poros juntamente com presença de sítios de Brønsted que promovem reações de craqueamento e aromatização (DÍAS et al., 2021). A formação desses compostos aromáticos resulta de uma interação dos compostos intermediários nos sítios ácidos, e envolve a adsorção e

dessorção de alcenos em diversos sítios ácidos. Diante disso, isso sugere que a aromatização não ocorre em um único sítio ácido e portanto, o aumento na quantidade de sítios ácidos fortes promoveu a atividade de aromatização de alcenos (SILVA et al. 2020).

Por fim, todos os ensaios demonstraram uma alta seletividade para a faixa de querosene para aviação (C8-C16) porém, os melhores resultados foram a partir do ensaio A10 onde apresentaram uma seletividade maior em hidrocarbonetos e alcanos. Os ensaios A5 e A75 obtiveram apenas olefinas e oxigenados como produtos e devido a insaturação e instabilidade dos alcenos, eles não são viáveis para a utilização para combustíveis de aviação (GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2024).

Conclusão

Neste estudo, realizou-se a conversão do álcool n-Butanol utilizando a rota “Alcohol-to-Jet”, com o objetivo de produzir hidrocarbonetos avançados na faixa do bioquerosene de aviação utilizando a zeólita do tipo HZSM-5 com ativação mecanoquímica. O catalisador M-HZSM-5 demonstrou ser eficaz, como evidenciado pelas suas propriedades estruturais modificadas , composição da rede cristalina, morfologia e estabilidade térmica, quando comparadas com resultados na literatura. No que diz respeito à caracterização das propriedades físico-químicas, a difração de raio x identificou que após a ativação houve uma redução da cristalinidade, evidenciando o aumento do tamanho de mesoporos, enquanto a redução do cristalito relaciona-se com a reestruturação após a moagem. Analisando o MEV e comparando o M-HZSM-5 com o zeólita comercial, podemos observar que a moagem de bolas reduziu o tamanho dos cristais aglomerados da HZSM-5 para aglomerados menores, retangulares e com espaços desordenados.

Em relação aos produtos obtidos, analisamos o comportamento da conversão do n-Butanol com base em padrões estabelecidos para desidratação, oligomerização e hidrogenação, visando em obter hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação. O parâmetro utilizado foi verificar o perfil de conversão em relação à concentração de catalisadores utilizados no meio reacional. Ficou evidente que a concentração do material catalítico desempenha um papel fundamental nas reações de desidratação, oligomerização e hidrogenação para a formação de hidrocarbonetos. Nos ensaios com a maior proporção de massa catalítica (A10, A125 e A15), observou-se uma tendência em que as reações de oligomerização e hidrogenação exibiram maior seletividade na formação de compostos aromáticos com cadeias carbônicas entre C8-C16. Por outro lado, ensaios com menor proporção de massa catalítica (A5 e A75) se mostraram seletivos apenas na obtenção de olefinas alifáticas ramificadas, com cadeia carbônica na faixa do bioquerosene de aviação.

Referências

CAPAZ, R. S. et al. Mitigating carbon emissions through sustainable aviation fuels: costs and potential. Biofuels, bioproducts & biorefining : Biofpr, v. 15, n. 2, p. 502–524, 2021.

CONTRERAS-ZARAZÚA, G. et al. Process intensification in bio-jet fuel production: Design and control of a catalytic reactive distillation column for oligomerization. Genie des procedes [Chemical engineering and processing], v. 193, n. 109548, p. 109548, 2023.

DÍAZ, M. et al. Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene. Applied catalysis. B, Environmental, v. 291, n. 120076, p. 120076, 2021.

ESCALANTE, E. S. R. et al. Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 153, n. 111716, p. 111716, 2022.

FARAH, E. et al. Controlling the activity and selectivity of HZSM-5 catalysts in the conversion of biomass-derived oxygenates using hierarchical structures: The effect of crystalline size and intracrystalline pore dimensions on olefins selectivity and catalyst deactivation. Topics in catalysis, v. 66, n. 17–18, p. 1310–1328, 2023.

GARCÍA-HERNÁNDEZ, A. E. et al. Sustainable aviation fuel from Butanol: A Study in optimizing Economic and Environmental impact through process intensification. Genie des procedes [Chemical engineering and processing], v. 200, n. 109769, p. 109769, 2024.

HSIAO, Kuang-Yuan et al. Identification of hydroxyl and polysiloxane compounds via infrared absorption spectroscopy with targeted noise analysis. Polymers, v. 17, n. 11, 2025.

KADJA, G. T. M. et al. Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites. Microporous and mesoporous materials: the official journal of the International Zeolite Association, v. 308, n. 110550, p. 110550, 2020.

KOSANOVIĆ, C. et al. Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling. Zeolites, v. 15, n. 1, p. 51–57, 1995.

KUZNETSOV, P.; MALYAVIN, V.; DEMENT'EV, K. Insights into ball milling for the production of highly active zeolites for catalytic cracking of VGO. Catalysts (Basel, Switzerland), v. 15, n. 6, p. 596, 2025.

LI, T. et al. Aromatics production via methanol-mediated transformation routes. ACS catalysis, v. 11, n. 13, p. 7780–7819, 2021.

LIMA, D. S. D. et al. Impacts of ball-milling on ZSM-5 zeolite properties and its catalytic activity in the two-phase glycerol ketalization with acetone. Catalysis today, v. 441, n. 114842, p. 114842, 2024.

LOMBARDO, Teo. IEA. Energy Sistem. Aviation. 2025. Disponível em:https://www.iea.org/energy-system/transport/aviation. Acesso em: 29 jul. 2025.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. Quimica nova, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

OLIVEIRA, Daniele S. et al. Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: Advantages and applications. Catalysts (Basel, Switzerland), v. 13, n. 2, p. 316, 2023.

PALLA, Venkata Chandra Sekhar et al. One-step conversion of n-butanol to aromatics-free gasoline over the HZSM-5 catalyst: Effect of pressure, catalyst deactivation, and fuel properties as a gasoline. ACS omega, v. 8, n. 46, p. 43739–43750, 2023.

RAINER, D. N.; MORRIS, R. E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. Dalton transactions (Cambridge, England: 2003), v. 50, n. 26, p. 8995–9009, 2021.

ROMERO-IZQUIERDO, A. G. et al. Intensification of the alcohol-to-jet process to produce renewable aviation fuel. Genie des procedes [Chemical engineering and processing], v. 160, n. 108270, p. 108270, 2021.

ROTH, W. J. et al. Top-down engineering of zeolite porosity. Chemical Society reviews, v. 54, n. 16, p. 7484–7560, 2025.

SILVA, A. F. et al. Optimization of continuous-flow heterogeneous catalytic oligomerization of 1-butene by design of experiments and response surface methodology. Fuel (London, England), v. 259, n. 116256, p. 116256, 2020.

SOUSA, J. N. B. DE et al. BIOQAV MÉTODO ALCOHOL TO JET PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO. In: Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis de Aviação. [s.l.]: Editora Científica Digital, 2023. p. 135–137.

SOUSA, Jessica Nicole Barros de. HIDROCARBONETOS AVANÇADOS PARA A AVIAÇÃO A PARTIR DA ROTA ALCOHOL-TO-JET COM EMPREGO DA ZEÓLITA ZSM-5. 2023. 83 f. TCC (Graduação) - Curso de Química do Petróleo, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - Rio Grande do Norte, 2023.

VICENTE, H. et al. Dual-cycle-based lumped kinetic model for methanol-to-aromatics (MTA) reaction over H-ZSM-5 zeolites of different Si/Al ratio. Fuel (London, England), v. 361, n. 130704, p. 130704, 2024.

YANG, X. et al. Solvent-free preparation of hierarchical 4A zeolite monoliths: Role of experimental conditions. Journal of crystal growth, v. 528, n. 125286, p. 125286, 2019.

YU, H. et al. Synthesis of micro–mesoporous ZSM-5 zeolite with microcrystalline cellulose as co-template and catalytic cracking of polyolefin plastics. RSC advances, v. 10, n. 37, p. 22126–22136, 2020.

Anexos

Figura 1 - Metodologia da ativação mecanoquímica para formação do M-HZSM-5.

Figura 2 - Metodologia do processo Alcohol-to-Jet.

Figura 3 - Difratograma do material ativado mecanoquimicamente (M-HZSM-5) e catalisador comercial (HZSM-5).

Figura 4 - MEV da HZSM-5 comercial e do M-HZSM-5.

Figura 5 - Análise termogravimétrica do comportamento do M-HZSM-5 não calcinado.

Figura 6- Espectroscopia do infravermelho comparando a HZSM-5 e o M-HZSM-5.

Figura 7 - % Seletividade em relação a quantidade de Hidrocarbonetos e Oxigenados em cada ensaio.

Figura 8- %Seletividade em relação a %Alcenos, %Alcanos, %Aromáticos e %Outros.

Figura 9- %Seletividade em relação a quantidade de Aromáticos e Não aromáticos.

Figura 10- Espectroscopia do infravermelho dos produtos após processo de Alcohol-to-Jet comprando com o n-butanol.

CÓDIGO: ET1485

AUTOR: THEOGYNA RAYURE RODRIGUES TEIXEIRA DA COSTA

COAUTOR: MARCOS ANTÔNIO DO NASCIMENTO JÚNIOR

COAUTOR: ANTÔNIO MARCELO SILVA LOPES

ORIENTADOR: TIAGO PINHEIRO BRAGA

TÍTULO: Síntese e avaliação de catalisadores Nb_2O_5/SiO_2 obtidos pelo método Pechini para conversão de glicerol em acroleína a partir de glicerina bidestilada e loira.

Resumo

A valorização do glicerol, subproduto majoritário da produção de biodiesel, representa uma alternativa promissora para o desenvolvimento de rotas químicas sustentáveis. Neste trabalho, investigou-se a desidratação catalítica do glicerol em acroleína utilizando catalisadores à base de Nb_2O_5 e Nb_2O_5/SiO_2 sintetizados pelo método Pechini. O estudo comparou o uso de glicerina bidestilada e loira, destacando o impacto das impurezas presentes nesta última na estabilidade catalítica. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, BET, e avaliados em reator de leito fixo a 250 °C. Os resultados indicaram que o Nb_2O_5 puro apresentou alta atividade inicial, mas rápida desativação por formação de coque. Já os catalisadores suportados, especialmente o NS-20%, mostraram maior seletividade e estabilidade, com desempenho superior mesmo na presença de contaminantes da glicerina loira. Assim, a incorporação de Nb_2O_5 à sílica favorece a dispersão da fase ativa e a resistência à desativação, evidenciando seu potencial para aplicação industrial em processos de valorização do glicerol.

Palavras-chave: Glicerol. Acroleína. Nióbio. Sílica. Catálise Heterogênea.

TITLE: Synthesis and evaluation of Nb_2O_5/SiO_2 catalysts via Pechini method for glycerol conversion to acrolein using refined and crude glycerin.

Abstract

The valorization of glycerol, the main by-product of biodiesel production, represents a promising alternative for the development of sustainable chemical routes. In this work, the catalytic dehydration of glycerol to acrolein was investigated using Nb_2O_5 and Nb_2O_5/SiO_2 catalysts synthesized via the Pechini method. The study compared refined

glycerin and crude glycerin, emphasizing the effect of impurities in the latter on catalytic stability. The materials were characterized by XRD, SEM, BET, and tested in a fixed-bed reactor at 250 °C. Results showed that pure Nb_2O_5 exhibited high initial activity but rapid deactivation due to coke formation. Supported catalysts, especially NS-20%, displayed superior stability and selectivity, maintaining performance even in the presence of crude glycerin contaminants. Therefore, the incorporation of Nb_2O_5 into silica enhances active phase dispersion and resistance to deactivation, highlighting its industrial potential in glycerol valorization processes.

Keywords: Glycerol. Acrolein. Niobia. Silica. Heterogeneous catalysis.

Introdução

O aumento da demanda por alternativas energéticas mais limpas e renováveis tem impulsionado a expansão da produção de biocombustíveis, como o biodiesel, setor no qual o Brasil ocupa posição de destaque mundial. Entretanto, o processo de transesterificação gera cerca de 10% em massa de glicerol como subproduto, resultando em excedente no mercado [9,14]. Grande parte é comercializada como glicerina loira (80–90% de pureza), utilizada em aplicações de baixo valor agregado, como combustão e ração animal [9,17,19,30]. Esse cenário evidencia a necessidade de valorização do coproduto.

Entre as rotas estudadas, a síntese de acroleína é promissora, pois esse intermediário é base para ácido acrílico, polímeros e insumos agrícolas [27,29]. Hoje, a acroleína é obtida do propeno, derivado do petróleo, processo dependente de recursos fósseis e associado à emissão de gases de efeito estufa [15,16,28]. Nesse contexto, a valorização do glicerol surge como alternativa renovável e alinhada aos princípios da economia circular [1,5].

A glicerina loira, proveniente diretamente da reação de transesterificação, contém impurezas como água, sais, metanol e ácidos graxos residuais. Essa composição difere substancialmente da glicerina bidestilada (pura), que pode afetar diretamente a atividade e a estabilidade dos catalisadores. Seu uso, embora mais desafiador, é mais representativo das condições industriais e fundamental para avaliar a viabilidade prática do processo. Assim, a busca por catalisadores robustos, capazes de operar de forma eficiente mesmo diante dessas impurezas, é uma etapa essencial para a consolidação dessa rota tecnológica.

A desidratação catalítica em fase gasosa é a rota mais investigada para obtenção de acroleína. A seletividade depende da natureza dos sítios ácidos: Brønsted favorecem acroleína, enquanto Lewis conduzem à formação de acetol [12,20]. O maior desafio é a desativação dos catalisadores pelo acúmulo de coque, reduzindo seletividade e vida útil [6,21]. Estratégias incluem catalisadores tolerantes ao coque e regeneração [8,11].

Dentre os catalisadores explorados, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) se destaca por apresentar alta acidez de Brønsted, tolerância à água e propriedades estruturais ajustáveis de acordo com as condições de síntese e calcinação [14,15,28]. Além disso, o Brasil detém a maior reserva mundial de nióbio, o que reforça a relevância estratégica do seu aproveitamento. Quando suportado em sílica, o Nb_2O_5 tende a apresentar maior dispersão,

estabilidade térmica e distribuição uniforme de poros, favorecendo a seletividade para acroleína [3,13,26].

Métodos de síntese como impregnação incipiente [10], calcinação de precursores e co-precipitação [13,18] já foram explorados, mas o método Pechini ainda é pouco estudado. Ele permite catalisadores homogêneos, com melhor dispersão e menor custo [20,23]. Contudo, a maioria dos estudos emprega glicerol puro [16,25], inviável em escala industrial pelo alto custo de purificação. Embora trabalhos apontem o potencial da glicerina loira, suas impurezas ainda comprometem a estabilidade catalítica [2,22,24]. Ainda assim, ela representa oportunidade de baixo custo, disponibilidade e viabilidade industrial para a produção sustentável de acroleína [8,9,30].

Este trabalho avalia catalisadores Nb_2O_5 e Nb_2O_5/SiO_2 sintetizados pelo método Pechini na conversão de glicerol em acroleína, comparando o desempenho da glicerina bidestilada e da loira. Espera-se contribuir para rotas mais sustentáveis e economicamente viáveis de valorização do glicerol, em consonância com os ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e 12 (Consumo e produção responsáveis).

Metodologia

2.1 Materiais e reagentes

Para a síntese dos catalisadores, foram utilizados ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$), etilenglicol ($C_2H_6O_2$), ortosilicato de tetraetila (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) e oxalato amoniacal de nióbio pentahidratado ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_5]\cdot 5H_2O$, ANO) como precursores.

O glicerol ($C_3H_8O_3$) foi empregado nos primeiros ensaios catalíticos para efeito comparativo, enquanto a glicerina loira proveniente da indústria de biodiesel foi utilizada para simular condições reais de aplicação. A glicerina loira apresenta composição complexa, contendo além do glicerol, água, sais inorgânicos, metanol e ácidos graxos residuais, características que impactam diretamente a atividade e a seletividade catalítica.

2.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), escolhido por sua capacidade de promover homogeneidade na distribuição dos cátions metálicos, controle estequiométrico e obtenção de partículas finas e altamente dispersas.

O processo iniciou-se com a dissolução do ácido cítrico em água destilada, seguida pela adição do TEOS como fonte de sílica e, em seguida, do oxalato amoniacal de nióbio. A solução foi mantida sob agitação magnética a 60 °C. Posteriormente, adicionou-se etilenoglicol na proporção molar ácido cítrico:etilenoglicol (3:2), promovendo a formação de uma resina polimérica. O material foi então calcinado em duas etapas: uma pré-calcinação a 250 °C por 2 h, e uma calcinação final a 400 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}. Foram obtidos catalisadores de Nb_2O_5 puro e Nb_2O_5

suportados em sílica com teores de 10% e 20% em massa de fase ativa, denominados respectivamente Nb_2O_5, NS-10% e NS-20%. Essas variações permitiram comparar o desempenho catalítico entre o material puro e os suportados com diferentes cargas metálicas.

2.3 Caracterização físico-química dos materiais

Para avaliar a estrutura e as propriedades dos materiais sintetizados, foram empregadas diferentes técnicas:

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Realizada em um difratômetro Bruker D2 Phaser, utilizando radiação Cu Kα, com análise dos padrões no software HighScore Plus. O objetivo foi identificar a fase cristalina e o grau de cristalinidade, além de investigar a dispersão da fase ativa sobre o suporte.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira 4, operando a 10 kV, com ampliação variando entre aproximadamente 10.000× e 50.000×, de acordo com a escala de observação (2 µm, 5 µm e 500 nm), para observar a morfologia e a porosidade superficial.

2.3.3 Análise Textural (BET)

A área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio no equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), utilizando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), para determinação da área superficial específica e volume de poros.

2.4 Ensaios catalíticos

Os testes de desidratação do glicerol foram realizados em reator de leito fixo tubular vertical de quartzo, operando a 250 °C sob fluxo contínuo de N_2 (30 mL min^{-1}) como gás de arraste. O esquema da linha catalítica encontra-se ilustrado na Figura 1 (ver Anexo). Foram avaliadas duas condições de alimentação: glicerol bidestilado (10% m/m em água), simulando condições laboratoriais ideais, e glicerina loira (10% m/m em água), representando as condições industriais reais, onde a presença de impurezas como sais e metanol poderia afetar a estabilidade catalítica.

Em cada ensaio, foram adicionados no reator 200 mg de catalisador, após pré-tratamento térmico a 350 °C sob N_2 por 30 min. A solução de glicerol foi vaporizada em evaporador a 220 °C e alimentada ao sistema por uma bomba de infusão peristáltica (3,6 mL h^{-1}). Os produtos foram coletados em sistema de condensação (serpentina com gelo e sal) e analisados por cromatografia gasosa (GC-FID, PerkinElmer Clarus 680), utilizando o butanol como padrão interno.

2.5 Cálculos de conversão e seletividade

A conversão do glicerol (Eq. 1) e a seletividade para acroleína (Eq. 2) foram calculadas com base na quantificação dos compostos pela área de pico cromatográficos, segundo as equações:

$$Conversão\ (\%) = (mol\ de\ glicerol\ reagido\ /\ mol\ de\ glicerol\ introduzido) \times 100 \quad \text{(Eq.1)}$$

$$Seletividade\ (\%) = (mol\ de\ glicerol\ reagido\ /\ mol\ de\ glicerol\ introduzido) \times 100 \quad \text{(Eq. 2)}$$

Esses cálculos foram aplicados a ambas as alimentações (glicerol e glicerina loira), permitindo comparar os efeitos da pureza da matéria-prima na atividade e seletividade dos catalisadores.

Resultados e Discussões

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX revelou diferenças significativas entre o Nb_2O_5 puro e os catalisadores suportados. O material de Nb_2O_5 apresentou picos intensos e bem definidos, característicos da fase ortorrômbica (COD: 96-210-6535), confirmando sua alta cristalinidade. Embora favorável à estabilidade estrutural, esse aspecto limita a área superficial e a quantidade de sítios ativos disponíveis.

Nos catalisadores suportados em sílica (NS-10% e NS-20%), observou-se redução na intensidade dos picos e maior alargamento, sugerindo uma diminuição da cristalinidade e dispersão mais eficiente do Nb_2O_5 sobre a matriz amorfa de SiO_2. A predominância da fase amorfa da sílica foi confirmada pela ausência de picos característicos desse material. Essa modificação estrutural está diretamente relacionada ao aumento da área superficial e da acessibilidade dos sítios catalíticos, resultando em melhor desempenho nas reações de desidratação. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 2 (ver Anexo).

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas para o Nb_2O_5 puro revelaram uma morfologia irregular, com partículas agregadas e estrutura superficial porosa. Essa porosidade é relevante para o processo catalítico, pois favorece a difusão de moléculas reativas. Entretanto, a ausência de imagens para os catalisadores suportados limitou a comparação direta entre as morfologias.

Ainda assim, considerando o efeito esperado da dispersão em sílica, é plausível afirmar que os materiais NS-10% e NS-20% apresentaram partículas mais finamente distribuídas e maior uniformidade. Estudos similares relatam que a dispersão do Nb_2O_5 em suportes de sílica resulta em estruturas mais homogêneas e aumento da estabilidade mecânica [7], o que explica o melhor desempenho catalítico observado. As imagens de MEV encontram-se na Figura 3 (ver Anexo).

3.3 Análise Textural (BET)

A área superficial específica do Nb_2O_5 puro foi determinada em 8,79 m^2/g, valor relativamente baixo quando comparado a catalisadores suportados reportados na literatura, que podem ultrapassar 100 m^2/g. Essa limitação ajuda a explicar a rápida desativação observada nos ensaios. Com base em estudos correlatos, espera-se que a adição de sílica aumente significativamente a área superficial e a tolerância ao coque, prolongando a estabilidade catalítica.

3.4 Ensaios Catalíticos com Glicerina Bidestilada

Nos testes iniciais com glicerina bidestilada (10% m/m em água), o catalisador Nb_2O_5 puro apresentou conversão elevada e seletividade para acroleína durante as primeiras horas de reação. Contudo, verificou-se queda abrupta no desempenho após 180 minutos, atribuída à deposição de coque sobre os sítios ativos. Esse comportamento está em linha com o reportado por [4], que destacaram a tendência do Nb_2O_5 puro à rápida desativação em reações de desidratação.

Por outro lado, os catalisadores suportados em sílica, em especial o NS-20%, mantiveram maiores níveis de conversão e seletividade ao longo de 5 h de reação. A presença do suporte favoreceu a dispersão da fase ativa, reduziu a formação de coque e proporcionou maior tolerância à água presente no sistema. Esse desempenho reforça a relevância da interação Nb_2O_5/SiO_2 para obtenção de sistemas catalíticos mais duráveis. Os dados comparativos estão apresentados na Figura 4 (ver Anexo).

3.5 Ensaios Catalíticos com Glicerina Loira

Com a glicerina loira, os efeitos das impurezas foram evidentes: menor conversão inicial e maior propensão à desativação, atribuída ao envenenamento dos sítios ativos. Ainda assim, o catalisador NS-20% manteve desempenho satisfatório, com seletividade predominante para acroleína, demonstrando maior robustez frente a contaminantes.

Esse resultado é relevante, pois demonstra que os catalisadores podem ser aplicados diretamente à glicerina bruta, sem necessidade de purificação prévia, reduzindo custos e aumentando a viabilidade industrial. Os dados comparativos estão apresentados na Figura 5 (ver Anexo).

Conclusão

Este trabalho avaliou catalisadores Nb_2O_5 e Nb_2O_5/SiO_2 obtidos pelo método Pechini na desidratação do glicerol em acroleína, utilizando glicerina bidestilada e loira. Observou-se que o Nb_2O_5 puro apresentou alta atividade inicial, porém desativação rápida por formação de coque e baixa área superficial. Já os catalisadores suportados, em especial o NS-20%, exibiram maior dispersão da fase ativa, incremento de área superficial e maior estabilidade, mantendo seletividade à acroleína mesmo na presença de impurezas da glicerina loira.

Os resultados demonstraram que o catalisador de Nb_2O_5 puro apresentou elevada atividade inicial e seletividade à acroleína, mas sofreu rápida desativação devido à formação de coque e à limitação da área superficial. Em contrapartida, os catalisadores suportados em sílica, especialmente o NS-20%, mostraram desempenho superior, mantendo maior estabilidade e seletividade mesmo em condições mais severas, como a utilização da glicerina loira. Esse comportamento foi atribuído à maior dispersão da fase ativa, ao incremento da área superficial e à redução da suscetibilidade à desativação.

A comparação entre as duas matérias-primas evidenciou que a glicerina loira, apesar de mais desafiadora, representa melhor as condições industriais. O fato de o NS-20% manter bom desempenho mesmo diante dessas impurezas reforça seu potencial para aplicações práticas, reduzindo custos de purificação e aumentando a viabilidade do processo.

Os resultados obtidos contribuem para a compreensão da relação entre a estrutura catalítica, a acidez de Brønsted e Lewis, e a resistência à formação de coque, parâmetros determinantes para o desenvolvimento de novos catalisadores de alta seletividade. Sob o aspecto tecnológico e ambiental, a valorização da glicerina, em especial a loira, representa uma solução promissora para o excesso desse subproduto, ao mesmo tempo em que oferece uma rota sustentável e menos dependente de fontes fósseis para a produção de acroleína.

Assim, conclui-se que o catalisador Nb_2O_5/SiO_2 com 20% de fase ativa apresenta-se como o mais promissor entre os materiais estudados, unindo seletividade, estabilidade e tolerância às condições industriais. Os resultados obtidos estão alinhados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial o ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e ODS 12 (Consumo e produção responsáveis), uma vez que a valorização da glicerina reduz impactos ambientais e fortalece a economia circular no setor energético e abre perspectivas para estudos de regeneração, escalonamento e avaliação econômica do processo.

Referências

[1] Ali, B.; Lan, X.; Arslan, M. T.; Wang, H.; Gilani, S. Z. A.; Wang, S.; Wang, T. Self-Pillared MFI-Type Zeolite Nanosheets as Selective Catalysts for Glycerol Dehydration to Acrolein. ACS Applied Nano Materials, v. 3, p. 10966–10977, 2020. DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02211.
[2] 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, p. 114998, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114998.
[3] Brasil. Conselho Nacional de Política Energética. Diário Oficial da União. 2023. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2023/ResoluoCNPE8Publicada.pdf.
[4] Chai, S.; Wang, H.; Liang, Y.; Xu, B. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb_2O_5 catalyst. Journal of Catalysis, v. 250, p. 342–349, 2007. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.016.
[5] Coronado, C. R.; Carvalho, J. A.; Quispe, C. A.; Sotomonte, C. R. Ecological

efficiency in glycerol combustion. Applied Thermal Engineering, v. 63, p. 97–104, 2014. DOI: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.11.004.
[6] Farghali, M.; Osman, A. I.; Mohamed, I. M. A.; Chen, Z.; Chen, L.; Ihara, I.; Yap, P.-S.; Rooney, D. W. Strategies to save energy in the context of the energy crisis: a review. Environmental Chemistry Letters, v. 21, p. 2003–2039, 2023. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-023-01591-5.
[7] Francisco, M. S. P.; Landers, R.; Gushikem, Y. Local order structure and surface acidity properties of a Nb_2O_5/SiO_2 mixed oxide prepared by the sol–gel processing method. Journal of Solid State Chemistry, v. 177, p. 2432–2439, 2004. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.035.
[8] Islam, A.; Teo, S. H.; Islam, M. T.; Ahamed, E.; Islam, M. S.; Alsultan, A. G.; Marwani, H. M.; Rahman, M. M.; Asiri, A. M.; Taufiq-Yap, Y. H.; Awual, M. R. Boosting biodiesel production over silicon heterojunction with visible light irradiation. Energy Conversion and Management, v. 292, p. 117435, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117435.
[9] Khandelwal, K.; Boahene, P.; Nanda, S.; Dalai, A. K. Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Model Compounds of Crude Glycerol from Biodiesel Industries. Energies, v. 16, p. 3746, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/en16093746.
[10] Lee, Y. Y.; Lee, K. A.; Park, N. C.; Kim, Y. C. The effect of PO_4 to Nb_2O_5 catalyst on the dehydration of glycerol. Catalysis Today, v. 232, p. 114–118, 2014. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.051.
[11] Li, M.; Lu, P.; Ye, C.; Chen, J.; Qiu, T. Amphiphilic heteropolyacid-based sulfonic acid-functionalised ionic liquids as efficient catalysts for biodiesel production. Fuel, v. 354, p. 129269, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129269.
[12] Li, X.; Huang, L.; Kochubei, A.; Huang, J.; Shen, W.; Xu, H.; Li, Q. Evolution of a Metal-Organic Framework into a Brønsted Acid Catalyst for Glycerol Dehydration to Acrolein. ChemSusChem, v. 13, p. 5073–5079, 2020. DOI: https://doi.org/10.1002/cssc.202001377.
[13] Liu, C.; Liu, R.; Wang, T. Glycerol dehydration to acrolein: Selectivity control over CsPW/Nb_2O_5 catalyst. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 93, p. 2177–2183, 2015. DOI: https://doi.org/10.1002/cjce.22339.
[14] Liu, L.; Yu, F.; Wang, S.; Ye, X. P. Glycerol Dehydration to Acrolein Catalyzed by Silicotungstic Acid: Effect of Mesoporous Support. Engineering, v. 4, p. 206–222, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/eng4010012.
[15] 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, p. 2174–2182, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60666-4.
[16] Mathew, G. M.; Raina, D.; Narisetty, V.; Kumar, V.; Saran, S.; Pugazhendi, A.; Sindhu, R.; Pandey, A.; Binod, P. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. Science of the Total Environment, v. 794, p. 148751, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751.
[17] Moraes, G. G. de; Novaes de Oliveira, A. P. Synthesis of the $MgAl_2O_4$ Spinel Obtained via Combustion Reaction Using Glycerine from the Biodiesel as a Fuel for Producing Cellular Ceramics. Materials Science Forum, v. 820, p. 96–101, 2015. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.96.
[18] Nogueira, F. G. E.; Asencios, Y. J. O.; Rodella, C. B.; Porto, A. L. M.; Assaf, E. M. Alternative route for the synthesis of high surface-area η-Al_2O_3/Nb_2O_5 catalyst from aluminum waste. Materials Chemistry and Physics, v. 184, p. 23–30, 2016. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.032.

[19] Pasquetti, T. J.; Furlan, A. C.; Ton, A. P. S.; Martins, E. N.; Zancanela, V.; Grieser, D. D. O.; Batista, E.; Pozza, P. C. Semi-purified glycerin in the meat quails feeding. Semina: Ciências Agrárias, v. 35, p. 3377, 2014. DOI: https://doi.org/10.5433/1679-0359.2014v35n6p3377.
[20] Pryston, D. B. de A.; Martins, T. V. dos S.; Vasconcelos Júnior, J. A. de; Avelino, D. O. da S.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Investigation of CeO_2, MoO_3, and $Ce_2(MoO_4)_3$, Synthesized by the Pechini Method, as Catalysts for Fructose Conversion. Catalysts, v. 13, p. 4, 2022. DOI: https://doi.org/10.3390/catal13010004.
[21] Raihan, A.; Rashid, M.; Voumik, L. C.; Akter, S.; Esquivias, M. A. The Dynamic Impacts of Economic Growth, Financial Globalization, Fossil Fuel, Renewable Energy, and Urbanization on Load Capacity Factor in Mexico. Sustainability, v. 15, p. 13462, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/su151813462.
[22] Ribeiro, M. B.; Cavalcante, R. M.; Young, A. F. Simulation and economic evaluation of fuel additives production from glycerol. Renewable Energy, v. 181, p. 1081–1099, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.123.
[23] Santos, T. V. dos; Pryston, D. B. A.; Assis, G. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. Catalysis Today, v. 379, p. 62–69, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.002.
[24] Silva Lopes, A. M.; Kasuya de Oliveira, A. S.; Barbosa, F. F.; Pergher, S. B. C.; Braga, T. P. Glycerol Conversion into Allyl Alcohol Using a Coke-tolerant $ZnAl_2O_4$-β Zeolite Catalyst: Effect of Structural, Textural, and Acidic Properties on Catalytic Stability. ChemCatChem, v. 15, 2023. DOI: https://doi.org/10.1002/cctc.202300609.
[25] Silva, D. A. V.; Ezequiel, J. M. B.; Paschoaloto, J. R.; Almeida, M. T. C. Roughages and crude glycerin on beef cattle diets: Effect on the hemogram and seric biochemistry. Ars Veterinaria, v. 29, p. 183, 2013. DOI: https://doi.org/10.15361/2175-0106.2013v29n3p183-189.
[26] 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, p. 488, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/catal11040488.
[27] Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S. Coke-tolerant SiW_{20}-Al/Zr_{10} catalyst for glycerol dehydration to acrolein. Chinese Journal of Catalysis, v. 38, p. 1697–1710, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62891-2.
[28] 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: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.168.
[29] Widayat; Philia, J.; Farsha, T.; Rifaldi, F. Synthesis of Zeolite Catalyst from Geothermal Solid Waste for Crude Glycerol Dehydration to Acrolein. Key Engineering Materials, v. 849, p. 130–136, 2020. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.849.130.
[30] Zhang, Z.; Meng, P.; Luo, H.; Pei, Z.; Liu, X. Lewis Acid-Base Site-Assisted In Situ Transesterification Catalysis. https://doi.org/10.3390/catal14100731.

Anexos

Figura 1 – Esquema da linha catalítica utilizada nos ensaios.

Figura 2 – Difratogramas de raios X dos catalisadores Nb_2O_5 e Nb_2O_5/SiO_2.

Figura 3 - Imagens do MEV da amostra de Nb_2O_5 puro, em diferentes ampliações: (A) 2 µm; (B) 5 µm; (C) 500 nm.

Figura 4 - Conversão do glicerol e seletividade dos produtos ao longo do tempo para: (A) Nb_2O_5 puro.

Figura 4 - Conversão do glicerol e seletividade dos produtos ao longo do tempo para: (B) NS-10%.

Figura 4 - Conversão do glicerol e seletividade dos produtos ao longo do tempo para: (C) NS-20%.

Figura 5 – Conversão e seletividade obtidas durante a desidratação de glicerina loira para amostra NS-20%.

CÓDIGO: ET1538

AUTOR: ESTHEFANNY THAIS DA SILVA CHACON

ORIENTADOR: SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

TÍTULO: SÍNTESE DE BIONANOCOMPÓSITOS À BASE DE PECTINA E BENTONITA COM PROPRIEDADES DE RETARDÂNCIA À CHAMA.

Resumo

O desenvolvimento de materiais sustentáveis com propriedades resistentes à chama é essencial para aumentar a segurança em diversas aplicações industriais e reduzir o uso de materiais sintéticos. Nesta pesquisa, foram produzidas espumas bionanocompósitas a partir de pectina e bentonita, natural e pilarizada, e avaliadas quanto a suas propriedades. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que evidenciou uma estrutura porosa e homogênea. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) confirmou a interação entre a matriz polimérica e as argilas. Já nos testes mecânicos de compressão, as espumas apresentaram resistência satisfatória, reforçando sua viabilidade como alternativa sustentável para diferentes aplicações. Além disso, os ensaios de absorção de CO_2 mostraram que as espumas apresentaram maior capacidade de adsorção em comparação à argila isolada. Nos testes de absorção de água, a bentonita pilarizada apresentou maior retenção. Os testes de chama demonstraram que as espumas contendo argila natural apresentaram maior estabilidade térmica e desempenho retardante à chama.

Palavras-chave: Bionanocompósitos. bentonita. resistência à chama.

TITLE: SYNTHESIS OF PECTIN-BASED AND BENTONITE BIONANOCOMPOSITES WITH FLAME-RETARDANT PROPERTIES.

Abstract

The development of sustainable materials with flame-resistant properties is essential to enhance safety in various industrial applications and to reduce the use of synthetic materials. In this research, bionanocomposite foams were produced from pectin and bentonite, both natural and pillared, and evaluated regarding their properties. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), which revealed a porous and homogeneous structure. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the interaction between the polymeric matrix and the clays. In compression mechanical tests, the foams showed satisfactory strength, reinforcing their feasibility as a sustainable alternative for different applications. Furthermore, CO_2 adsorption tests demonstrated that the foams presented a higher adsorption capacity compared to isolated clay. In water absorption tests, pillared bentonite exhibited greater retention. Flame tests showed that the foams containing natural clay presented higher thermal stability and flame-retardant performance.

Keywords: Bionanocomposites. bentonite. flame resistance.

Introdução

O avanço da indústria polimérica revolucionou a fabricação de diversos produtos essenciais ao cotidiano humano. A crescente utilização de espumas à base de poliuretano (PU), especialmente como isolantes térmicos, tem gerado preocupações ambientais, devido à dependência de derivados de petróleo e aos impactos negativos desses materiais sobre o meio ambiente. Tratar e reduzir esses efeitos é necessário, exigindo a implementação de medidas sustentáveis para minimizar o impacto ambiental associado. Nesse contexto, a busca por alternativas sustentáveis tem incentivado o desenvolvimento de materiais poliméricos naturais, capazes de substituir os sintéticos.

A pectina, um polissacarídeo natural extraído de resíduos vegetais, surge como uma opção promissora por ser biodegradável, renovável e compatível com diferentes modificações estruturais (Almeida et al., 2019). Quando combinada com argilas, como a bentonita, sua estrutura e propriedades são significativamente modificadas, formando uma matriz híbrida que origina bionanocompósitos com desempenho aprimorado. A bentonita apresenta elevada área específica e capacidade de adsorção, características que a tornam uma alternativa para aplicações ambientais e tecnológicas. A modificação das bentonitas por meio do processo de pilarização resulta em argilas com estruturas interlamelares rígidas e estáveis térmica e mecanicamente, com espaçamento basal aumentado e maiores áreas superficiais (CASTALDI et al., 2004). A pilarização favorece a formação de poros bem distribuídos e termicamente estáveis, mantendo a estrutura lamelar e permitindo a funcionalização da superfície interna, o que amplia seu potencial como reforço em matrizes poliméricas.

A incorporação de argilas em matrizes poliméricas naturais é conhecida por melhorar o comportamento térmico e mecânico dos compósitos (Darder et al., 2017). Em especial, contribui para a resistência à chama, uma vez que, durante a queima, as argilas promovem a formação de uma camada que atua como barreira física, retardando a propagação do fogo e protegendo a estrutura interna do material. Além disso, a presença das argilas influencia outras propriedades fundamentais das espumas bionanocompósitas. Nos ensaios mecânicos, contribuem para o aumento da resistência à compressão, reforçando a estrutura do material. Também reduzem a degradação em meio aquoso, aumentando a estabilidade, e potencializam a capacidade de adsorção de CO_2, favorecendo aplicações em processos de captura de gases. Dessa forma, o desenvolvimento de espumas bionanocompósitas à base de pectina e bentonita representa uma alternativa ambientalmente responsável aos polímeros sintéticos, reunindo biodegradabilidade, estabilidade térmica e comportamento retardante à chama em um único material (Ballesteros et al., 2021).

Metodologia

Síntese:

O fluxograma apresentado na Figura 1 ilustra, de forma esquemática, as etapas envolvidas no processo de síntese para a obtenção das espumas bionanocompósitas.

Figura 1 - Fluxograma da metodologia de síntese

Fonte: autor, 2025.

Inicialmente, 1 g de pectina foi dissolvida em 50 mL de água destilada, sendo posteriormente levado para um agitador magnético até completa dissolução. As argilas foram pesadas em 0,05 g, dissolvidas em 30 mL de água destilada e submetidas à agitação magnética até a completa solubilização. Após a completa solubilização, os materiais dissolvidos foram misturados e mantidos em agitação magnética por 30 minutos. Em seguida a mistura foi então submetida à agitação mecânica em uma mesa agitadora (SOLAB SL-180/DT) por um período de 48 horas, permitindo a incorporação completa dos materiais e a formação homogênea da solução. Depois da incorporação dos materiais durante a agitação, as soluções foram transferidas para o freezer e mantidas lá por 24

horas à -20 °C para atingir um estado sólido através do congelamento completo. Posteriormente, as amostras foram removidas do congelador e submetidas ao processo de sublimação em um liofilizador (Christ alpha 2-4 LD plus), onde permaneceram por 120 horas a -20°C.

Caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Para a caracterização morfológica das espumas bionanocompósitas, foi realizada análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Tescan Mira 4, a fim de observar a estrutura superficial e a distribuição dos poros.

A interação entre os constituintes do material foi avaliada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), conduzida no espectrômetro Shimadzu IRSpirit, operando na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}.

Resistência à compressão:

Os ensaios de compressão foram realizados conforme a norma ISO 844:2021 – Rigid Cellular Plastics, em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 3365, equipada com célula de carga de 5 kN. Os testes foram conduzidos em triplicata, utilizando corpos de prova cilíndricos (54 mm de altura × 28 mm de diâmetro).

Adsorção de CO_2:

A capacidade de adsorção de CO_2 foi avaliada no equipamento ASAP 2050 (Micromeritics®), após desgaseificação em duas etapas, com aquecimento controlado até 60 °C. A absorção de água foi determinada pela imersão das espumas em água destilada a 25 °C por 1 min, seguida de secagem superficial com papel absorvente e pesagem, permitindo o cálculo da porcentagem de absorção.

Resistência à chama:

A resistência à chama foi analisado por testes de queima em ambiente controlado, com base na norma ASTM D4986–03, visando avaliar a estabilidade térmica e o potencial retardante das espumas.

Resultados e Discussões

Com o objetivo de avaliar os efeitos da incorporação das argilas na estrutura, nas interações químicas e no desempenho térmico das espumas bionanocompósitas, foram realizadas análises morfológicas, espectroscópicas e térmicas. As micrografias revelaram alterações significativas na estrutura das espumas com a incorporação das argilas. Como mostra na Figura 1.

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fonte: autor, 2025.

A Figura 2 (a) representa a micrografia do branco, espuma produzida apenas com o polímero, o branco apresentou uma morfologia porosa desorganizada, com cavidades irregulares e paredes finas, enquanto a espuma com bentonita natural, Figura 2 (b) apresentou poros mais definidos e maior espessura de parede, indicando reforço estrutural. A espuma com bentonita pilarizada, Figura 2 (c) também apresenta uma estrutura morfológica mais organizada, com poros pequenos e paredes espessas. É possível afirmar a partir das micrografias, que o reforço adicionado melhorou a resistência dos bionanocompósitos pela diminuição e organização dos poros.

Figura 3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Fonte: autor, 2025.

Os espectros de FTIR revelam bandas características associadas à pectina, como a banda larga em torno de 3300 cm^{-1} (vibração O–H) e a banda em 1600–1700 cm^{-1} (estiramento C=O do grupo carboxilato). Na Figura 3 (FOAM-BENT), observam-se deslocamentos e intensificações em bandas relacionadas às interações entre os grupos funcionais da pectina e os íons da bentonita, indicando boa interação entre a matriz e a argila. Para Figura 3 (FOAM BENT-PILC), observa-se a presença de bandas adicionais e um leve deslocamento das bandas principais, possivelmente relacionados aos pilares metálicos presentes na argila modificada.

Figura 4 - Gráfico de ensaio de compressão

Fonte: autor, 2025.

Figura 5 -: Antes e depois das espumas após a compressão

Fonte: autor, 2025.

Nos testes de compressão, mostrados nas Figuras 4 e 5 a espuma de pectina pura (B, Figura 5a), apresentou o maior módulo de elasticidade em comparação às espumas com adição de argila (BENT, Figura 5b) e (BENTPILC, FIgura 5c). Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, ao incluir partículas, a matriz polimérica perde parte de sua continuidade, formando regiões frágeis que concentram tensões e facilitam a deformação, como já observado por outros autores (DARDER et al., 2007). Os valores de módulo de Young encontrados (0,05 a 0,09 MPa) estão dentro da faixa relatada para espumas poliméricas de baixa densidade e alta fração de poros. Isso indica que eles são comparáveis a outros biopolímeros descritos na literatura.

Figura 6 - Gráficos de Adsorção de CO_2 (Argila Bentonita e Compósito)

Fonte: autor, 2025.

Figura 7 - Gráficos de Adsorção de CO_2 (Argila Bentonita Pilarizada e Compósito)

Fonte: autor, 2025.

Os resultados de capacidade adsorção de CO_2, apresentados nas Figuras 6 e 7, mostraram que as espumas desenvolvidas a partir da incorporação de pectina e argila apresentaram desempenho superior quando comparado à quantidade de adsorção das argilas isoladas. Esse aumento pode estar relacionado à formação de uma rede porosa mais estável, favorecida pela matriz polimérica, que contribui para maior difusão e retenção das moléculas de CO_2. Além disso, o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich confirmou a natureza heterogênea da adsorção, indicando que os materiais possuem múltiplos sítios ativos disponíveis para o processo. Dessa forma, as espumas se mostraram mais eficientes que as argilas puras com maior capacidade de captura de CO_2.

Figura 8 - Resultados de Absorção de água

Fonte: autor, 2025.

Os resultados da Figura 8, mostraram diferenças significativas na absorção de água entre os bionanocompósitos. A espuma “Branco” apresentou o maior valor (87,13%), indicando maior sensibilidade à umidade. Já o material incorporado com bentonita (Bent)

apresentou absorção intermediária (48,12%), enquanto a amostra com argila pilarizada (Bent-P) apresentou o menor valor (31,39%). Essa tendência a forma de incorporação da argila influencia diretamente a interação do material com a água. Em especial, a presença de argilas tende a reduzir a absorção, atuando como barreira física e restringindo a difusão da água na matriz, o que torna os bionanocompósitos mais estáveis quanto à umidade quando comparados à espuma sem reforço.

Figura 9 – Resultados de teste de chama

Fonte: autor, 2025.

As imagens obtidas antes Figura 9 (a-c) e após Figura 9 (d-f) o ensaio de resistência à chama demonstram diferenças significativas no comportamento térmico das amostras. A espuma produzida apenas com o polímero Figura 9 (d) apresentou maior escurecimento e sinais visíveis de degradação térmica. A amostra contendo bentonita natural Figura 9 (e) apresentou o melhor desempenho, com menor carbonização e melhor preservação da estrutura, o que pode estar relacionado à sua maior capacidade de barreira térmica e dispersão eficiente na matriz. Por outro lado, a amostra com bentonita pilarizada (f) apresentou escurecimento mais acentuado, indicando menor resistência à chama em comparação com a bentonita natural.

Esses resultados indicam que a incorporação do reforço tornou os bionanocompósitos mais resistentes. Embora a pilarização da bentonita possa modificar favoravelmente algumas características estruturais, a bentonita natural demonstrou melhor desempenho em termos de resistência térmica.

Conclusão

As análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram que a incorporação das argilas proporcionou uma estrutura porosa mais organizada e paredes mais espessas, conferindo reforço estrutural às espumas. A espectroscopia FTIR confirmou a boa interação entre a matriz polimérica e as argilas, especialmente em relação à bentonita pilarizada, que apresentou interações adicionais relacionadas aos pilares metálicos. Os ensaios mecânicos demonstraram que a presença de partículas de argila reduziu ligeiramente o módulo de elasticidade da matriz, devido à interrupção da continuidade do polímero, os valores obtidos são compatíveis com espumas de baixa densidade descritas na literatura. Em relação à adsorção de CO_2, as espumas

bionanocompósitas mostraram desempenho superior às argilas isoladas, evidenciando que a matriz polimérica favorece a formação de uma rede porosa estável e eficiente na captura de gases. Nos testes de absorção de água, a presença das argilas atuou como barreira física, reduzindo significativamente a absorção e aumentando a estabilidade à umidade. Nos testes de resistência à chama, verificou-se que a bentonita natural proporcionou o melhor desempenho térmico, preservando a estrutura das espumas e retardando a propagação do fogo, enquanto a bentonita pilarizada apresentou menor eficiência nesse aspecto.

Dessa forma, as espumas bionanocompósitas desenvolvidas mostraram-se materiais promissores, combinando biodegradabilidade, resistência térmica, capacidade de adsorção de CO_2 e estabilidade à umidade. A incorporação de bentonita destacou-se como a estratégia eficaz para aumentar a resistência à chama, reforçando o potencial dessas espumas como alternativa sustentável aos materiais poliméricos sintéticos em aplicações industriais e ambientais.

Referências

ALBANEZ, Nelma. Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita) amido e sacarose. TesesUSP, 2008.

ALMEIDA, Jackson Azevedo de. Bionanocompósitos de baixa densidade baseados em amido de arroz, pectina e paligorsquita. 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BALLESTEROS, A. et al. Polystyrene/sepiolites nanocomposite foams: Relationship between composition, particle dispersion, extensional rheology, and cellular structure. Materials Today Communications, [s. l.], v. 29, 2021a.

CARDOSO, Elizabeth. Desenvolvimento de espumas parcialmente biodegradáveis a partir de blendas de PP/HMSPP com polímeros naturais e sintéticos. TesesUSP, 2014.

CASTALDI, D.; et al. Pilarização de argilas: síntese, propriedades e aplicações. Applied Clay Science, v. 27, n. 1-2, p. 9-20, 2004.

DARDER, M.; ARANDA, P.; RUIZ-HERNÁNDEZ, E.; HERRERA-MEDINA, J. Clay–polymer nanocomposites: Preparation, properties and applications. Chemical Society Reviews, v. 36, n. 10, p. 1629–1640, 2007.

DARDER, Margarita; MATOS, Charlene; ARANDA, Pilar; GOUVEIA, Rubia; RUIZ-HITZKY. Bionanocomposite foams based on the assembly of starch and alginate with sepiolite fibrous clay. Carbohydrate Polymers, ScienceDirect, v. 157, p. 1933–1939, fev. 2017.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. Ciência Rural, SciELO, v. 39, p. 246–263, jun. 2009.

SOYKEABKAEW, Nattakan; THANOMSILP, Chuleeporn; SUWANTONG, Orawan. A review: Starch-based composite foams. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, ScienceDirect, v. 78, p. 246–263, nov. 2015.

ZHANG, H.; WANG, Y.; LI, J. Morphological analysis of clay-polymer nanocomposites: Effect of clay type. Applied Clay Science, v. 178, p. 105–112, 2019.

Anexos

Figura 1 - Fluxograma da metodologia de síntese

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Figura 3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Figura 4 - Gráfico de ensaio de compressão

Figura 5 - Antes e depois das espumas após a compressão

Figura 6 - Gráficos de Adsorção de CO_2 (Argila Bentonita e Compósito)

Figura 7 - Gráficos de Adsorção de CO_2 (Argila Bentonita Pilarizada e Compósito)

Figura 8 - Resultados de Absorção de água

Figura 9 – Resultados de teste de chama

CÓDIGO: ET1560

AUTOR: JOSE WALLESON VERISSIMO DE SOUZA

ORIENTADOR: POLLYANA SOUZA CASTRO

TÍTULO: Desenvolvimento de Instrumentação Analítica para monitoramento de processos químicos em tempo real (online monitoring)

Resumo

O descarte de lixo eletrônico cresce em ritmo alarmante, configurando um desafio ambiental e social. Em 2024, o Brasil gerou 2,4 milhões de toneladas desse resíduo, com baixa taxa de reciclagem. Considerando a presença de metais nobres em microchips descartados, este trabalho propõe sua reciclagem para a fabricação de sensores eletroquímicos de baixo custo, sustentáveis e alinhados à economia circular. Moldes foram projetados em AutoCAD™ e impressos por tecnologia de impressão 3D, permitindo a confecção de eletrodos encapsulados em resina epóxi na forma de um arranjo de microeletrodos de ouro. A caracterização morfológica (MEV/EDS) confirmou a exposição das estruturas metálicas, enquanto a voltametria cíclica demonstrou comportamento sigmoidal típico de microeletrodos, com respostas reprodutíveis e reversíveis. Os resultados comprovam a viabilidade da proposta, com aplicações promissoras no monitoramento de espécies químicas em matrizes ambientais, farmacêuticas e clínicas. Inserido no conceito de urban mining, o projeto transforma resíduos eletrônicos em insumos valiosos, contribuindo para a sustentabilidade e abrindo espaço para iniciativas empreendedoras em tecnologias limpas, unindo inovação científica, impacto ambiental positivo e oportunidades econômicas.

Palavras-chave: lixo eletrônico; sensores sustentáveis; impressão 3D; eletroquímica

TITLE: Development of Analytical Instrumentation for Real-Time Monitoring of Chemical Processes (Online Monitoring)

Abstract

Electronic waste is growing at an alarming rate, posing both environmental and social challenges. In 2024, Brazil generated 2.4 million tons of this waste, with a low recycling rate. Considering the presence of noble metals in discarded microchips, this work proposes their recycling for the fabrication of low-cost, sustainable electrochemical sensors aligned with the principles of the circular economy. Molds were

designed in AutoCAD™ and produced via 3D printing technology, enabling the construction of epoxy-resin-encapsulated electrodes in the form of a gold microelectrode array. Morphological characterization (SEM/EDS) confirmed the exposure of metallic structures, while cyclic voltammetry demonstrated the sigmoidal behavior typical of microelectrodes, with reproducible and reversible responses. The results confirmed the feasibility of the proposed approach, with promising applications in monitoring chemical species in environmental, pharmaceutical, and clinical matrices. Framed within the concept of urban mining, the project transforms electronic waste into valuable inputs, contributing to sustainability and opening avenues for entrepreneurial initiatives in clean technologies, thus combining scientific innovation, positive environmental impact, and economic opportunities.

Keywords: electronic waste; sustainable sensors; 3D printing; electrochemistry

Introdução

O lixo eletrônico (e-waste) é um dos resíduos de crescimento mais acelerado no mundo. Segundo o The Global E-waste Monitor 2024, o Brasil descartou cerca de 2,4 milhões de toneladas em 2024 (BALDE et al., 2024), um aumento de 15% em relação ao ano anterior. Globalmente, em 2022 foram gerados 62 milhões de toneladas, das quais apenas 22,3% tiveram destinação correta. Além de ocupar aterros, esse resíduo libera metais pesados, retardadores de chama e compostos halogenados, causando sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente (NATUME; SANT'ANNA, 2011). A ausência de políticas públicas eficazes e a baixa infraestrutura de reciclagem reforçam a necessidade de soluções que aliem inovação, sustentabilidade e redução de impactos ambientais.

Entre os componentes mais valiosos dos resíduos eletrônicos estão os microchips de placas-mãe, que apresentam estruturas micrométricas de ouro, metal de alta condutividade elétrica e estabilidade química, amplamente aplicado em dispositivos eletroanalíticos. Entretanto, a recuperação convencional desse metal é cara e ambientalmente impactante, o que torna relevante propor estratégias que favoreçam o reuso no contexto da economia circular.

Na Química Analítica, a impressão 3D tem se destacado como tecnologia inovadora, permitindo a produção rápida, personalizada e econômica de dispositivos laboratoriais (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2021). Essa técnica possibilita a criação de suportes, células, adaptadores e peças específicas, além de facilitar modificações rápidas em protótipos. A metodologia empregada neste trabalho baseia-se na impressão 3D por modelagem por deposição fundida (FDM), caracterizada pelo baixo custo e pela eliminação da necessidade de processos sofisticados, como a fotolitografia. Associado ao encapsulamento em resina epóxi, esse processo permite o aproveitamento direto de microchips reciclados na construção de sensores eletroquímicos robustos e acessíveis.

Os métodos eletroquímicos são atrativos por sua alta sensibilidade, seletividade, baixo custo e possibilidade de miniaturização, sendo alternativas competitivas a técnicas como cromatografia. O uso de microeletrodos amplia essas vantagens devido ao regime de difusão radial, que assegura correntes estáveis mesmo em baixas concentrações e sem eletrólito de suporte. Contudo, microeletrodos isolados produzem sinais de baixa

intensidade; por isso, arranjos de microeletrodos — como os presentes em microchips reaproveitados — garantem ganho de sinal sem perda de estabilidade.

Assim, o presente trabalho descreve a fabricação e caracterização de sensores eletroquímicos produzidos a partir de microchips obsoletos. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica, confirmando a integridade e funcionalidade dos dispositivos. Em etapas futuras, esses sensores poderão ser aplicados ao monitoramento de espécies químicas em matrizes ambientais, farmacêuticas e clínicas. A proposta integra sustentabilidade, inovação científica e potencial empreendedor, alinhando-se ao conceito de urban mining, no qual resíduos eletrônicos são transformados em recursos tecnológicos de alto valor agregado. Dessa forma, o projeto contribui para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, em especial o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura).

Metodologia

2.1 Reagentes e soluções: Todos os reagentes foram utilizados em grau analítico, sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada proveniente de sistema de osmose reversa (resistividade ≥ 18 MΩ·cm).

2.2 Calibração da impressora 3D: A calibração foi necessária para assegurar qualidade às peças impressas, já que as configurações padrão não forneceram resistência adequada. Primeiramente, aplicou-se o método da torre de temperatura, que consiste em segmentos impressos em diferentes temperaturas do bico extrusor (Figura 1a). O ensaio permite identificar a faixa ideal, pois temperaturas baixas comprometem a adesão entre camadas, enquanto valores elevados geram defeitos como stringing e superfícies rugosas (SHER, 2020). A análise indicou 185 ºC como temperatura ótima para o material, equilibrando aderência, acabamento e precisão dimensional (Tabela 1). Em seguida, imprimiu-se um cubo de calibração (20 × 20 × 20 mm) (Figura 1b), amplamente empregado para verificar precisão dimensional, regularidade de camadas e qualidade superficial. A comparação entre dimensões reais e nominais permitiu identificar falhas de extrusão, retração ou variações de velocidade. Esse ensaio também definiu o ajuste da mesa aquecida, essencial para boa adesão da primeira camada e para evitar defeitos como warping. A partir dos testes, foram fixados os parâmetros finais de impressão: extrusor a 185 ºC, mesa a 60 ºC, espessura de camada de 0,2 mm, densidade de preenchimento de 30% e velocidade de 40 $mm \cdot s^{-1}$ (Tabela 1).

2.3 Prototipagem e fatiamento: Os modelos foram desenvolvidos no software AutoCAD™, considerando as dimensões do microchip (18 × 6 mm). O formato em “marreta” foi escolhido por garantir encaixe seguro e economia de material (Figura 2). O fatiamento foi realizado no software Ultimaker Cura™ (versão 5.9.1, Windows 64-bit), onde os parâmetros de impressão foram configurados. Os arquivos gerados em formato .gcode foram enviados diretamente à impressora.

2.4 Impressão 3D dos moldes em PLA: Os moldes foram produzidos em PLA (filamento Creality HP Ultra, 1,75 mm) em impressora FDM Creality Ender 3 V3 SE.

Após a impressão, as peças foram lixadas para suavizar superfícies e facilitar o desmolde. O projeto incluiu fundo removível para simplificar a separação após a secagem (Figura 3).

2.5 Fabricação da matriz em silicone: A partir do molde em PLA, confeccionou-se a matriz em silicone (Siqmol 6014, Siquiplast), catalisada a 4% em massa. Foram pesados 142 g do material, baseando-se no volume interno dos moldes e na densidade aproximada da borracha, a fim de reduzir desperdícios. O molde foi colocado em placa de Petri e preenchido com a mistura. Após 24 h de cura, as peças foram desmoldadas, resultando na matriz de silicone empregada no encapsulamento do microchip e na formação do arranjo de microeletrodos de ouro (Figura 4).

2.6 Preparação da estrutura interna do eletrodo: Foi utilizado um microchip modelo LM348N (Figura 5a). Os pinos foram soldados a fio de cobre flexível, posteriormente conectado a uma haste rígida de cobre (1 mm de diâmetro × 110 mm de comprimento) utilizando tinta condutiva de prata (Epo Tek, EUA). O resultado pode ser visualizado na Figura 5b. Para isolamento elétrico e fixação adequada, foi adicionado tubo termoplástico (Figura 5c).

2.7 Encapsulamento em resina epóxi: A estrutura interna foi posicionada no centro da matriz de silicone, de modo que apenas a haste de cobre permanecesse exposta como terminal de contato. A matriz foi então preenchida lentamente com resina epóxi (Redelease 2004) e catalisador (Redelease 3154), na proporção 100:43 (m/m), conforme recomendações do fabricante. Após 24 h de cura, o eletrodo foi desmoldado (Figura 6).

2.8 Finalização do eletrodo: As laterais do eletrodo encapsulado foram lixadas para remover excessos. A face contendo o microchip foi polida com lixas de diferentes granulometrias (G120 a G2000) até a exposição das estruturas de ouro. O dispositivo foi lavado com água destilada e submetido a banho ultrassônico (Elma Transsonic T460, 35 kHz, 30 min, em acetona) para remoção de resíduos.

2.9 Caracterização morfológica e eletroquímica: A superfície do eletrodo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan Vega 4, LABCIM-UFRN) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizada para mapeamento elementar (Figuras 7 e 8). A caracterização eletroquímica foi realizada em potenciostato Autolab PGSTAT302N (software NOVA 2.11), utilizando célula convencional de três eletrodos: o sensor produzido como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl/KCl(3M) como referência e Pt como contraeletrodo. As medidas foram conduzidas por voltametria cíclica em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol·L^{-1} + KCl 100 mmol·L^{-1}, na faixa de +0,6 a –0,1 V vs. Ag/AgCl/KCl(3M), a 30 mV·s^{-1} (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Resultados e Discussões

3.1 Análise da superfície do eletrodo

A Figura 7 apresenta uma visão geral da região central do eletrodo, onde se pode observar a presença de estruturas de contraste distinto correspondentes às estruturas de ouro internas do microchip que forma o arranjo de microeletrodos de ouro. A análise em maior ampliação (Figuras 7.I e 7.II) revelou regiões bem delimitadas, com ilhas de ouro distribuídas de forma heterogênea, formando o arranjo de microeletrodos.

A caracterização elementar foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). O espectro obtido (Figura 8.I) confirmou a presença de ouro (Au) como principal componente metálico, além de identificar elementos residuais provenientes da matriz polimérica e do encapsulamento. O mapeamento elementar (Figura 8.II) demonstrou a distribuição homogênea do Au na superfície exposta do microchip, assegurando que a etapa de polimento foi eficiente para revelar os contatos metálicos de interesse.

A área geométrica do arranjo de microeletrodos foi estimada a partir das imagens obtidas por MEV, processadas no software ImageJ. O valor calculado foi de aproximadamente 0,0395 mm². Esse parâmetro é fundamental, pois a resposta eletroquímica de microeletrodos está diretamente associada à área ativa exposta e ao regime de difusão radial estabelecido ao redor da superfície eletródica.

3.2 Caracterização eletroquímica utilizando Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do arranjo de microeletrodos de ouro foi investigado por voltametria cíclica, utilizando uma solução de K3[Fe(CN)6] 10 mmol/L em KCl 100 mmol/L como eletrólito suporte. O potencial foi varrido de + 0,6 a - 0,1 V vs. Ag/AgCl/KCl(3M), com velocidade de varredura de 30 mV/s. O voltamograma resultante (Figura 9) apresentou perfil sigmoidal, característico de conjuntos de microeletrodos. Esse comportamento confirma que a geometria do arranjo proporciona um regime de difusão radial estável, distinto da difusão linear observada em eletrodos macroscópicos. Além disso, a intensidade de corrente observada foi da ordem de microampères, coerente com a literatura para esse tipo de sistema.

A soma das respostas individuais dos microeletrodos que compõem o arranjo gera uma amplificação do sinal, sem comprometer a estabilidade do processo difusional. Essa combinação garante maior sensibilidade analítica, bem como possibilidade de detecção em baixas concentrações e em condições menos controladas (por exemplo, em ausência de eletrólito de suporte ou em meios turbulentos). Esses resultados corroboram a eficácia do processo de fabricação, demonstrando que os eletrodos produzidos a partir de microchips reciclados mantêm integridade estrutural e funcionalidade eletroquímica comparável a arranjos de microeletrodos obtidos por técnicas tradicionais, como fotolitografia.

Conclusão

O presente trabalho comprovou a viabilidade da reciclagem de microchips de computadores obsoletos para a fabricação de eletrodos sustentáveis, de baixo custo e com desempenho eletroquímico satisfatório. A caracterização morfológica confirmou a exposição das estruturas metálicas de ouro, enquanto os estudos eletroquímicos revelaram o comportamento sigmoidal característico de arranjos de microeletrodos, evidenciando transporte de massa eficiente e respostas reprodutíveis.

Esses resultados demonstram que a estratégia desenvolvida não apenas substitui processos tradicionais de fabricação de eletrodos, como também promove ganhos ambientais e econômicos, alinhados à Química Verde e à economia circular. Além disso, reforça-se a importância da impressão 3D como ferramenta acessível e inovadora para a prototipagem de dispositivos analíticos, democratizando o acesso a sensores de alta performance em laboratórios de ensino e pesquisa.

Inserido no contexto de urban mining, o projeto mostra-se capaz de transformar resíduos eletrônicos em insumos de alto valor tecnológico, fortalecendo não apenas a sustentabilidade, mas também abrindo perspectivas de empreendedorismo científico. A fabricação de sensores eletroquímicos a partir de lixo eletrônico pode inspirar iniciativas de base tecnológica voltadas ao desenvolvimento de soluções limpas e sustentáveis, estimulando a criação de modelos de negócio inovadores que integrem ciência, impacto ambiental positivo e oportunidades econômicas.

Como perspectivas, este trabalho aponta para uma aplicação futura de grande relevância social e ambiental: a utilização do sensor desenvolvido no monitoramento em tempo real de espécies químicas em águas, incluindo ambientes costeiros e oceânicos, além de possíveis aplicações nas áreas farmacêutica e clínica. A metodologia de prototipagem também pode ser adaptada para outras arquiteturas de eletrodos, ampliando ainda mais as possibilidades de uso. A disponibilidade de métodos analíticos sustentáveis, de baixo custo e alta sensibilidade é essencial para acompanhar os impactos da poluição e das mudanças climáticas sobre os recursos hídricos. Ao propor o reaproveitamento de resíduos eletrônicos para gerar tecnologia capaz de proteger ecossistemas aquáticos, este projeto evidencia como a ciência pode integrar inovação, empreendedorismo, sustentabilidade e preservação ambiental, alinhando-se tanto à cultura oceânica quanto aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 6 – Água Potável e Saneamento; ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis; e ODS 14 – Vida na Água).

Referências

BALDE, C. P. et al. The Global E-waste Monitor 2024: Electronic Waste Rising Five Times Faster than Documented E-waste Recycling. 4. ed. Bonn; Geneva; Rotterdam: United Nations Institute for Training and Research (UNITAR); International Telecommunication Union (ITU); Fondation Carmignac, 2024. Disponível em: https://globalewaste.org/.

BROWNE, M. P.; REDONDO, E.; PUMERA, M. 3D printing for electrochemical energy applications. Chemical Reviews, 2019. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00783.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. 3. ed. Cham: Springer, 2021.

NATUME, R. Y.; SANT'ANNA, F. S. P. Resíduos eletroeletrônicos: um desafio para o desenvolvimento sustentável e a nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Revista de Gestão Social e Ambiental, v. 5, n. 2, p. 120–135, 2011.

RICHTER, E. M. et al. Complete additively manufactured (3D-printed) electrochemical sensing platform. Analytical Chemistry, 2019. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00783.

SHER, D. 3D Printing Failures: 2020 Edition – How to Diagnose and Repair All Desktop 3D Printing Issues. Independently Published, 2020.

SILVA, A. L. et al. A 3D printer guide for the development and application of electrochemical cells and devices. Frontiers in Chemistry, v. 9, 2021. DOI: https://doi.org/10.3389/fchem.2021.674263.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: princípios e aplicações. São Paulo: Edusp, 2013.

VAN DER VELDEN, B.; OETTING, C.; VAN DE SANDE, F. The 3D Printing Handbook: Technologies, Design and Applications. Amsterdam: 3D Hubs B.V., 2017.

ZHONG, W. et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. Materials Science and Engineering A, v. 301, n. 2, p. 125–130, 2000. DOI: https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01414-6.

SELEMANI, M. A. et al. 3D printed microfluidic devices with electrodes for electrochemical analysis. Analytical Methods, v. 16, n. 41, p. 6941–6953, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/D4AY01701C.

Anexos

Figura 1

Figura 2

Figura 3

Figura 4

Figura 5

Figura 6

Figura 7

Figura 8

Figura 9

Tabela 1

CÓDIGO: ET1600

AUTOR: KALLYNE FERREIRA DAMASCENA

ORIENTADOR: ROSANGELA DE CARVALHO BALABAN

TÍTULO: Influência de cátions divalentes na viscosidade de soluções de κ-carragenena para aplicação em fluidos de perfuração

Resumo

Este trabalho teve como objetivo investigar a eficiência da κ-carragenana (KC), um polissacarídeo de origem natural, como aditivo viscosificante em fluidos de perfuração, especialmente na presença de diferentes íons divalentes. As soluções de KC foram preparadas e avaliadas em diferentes concentrações e combinações com cátions mono e divalentes, incluindo Na^+, K^+, Ca^{2+} e Ba^{2+}, além da molécula de manitol. Os resultados dos estudos reológicos demonstraram um comportamento pseudoplástico em todas as formulações, com destaque para as amostras contendo cátions divalentes, que apresentaram maior viscosidade devido à capacidade de promover ligações iônicas cruzadas entre as cadeias poliméricas. Avaliações adicionais em diferentes temperaturas (4 °C, 45 °C e 65 °C) mostraram que a viscosidade das soluções diminui com o aumento da temperatura, embora as formulações com cátions tenham se mantido superiores às amostras controle. Nos fluidos de perfuração formulados, verificou-se que a presença de KCl promoveu o melhor desempenho térmico e reológico, especialmente em condições de temperatura elevada, sugerindo seu potencial como aditivo estabilizante em operações de perfuração sob gradiente térmico.

Palavras-chave: k-carragenana;fluido de perfuração;reologia;íons divalentes;viscosidad

TITLE: Influence of divalent cations on the viscosity of κ-carrageenan solutions for application in drilling fluids

Abstract

This study aimed to investigate the effectiveness of κ-carrageenan (KC), a naturally occurring polysaccharide, as a viscosifying additive in drilling fluids, particularly in the presence of different divalent ions, aiming to reduce thermal conductivity and mitigate Annular Pressure Buildup (APB). KC solutions were prepared and evaluated at different concentrations and in combinations with monovalent and divalent cations, including Na^+, K^+, Ca^{2+}, and Ba^{2+}, in addition to the mannitol molecule as a reference. The results of the rheological studies demonstrated pseudoplastic behavior in all formulations, with

emphasis on the samples containing divalent cations, which presented higher viscosity due to their ability to promote ionic cross-linking between the polymer chains. Additional evaluations at different temperatures (4 °C, 45 °C, and 65 °C) showed that the viscosity of the solutions decreased with increasing temperature, although the salt-containing formulations remained superior to the control samples. In the formulated drilling fluids, the presence of KCl promoted the best thermal and rheological performance, especially at elevated temperatures, suggesting its potential as a stabilizing additive in drilling operations under thermal gradients.

Keywords: kapp-carrageenan; drilling fluid; rheology; divalent ions; viscosity

Introdução

Fluidos de perfuração são sistemas complexos de líquidos envolvendo emulsões, aeração e partículas suspensas que são quimicamente ajustado para diferentes aplicações em poços de petróleo [1]. Esses fluidos desempenham várias funções, como: controlar as pressões da formação, remover os cascalhos do poço, resfriar e lubrificar a broca, além de manter a estabilidade do poço. O fluido de perfuração é composto por vários componentes (denominados de aditivos) e pode ser produzido à base de água, óleo ou gás[2]. Os fluidos à base de água (WBDF do inglês, WaterBasedDrillingFluids) são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e menor impacto ambiental.

Nas fases iniciais de perfuração, utiliza-se frequentemente a estratégia de perfuração sem riser, conhecida como Pump and Dump. Nesse processo, o fluido de perfuração é bombeado para circular no poço apenas uma vez e, em seguida, descarregado diretamente no leito marinho, sem retorno ao sistema. Essa abordagem exige volumes significativos de fluido de perfuração para cada operação. No entanto, considerando que os reservatórios estão situados a grandes distâncias da costa, aproximadamente 340 km, a logística necessária para o fornecimento de equipamentos e materiais, incluindo o fluido de perfuração, representa um

dos principais desafios operacionais nessas condições. Além disso, considerando que o fluido tende a ser descartado no mar, o mesmo deve atender uma série de parâmetros ambientes afim de não alterar a biota marinha..

Considerando a questão de logística e ambiental, tem-se a necessidade de desenvolver estratégias que contemplem ambas os cenários. Considerando o grande volume de fluído, uma das estratégias que podem ser adotadas é o uso de fluídos concentrados, com alta viscosidade, que possam ser diluídos momento antes da injeção no posso. A ideia dessa estratégia é utilizar, na plataforma, o menor volume possível de fluido concentrado que seja bombeável e que possa ser diluído com água do mar. Essa diluição aumentaria, consequentemente, sua capacidade volumétrica de aplicação. Assim, quanto maior o fator de diluição do fluido, maior será seu potencial de aplicação e menor será o custo associado.

Tradicionalmente, os agentes viscosificantes poderiam ser utilizados em altas concentrações, ampliando a quantidade de diluições e consequentemente, o número de aplicações. Contudo, quanto maior for a concentração de agente viscosificante, tal como

goma xantana, maior será o custo do fluído. Além disso, dependendo da faixa de concentração, o fluido pode tornar-se não bombeável. Diante disso, uma nova abordagem deve ser adotada a fim de solucionar tal problema.

A K-carragenana (KC), em particular, possui estrutura linear formada por unidades repetitivas de galactose e 3,6-anhidro-galactose, com um grupo sulfato por dímero, conferindo-lhe propriedades gelificantes em presença de íons específicos. Essa interação com cátions favorece a transição conformacional para estruturas helicoidais e, consequentemente, o aumento da viscosidade e formação de géis estáveis [3]. Um estudo produzido por Stefan Iglauere YongfuWu, demonstra que soluções diluídas de ι- e κ-carragenanapodem alcançar viscosidades muito superiores às de poliacrilamida sob elevada salinidade, o que é particularmente relevante para recuperação aprimorada de petróleo (Enhanced OilRecovery – EOR). Esse resultado revela o potencial da carragenanacomo substituto biodegradável em processos tradicionalmente dominados por polímeros sintéticos.

Com isso, a proposta deste trabalho consiste em investigar a eficiência da K-carragenana, na presença de diferentes cations mono- e divalentes, como agente viscosificante em fluidos de perfuração para aplicações no cenário do pré-sal.

Metodologia

2.1. Reagentes

Kappa-Carragenana, goma xantana, carbonato de sódio (Na2CO3),amido comercial, cloreto de cálcio (KCl), cloreto de sódio (NaCl, Synth), óxido de magnésio (MgO), triazina, calcita 2-44 e lubrificante. Os reagentes sem a especificação do fabricante foram doados pela empresa Petrobras S.A. Todos os produtos foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

2.2. Preparação das soluções de carragenana e de metais

As soluções de carragenana foram preparadas dissolvendo-a em 500mL de água deionizada aquecida (70°C) sob agitação por 30 minutos. As concentrações dos metais variaram de 0 a 20% em peso (m/m), utilizadandocomo cátions Na+, K+, Mg2+ e Ca2+. Além dos cátions citados, testou-se também a influência do manitol.

A influência das soluções contendo cátions sobre a viscosidade das soluções poliméricas foram avaliadas a partir de misturas em diferentes proporções (solução de polimero:solução de cátions): 1:1; 1.5:1; 1:1,5; 2:2. Em todos os ensaios, manteve-se constante o volume de 2 mL da solução de KC, ao qual foram adicionados 2 mL da solução metálica juntamente com água, distribuída conforme as respectivas proporções testadas.

2.3. Preparação do fluido de perfuração à base de água

Para preparação dos fluidos de perfuração, com a composição descrita na Tabela 1,foi utilizado um agitador de bancada (Hamilton Beach). Os aditivos foram adicionados na ordem que aparecem na Tabela 1, seguindo os respectivos tempos de agitação

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o comportamento reológico das formulações de KC combinadas com diferentes cátions metálicos (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Na^{+} e K^{+}) e manitol, na proporção 1,5mL de solução metálica e 0,5mL de água.Observa-se que todas as amostras exibiram comportamento pseudoplástico, sendo uma resposta típica de sistemas poliméricos em solução, uma vez que o cisalhamento promove o alinhamento e a orientação das cadeias, diminuindo a resistência ao escoamento.

Entre os diferentes cátions avaliados, destaca-se a formulação de Kappa-Carragena com o íon Bário (na proporção 1.5) com água (proporção 0.5), que apresentou os maiores valores de viscosidade. Este resultado sugere que o íon Ba^{2+} possui elevada capacidade de interação com os grupos aniônicos presentes na estrutura da K-carragenana, promovendo a formação de uma rede tridimensional mais densa e estável. A amostra contendo Ca^{2+} também apresentou viscosidade elevada, corroborando o papel dos cátions divalentes na intensificação da viscosidade.

Por outro lado, as formulações contendo cátions monovalentes (Na^{+} e K^{+}) exibiram valores de viscosidade significativamente menores, indicando que esses íons apresentam menor capacidade de formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Esse comportamento está de acordo com estudos prévios que reportam a maior eficácia de cátions divalentes na modificação das propriedades reológicas de polissacarídeos iônicos, em comparação com cátions monovalentes.

Após a avaliação inicial das soluções individuais de KC associadas a diferentes cátions metálicos, procedeu-se à mistura dos íons Ba^{2+}, K+ e Ca^{2+}, e as propriedades reológicas foram analisadas em três temperaturas distintas (4 °C, 45 °C e 65 °C), conforme ilustrado nas Figuras 2, 3 e 4.

No caso do ensaio realizado a 4°C, as amostras contendo cátions ($CaCl_2$, $BaCl_2$ e a mistura $CaCl_2$ + $BaCl_2$) apresentaram viscosidades significativamente superior à amostra controle (KC branco), o que reforça a capacidade dos cátions divalentes em promover ligações iônicas cruzadas entre as cadeias poliméricas. Entre elas, a mistura doscátions (Ba^{2+} + Ca^{2+}) apresentou desempenho intermediário, indicando possível efeito sinérgico parcial.

Na temperatura de 45°C, observou-se leve redução dos valores absolutos de viscosidade em relação à condição de 4°C. Essa diminuição pode estar associada ao aumento da mobilidade térmica das cadeias poliméricas, que dificulta a manutenção das interações iônicas. Ainda assim, a presença dos cátions divalentes continuou a conferir maior viscosidade em comparação ao controle.

Por fim, a 65 °C, verificou-se queda mais acentuada da viscosidade em todas as amostras, o que evidencia a forte influência da temperatura sobre a estabilidade das interações polímero-sal. Apesar disso, as formulações contendo Ca^{2+}, Ba^{2+} e a mistura de ambos mantiveram-se mais viscosas, confirmando o papel estrutural dos cátions divalentes mesmo em condições de maior energia térmica.

Na etapa seguinte, foram formulados fluidos de perfuração contendo 2g de KC, com o objetivo de avaliar o efeito da presença de cátions sobre as propriedades reológicas, em particular em função da temperatura. As condições comparadas foram: (i) fluido base contendo apenas goma xantana (XG), (ii) fluido com KC e sem adição de cátions, (iii) fluido com KCl e (iv) fluido na presença dos cátions listados na tabela. Os resultados obtidos para as temperaturas de 4 °C, 45 °C e 65 °C estão apresentados na Figura 5, 6 e 7.

Na condição de 4 °C, observa-se que o fluido contendo apenas KC exibiu valores de viscosidade superiores aos obtidos com o fluido base (XG), indicando que a adição da kappa promove incremento significativo da resistência ao escoamento. A presença de KCl ou da mistura de cátions resultou em valores próximos, sugerindo que, em baixa temperatura, o principal fator de viscosificação é a concentração de KC.

A 45 °C, entretanto, nota-se que o fluido contendo KC + KCl apresentou viscosidade mais elevada em praticamente toda a faixa de cisalhamento. Esse resultado mostra que o KCl exerce efeito estabilizante sobre a rede polimérica da KC, possivelmente por meio da blindagem das cargas negativas, que reduz a repulsão eletrostática entre cadeias e favorece interações secundárias. O fluido com todos os cátions apresentou comportamento intermediário, enquanto a ausência de cátions resultou em viscosidade inferior, destacando a importância dos íons para a manutenção da estrutura polimérica em temperaturas mais elevadas.

Na condição de 65 °C, verificou-se a queda mais acentuada da viscosidade, consequência do aumento da mobilidade térmica e da quebra parcial das interações intermoleculares. Ainda assim, a formulação contendo KC + KCl manteve valores superiores aos demais sistemas, demonstrando maior resistência térmica. O fluido sem cátions, por outro lado, apresentou desempenho significativamente inferior, reforçando que a presença de eletrólitos é essencial para a estabilidade da rede polimérica sob condições de maior energia térmica.

De forma geral, os resultados indicam que a adição de cátions é determinante para a estabilidade térmica dos fluidos à base de KC. Entre os sistemas avaliados, a formulação contendoKC + KCl apresentou o melhor desempenho reológico, especialmente em temperaturas elevadas, o que a torna mais promissora para aplicação em fluidos de perfuração sujeitos a condições de gradiente térmico.

Conclusão

Os resultados obtidos confirmam que a κ-carragenana apresenta desempenho promissor como aditivo viscosificante em fluidos de perfuração, sobretudo na presença de cátions. Entre as formulações testadas, o sistema contendo KC + KCl mostrou maior estabilidade reológica e resistência térmica, sendo o mais indicado para aplicações em ambientes de alta pressão e temperatura. Dessa forma, a utilização de polímeros naturais como a carragenana pode representar uma alternativa sustentável e eficaz para mitigar o problema do APB em operações de perfuração offshore.

Referências

[1] Al-Shargabi, M., Davoodi, S., Wood, D. A., Al-Musai, A., Rukavishnikov, V. S., & Minaev, K. M. (2022). Nanoparticle applications as beneficial oil and gas drilling fluid additives: A review. Journal of Molecular Liquids, 352, 118725.

[2] Apaleke, A. S., Al-Majed, A., & Hossain, M. E. (2012). Drilling fluid: State of the art and future trend. All Days.

[3] Stefan Iglauer, Yongfu Wu, Patrick Shuler, Yongchun Tang, William A. Goddard, Dilute iota- and kappa-Carrageenan solutions with high viscosities in high salinity brines,

Journal of Petroleum Science and Engineering,Volume 75, Issues 3–4,2011,

Anexos

Tabela 1. Composição do Fluido de Perfuração.***

Figura 1: Comportamento reológico das combinações da Kappa com os cations.

Figura 2: Gráfico da viscosidade da Kappa juntamente com a combinação dos cátions na temperatura de 4°C.

Figura 3: Gráfico da viscosidade da Kappa juntamente com a combinação dos cátions na temperatura de 45°C.

Figura 4: Gráfico da viscosidade da Kappa juntamente com a combinação dos cátions na temperatura de 65°C.

Figura 5: Gráfico da viscosidade do fluido na presença dos cátions na temperatura de 4°C.

Figura 6: Gráfico da viscosidade do fluido na presença dos cátions na temperatura de 45°C.

Figura 7: Gráfico da viscosidade do fluido na presença dos cátions na temperatura de 65°C.

CÓDIGO: ET1606

AUTOR: KAUA FILGUEIRAS DE LUCENA COUTO

COAUTOR: MÁGNO KLEBSON AUGUSTINHO SENA

COAUTOR: ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO

ORIENTADOR: AMANDA DUARTE GONDIM

TÍTULO: Produção de Bioquerosene de Aviação por Conversão Catalítica de Iso-butanol através do Processo Alcohol-to-Jet (ATJ)

Resumo

Este trabalho objetivou a produção de bioquerosene de aviação (BioQAV) a partir da conversão de isobutanol pela rota Alcohol-to-Jet (ATJ), utilizando um catalisador de hidroxiapatita impregnado com 10% de nióbio (10% Nb/HA). O catalisador foi sintetizado por precipitação química e impregnação por umidade incipiente , sendo posteriormente caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios X (FRX). As análises de caracterização confirmaram a formação da fase hexagonal da hidroxiapatita, com uma razão molar Ca/P de 1,56, e a efetiva impregnação do óxido de nióbio (Nb_2O_5), que resultou em uma carga metálica de 13,37% e morfologia de aglomerados globulares irregulares. As reações foram realizadas em reator batelada, variando a massa de catalisador em 5%, 10%, 15% e 20% (m/m), com os produtos líquidos analisados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS). Os resultados demonstraram que a máxima conversão em hidrocarbonetos (61%) foi alcançada com 15% de catalisador , ao passo que a maior seletividade para a fração de interesse do BioQAV (C8-C16), de 83%, foi obtida com 10% de catalisador. Conclui-se que a quantidade de catalisador é um parâmetro crítico que dissocia a máxima conversão da ótima seletividade, e que o catalisador 10% Nb/HA é um material promissor para a produção seletiva de BioQAV pela rota ATJ.

Palavras-chave: alcohol-to-jet; iso-butanol; hidroxiapatita; nióbio

TITLE: Bio-jet Fuel Production from the Catalytic Conversion of Isobutanol via the Alcohol-to-Jet (ATJ) Process

Abstract

This work aimed at the production of aviation bio-kerosene (bio-jet fuel) from the conversion of isobutanol via the Alcohol-to-Jet (ATJ) route, using a hydroxyapatite catalyst impregnated with 10% niobium (10% Nb/HA). The catalyst was synthesized by chemical precipitation and incipient wetness impregnation, and subsequently characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Fluorescence (XRF). The characterization analyses confirmed the formation of the hexagonal hydroxyapatite phase, with a Ca/P molar ratio of 1.56, and the effective impregnation of niobium oxide (Nb_2O_5), which resulted in a metallic loading of 13.37% and a morphology of irregular globular agglomerates. The reactions were carried out in a batch reactor, varying the catalyst mass by 5%, 10%, 15%, and 20% (wt/wt), with the liquid products analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The results demonstrated that the maximum conversion to hydrocarbons (61%) was achieved with 15% catalyst, whereas the highest selectivity towards the bio-jet fuel fraction of interest (C8-C16), of 83%, was obtained with 10% catalyst. It is concluded that the amount of catalyst is a critical parameter that decouples maximum conversion from optimal selectivity, and that the 10% Nb/HA catalyst is a promising material for the selective production of bio-jet fuel via the ATJ route.

Keywords: alcohol-to-jet; isobutanol; hydroxyapatite; niobium

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A dependência de combustíveis fósseis para a crescente demanda global de energia tem agravado a crise climática e a poluição do ar (HAN HOE GOH et al., 2022). No setor de aviação, que depende exclusivamente do querosene fóssil (Jet A e Jet A-1), a busca por rotas alternativas para a produção de bioquerosene é urgente, visto que os biocombustíveis tradicionais não atendem às exigências de motores de aeronaves (LIU et al., 2024).

Uma rota promissora para o bioquerosene é o processo "Alcohol-to-Jet" (ATJ), que converte álcoois de cadeia curta, como o iso-butanol, em hidrocarbonetos compatíveis com o querosene de aviação (BUNIAZET et al., 2019; GUO et al., 2021). A rota do iso-butanol é particularmente vantajosa por sua estrutura ramificada e formação de carbocátion terciário, que facilita a obtenção de hidrocarbonetos na faixa C8−C16, ideal para o bioquerosene (DEDOV et al., 2021). O processo ATJ de iso-butanol para bioquerosene envolve três etapas principais: a desidratação do álcool para formar butenos e a subsequente oligomerização e hidrogenação desses butenos para formar as cadeias de hidrocarbonetos mais longas (C8−C16). As propriedades dos butenos (lineares e ramificados) e as condições de reação são cruciais para a seletividade e o rendimento do produto final.

Para a viabilidade do processo ATJ, é crucial o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes e de baixo custo. A hidroxiapatita (HA), com razão molar Ca/P = 1,67, é um material biocerâmico promissor. Sua estrutura porosa e estabilidade térmica a tornam um suporte ideal para a impregnação de metais, como o nióbio (Nb), que otimiza sua atividade catalítica (SARANYA; RANI, 2021; MAGALHÃES, 2020). A HA não é

apenas biocompatível e não tóxica, mas também possui sítios ativos ácidos e básicos em sua superfície que podem ser ajustados. O nióbio é um elemento que tem mostrado resultados promissores na promoção da atividade catalítica da HA. A sua impregnação na estrutura da hidroxiapatita visa aumentar o número e a força dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, que são fundamentais para a desidratação do iso-butanol e a oligomerização dos butenos. Além disso, o uso de resíduos das cascas de ovos de galinha como fonte de cálcio para a síntese da HA reduz custos de matéria-prima e promove a economia circular (JUSTINO, 2016; MORENO, 2015; TONG et al., 2022). A síntese da HA por precipitação química, utilizando este resíduo, representa uma abordagem sustentável e economicamente viável para a produção de catalisadores para o processo ATJ.

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de bioquerosene de aviação a partir do iso-butanol. Para isso, será empregado um catalisador de HA-Nb, sintetizado por precipitação química e impregnado via umidade incipiente com nióbio. A eficiência e a seletividade deste catalisador na conversão do iso-butanol em bioquerosene de aviação serão avaliadas.

Metodologia

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: Óxido de Cálcio (CaO), Ácido Fosfórico (H3PO4) com pureza de 85%, Hidróxido de Amônio (NH4OH) com pureza de 33%, Pentacloreto de Nióbio (NbCl5) com pureza de 99,99%, Etanol (EtOH) com pureza de 99% e o iso-butanol (C4H10O) com pureza de 99%.

2.2 PREPARO DO CATALISADOR

2.2.1 Síntese da Hidroxiapatita e Impregnação com Nióbio

O catalisador de hidroxiapatita (HA) foi preparado conforme o procedimento descrito na por J. Dobosz e colaboradores. Para obter o catalisador com 10 % em massa de nióbio (10% Nb/HA), a HA foi impregnada por umidade incipiente com solução de pentacloreto de nióbio (NbCl5) na proporção de 10 % (m/m) Nb em relação ao suporte. Após a secagem, a amostra 10% Nb/HA foi calcinada em ar sintético com rampas de aquecimento de 5 °C/min até 150 °C (1 h e 30 min) e 600 °C (5 h).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

2.3.1. Difração de raios X (XRD)

A técnica de XRD foi utilizada para observar as fases cristalinas dentro das amostras de catalisador sintetizadas, utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser (Bruker AXS, Karlruhe, Alemanha). O equipamento contava com uma fenda divergente 0,6 mm, receptora 1mm, um tubo de radiação de Cu (Kα, λ = 1,5406 Å; 30 kV, 10 mA; detector LynxEye) e uma faixa de varredura de 2θ = 10-80°. As fases foram identificadas utilizando o software X'Pert HighScore Plus.

2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de Hidroxiapatita (HA) e Hidroxiapatita impregnada com nióbio (10% Nb/HA) foram posicionadas em um suporte. Em seguida, as amostras foram fixadas em um porta-amostra e micrografadas eletronicamente usando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi (modelo TM3000).

2.3.3. Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDX)

Foi realizada a análise de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDX) em um aparelho BRUKER S2 PUMA - SERIES II, utilizando tubo de Pd com potência máxima de 50 W, voltagem máxima de 50 kV, corrente máxima de 1 mA e detector HighSense Silicon Drift Detector (HighSenseSDD).

2.4 OBTENÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL

2.4.1 Reação de Alcohol-to-Jet (ATJ)

Para esta etapa da pesquisa, foi utilizado um Reator PVT (Pressão, Volume e Temperatura) da marca AmAr Equipment PVT (modelo A1425). Foram realizadas quatro reações, denominadas de: Ensaios 5% (m/m), 10% (m/m), 15% (m/m) e 20% (m/m). As siglas de cada ensaio estão relacionadas com a variação da massa do catalisador para a massa do Iso-butanol. Todas as reações respeitaram as mesmas condições, sendo estas divididas em três etapas. A 1ª sendo uma purga de gás nitrogênio (N2) com pressão de 5,0 bar à temperatura ambiente (30 min); a 2ª operou à temperatura de 280 °C com uma pressão autógena de 60,0 bar, com rotação de 300 rpm (4 h); a 3ª, por fim, foi resfriado para temperatura de 150 °C, injeção de 20,0 bar de gás hidrogênio (H2), mantendo a mesma velocidade de rotação (1 h). O produto final foi submetido a uma filtração simples para separação da fase líquida e sólida. A fase líquida foi enviada para análise de caracterização.

2.4.2 Caracterização do bicombustível

A fração líquida, com as mesmas denominações, foi diluída em acetona e diclorometano. As amostras 5% (m/m) e 10% (m/m) foram diluídas duas vezes, 15% (m/m) foi diluída cinco vezes e 20% (m/m) sofreu quatro diluições. Assim, sendo analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGMS), utilizando um equipamento modelo ISQ da Thermo Scientific. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna DB-5MS (Restek) com dimensões de 30 m × 0,25 mm ×0,25 µm, utilizando hélio (99,999% de pureza) como gás de arraste, com fluxo constante de 1,0 mL/min. O programa de temperatura do forno consistiu em: 60 °C por 5 minutos, seguido

de aquecimento até 330 °C a uma taxa de 12 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 12 minutos.

Resultados e Discussões

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.3.1 XRD

Nos difratogramas apresentados na Figura 1, referentes às amostras HA e 10%Nb/HA, observa-se a formação de uma fase única, compatível com os padrões característicos da hidroxiapatita.

Figura 1: a) DRX da amostra 10%Nb/HA em azul, HA em vermelho, Carta ICSD: 00-007-0061 para Nb2O5 e ICSD: 01-086-1199 HA.

Os principais picos de difração foram identificados nos ângulos 2θ, correspondendo aos planos cristalinos que estão em conformidade com a carta cristalográfica de referência, código ICSD: 01-086-1199. Confirmando a estrutura hexagonal da hidroxiapatita de grupo espacial do tipo p 63/m (NUR et al. 2020). Após a impregnação com nióbio, a estrutura da hidroxiapatita é parcialmente preservada, embora se observe uma leve redução e deslocamento dos principais picos de difração, atribuída à presença de óxido de nióbio (Nb2O5), verificadas de acordo com a carta cristalográfica ICSD: 00-007-0061, confirmando a formação da fase de óxido de nióbio na matriz da hidroxiapatita.. Na amostra contendo 10% de nióbio, há uma sobreposição dos planos do Nb2O5 em relação aos planos da HA, considerando que essa sobreposição pode ser atribuída à colisão de partículas dos dois materiais, revela uma redução crescente no tamanho do cristalito e um aumento na microdeformação na rede cristalina do HA, indicando que apenas as partículas de HA foram impactadas pela colisão com as partículas de Nb2O5 (CASTRO et al., 2024).

3.3.2 MEV

Na Figura 2, podem ser vistos as observações dos catalisadores analisados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A amostra HA foi analisada com uma ampliação de 600x e o catalisador 10% Nb/HA sofreu ampliação de 300x.

Figura 2: b) MEV da amostra HA e c) MEV da amosra 10%Nb/HA

A análise permitiu observar que o catalisador HA foi formado possuindo uma estrutura cristalina organizada em aglomerado com formato de glóbulo irregular. A forma hexagonal das partículas não têm uma visibilidade clara, devido às aglomerações de algumas partículas, resultado do efeito da calcinação em altas temperaturas (WIDAYAT

et al., 2020). Na morfologia do catalisador HA impregnado com Nb, é presente aglomerados brancos dispersos na superfície do material, indicando que a impregnação incipiente com NbCl5 foi bem-sucedida, objetivando uma propriedade ácida no material, mantendo uma área de superfície favorável para a atividade catalítica (WIDAYAT et al., 2020).

3.3.3 FRX

A composição elementar quantitativa das amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Para a hidroxiapatita pura (HA), a análise revelou uma razão molar Ca/P de 1,56. Este valor, mesmo que ligeiramente inferior à razão estequiométrica teórica de 1,67, é conforme com a literatura, na qual as razões molares na faixa de 1,55 a 1,70 são consistentes com a preservação da fase de hidroxiapatita (SARANYA; RANI, 2021). Para a amostra 10%Nb/HA, a análise foi utilizada para determinar a carga metálica efetivamente impregnada. A partir da quantificação do óxido de nióbio (Nb_2O_5), foi calculada uma concentração mássica de 13,37% de nióbio no compósito. Este valor experimental supera o valor nominal de 10%, uma variação que pode ser atribuída à heterogeneidade do processo de impregnação e à distribuição do metal na superfície do suporte.

3. 4 REAÇÃO DE ATJ

3.4.1 CGMS

A reação foi conduzida em quatro ensaios, variando a quantidade de catalisador, padronizando os ensaios em 5% (m/m), 10% (m/m), 15% (m/m) e 20% (m/m), para o catalisador 10% Nb/HA. Os ensaios caracterizam a conversão do álcool iso-butanol em bioquerosene de aviação pela tecnologia Alcohol-to-jet, que envolve as etapas de desidratação, oligomerização e hidrogenação. Os resultados foram apresentados na Figura 3.

Figura 3: d) Conversão (%) em Hidrocarbonetos (HC) e em Oxigenados. e) Seletividade (%) dos HC em BioQAV e cadeias maiores

A eficiência da conversão, quantificada pela porcentagem de hidrocarbonetos (%HC) no produto (Gráfico d)), demonstra uma dependência não-linear com a concentração de catalisador. A conversão em hidrocarbonetos aumenta de forma satisfatória de 4% para 26% ao variar a massa do catalisador de 5% para 10%, atingindo um valor significativo de 61% de HC ao aumentar para 15% de catalisador. Contudo, um aumento da massa do catalisador para 20% resulta em uma perda de eficiência, diminuindo para 12%, sugerindo uma diminuição da atividade catalítica em altas concentrações. Isso indica a capacidade do agente catalítico na desidratação do álcool (YAN; BAI, 2025).

A seletividade da fração de hidrocarbonetos (Gráfico e)) exibe um comportamento distinto. A produção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação (C8-C16) é otimizada com 10% de catalisador, alcançando 83% de seletividade. Em concentrações superiores (15% e 20%), a seletividade para a faixa C8-C16 decresce para 64% e 31%, respectivamente, com um aumento simultâneo na formação da fração pesada (>C16). A análise conjunta dos dados evidencia uma relação entre eficiência e seletividade: a massa

do catalisador que maximiza a conversão em hidrocarbonetos (15%) não coincide com a que otimiza a seletividade para o BioQAV (10%). Esta dissociação indica que, enquanto 15% de catalisador acelera a desoxigenação, quantidades catalíticas superiores a 10% promovem reações de oligomerização mais extensas, prejudicando a seletividade para o produto de interesse (SOUSA, 2023).

Conclusão

4. CONCLUSÃO

O catalisador de Hidroxiapatita impregnado com 10% de nióbio (10% Nb/HA) foi sintetizado e caracterizado com sucesso, confirmando a formação das fases cristalinas esperadas e a efetiva impregnação do metal. O material demonstrou atividade catalítica na conversão de isobutanol em hidrocarbonetos pela rota Alcohol-to-Jet (ATJ), exibindo uma forte dependência da massa de catalisador empregada. Os resultados evidenciam uma relação entre a eficiência da conversão e a seletividade para o produto de interesse. A máxima eficiência de desoxigenação, com 61% de conversão em hidrocarbonetos, foi alcançada com 15% (m/m) de catalisador. No entanto, a maior seletividade para a fração de bioquerosene de aviação (C8-C16), de 83%, foi obtida com 10% (m/m) de catalisador, condição em que massas de catalisador superiores favoreceram a oligomerização para cadeias mais longas (>C16). Conclui-se que o catalisador 10% Nb/HA é promissor para a produção de BioQAV, sendo a otimização da quantidade do agente catalítico um parâmetro crucial para maximizar a conversão na faixa de interesse e viabilizar tecnicamente a rota.

Referências

REFERÊNCIAS

BUNIAZET, Z. et al. Unexpected selectivity of ferrierite for the conversion of isobutanol to linear butenes and water effects. Applied Catalysis B: Environmental, v. 243, p. 594-603, 2019.

CASTRO, M. A. M. et al. Solar-enhanced photodegradation of dye and drug mixture and evaluation of phytotoxicity on seed germination and growth by an eggshell HAp/Nb_2O_5 heterostructure. Ceramics International, v. 50, p. 19124-19136, 2024.

DEDOV, A. G. et al. Isobutanol conversion to petrochemicals using MFI-based catalysts synthesized by a hydrothermal-microwave method. Catalysis Today, v. 367, p. 199-204, 2021.

DOBOSZ, J.; MAŁECKA, M.; ZAWADZKI, M. Hydrogen generation via ethanol steam reforming over Co/HAp catalysts. Journal of the Energy Institute, v. 91, p. 411-423, 2018.

GUO, X. et al. Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta. Catalysis Today, v. 368, p. 196-203, 2021.

HAN HOE GOH, B. et al. Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. Energy Conversion and Management, v. 251, p. 114974, 2022.

JUSTINO, G. T. Obtenção de hidroxiapatita obtida via micro-ondas/hidrotermal. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

LIU, Z. et al. Modulating structural and acidic properties of ZSM-5 to boost dehydration-oligomerization of higher alcohols derived from fermentation ethanol upgrading to bio-jet fuel precursors. Fuel, v. 371, p. 131852, 2024.

MAGALHÃES, M. S. O. Hidroxiapatitas de ferro e cobre: aplicações na redução catalítica de óxido de nitrogênio e na adsorção de moléculas aromáticas heterocíclicas. 2020. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

MORENO, G. G. Síntese da hidroxiapatita utilizando casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

NUR, Adrian et al. Synthesis of Co/Ni – Hydroxyapatite by electrochemical method. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL, MECHANICAL, ELECTRICAL, AND CHEMICAL ENGINEERING (ICIMECE), 5., 2019. AIP Conference Proceedings, v. 2217, p. 030015, 2020.

SARANYA, S.; RANI, M. P. Sol gel synthesis of Niobium influence on Hydroxyapatite: A view of invitro, structural, morphological and studies for Biomedical Applications. Materials Today: Proceedings, v. 46, p. 1441-1450, 2021.

SOUSA, Jessica Nicole Barros de. Hidrocarbonetos avançados a partir da rota Alcohol-To-Jet com emprego da Zeólita ZSM-5. 2023. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

TONG, H. et al. Novel hydroxyapatite (HAP)-assisted hydrothermal solidification of heavy metals in fly ash from MSW incineration: Effect of HAP liquid-precursor and HAP seed crystal derived from eggshell waste. Fuel Processing Technology, v. 236, p. 107400, 2022.

WIDAYAT, Widayat et al. Preparation of KI/Hydroxyapatite Catalyst from Phosphate Rocks and Its Application for Improvement of Biodiesel Production. Molecules, v. 25, n. 11, p. 2565, 31 maio 2020.

YAN, Dongying; BAI, Chenxi. High-selective dehydration of bio-alcohols to olefins over vanadium-doped hydroxyapatite catalyst with engineered defect sites. Journal of Alloys and Compounds, v. 1036, p. 181853, jun. 2025.

Anexos

Figura 1: a) DRX da amostra 10%Nb/HA em azul, HA em vermelho, Carta ICSD: 00-007-0061 para Nb2O5 e ICSD: 01-086-1199 HA.

Figura 2: b) MEV da amostra HA e c) MEV da amosra 10%Nb/HA

Figura 3: d) Conversão (%) em Hidrocarbonetos (HC) e em Oxigenados. e) Seletividade (%) dos HC em BioQAV e cadeias maiores

CÓDIGO: ET1618

AUTOR: JESSICA MARIA DA SILVA PINHEIRO

COAUTOR: CLARA DETULIO MARTINS CAVALCANTE

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Análise metabolômica de extratos de bactérias marinhas bioativos frente a bacterias multiressitentes

Resumo

Resumo

A Resistência Antimicrobiana (RAM) é uma ameaça global crescente, com patógenos do grupo ESKAPE apresentando múltiplos mecanismos de resistência e capacidade de formar biofilmes, o que dificulta tratamentos e eleva custos hospitalares. Ambientes marinhos, abrigam bactérias com perfis metabólicos diferenciados, capazes de produzir metabólitos secundários bioativos. O gênero Bacillus se destaca por biossintetizar lipopeptídeos e poliquetídeos com potencial antimicrobiano e antibiofilme. Este trabalho investigou cepas de Bacillus isoladas de sedimentos e areia contaminada do Nordeste brasileiro, visando identificar moléculas bioativas contra bactérias multirresistentes do grupo ESKAPE. As análises envolveram cultivo, extração, fracionamento e caracterização química e biológica dos compostos, com foco em seu potencial terapêutico e biotecnológico.

Palavras-chave: Bacillus spp., peptídeos antimicrobianos, mineração genômica, RAM

TITLE: Prospecting Antimicrobial Molecules from Marine Bacteria of the Brazilian Northeast

Abstract

Antimicrobial resistance (AMR) is a growing global threat, with ESKAPE pathogens exhibiting multiple resistance mechanisms and the ability to form biofilms, which complicates treatments and increases hospital costs. Marine environments, harbor bacteria with differentiated metabolic profiles capable of producing bioactive secondary metabolites. The genus Bacillus stands out for biosynthesizing lipopeptides and polyketides with antimicrobial and antibiofilm potential. This study investigated Bacillus strains isolated from sediments and petroleum-contaminated sand in the Brazilian Northeast, aiming to identify bioactive molecules against multidrug-resistant ESKAPE pathogens. Analyses involved cultivation, extraction, fractionation, and chemical and biological characterization of the compounds, focusing on their therapeutic and biotechnological potential.

Keywords: Bacillus spp., antimicrobial peptides, genome mining, RAM

Introdução

1. Introdução

A Resistência Antimicrobiana (RAM) é uma das maiores ameaças à saúde global, com projeções de mais de 8,2 milhões de mortes anuais em 2050 (HO, Charlotte S. et al. Antimicrobial resistance: a concise update. The Lancet. Microbe, p. 100947, 12 set. 2024). Patógenos do grupo ESKAPE, como Enterococcusfaecium, Staphylococcus aureus, Klebsiellapneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa e Enterobacter spp., destacam-se pela capacidade de desenvolver múltiplos mecanismos de resistência e formar biofilmes, estruturas que dificultam a ação de antibióticos e do sistema imune. Essa realidade aumenta a dificuldade no tratamento de infecções crônicas, eleva custos hospitalares e limita a eficácia de procedimentos médicos.

Diante desse cenário, a busca por novas moléculas bioativas é essencial e ambientes marinhos são fontes promissoras para esse objetivo, pois abrigam grande biodiversidade e condições que favorecem a produção de metabólitos secundários com estruturas e funções diversas, muitos com atividade antimicrobiana. Dentro desse contexto, o gênero Bacillus merece destaque por biossintetizar compostos como lipopeptídeos e poliquetídeos, com potencial para inibir patógenos multirresistentes e interferir na formação de biofilmes.

Ambientes impactados, como praias contaminadas por petróleo, podem selecionar microrganismos com perfis metabólicos diferenciados. Nessas condições, bactérias como Bacillus spp. estão expostas a estresses ambientais que podem estimular a produção de metabólitos secundários especializados com novas propriedades bioativas. Assim, o estudo de cepas isoladas de sedimentos e areia contaminada pode revelar compostos com potencial biotecnológico e terapêutico ainda pouco explorado.

Visto isso, este trabalho tem como objetivo investigar o potencial antimicrobiano de cepas de Bacillus isoladas de amostras de areia contaminada com petróleo coletadas em praias do Nordeste brasileiro, por meio de cultivo, extração, fracionamento e análises químicas e biológicas, com foco na identificação de moléculas bioativas contra bactérias multirresistentes do grupo ESKAPE.

Metodologia

2.Metodologia

2.1 Coleta e sequenciamento

Sedimentos arenosos foram coletadas do litoral Rio Grande do Norte, do derramamento de petróleo que atingiu a costa brasileira em 2019 e asamostras foramenviadas ao Laboratório de Biologia Molecular e Genômica do Centro de Biociências (LBMG), responsável pelo isolamento dos microrganismos presentes nos consórcios. Em seguida, foi realizado o sequenciamento da cepa BD165 pelo método de Sanger do amplicon 16S e por NGS utilizando a abordagem de taxonomia Shotgun. Posteriormente, os dados obtidos foram analisados pelo LBMG por meio de bancos de dados e ferramentas de bioinformática, permitindo a identificação taxonômica do microrganismo detectado.

2.2 Mineração Genômica

O Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO – IQ, UFRN) recebeu o genoma da cepa deBacillusparalicheniformisBD165, fornecido pelo LBMG, para a realização de análises de mineração genômica. As sequências foram processadas na plataforma online AntiSMASH (Blin et al., 2023, 2024), com o objetivo de identificar e anotar clusters de genes biossintéticos.

O arquivo, no formato FASTA, foi submetido à plataforma AntiSMASH com as configurações ajustadas para detecção estrita e flexível, além da ativação de todas as funcionalidades adicionais disponíveis: KnownClusterBlast, ClusterBlast, SubClusterBlast, MIBiG cluster comparison, ActiveSiteFinder, RREFinder, Cluster Pfamanalysis, Pfam-based GO termannotation, TIGRFamanalysis, TFBS analysise NCBI genomiccontext links. Após o processamento, os resultados foram analisados quanto aos hits de compostos conhecidos, registrando para cada cepa: a espécie identificada pelo LBMG, os BGCs detectados, as estruturas químicas preditas, a massa molecular dos compostos e a classe biossintética correspondente.

2.3. Cultivo, extração e fracionamento

A cepa BD165 foi cultivada por fermentação em 500 mL de caldo MRS (52,25 g/L), suplementado com maltose (10 g/L), durante 48 h a 37 °C, sob agitação de 180 rpm. Após o cultivo, o material foi centrifugado para separação do pellet e obtenção do sobrenadante.

O sobrenadante foi submetido à extração por partição líquido-líquido (1:1) com acetato de etila e butanol (2 × 500 mL). As fases orgânicas foram evaporadas em rotaevaporador, enquanto a fase aquosa foi liofilizada.

O extrato obtido com acetato de etila (BD165Ac) foi analisado por RMN ^{1}H (300 MHz, MeOD-d4) e selecionado para fracionamento por cromatografia líquida de exclusão molecular, utilizando gel Sephadex LH-60 e metanol como fase móvel. As frações

coletadas foram analisadas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), empregando como fase móvel metanol/clorofórmio (MeOH/$CHCl_3$) a 10% ou 15%, para verificação do perfil cromatográfico.

Além disso, as frações foram submetidas a testes de precipitação seletiva com hexano e acetona, e os precipitados obtidos foram coletados e caracterizados por Espectrometria de Massas (MS).

2.4 Caracterização

A caracterização da amostra BD165.2Ac18, obtida por fracionamento pela cromatografia líquida, foi analizadapela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas com o equipamento LC-ESI-Q-TOF-MS do Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises (LMCA - UFPB). A amostra foi preparada a partir da dissolução de 1 mg da fração em 1 mL de metanol, seguida de filtração. As análises foram conduzidas em um equipamento LC-40D X3 Shimadzu acoplado a um espectrômetro de massas LCMS-9050 (Shimadzu) com uma fonte de ionização electrospray (ESI) e um analisador Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF). Os experimentos de cromatografia foram realizados utilizando uma coluna C18 (Kromasil-250 mm x 4.6 mm x 5.0 µm). A fase móvel consistiu em uma solução ácido fórmico/água 0,1% v/v (Solvente A) e Acetonitrila (Solvente B). Um gradiente linear (5-100%B) foi realizado para eluição em 60 min, com um fluxo de 0,6 mL/min e temperatura de 30ºC. As substâncias foram analisadas no modo de ionização positivo (m/z 100-2000). Os dados de MS/MS foram obtidos por aquisição dependente de dados (DDA) com uma rampa de energia de colisão de 5-55 V. O TOF-MS observou íons produtos de m/z 50-2000.

2.5 Toxicidade e atividade antimicrobiana in silico

A predição do potencial toxicológico dos compostos foi realizada na plataforma ProTox 3.0 (https://tox.charite.de/protox3), que utiliza modelos de aprendizado de máquina treinados com dados experimentais para estimar a toxicidade de pequenas moléculas. As estruturas químicas dos compostos foram inseridas em formato SMILES e submetidas à análise, resultando em predições de toxicidade oral aguda (LD50, em mg/kg), classificação

toxicológica segundo o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS) e estimativas de toxicidade específica, como hepatotoxicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade, citotoxicidade e imunotoxicidade. Essas informações auxiliaram na definição do perfil de segurança dos compostos e na seleção de moléculas com menor toxicidade predita.

Os estudos de docking molecular foram conduzidos frente aos patógenos Klebsiellapneumoniae, Escherichia coli e Acinetobacter baumannii, utilizando como alvos as proteínas listadas na Tabela1. Os ligantes avaliados:termoactinoamidaJ, ciclo(Leu)6, ciclo(Leu)4, ciclo(Leu-Leu), ciclo(Pro-Leu), ciclo(Pro-Tyr) e ciclo(Pro-Val),foram previamente caracterizados por espectrometria de massas e RMN da fração BD165Ac18.

As simulações foram realizadas com os softwares AutoDockVina 1.1.2, PyMOL 2.5.5 e Discovery Studio Visualizer. As estruturas cristalográficas das proteínas foram obtidas no Protein Data Bank (PDB) (https://www.rcsb.org/), enquanto as estruturas tridimensionais (3D) dos compostos foram adquiridas no PubChem (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/). Os sítios de ligação correspondentes aos ligantes naturais descritos nas estruturas de raios-X foram definidos como regiões-alvo para o docking molecular. Após o acoplamento, as cadeias laterais dos aminoácidos dos sítios ativos foram ajustadas de a

Resultados e Discussões

Resultados e discussão

A mineração genômica do isolado Bacillus paralicheniformis BD165 revelou 18 regiões contendo clusters de genes biossintéticos (BGCs), com destaque para oito clusters do tipo NRPS, associados à síntese de peptídeos antimicrobianos (Tabela 2). Entre eles, quatro apresentaram alta similaridade com rotas conhecidas para bacitracina, bacillibactina, lichenisina e termoactinoamida A, compostos já descritos com atividade antimicrobiana e antivirulência. Outros três clusters apresentaram similaridade intermediária, relacionados ao ácido pulcherimínico, schizokinen e fengicina, enquantonoveapresentarambaixaounenhumacorrespondência, mas associados a classes diversas como terpenos, policetídeostipo 3 (T3PKS), lassopeptídeos e RiPPs. Esses resultados reforçam o potencial de BD165 tanto para a produção de metabólitos conhecidos quanto para a geração de variantes estruturais inéditas.

As análises de RMN ^{1}H do extrato indicaram a presença de peptídeos na amostra, pelossinais dos prótonsalfa, beta e gama dos resíduos de aminoácidos e sinaisaromáticos. A fração BD165.2 Ac18 apresentou maior complexidade espectral e foi investigada por UPLC-QTOF-MS/MS, revelando a presença dos peptídeos cíclicos ciclo(Pro-Val), ciclo(Pro-Leu), ciclo(Pro-Tyr), alémdo tetra e hexapeptídeode leucina(ciclo(Leu)$_4$ e ciclo(Leu)$_6$) e a termoactinoamida J (Figura 1 e Tabela3). Esses achados confirmam a correlação entre osBGCsanotados e os produtos naturais sintetizados, validando a abordagem de integração entre genômica e metabolômica.

A avaliação in silico complementou os resultados. A predição de toxicidade oral aguda (Tabela4) classificou a maioria dos compostosnas classes 4 e 5 da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), indicando baixa toxicidade (LD50entre 800 e 2500 mg/kg), especialmente para derivados de leucina, enquanto compostos contendo prolina e resíduos aromáticos apresentaram valores mais baixos de LD50,sugerindo maior cautela em futuros ensaios.

Osestudos de docking molecular revelaraminteraçõessignificativas entre os peptídeos avaliados e proteínas-alvo essenciais de Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli e Acinetobacter baumannii, sugerindo um potencial mecanismo de ação antimicrobiano baseado na inibição enzimática ou interferência na função proteica, sobretudo em proteínas de membrana. De modo geral, os compostos ciclo(Leu)$_4$, ciclo(Leu)$_6$ e termoactinoamida J apresentaram os melhores valores de energia de ligação(Figura 2),

indicando elevada afinidade pelos alvos moleculares testados. Destacam-se também as interações da termoactinoamida J com OmpK6 de K. pneumoniae (–9,4 kcal/mol), FadL de E. coli (–8,7 kcal/mol) e AdeG de A. baumannii (–8,9 kcal/mol). As análises revelaram múltiplas interações hidrofóbicas e aromáticasestáveis, compatíveis com o bloqueio de canais de membrana e de proteínastransportadoras, o que pode comprometer a homeostase celular bacteriana. Esses achados sugerem que os peptídeos podem atuar por mecanismos combinados de inibição enzimática e desestabilização de membranas, reforçando o seupotencial como candidatos a novos agentes antimicrobianos.

Em conjunto, os dados demonstram que BD165 combina rotas conservadas de biossíntese de peptídeos antimicrobianos. A correlação entre mineração genômica, análises metabolômicas e estudos in silico destaca os compostosciclo(Leu)$_4$, ciclo(Leu)$_6$ e termoactinoamida J como candidatos promissores na busca por novos agentes antimicrobianos contra patógenos multirresistentes.

Conclusão

Conclusões

O presente estudo investigou o potencial biossintético da cepa Bacillus paralicheniformis BD165, isolada do consórcio de amostras de sedimento de areia contaminada com petróleo, para a produção de peptídeos antimicrobianos, integrando análises genômicas, metabolômicas e predições*in silico*. A mineração genômica revelou clusters do tipo NRPS compatíveis com a síntese de peptídeos cíclicos, os quais foram confirmados por UPLC-QTOF-MS/MS, dentreelesciclo(Leu)$_4$, ciclo(Leu)$_6$, isômero da termoactinoamida J, e os dipeptídeoscíclicos ciclo(Pro-Val), ciclo(Pro-Leu), ciclo(Pro-Tyr) e ciclo(Leu-Leu). As predições de toxicidade indicaram perfis favoráveis, especialmente para derivados de leucina, enquanto as simulações de docking mostraram elevada afinidade desses compostos com proteínas de membrana de K. pneumoniae, E. coli e A. baumannii. Dessa forma, os resultados confirmam a capacidade da cepa em produzir metabólitos bioativos e destacam esses peptídeos como candidatos promissores na prospecção de novos agentes antimicrobianos frente a patógenos multirresistentes e em futuros ensaios in vitro.

Referências

Ho, C. S., Wong, C. T. H., Aung, T. T., Lakshminarayanan, R., Mehta, J. S., Rauz, S., McNally, A., Kintses, B., Peacock, S. J., de la Fuente-Nunez, C., Hancock, R. E. W., & Ting, D. S. J. (2024). Antimicrobial resistance: a concise update. The Lancet. Microbe, 100947. https://doi.org/10.1016/j.lanmic.2024.07.010

Khazaal, M. T., Faraag, A. H. I., & El-Hendawy, H. H. (2024). In vitro and in silico studies of enterobactin-inspired Ciprofloxacin and Fosfomycin first generation conjugates on the antibiotic resistant E. coli OQ866153. BMC Microbiology, 24(1). https://doi.org/10.1186/s12866-024-03248-x

Mitku, M. L., Simegn, W., Chanie, G. S., Mohammed Seid, A., Beyna, A. T., Kebad Mengesha, A., Melese, M., Esubalew, D., Gela, Y. Y., Ayenew, W., & Limenh, L. W. (2024). 3D-QSAR, ADMET, and molecular docking studies of aztreonam analogs as E. colis inhibitors. SAGE Open Medicine, 12. https://doi.org/10.1177/20503121241271810

Ouyang, Z., He, W., Wu, D., An, H., Duan, L., Jiao, M., He, X., Yu, Q., Zhang, J., Qin, Q., Wang, R., Zheng, F., Hwang, P. M., Hua, X., Zhu, L., & Wen, Y. (2025a). Cryo-EM structure and complementary drug efflux activity of the Acinetobacter baumannii multidrug efflux pump AdeG. Structure, 33(3), 539-551.e4. https://doi.org/10.1016/j.str.2024.12.009

Anexos

Tabela 1. Proteínas utilizadas no docking molecular

Tabela 2. Resultados para a busca flexível por BGCs via plataforma AntiSMASH para o genoma completo do isolado BD165 (Bacillus paralicheniformis)

Tabela 3. Compostos sugeridos por UPLC-MS/MS (ESI-Q-TOF) da amostra BD165.2 Ac18

Tabela 4. Predição in sílico da toxicidade aguda oral dos compostos identificados, utilizando a plataforma ProTox 3.0

Figura 1. Estrutura dos compostos (1-7) sugeridos por MS² (ESI-Q-TOF) da amostra BD165.2Ac18

Tabela 2. Resultados para a busca flexível por BGCs via plataforma AntiSMASH para o genoma completo do isolado BD165 (Bacillus paralicheniformis)

CÓDIGO: ET1756

AUTOR: GRAZIELLE MELO DE OLIVEIRA

COAUTOR: KARINE FONSECA SOARES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Caracterização Elementar de Bioadsorventes Lignocelulósicos: o uso da Técnica CHNS na Otimização de Propriedades Adsorventes

Resumo

A busca por bioadsorventes sustentáveis e de baixo custo tem ganhado destaque no tratamento de efluentes industriais, devido à sua capacidade de remover poluentes e contribuir para a preservação dos recursos hídricos. Neste estudo, avaliou-se a casca de arroz (CA) como precursor para bioadsorventes, antes e após tratamento ácido (CAT), por meio de análises de umidade, cinzas, CHNS, FRX e MEV. Os resultados mostraram aumento no teor de umidade (de 8,25% para 12,54%) e de cinzas (de 22,05% para 26,23%) após o tratamento, valores compatíveis com resíduos agrícolas de elevada fração mineral. A análise de FRX indicou enriquecimento da sílica (SiO_2: 98,61%) e redução de impurezas minerais (K_2O, Fe_2O_3 e SO_3), enquanto a análise elementar CHNS revelou diminuição dos teores de nitrogênio e enxofre, favorecendo menor emissão de gases tóxicos. As micrografias de MEV evidenciaram aumento da rugosidade, fissuras e fragmentação das partículas tratadas, sugerindo maior área superficial e disponibilidade de sítios ativos. Assim, a casca de arroz tratada com H_2SO_4 apresenta maior potencial adsortivo, configurando-se como alternativa viável e sustentável para processos de adsorção em aplicações ambientais e industriais.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, caracterização química, tratamento ácido.

TITLE: Elementary Characterization of Lignocellulosic Bioadsorbents: the Use of the CHNS Technique in the Optimization of Adsorbent Properties

Abstract

The search for sustainable and low-cost bioadsorbents has gained prominence in the treatment of industrial effluents due to their ability to remove pollutants and contribute to the preservation of water resources. In this study, rice husk (CA) was evaluated as a precursor for bioadsorbents, before and after acid treatment (CAT), through moisture, ash, CHNS, XRF, and SEM analyses. The results showed an increase in moisture content (from 8.25% to 12.54%) and ash content (from 22.05% to 26.23%) after treatment, values consistent with agricultural residues of high mineral fraction. XRF analysis indicated silica enrichment (SiO_2: 98.61%) and reduction of mineral impurities (K_2O, Fe_2O_3, and SO_3), while CHNS elemental analysis revealed a decrease in nitrogen and sulfur contents, favoring lower emission of toxic gases. SEM micrographs showed increased roughness, fissures, and particle fragmentation after treatment, suggesting greater surface area and availability of active sites. Thus, rice husk treated with H_2SO_4 shows higher adsorptive potential, establishing itself as a viable and sustainable alternative for adsorption processes in environmental and industrial applications.

Keywords: Agro-industrial residues, chemical characterization, acid treatment.

Introdução

A busca por adsorventes sustentáveis, economicamente viáveis e com elevada eficiência de remoção tem se tornado cada vez mais relevante para o tratamento de efluentes industriais, uma vez que tais materiais contribuem diretamente para a preservação dos recursos hídricos (MIAO et al., 2023; TRAN et al., 2023). Esses adsorventes atuam na retenção de poluentes como metais pesados, compostos orgânicos e corantes por meio da adsorção, uma operação unitária de baixo custo, alto rendimento e amplamente estudada (NASCIMENTO et al., 2021).

Tradicionalmente, adsorventes comerciais apresentam limitações, como alto preço e baixa sustentabilidade. Por isso, pesquisas recentes têm priorizado a utilização de materiais lignocelulósicos e resíduos agroindustriais como precursores de bioadsorventes, visto que, além da abundância e baixo custo, esses recursos estão alinhados a conceitos de química verde e economia circular, ao promoverem o reaproveitamento de subprodutos (JAGADEESH & SUNDARAM, 2023).

Para compreender o comportamento desses materiais e direcionar estratégias de modificação que ampliem sua eficiência, é importante realizar análises físico-químicas (MEI et al., 2023). Entre elas estão a determinação do teor de umidade e cinzas, que fornecem informações sobre estabilidade, matéria mineral e possíveis impurezas, e a análise elementar de CHNS, fundamental para quantificar carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Esses elementos estão diretamente relacionados ao potencial energético e à capacidade de interação do material com espécies químicas presentes em soluções contaminadas (PELLENZ et al., 2023).

O método CHNS baseia-se na combustão total da amostra em atmosfera controlada, convertendo os elementos presentes em gases, que são posteriormente quantificados. Esse procedimento permite estimar a composição elementar e prever as propriedades de adsorção do material. Diversos tratamentos podem ser aplicados a esses materiais, como ativações térmicas e lavagens com reagentes químicos, que têm como objetivo potencializar o desempenho na remoção de contaminantes (QIU et al., 2022).

Nesse sentido, a caracterização preliminar da biomassa utilizada como precursor é um passo essencial no desenvolvimento de bioadsorventes que contribuem com a proteção da água e com práticas sustentáveis na indústria, ligado com a ODS 6 – Água potável e saneamento e ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis. Nesse sentido, o objetivo deste estudo é caracterizar fisico-quimicamente a casca de arroz antes e após o tratamento ácido, por meio da determinação dos teores de umidade e cinzas, bem como da análise elementar CHNS, a fim de avaliar o potencial desse resíduo agroindustrial como precursor para bioadsorventes sustentáveis.

Metodologia

As cascas de arroz foram cedidas pelo Laboratório de Captura e Conversão de CO2 – LABEC. O material foi triturado em um moinho de facas e em seguida passou por um tratamento com ácido, adicionando 375 mL de solução de H2SO4 da marca Êxodo Científica com 98% de pureza, com concentração de 10% a 15 g da biomassa triturada. O material foi colocado em um becker e mantido sob agitação constante por 3h, a 70°C, em um agitador magnético modelo IK C-MAG HS 10. Após esse tempo, o material foi lavado com água destilada até chegar em pH neutro, e colocado em uma estufa a 60°C por 24 h. Para as análises, o material analisado antes do tratamento foi nomeado CA, e o depois, CAT.

Seguindo as normas ASTM E871-82 e ASTM D-3173, foram feitas as análises para determinar a umidade e o teor de cinzas, respectivamente. Para umidade, foi pesado 1,0 g da biomassa tratada em um cadinho de porcelana, submetido à secagem em estufa a 100 ± 3 °C durante 16 h. Após a secagem o material foi resfriado em um dessecador e pesado. Por fim, o material foi retornado para a estufa por 2 h e então pesado novamente. Este procedimento é repetido até que a massa tenha variação menor que 0,2% entre uma pesagem e outra. Para a determinação do teor (%) de umidade foi utilizada a Equação 1:

Em que: Mi: Massa inicial da amostra (g); Mf: Massa final da amostra (g).

Para determinar o teor de cinzas foi pesada 1,0 g da biomassa tratada em um cadinho de porcelana (m inicial), e o material foi levado para um forno tipo mufla e aquecido a 600 °C durante 3 h. Após o aquecimento, o material foi colocado no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Então, o cadinho com a amostra foi pesado (m final). O teor de cinzas é calculado segundo a Equação 2: Em que: mcinzas é a massa de cinzas encontrada no final e mamostra é a massa da amostra seca que foi colocada no forno da primeira vez.

Ambas as análises de umidade e teor de cinzas foram feitas em triplicata.

A composição química das cinzas de microalgas foi determinada de forma semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X (FRX), empregando o equipamento Rayny 720 (Shimadzu), com ânodo de ródio (Rh), operando a 50 kV, e detector de Si/Li.

Para determinação de teor de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), e enxofre (S), as amostras foram submetidas a análise elementar CHNS utilizando um analisador elementar CHNS VARIO MACRO CUBE.

A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento VEGA TESCAN. Antes da análise, as amostras foram submetidas à metalização com ouro para garantir a condução elétrica adequada para análise.

Resultados e Discussões

A Tabela 1 mostra que o teor médio de umidade da ca foi de 8,25%, valor típico para resíduos lignocelulósicos, e o cat foi de 12,54%, indicando boa estabilidade da amostra. O teor médio de cinzas do ca foi de 22,05%, e o cat, 26,23%, resultado relativamente elevado quando comparado a biomassas lenhosas (0,5–3%), mas compatível com materiais herbáceos e resíduos agrícolas, como a própria casca de arroz, que possuem alta fração mineral (Penha, et al., 2016). Esse alto teor de cinzas pode indicar a presença significativa de minerais, o que pode influenciar tanto na estabilidade térmica quanto na área superficial após a ativação do material.

A análise de FRX evidenciou que a cinza tratada com H_2SO_4 (CAT) apresentou maior teor de SiO_2 (98,61%) em relação à amostra sem tratamento (CA – 98,4%), acompanhado da redução de K_2O, Fe_2O_3 e SO_3(Tabela 2). Esses resultados confirmam que o tratamento ácido promoveu a purificação da cinza, enriquecendo-a em sílica e reduzindo impurezas minerais, o que contribui para aumentar a disponibilidade de sítios ativos e favorecer a eficiência nos processos de adsorção.

Na Tabela 3, as amostras tratadas (CAT) apresentaram redução no teor de N e S em relação à biomassa sem tratamento (CA), indicando uma eficiência do tratamento ácido em remover compostos nitrogenados e sulfurados indesejáveis, o que contribui para menor geração de gases tóxicos durante aplicações energéticas (Penha, et al., 2016).

O teor de carbono (C) nas amostras varia consideravelmente entre os diferentes pré-tratamentos, atingindo valores acima de 47% em algumas condições. O maior teor de C pode estar relacionado a maior potencial de adsorção, devido à estrutura carbonácea resultante. O hidrogênio (H) se manteve em torno de 24 a 47%, mostrando variações estruturais na biomassa conforme o método aplicado.

A Figura 1 apresenta as micrografias de MEV antes e após o tratamento com ácido sulfúrico. Portanto, as imagens mostram que a cinza da casca de arroz sem tratamento apresenta partículas aglomeradas e compactas, com baixa porosidade e superfície pouco acessível. Após o tratamento com H_2SO_4, observa-se maior fragmentação, fissuras e rugosidade, indicando aumento da área superficial e exposição de grupos funcionais. Essas modificações estruturais favorecem a adsorção, justificando o melhor desempenho esperado do material tratado em relação ao bruto.

Conclusão

O estudo demonstrou que o tratamento ácido da cinza da casca de arroz promoveu poucas modificações em sua estrutura e composição química. As análises de MEV evidenciaram que, após o tratamento com H_2SO_4, as partículas apresentaram maior fragmentação, fissuras e rugosidade superficial, características que indicam aumento da área específica e maior disponibilidade de sítios ativos. Já a análise de FRX revelou a redução dos teores de óxidos metálicos (K_2O, Fe_2O_3 e SO_3) e o consequente enriquecimento da matriz em SiO_2, confirmando a eficiência do processo de purificação. Essas alterações morfológicas e químicas indicam que a casca de arroz tratada apresenta maior potencial adsortivo em comparação à sem tratamento, reforçando sua viabilidade como material alternativo e de baixo custo para processos de adsorção em aplicações ambientais e industriais.

Referências

JAGADEESH, Nagireddi et al. Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: a review. Journal Of Hazardous Materials Advances, [S.L.], v. 9, p. 100226, fev. 2023.

MEI, Meng et al. Amino-functionalization of lignocellulosic biopolymer to be used as a green and sustainable adsorbent for anionic contaminant removal. International Journal Of Biological Macromolecules, [S.L.], v. 227, p. 1271-1281, fev. 2023.

MIAO, Miao; LU, Qingchen; WANG, Xinqi; ZHANG, Youjie; WONG, Ngie Hing; SUNARSO, Jaka; XIAO, Changfa; LI, Nana. Removal of micro-organic contaminants from wastewater: a critical review of treatment technology. Next Materials, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 100016, jun. 2023.

NASCIMENTO, Talita Lorena da Silva do; OLIVEIRA, Karine Fonseca Soares de; DEUS JUNIOR, Joemil Oliveira de; MELO, Dulce Maria de Araújo; PIMENTA, Alexandre Santos; MELO, Marcos Antônio de Freitas; BRAGA, Renata Martins. Estudo dos fatores influentes no processo de biossorção em batelada de Fe3+, Ni2+ e Cd2+ utilizando bioadsorvente derivado da Pachira aquatica Aubl. Research, Society And Development, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 155101220321, 16 set. 2021.

PELLENZ, Leandro et al. A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. Separation And Purification Technology, [S.L.], v. 305, p. 122435, jan. 2023.

PENHA, R. S. et al. Chemically treated rice husk as low-cost adsorbent for metal ions uptake (co2+and Ni2+). Revista Virtual de Química, v. 8, 2016.

QIU, Bingbing et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: modification strategies, mechanisms and challenges. Separation And Purification Technology, [S.L.], v. 300, p. 121925, nov. 2022.

TRAN, Nam Nghiep; ESCRIBÀ-GELONCH, Marc; SARAFRAZ, Mohammad Mohsen; PHO, Quoc Hue; SAGADEVAN, Suresh; HESSEL, Volker. Process Technology and Sustainability Assessment of Wastewater Treatment. Industrial & Engineering Chemistry Research, [S.L.], v. 62, n. 3, p. 1195-1214, 11 jan. 2023.

Anexos

Eq. 1

Eq. 2

Tabela 1 - Resultados do teor de umidade e cinzas das cascas de arroz antes e pós-tratamento com ácido.

Tabela 2 - FRX das cinzas da casca do arroz antes (CA) e após o tratamento (CAT).

Tabela 3 - Resultados das análises elementar CNHS casca do arroz antes (CA) e após o tratamento (CAT).

Figura 1- Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da casca do arroz antes (CA) e após o tratamento (CAT), em ampliação de 1000X(a), 10000X(b), 20000X(c) vezes; e após o tratamento, em ampliação de 1000X(d), 10000X(e), 20000X(f).

CÓDIGO: ET1785

AUTOR: JORDANNA LAYSE BEZERRA COSTA

ORIENTADOR: LUCIENE DA SILVA SANTOS

TÍTULO: Estudo do Efeito do Pré-Tratamento Ácido/Peróxido-Alcalino na Biomassa do Sabugo de Milho: Uma Avaliação da Obtenção e Reatividade da Celulose

Resumo

A biomassa lignocelulósica, composta por celulose, hemicelulose e lignina, é uma alternativa eficiente e renovável para as matérias-primas fósseis na indústria química. A biorrefinaria aproveita resíduos agroindustriais, fontes renováveis e abundantes, para produzir polímeros de alto valor agregado e materiais tecnológicos a partir da celulose. Neste estudo, o tratamento combinado ácido/peróxido-alcalino (APA), seguido de branqueamento, foi empregado para obter celulose a partir do sabugo de milho, denominada neste trabalho de SM Cel (celulose do sabugo de milho). As amostras de celuloses foram então caracterizadas por FTIR e DRX, para verificar a eficiência do tratamento. Os rendimentos mássicos obtidos foram de 89,1% para as celuloses e estão de acordo com os relatados na literatura especializada, para essa biomassa. A análise por FTIR confirmou a deslignificação e a obtenção de celulose, evidenciada principalmente pelo aparecimento da banda referente à ligação β1,4-glicosídica (C-O-C) e pelo desaparecimento das bandas associadas à lignina e hemicelulose. No DRX, os picos refratados em 15,55º, 16,88º e 22,4º, característicos de padrões de celulose, e a baixa intensidade desses picos confirmaram a amorficidade do material. Esses resultados confirmam a eficiência do pré-tratamento APA na deslignificação da biomassa e na obtenção de celulose de alta reatividade.

Palavras-chave: Celulose. Biorrefinaria. Resíduos agroindustriais. Sabugo de milho.

TITLE: Study of the Effect of Acid/Alkaline-Peroxide Pretreatment on Corn Cob Biomass: An Evaluation of Cellulose Recovery and Reactivity

Abstract

Lignocellulosic biomass, composed of cellulose, hemicellulose, and lignin, is an efficient and renewable alternative to fossil raw materials in the chemical industry. Biorefineries make use of agro-industrial residues, renewable and abundant sources, to

produce high-value-added polymers and technological materials from cellulose. In this study, a combined acid/alkaline-peroxide (APA) treatment, followed by bleaching, was employed to obtain cellulose from corn cob, herein referred to as SM Cel (corn cob cellulose). The cellulose samples were then characterized by FTIR and XRD to evaluate the efficiency of the treatment. The mass yields obtained were 89.1% for the celluloses, consistent with values reported in the specialized literature for this biomass. FTIR analysis confirmed delignification and cellulose extraction, mainly evidenced by the appearance of the band corresponding to the β-1,4-glycosidic (C–O–C) bond and the disappearance of bands associated with lignin and hemicellulose. In XRD, the diffracted peaks at 15.55°, 16.88°, and 22.4°, characteristic of cellulose patterns, and their low intensity confirmed the amorphous nature of the material. These results confirm the efficiency of the APA pretreatment in biomass delignification and in obtaining highly reactive cellulose.

Keywords: Cellulose. Biorefinery. Agro-industrial waste. Corn cobs.

Introdução

Com o passar do tempo, os produtos químicos tornaram-se indispensáveis para o desenvolvimento da sociedade moderna, o que intensificou a dependência da indústria química por combustíveis fósseis. Em 2019, esse setor foi responsável por ser a terceira maior fonte de emissões globais de dióxido de carbono (Lopez et al., 2023). A redução dessas emissões é um grande desafio para atender às metas estabelecidas pelo Acordo de Paris, exigindo o desenvolvimento de rotas alternativas que substituam as matérias-primas fósseis por recursos renováveis, de forma a viabilizar uma indústria química mais sustentável e neutra em carbono (Governo Federal, 2023). Nesse contexto, a biorrefinaria destaca-se como alternativa promissora, uma vez que se baseia em conceitos semelhantes às refinarias de petróleo, entretanto utiliza a biomassa como matéria-prima. Trata-se de um modelo integrado capaz de produzir combustíveis, energia, polímeros e produtos químicos a partir de fontes renováveis. Diferente das fontes fósseis, a biomassa lignocelulósica é amplamente disponível, de baixo custo, proveniente de resíduos agroindustriais e considerada carbono neutro, já que considera-se o CO_2 liberado em sua conversão correspondente ao fixado previamente pela planta durante o crescimento (Moura et al., 2023). Além disso, o uso desses resíduos minimiza impactos ambientais relacionados ao descarte e agrega valor às cadeias produtivas agrícolas. Exemplos de biomassas empregadas incluem bagaço de cana-de-açúcar, palha e sabugo de milho, bambu e outros resíduos de origem vegetal. A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente por celulose (23%–50%), hemicelulose (12%–29%) e lignina (13%–31%), polímeros estruturais que conferem rigidez e proteção às plantas, como podemos observar na Figura 1. No entanto, sua estrutura altamente complexa e recalcitrante limita a conversão direta em açúcares fermentescíveis ou derivados químicos. Para superar essas limitações, a etapa de pré-tratamento torna-se fundamental, promovendo a remoção parcial de hemicelulose e lignina, além da modificação estrutural da celulose, aumentando sua pureza e reduzindo seu grau de cristalinidade, o que favorece a conversão subsequente (Feleke et al., 2023; Abolore et al., 2024). Entre os três constituintes principais, a celulose é a mais estudada devido à sua abundância, versatilidade e aplicações em diferentes setores tecnológicos. Estruturalmente, a celulose é um polissacarídeo formado por unidades repetidas de β-D-

glicose ligadas por ligações β-1,4-glicosídicas, organizadas em regiões cristalinas altamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas (Abolore et al., 2023). Apesar disso, suas características a tornam estratégica para a produção de materiais avançados, com aplicações que vão desde fibras recicláveis, hidrogéis, aerogéis, dispositivos eletrônicos até a engenharia biomédica e construção civil (He et al., 2023; Sofiah et al., 2023). A celulose apresenta amplo potencial de aplicação em setores estratégicos, destacando-se na produção de biocombustíveis, onde pode ser hidrolisada em açúcares fermentescíveis para a geração de etanol de segunda geração e outros combustíveis avançados, reduzindo a dependência de fontes fósseis (Feleke et al., 2023). O Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com 137 milhões de toneladas na safra 2022/2023, representando 11% da produção global, sendo também o maior exportador do grão (Agroadvance, 2024).Na Figura 2 é mostrado o sabugo de milho in natura. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do pré-tratamento combinado ácido/peróxido alcalino (APA) na produção de celulose de alta reatividade a partir de resíduos de sabugo de milho. A eficiência do processo foi analisada por meio da caracterização estrutural das amostras utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

Metodologia

Todas as metodologias experimentais e analíticas empregadas neste trabalho serão detalhadas ao longo deste tópico, juntamente com os materiais, reagentes e equipamentos utilizados. A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado da metodologia aplicada. Descrição dos métodos Preparação da biomassa O sabugo de milho foi doado por comerciantes da feira livre da Cidade de Natal (RN). A biomassa foi lavada em água corrente e seca na estufa a 100ºC por 24h, triturada e, posteriormente, peneirada para obter grãos com tamanhos entre 25 e 50 mesh. As amostras foram maceradas a fim de desfazer os agregados e aumentar a área superficial, antes de cada tratamento. A biomassa in natura, previamente preparada, foi submetida às análises de FTIR e DRX, tanto antes quanto após os tratamentos, combinado ácido/peróxido-alcalino (APA) e o branqueamento, para avaliar a extração da celulose do material. Os rendimentos obtidos com os tratamentos foram calculados por meio da Equação 1: Rendimento= m1m2 100% Equação 1 onde, $m1$ é a massa inicial do material a ser tratado, e $m2$ é a massa obtida após o tratamento. Tratamento combinado ácido/peróxido-alcalino (APA) + branqueamento Foram utilizados 2,0 g de cada biomassa, inseridos em um balão de fundo redondo de 250 mL, juntamente com 20 mL de solução de H_2SO_4 1,45% (v/v), na proporção fibra:ácido de 1:10 (m/v). O balão foi acoplado a um evaporador rotativo (802 D Fisatom) e imerso em um banho de glicerina vegetal bi-destilada a 105 °C, por 75 minutos, com agitação constante de 60 rpm. Após o pré-tratamento, a amostra foi filtrada com um tecido de algodão, lavada com água corrente até atingir pH 6 e seca em estufa a 75 °C (Moura, 2019). Em seguida, a amostra sólida foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, onde foi adicionada uma solução de H_2O_2 7,5% (v/v) na proporção fibra:solução de 1:20 (m/v), a 80 °C. O pH foi alcalinizado, adicionando gotas de solução de NaOH 4,0% (v/v). Dois tempos reacionais foram testados para comparação, conforme reportado na literatura: 60 minutos (MARTÍNEZ-PATIÑO et al., 2017) e 180 minutos (CAMPOS, 2017), com agitação manual a cada 10 minutos usando um bastão de vidro (Moura, 2019). Após o processo, a fração sólida remanescente foi lavada até atingir neutralidade com água,

transferida para uma placa de Petri previamente pesada e seca em estufa a 80 °C até a estabilização da massa, para posterior cálculo do rendimento. O processo de branqueamento das amostras pré-tratadas começou com a suspensão de 1 g do sólido em um béquer contendo 40 mL de água destilada (razão 1:40 de massa de polpa para água), agitado a 70 °C para desagregar os aglomerados. Após atingir o equilíbrio térmico, foram adicionados 0,3 mL de ácido acético glacial e 0,3 g de clorito de sódio para remover a lignina residual (Moura, 2019). Após 1 hora, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o sólido lavado com água destilada sob filtração a vácuo, até que o filtrado ficasse incolor e com pH neutro . Logo depois, o sólido ainda úmido foi suspenso em 20 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol/L sob agitação por 90 minutos à temperatura ambiente. Após a extração alcalina, a celulose branqueada foi novamente filtrada e neutralizada com sucessivas lavagens com água destilada, seguidas por uma última lavagem com etanol. O produto final foi seco em estufa a 80 ºC até a massa constante. Materiais Reagentes A lista de reagentes utilizados neste trabalho está na Tabela 1. Equipamentos A lista de equipamentos utilizados neste trabalho está na Tabela 2. Técnicas de caracterização utilizadas Caracterizações químicas das biomassas in natura e das celuloses. A eficiência dos tratamentos foi avaliada por difração de raios X (DRX), que é uma técnica de caracterização de materiais não-destrutiva capaz de determinar propriedades estruturais e físicas dos compostos (Unesp, 2023), e que nesse caso determina a cristalinidade e acessibilidade da fração celulósica, especialmente ao calcular os parâmetros de cristalinidade, que mudam conforme a lignocelulose é rompida. Além disso, a espectroscopia de FTIR foi utilizada para identificar as bandas características dos grupos químicos nos principais componentes das biomassas e detectar variações na intensidade dessas bandas, indicando mudanças na composição após os pré-tratamentos. As análises difração de raios X foram obtidos junto ao LABPEMOL/UFRN (Laboratório de Peneiras Moleculares), por meio do 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 30kV, utilizando um detector Lynxeye, na faixa 2-theta: 5° - 40°, com fenda divergente 0,6 mm e fenda central 1 mm, passo 0,02° e tempo de aquisição: 0,1 s. Os espectros de FTIR foram adquiridos junto a Central Analítica da UFRN, através do aparelho de marca PerkinElmer, modelo Fontier, equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (Quest ATR/Specac), com cristal de diamante, empregando um laser de gás hélio-neon (HeNe), com uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm-1 em modo 16 varreduras, com resolução de 4,0 cm-1.

Resultados e Discussões

Neste tópico, serão apresentados e discutidos os resultados das análises da biomassa in natura em comparação com a celulose extraída. Isso será feito por meio de dados comparativos das mudanças nas bandas de absorção dos espectros de FTIR e dos parâmetros de cristalinidade obtidos pela análise de difração de raios-X. Além disso, será realizada uma comparação da nossa metodologia com outras técnicas reportadas na literatura. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise fundamental, pois fornece diversas informações sobre os grupos funcionais presentes ou ausentes no material em estudo. Na amostra in natura (Figura 4), podemos observar que a região próxima a 3400 cm^{-1} corresponde às vibrações dos grupos hidroxila (-OH), presentes em álcoois, ácidos carboxílicos (lignina) e água

(SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Além disso, foram identificadas bandas referentes a grupos -CH, carbonilas (C=O), aromáticos (C=C) e outros componentes da estrutura da biomassa lignocelulósica, com intensidades variadas no espectro. Isso indica que os materiais lignocelulósicos possuem um perfil de absorção específico nos espectros. Por exemplo, a lignina, que contém anéis aromáticos, apresenta bandas de absorção distintas dos polissacarídeos. A presença ou diminuição dessas bandas de absorção pode ser usada como um indicador da extração da celulose, uma vez que a lignina, que recobre a parede celular da biomassa, precisa ser quebrada para permitir o acesso à celulose. Como a lignina tem uma estrutura recalcitrante, sua quebra sugere que o tratamento foi eficaz em penetrar a parede celular e extrair a celulose desejada. No espectro apresentado na Figura 5, foram observadas diferenças de intensidade em bandas específicas. As bandas em torno de 1550 cm^{-1} e 1750 cm^{-1}, características dos grupos aromáticos da lignina (ligação C=C), perderam intensidade, indicando que a deslignificação da biomassa ocorreu. Esse fenômeno também foi observado por Araújo e colaboradores (2020), onde foi mostrado a redução das bandas por volta 1598 cm^{-1} que são as referente a lignina e hemicelulose, mostrando, assim, a remoção eficiente de componentes não celulósicos pelo pré-tratamento combinado da biomassa do sabugo de milho. As bandas entre 3350 e 2650 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento das ligações O-H e C-H, típicas dos materiais polissacarídicos. As bandas atribuídas à celulose foram identificadas no espectro da celulose extraída (SM Cel) nas regiões de 1630 a 900 cm^{-1}. As bandas em torno de 1420 e 1430 cm^{-1} estão associadas à estrutura cristalina da celulose, enquanto a banda em 897 cm^{-1} é atribuída à região amorfa da celulose. Destaca-se também o aparecimento da banda em 903 cm^{-1}, referente às ligações β1,4-glicosídicas (C-O-C) no espectro da celulose branqueada, o que indica a remoção das camadas de hemicelulose e lignina. Abu-thabit e colaboradores (2020), que obtiveram uma celulose microcristalina a partir de sementes tâmara, obtiveram também bandas características semelhantes às nossas por volta de 895 à 1643 cm^{-1}, então, isso comprova o aparecimento dessas bandas é característico da celulose. O espectro da amostra SM Cel reflete essas mudanças (Moura, 2019). A eficiência dos tratamentos foi avaliada por difração de raios X, que permite determinar a cristalinidade e a acessibilidade da fração celulósica. Isso é feito através dos cálculos dos parâmetros de cristalinidade, que mudam conforme a disrupção da biomassa lignocelulósica. A Figura 6 exibe o difratograma de raios X para a amostra de SM Cel, em que a celulose de baixa intensidade é difratada em um valor de 2θ na faixa de 19,12º é caracterizada pela fase amorfa dela. Os picos em 15,55º, 16,88º e 22,4º se atribuem aos planos cristalográficos de (1-10), (110), (200) e (004), respectivamente, que são picos característicos tipicamente da estrutura apresentada em celuloses. Segundo Moura (2019), a formação desse material amorfo implica em uma maior reatividade da celulose, para uma posterior utilização em biorrefinaria. Abu-thabit e colaboradores (2020), mostraram que o aparecimento de picos por volta de 16,6º e 22,4º, bem próximos aos que obtivemos, são característicos de celulose cristalina tipo I e correspondem a planos com índices de Miller (110) e (200), também mostrados em nossa celulose. A celulose do sabugo de milho foi extraída com sucesso, e a Figura 7 apresenta uma comparação visual entre a biomassa in natura e a celulose obtida. Em a), observa-se uma tonalidade mais escura, característica da biomassa in natura devido à presença de lignina. Já em b), o aspecto mais claro confirma a deslignificação e a obtenção da celulose. O tratamento ácido/peróxido-alcalino (APA), combinado com o branqueamento, resultou em excelentes rendimentos, conforme demonstrado na Tabela 4 abaixo.

Conclusão

O presente trabalho avaliou a eficiência do pré-tratamento combinado ácido/peróxido alcalino (APA) para a extração de celulose a partir do sabugo de milho, correlacionando evidências espectroscópicas (FTIR), estruturais (DRX), visuais e rendimentos mássicos. Os resultados indicam que o protocolo APA promoveu uma remoção substancial dos componentes não-celulósicos e gerou uma celulose com características compatíveis à literatura para uso em biorrefinaria e materiais de alto valor agregado. Especificamente, a análise por FTIR mostrou redução clara na intensidade das bandas atribuídas à lignina/aromáticos (em torno de 1550–1750 cm^{1}) e atenuação de sinais relacionados à hemicelulose, concomitante ao aparecimento/fortalecimento das bandas características da celulose (região 1630–900 cm; com destaque para 1420–1430 cm — associadas à estrutura cristalina — e 897–903 cm^{1} — associadas à região amorfa e às ligações Beta - 1,4). Essas alterações confirmam a remoção parcial/efetiva dos componentes que recobrem a parede celular e a exposição da fração celulósica, em acordo com achados reportados na literatura. A mudança de coloração observada nas imagens (Figura 7) fornece evidência visual coerente da deslignificação e do branqueamento obtidos pelo tratamento. A difração de raios X revelou picos típicos da celulose tipo I (picos em15,6°; 16,9° e 22,4°) juntamente com um halo de baixa intensidade centrado em ~19,12° que indica uma fração amorfa relevante na amostra tratada. Essa coexistência de fases cristalina e amorfa sugere que o pré-tratamento reduziu parcialmente a cristalinidade — alteração desejável quando o objetivo é aumentar a reatividade da celulose. Os rendimentos mássicos obtidos (Tabela 4) apontam para um comportamento dependente do tempo do passo alcalino-peróxido: o tratamento com ácido isolado apresentou rendimento de 39,77 ± 0,22 % (provavelmente refletindo a solubilização de frações solúveis), enquanto a sequência com peróxido alcalino por 60 min após o ácido apresentou o maior rendimento recuperado (89,10 ± 0,30 %). A extensão do passo peróxido a 180 min reduziu o rendimento para 67,60 ± 0,50 %. Esses dados sugerem que há uma janela operacional ótima do tratamento APA (neste conjunto de condições, ≈60 min de PA após o ácido) que maximiza a recuperação de material celulósico sem provocar degradação excessiva; tempos mais longos de oxidação/alcalinização podem levar à perda parcial de material por solubilização ou oxidação da própria celulose. O protocolo APA aplicado à biomassa do sabugo de milho mostrou-se eficiente em promover deslignificação e exposição da fração celulósica, com rendimento ótimo observado para o regime “PA 60 min após A” (tratamento ácido seguido de 60 minutos do tratamento peróxido alcalino). Esses resultados justificam investigações complementares (quantitativas e de aplicação) para consolidar o processo como etapa de biorrefinaria e para otimizar sua transposição para escala piloto ou até mesmo a derivatização.

Referências

LOPEZ, Gabriel et al. De fósseis a produtos químicos verdes: caminhos sustentáveis e novas matérias-primas de carbono para a indústria química global. Energy & Environmental Science , v. 16, n. 7, p. 2879-2909, 2023. ACORDO DE PARIS. Governo Federal. Disponível em: https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-

nacoes-unidas/acordo-de-paris.html# (Acesso em: 14 ago. 2025). MOURA, Heloise OMA et al. Otimização do método de síntese para carboximetilcelulose (CMC) a partir de resíduos agroalimentares por metodologia de superfície de resposta (RSM) usando algoritmo D-Ótimo. Industrial Crops and Products , v. 220, p. 119413, 2024. TIZATTO, Lara Camilla Godoi. Valorização do sabugo de milho residual na obtenção de nanocelulose: uma revisão bibliográfica. 2024. ZOU, Yu et al. The effect of microstructure on mechanical properties of corn cob. Micron, v. 146, p. 103070, 2021. ESCAMILLA-GARCÍA, Monserrat et al. Properties and biodegradability of films based on cellulose and cellulose nanocrystals from corn cob in mixture with chitosan. International Journal of Molecular Sciences, v. 23, n. 18, p. 10560, 2022. FELEKE, Kibrom et al. Extraction and characterization of fiber and cellulose from Ethiopian linseed straw: determination of retting period and optimization of multi-step alkaline peroxide process. Polymers, v. 15, n. 2, p. 469, 2023. ABOLORE, Rasaq S.; JAISWAL, Swarna; JAISWAL, Amit K. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, v. 7, p. 100396, 2024. EHMAN, Nanci; AREA, Maria Cristina. Bioplastics are revolutionizing the packaging industry. BioResources, v. 16, n. 3, p. 4663-4666, 2021. WANG, Xudong et al. Cellulose-based nanomaterials for energy applications. Small, v. 13, n. 42, p. 1702240, 2017. ABDELHAMID, Hani Nasser; MATHEW, Aji P. Cellulose-based nanomaterials advance biomedicine: a review. International Journal of Molecular Sciences, v. 23, n. 10, p. 5405, 2022. SONOWAL, Dharitri; WANI, Khalid Mehmood. Comprehensive review of cellulose nanocrystals: preparation, properties, modifications and applications. Bulletin of the National Research Centre, v. 49, n. 1, p. 55, 2025. MOURA, Heloise Oliveira Medeiros de Araújo. Investigação do efeito de pré-tratamentos na estrutura de biomassas lignocelulósicas para o isolamento de celuloses de alta reatividade. 2019. Dissertação de Mestrado. Brasil. SHARMA, Hem Kanta; XU, Chunbao; QIN, Wensheng. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview. Waste and Biomass Valorization, v. 10, p. 235-251, 2019. SOFIAH, Abd Ghafar Nurhanis et al. Aproveitando a engenhosidade da natureza: Uma exploração abrangente da nanocelulose da produção às aplicações de ponta em engenharia e ciências. Polímeros , v. 15, n. 14, p. 3044, 2023. HE, Zi-Jing et al. Valorizando celulose renovável de biomassa lignocelulósica em direção a produtos funcionais. Journal of Cleaner Production , v. 414, p. 137708, 2023. ABOLORE, Rasaq S.; JAISWAL, Swarna; JAISWAL, Amit K. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: a review. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, p. 100396, 2023. MARTINS, Q. S. A. et al. Resíduos da indústria processadora de polpas de frutas: capacidade antioxidante e fatores antinutricionais. Revista em Agronegócio e Meio Ambiente, v. 12, n. 2, p. 591-608, 2019. A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO MILHO PARA O BRASIL. Semnetes NK. Disponivel em: https://sementesnk.com.br/noticias/a-importancia-economica-do-milho-para-o-brasil/#:~:text=Como%20elemento%20fundamental%20da%20agricultura,na%20sustentabilidade%20das%20comunidades%20rurais. (Acesso em: 15 ago. 2024). BOSCHIERO, Beatriz Nastaro. Quem são e quanto produzem os 5 maiores produtores de milho do mundo? . Agroadvance. 2024. Disponivel em: https://agroadvance.com.br/blog-5-maiores-produtores-de-milho-do-mundo/ (Acesso em: 14 ago. 2024) SHINNERS, Kevin J. et al. Single-pass, split-stream of corn grain and strawr: Desempenho característico de três configurações de colheitadeira. Em:

Reunião Anual da ASAE de 2006. Sociedade Americana de Engenheiros Agrícolas e Biológicos, 2006. p. 1. HE, Zi-Jing et al. Valorizing renewable cellulose from lignocellulosic biomass toward functional products. Journal of Cleaner Production, v. 414, p. 137708, 2023. MARTÍNEZ-PATIÑO, J. C.; RUIZ, E.; ROMERO, I.; CARA, C.; LÓPEZ-LINARES, J. C.; CASTRO, E. Combined acid/alkaline-peroxide pretreatment of olive tree biomass for bioethanol production. Bioresource Technology, 2017, v. 239, p. 326-335. CAMPOS, L. M. A. Novas rotas de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar visando a obtenção de glicose. 2017. 223f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia e Universidade Salvador, Salvador, BA, Brasil, 2017. MARTÍNEZ-PATIÑO, J. C. et al. Combined acid/alkaline-peroxide pretreatment of olive tree biomass for bioethanol production. Bioresource Technology, 2017, v. 239, p. 326-335. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. Unesp. Disponível em: https://www.iq.unesp.br/#!/lacaque/difracao-de-raios-x/apresentacao/ (Acesso em: 15 ago. 2024). SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7. ed. Danvers: Wiley, 2005. BERNARDES, Giordano Pierozan; DE PRÁ ANDRADE, Matheus; POLETTO, Matheus. Effect of alkaline treatment on the thermal stability, degradation kinetics, and thermodynamic parameters of pineapple crown fibres. Journal of Materials Research and Technology, v. 23, p. 64-76, 2023. ARAÚJO, David et al. Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts. Journal of Cleaner Production, v. 260, p. 120865, 2020. ABU-THABIT, Nedal Y. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (Phoenix dactylifera L.). International journal of biological macromolecules, v. 155, p. 730-739, 2020.

Anexos

Figura 1 Representação das biomassas lignocelulósicas

Figura 2 Sabugo de milho in natura

Figura 3 Fluxograma da metodologia do tratamento APA

Tabela 1 - Lista de reagentes

Tabela 2 - Lista de equipamentos

Tabela 3 - Bandas de absorção no espectro de FTIR dos compostos lignocelulósicos

Figura 4 - Espectro da biomassa SM in natura

Figura 5 - Espectro da celulose branqueada SM Cel

Figura 6 - Difratograma de Raios X para a celulose branqueada SM Cel

Figura 7 - a) SM in natura, b) SM Cel

Tabela 4 - Rendimentos mássico (%mm) dos tratamentos feitos

CÓDIGO: ET1792

AUTOR: JOAO VICTOR CAVALCANTI FAHEINA

ORIENTADOR: JÚLIO CÉZAR DE OLIVEIRA FREITAS

TÍTULO: Desenvolvimento de sistemas geopoliméricos a partir de resíduos da indústria do Caulim para aplicação em poços de petróleo

Resumo

A qualidade processo de cimentação de um poço de petróleo é fundamental à segurança e à produtividade. O cimento Portland petrolífero (CPP) é empregado de forma consolidada no âmbito de cimentação de poços de petróleo, porém pode apresentar fragilidades técnicas, como regressão da resistência quando submetido a temperaturas elevadas, e retração de volume. Ademais, a produção do cimento Portland está diretamente relacionada com altas emissões de CO_2, sendo de alta relevância para impactos ambientais. Nessa perspectiva, em meio à necessidade de alternativas ao uso do CPP, surge os sistemas geopoliméricos como possibilidade promissora. Este trabalho propõe o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos para aplicação em poços de petróleo, utilizando como precursor resíduos gerados no beneficiamento do caulim — abundantes na região do Seridó (RN). O objetivo se encontra na análise de um possível percurso mais sustentável para a cimentação de poços. Desse modo, os sistemas geopoliméricos desenvolvidos nesse trabalho indicam potencial para satisfazer os critérios técnicos exigidos pela indústria de óleo e gás, contribuindo, dessa forma, para o uso e destino sustentável de resíduos do beneficiamento do caulim e para o progresso de soluções cimentícias com impacto ambiental reduzido.

Palavras-chave: Geopolímero. Caulim. Resíduo. Cimentação. Petróleo.

TITLE: Development of geopolymer systems from kaolin industry waste for application in oil wells

Abstract

The quality of the oil well cementing process is crucial to safety and productivity. Petroleum Portland cement (PPC) is widely used in oil well cementing, but it can present technical weaknesses, such as strength loss when subjected to high temperatures and volume shrinkage. Furthermore, Portland cement production is directly related to high CO_2 emissions, having significant environmental impacts. Therefore, amid the need for alternatives to PPC, geopolymer systems emerge as a promising option.This work proposes the development of geopolymer systems for application in oil wells, using kaolin processing waste—a source of abundant kaolin in the Seridó region of Rio Grande do Norte—as precursors. The objective is to analyze a possible more sustainable approach for well cementing. Thus, the geopolymer systems developed in this work demonstrate potential for meeting the technical criteria required by the oil and gas industry, thus contributing to the sustainable use and disposal of kaolin processing waste and the advancement of cement solutions with reduced environmental impact.

Keywords: Geopolymer.Kaolin. Residue. Cementation. Oil

Introdução

A longevidade econômica do poço é impactada diretamente pela qualidade do processo de cimentação, no qual um isolamento zonal completo é o principal objetivo dessas operações (Nelson, 2006). O projeto da pasta de cimento possui papel fundamental desde o primeiro momento em que o poço é produzido até ser abandonado, influenciando diretamente na sua produtividade. O cimento portland Petrolífero (CPP) tem sido amplamente utilizado para uma série de propósitos ao longo dos anos, incluindo abandono, isolamento hidráulico e atividades corretivas na área de petróleo (Khalifeh et al., 2018). Entretanto, seu emprego contém algumas fragilidades. Conforme Adjei et al (2022), a indústria de fabricação do cimento tem sido acusada de contribuir de forma considerável com a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO2) na atmosfera, sendo responsável por 5% das emissões globais de CO2 antropogênicas e 7% do uso de combustíveis industriais (Albitar, 2017).

Os sistemas de base o cimento Portland podem apresentar problemas além do âmbito ambiental, incluindo a falha de revestimento durante a perfuração e fraturamento hidráulico, a regressão da resistência quando submetido a temperaturas elevadas e a contração após a introdução da pasta cimentícia no anel (Zhuang et al., 2016). Nesse sentido, a busca por tecnologias para o desenvolvimento de formulações de pastas de cimento que sejam sustentáveis ambientalmente é essencial (Bernal, 2012).

Nessa perspectiva, os ligantes poliméricos inorgânicos, os geopolímeros, têm mostrado potencial a fim de substituir o cimento Portland em poços de petróleo (Chamssine, 2022). As propriedades mecânicas e a estabilidade físico-química do geopolímero tem atraído atenção da comunidade científica de forma relevante para a temática (Guo, 2010). A alta durabilidade, baixa permeabilidade e menor grau de retração quando relacionado ao CPP são características que põe o geopolímero em destaque (Hanjitsuwan, 2014), propriedades essas fundamentais à cimentação de poços de petróleo. Ademais, a composição de sistemas geopoliméricos possibilita a incorporação

de subprodutos industriais, promovendo uma economia mais sustentável e ambientalmente correta no setor O&G (Khater, 2014). A síntese do geopolímero ocorre por meio da ativação alcalina de uma mistura de fronte de aluminossilicatos e uma solução altamente alcalina, reação química chamada polimerização (Sturm, 2016).

O caulim é um dos principais precursores utilizados para a composição de geopolímeros. Tal material tem sido explorado em larga escala, sendo no Rio Grande do Norte um dos grandes produtores no Brasil. No estado do Rio Grande do Norte, se destaca como exponencial produtora a região do Seridó,tendo diversas plantas de beneficiamento desse material argiloso nas cidades de Parelha, Currais Novos e Jardim do Seridó. No entanto, os rejeitos produzidos pela indústria do caulim são um dos grandes problemas. O grau de eficiência da produção do caulim é extremamente baixa, sendo de apenas 20%, o que evidencia um impacto ambiental causado por esses subprodutos.

O projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos que visem substituir parcialmente o caulim por resíduos de seu beneficiamento para a aplicação em poços de petróleo, a fim de transformar o processo de cimentação mais sustentável ambientalmente.

Metodologia

A metodologia deste estudo foi dividida em três etapas principais: (i) caracterização do precursor sólido; (ii) processamento do resíduo de caulim para obtenção de metacaulim e formulação do geopolímero; e (iii) avaliação das propriedades mecânicas das pastas formuladas. O precursor sólido utilizado foi um resíduo rico em aluminossilicatos, proveniente da indústria de beneficiamento de caulim localizada na região do Seridó (RN). O material foi moído em um moinho de discos e então calcinado para transformação em metacaulim, visando aumentar sua reatividade. A fase alcalina do sistema geopolimérico foi composta por uma solução de hidróxido de sódio e silicato de potássio, utilizada como agente ativador. As proporções entre os componentes foram definidas com base em levantamento bibliográfico e por meio de um planejamento experimental fatorial, com o objetivo de identificar a formulação ótima (Salehi, 2018). A caracterização do precursor incluiu: Distribuição de tamanho de partículas: realizada em analisador a laser (Malvern Panalytical, modelo Mastersizer 3000+Lab); Composição química (FRX): obtida com espectrômetro Bruker CTX-800; Fases minerais (DRX): análise realizada em difratômetro Bruker D8 Advance Eco (CuKα, 40 kV, 25 mA), faixa de 2θ de 5° a 50°, incremento de 0,025° e tempo de passo de 0,5 s; Morfologia superficial (MEV): obtida em microscópio eletrônico VEGA-4 (Tescan), com detectores SE e BSE e tensão de aceleração entre 10 e 20 KeV.

A síntese das pastas geopoliméricas foi seguida por ensaios tecnológicos para avaliar o desempenho mecânico dos sistemas. A resistência à compressão foi determinada após curas a 70 °C por 24 horas e 7 dias, utilizando máquina de ensaio Shimadzu Autograph AGS 300 kN, com velocidade de carregamento de 71,7 kN/min e software Trapezium X para aquisição de dados.

Resultados e Discussões

A fim de garantir a consistência dos resultados e da discussão, foi realizada a caracterização físico-química do precursor partir de etapas, conforme descrito na Metodologia científica, incluindo a distribuição de tamanho de partículas à laser (granulometria), a fluorescência de raios-X (FRX), a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O precursor empregado na formulação dos sistemas geopoliméricos consistiu em um resíduo industrial originário do beneficiamento do caulim. O objetivo da etapa de calcinação era transformar o material cristalino em um material amorfo (metacaulim). Para que tal processo ocorra de forma mais eficiente, foram realizados testes de temperatura e tempo de forno de acordo com a literatura (Kim,2020). Os melhores resultados de amorfização foi a calcinação do material durante 4h na temperatura de 750°C. Em seguida a essa etapa, houve a caracterização físico-química, mineralógica e morfológica do material.
A análise granulométrica deu-se a partir de difração a laser, indicando uma distribuição de partículas predominantemente de 100 µm com diâmetro médio inferior a 117 µm (figura 1), característica que favorece a reatividade em meios alcalinos. Tal resultado é compatível com partículas do tipo metacaulim, o que evidencia que o tratamento térmico foi eficiente para desorganizar a estrutura original do caulim.

A análise por Fluorescência de raios-X (FRX) revelou a composição disposta na Tabela 1. Esse processo de caracterização indicou que o resíduo calcinado possui composição química extremamente adequada para servir de precursor em geopolímeros, com predominância de SiO_2 e Al_2O_3 e níveis controlados de impurezas (Perná, 2016).

A figura 2 apresenta os difratogramas do rejeito de caulim antes do tratamento (curva vermelha) e após a calcinação (curva azul).

O processo seguinte ocorreu por meio da formação de difratogramas (DRX) que representam o rejeito de caulim antes do tratamento (curva vermelha) e após a calcinação (curva azul), dispostos na figura 2. O difratograma apresenta dois perfis sobrepostos ao longo de 2θ de 5° a 50°. Na curva vermelha (rejeito bruto), destacam-se picos agudos em ≈ 12° e 25° que estão associados a caulinita, além de reflexões em ≈ 21° e 27° (quartzo). Na curva azul (WK-F-calc2), os picos de caulinita praticamente desaparecem, dando lugar a um início de “hump” amorfo entre 18° e 30°, sinalizando conteúdo de metacaulim amorfo. O pico de quartzo em 27° se manteve, porém com intensidade reduzida, demonstrando a impureza do rejeito.

Em conjunto, o difratograma mostra que, ao passar da curva vermelha para azul, os reflexos cristalinos da caulinita são eliminados, o conteúdo amorfo aumenta (hump entre 18–30°) e o pico de quartzo em 27° permanece, mas com intensidade marcadamente atenuada.

A micrografia antes da calcinação mostra partículas lamelares bem definidas, com faces relativamente lisas e arestas nítidas, típicas da estrutura cristalina da caulinita; já a imagem pós-calcinação revela que essas lâminas foram fragmentadas em placas menores, formando agregados mais densos.

Essa transformação morfológica, evidenciada pelo alargamento das superfícies e o surgimento de cavidades finas, amplia significativamente a área de contato do material com a solução ativadora, favorecendo a dissolução alcalina e a subsequente formação da rede geopolimérica.

Após o processo de caracterização, ocorreu o desenvolvimento das pastas geopoliméricas a partir de um planejamento experimental, em que foram combinados quatro fatores (relação metacaulim/escória, proporção K_2SiO_3/NaOH, percentual de ativador e teor de água). Foi então planejado 20 formulações para teste (Tabela 2). Os corpos de prova foram moldados em cubos de 50mm e curados a 70°C. em banho atmosférico. Após 24h e 7d de cura, foi realizado o ensaio de resistência à compressão em todas as amostras, permitindo identificar o desempenho global de cada combinação de fatores.

O gráfico de resistência à compressão (RC) às 24h (barras azuis) e aos 7d (barras vermelhas) evidencia claramente a evolução mecânica das 20 formulações testadas, como pode ser visto na figura 4.

Observa-se que apenas um pequeno número de experimentos—especificamente os Exps. 2, 5, 9, 12 e 19—atingiu valores de RC-24h acima de 15MPa, demonstrando cinética de endurecimento acelerada. Já aos sete dias, essas mesmas formulações mantiveram ou elevaram seu desempenho até cerca de 24–30MPa, enquanto a maioria dos outros ensaios apresentaram ganho modesto, permanecendo abaixo de 10MPa. Esse contraste ressalta a importância de combinações ideais de fatores para obter resistência rápida (24h) e robustez final (7d).

A análise integrada dos quatro fatores revela que o melhor desempenho está associado a projetos com teor de água controlado em 30%–40%, percentuais de ativador em torno de 25%–30%, razão K_2SiO_3/NaOH moderada (2,0–2,5) e relação metacaulim/escória intermediária (2,5–3,0). Formulações com água em excesso (> 50 %) ou ativador muito alto/baixo não atingiram RC-24h satisfatória, e escolhas extremas de K_2SiO_3/NaOH e Mk/Slag também prejudicaram a resistência inicial. Assim, o balanço entre esses quatro parâmetros mostrou-se crítico para otimizar tanto a rapidez de cura quanto a performance final, orientando a seleção de composições promissoras para cimentação de poços de petróleo.

Conclusão

Os resultados comprovam que o resíduo de caulim calcinado oferece propriedades ideais para geopolimerização — alta fração amorfa, rica em SiO_2 e Al_2O_3, e morfologia porosa — e que, por meio de ajuste fatorial de metacaulim/escória, K_2SiO_3/NaOH, ativador e água, é possível obter pastas com ganho rápido de rigidez (≥ 15 MPa em 24h) e alta resistência final (≥ 24 MPa em 7d), atendendo aos requisitos da cimentação de poços de petróleo.

Além do desempenho técnico, o uso desses geopolímeros diminui significativamente as emissões de CO_2 ao substituir parcial ou integralmente o cimento Portland e promove o aproveitamento de rejeitos industriais. Assim, a tecnologia desenvolvida se destaca como alternativa sustentável e eficiente para cimentação de poços de petróleo, sugerindo a continuidade de estudos para escala piloto e validação em campo.

Referências

ADJEI, S.; ELKATATNY, S.; AGGREY, W. N.; ABDELRAOUF, Y. Geopolymer as the future oil-well cement: a review. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 208, p. 109485, 2022.

ALBITAR, M.; ALI, M. S. M.; VISINTIN, P.; DRECHSLER, M. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. Construction and Building Materials, v. 136, p. 374–385, 2017.

BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. Construction and Building Materials, v. 33, p. 99–108, 2012.

CHAMSSINE, F.; KHALIFEH, M.; SAASEN, A. Effect of Zn^{2+} and K^{+} as retarding agents on rock-based geopolymers for downhole cementing operations. Journal of Energy Resources Technology, v. 144, n. 5, p. 053002, 2022.

GUO, X.; SHI, H.; DICK, W. A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. Cement and Concrete Composites, v. 32, n. 2, p. 142–147, 2010.

HANJITSUWAN, S.; HUNPRATUB, S.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high-calcium fly ash geopolymer paste. Cement and Concrete Composites, v. 45, p. 9–14, 2014.

KHALIFEH, M.; SAASEN, A.; HODNE, H.; GODOY, R.; VRÅLSTAD, T. Geopolymers as an alternative for oil well cementing applications: a review of advantages and concerns. Journal of Energy Resources Technology, v. 140, n. 9, p. 092801, 2018.

KHATER, H. M. Studying the effect of thermal and acid exposure on alkali-activated slag geopolymer. Advances in Cement Research, v. 26, n. 1, p. 1–9, 2014.

KIM, B.; LEE, S. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting. Journal of the Korean Ceramic Society, v. 57, p. 368–377, 2020.

NELSON, E. K.; GUILLOT, D. Implications of cementing for well production and performance. In: Well Cementing. 2. ed. Schlumberger, 2006.

PERNÁ, I.; HANZLÍČEK, T. The setting time of a clay-slag geopolymer matrix: the influence of blast-furnace-slag addition and the mixing method. Journal of Cleaner Production, v. 112, p. 1150–1155, 2016.

SALEHI, S.; KHATTAK, M. J.; ALI, N.; EZEAKACHA, C.; SALEH, F. K. Study and use of geopolymer mixtures for oil and gas well cementing applications. Journal of Energy Resources Technology, v. 140, n. 1, p. 012908, 2018.

STURM, P.; GLUTH, G.J.G.; BROUWERS, H.J.H.; KUHNE, H.C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash, Construction and Building Materials, 124, 961-966, 2016.

ZHUANG, X. Y.; CHEN, L.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; YU, W. H.; WANG, H. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. Journal of Cleaner Production, v. 125, p. 253–267, 2016.

Anexos

Figura 1: Distribuição granulométrica do rejeito do caulim após moído e calcinado.

Tabela 1: Resultado de FRX do rejeito de caulim calcinado

Figura 2: Difratograma do rejeito do caulim pré-tratamento (vermelho), e após a calcinação por 4h em 750ºC (azul).

Figura 3: a) Micrografia do rejeito de caulim bruto;

Figura 3: b) Micrografia do rejeito calcinado.

Tabela 2: Planejamento experimental das formulações geopoliméricas

Figura 4: Resistência à compressão em 24h e 7dias

CÓDIGO: ET1807

AUTOR: MATHEUS FREITAS DA SILVA

COAUTOR: MARIA DE FÁTIMA ROCHA DE LIMA

ORIENTADOR: RENATA MENDONÇA ARAUJO

TÍTULO: Desenvolvimento de métodos analíticos para avaliação da composição e da atividade biocida de polímeros modificados aplicados em fluidos de perfuração

Resumo

Fluidos de perfuração apresentam baixa durabilidade devido à degradação microbiana, o que compromete desempenho operacional e eleva custos. Neste estudo, polímeros amplamente usados nesses fluidos (goma xantana e poliacrilamida hidrolisada – HPA) foram submetidos a modificações químicas (metilação, acetilação e tratamentos ácido e básico) e analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). Em paralelo, avaliou-se a atividade biocida frente a *Pseudomonas aeruginosa e Bacillus cereus*. Os polímeros não mostraram efeito antimicrobiano relevante, exceto HPA em condições restritas, enquanto com a associação a compostos naturais como rutina e resina de Jatobá apresentaram inibição significativa. Os resultados indicam que a modificação química isolada dos polímeros é insuficiente, mas a incorporação de aditivos naturais pode representar alternativa sustentável para prolongar a durabilidade dos fluidos.

Palavras-chave: Palavras-chave: fluidos de perfuração; polímeros; atividade biocida

TITLE: Development of analytical methods for evaluating the composition and biocidal activity of modified polymers applied in drilling fluids

Abstract

Drilling fluids often shows reduced durability due to microbial degradation, compromising operational performance and increasing costs. In this study, polymers widely applied in drilling fluids (xanthan gum and hydrolyzed

polyacrylamide – HPA) underwent chemical modifications (methylation, acetylation, and acid/base treatments) and were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). In parallel, their biocidal activity was evaluated against Pseudomonas aeruginosa and Bacillus cereus. The polymers displayed no significant antimicrobial effect, except for limited HPA inhibition under specific conditions, while when natural compounds such as rutin and Jatobá resin are incorporated in the polymer, showed strong bacterial inhibition. Results suggest that polymer modification alone is insufficient, but the incorporation of natural additives may provide a sustainable strategy to extend drilling fluid durability.

Keywords: Keywords: drilling fluids; polymers; biocidal activity; rutin

Introdução

Os fluidos de perfuração desempenham um papel fundamental na exploração de petróleo e gás, sendo essenciais para a lubrificação da coluna de perfuração, transporte de cascalhos, controle de pressão e manutenção da estabilidade das paredes do poço (Caenn et al., 2017; Jiang et al., 2019; Khodja et al., 2010; Qiao et al., 2023). Estes fluidos são formulados a partir de uma fase contínua (água ou óleo), aditivos viscosificantes, adensantes, alcalinizantes, inibidores de filtrado e agentes bactericidas, visando atender às condições operacionais específicas e às características geológicas do poço (Abdo & Haneef, 2013; Alakbari et al., 2021; Baba Hamed & Belhadri, 2009).

Os polímeros, especialmente a goma xantana (GX) e as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPA), são amplamente utilizados como viscosificantes devido à sua capacidade de aumentar a viscosidade e contribuir para a estabilidade reológica dos fluidos (Friaça et al., 2023; Silva et al., 2019). Entretanto, a ação de microrganismos, como Pseudomonas spp. e Bacillus spp., podem degradar esses polímeros, resultando em perda de viscosidade e redução da eficiência do fluido, além de impactos ambientais relacionados ao descarte de sistemas contaminados (Struchtemeyer et al., 2011; Xia et al., 2020).

A resistência térmica dos fluidos de perfuração é outro fator crítico, uma vez que temperaturas acima de 100 ºC podem degradar a goma xantana, afetando suas propriedades funcionais (Laneuville et al., 2013; Nasrollahzadeh et al., 2021). Estratégias para contornar essas limitações incluem modificações químicas de polímeros, formação de complexos supramoleculares e substituição por copolímeros com maior estabilidade térmica e microbiológica (Fernandes et al., 2020; de Morais et al., 2018).

Além disso, a utilização de polímeros derivados de biomassa e a incorporação de unidades dendriméricas têm se mostrado promissoras para o desenvolvimento de fluidos de perfuração mais estáveis e reutilizáveis, com maior solubilidade, viscosidade e resistência à degradação microbiana e térmica

(Cao et al., 2021). Estas abordagens também apresentam potencial para reduzir impactos ambientais e custos operacionais, promovendo alternativas sustentáveis frente aos desafios da indústria de perfuração.

Em síntese, a combinação de polímeros naturais, modificações químicas e estratégias de controle microbiológico representa uma abordagem promissora para a formulação de fluidos de perfuração de alta performance, capazes de enfrentar condições extremas de temperatura e contaminação microbiana, assegurando eficiência operacional e menor impacto ambiental.

Metodologia

Reações de Degradação e Derivatização da Goma Xantana
Inicialmente, o polissacarídeo goma xantana foi submetido a três processos de degradação (hidrólise ácida, básica e degradação ultassônica) para verificar a melhor degradação em seus respetivos monossacarídeos.
Hidrólise ácida
A hidrólise ácida seguiu a metodologia de Adriana et al., 2013 com algumas modificações. Assim, 0,09 g de goma xantana foi pré-solubilizada em 2,0 ml de solução de H2SO4 (72%) e agitação por 1h à 30 °C. Após este período, 12,4 ml de água foi adicionada até obter uma concentração de H2SO4 (10%) e a amostra foi aquecida à 100 °C por 90 mim. Em seguida a amostra foi resfriada até 25 °C, neutralizada com NaHCO3 até alcançar pH 7, liofilizada e denominada GX-A. Por fim, 20 mg da amostra foi analisada por RMN e duas soluções de 0,5 e 0,25 g/L da amostra foi analisada por DLS para observar o tamanho das partículas.
Hidrólise básica
Seguido a metodologia de Céline et al., 2017 com algumas modificações, inicialmente foi preparada uma solução de 15 ml de goma xantana com concentração de 3 g/L. Em seguida foi adicionado 0,037 ml NaOH (1M) mais 0,125 ml de H2O2. A solução aquecida à 80 °C sob agitação e em seguida resfriada em banho de gelo por 30 min antes da liofilização e denominada GX-B. Por fim, duas soluções de 0,5 e 0,25 g/L da amostra foi analisada por DLS para observar o tamanho das partículas.
Degradação Ultrassônica
Para a degradação por sonicação, seguindo a metodologia de H.M. Saleha, et al., 2017 como algumas modificações, foi preparada uma solução de 15 ml de goma xantana com água deionizada na concentração de 3 g/L. Configuração do sistema de sonicação: a sonicação foi realizada usando um sonificador ultrassônico (Hielscher Ultrasound Technology (Modelo UP400St), Alemanha). O sonificador tem potência máxima de saída de 90 W, operando a uma frequência de 90 %, equipado com um bocal disruptor padrão (diâmetro Dh = 4,0 cm). A solução aquosa de goma xantana (15 ml) foi colocada em um recipiente cilíndrico de vidro borossilicato e o bocal disruptor foi fixado centralmente para imergir na metade da altura da solução para uma transferência de potência uniforme. Para controlar o aumento de temperatura durante a sonicação, o béquer foi colocado em um banho de resfriamento. A solução foi irradiada com ultrassom por uma duração especificada de 2 s 'ON' e 1 s 'OFF' a cada ciclo.

Durante a sonicação, a temperatura da solução da amostra foi medida para estar na faixa de 53-40 °C. Por fim, a amostra (GX-S) foi liofilização e em seguida duas soluções de 0,5 e 0,25 g/L foram preparada e analisada por DLS para observar o tamanho das partículas.

Metanólise

A metanólise foi realizada conforme descrito por Bertaud, et al., 2001com algumas modificações. Portanto, 0,1 g de GX-A foram foi submetida à metanólise catalisada por ácido usando 25 ml de solução metanólica (80 % de metanol e 20 % de HCl concentrado), por 10h sob agitação e à 150 °C. Em seguida o meio reacional foi resfriado até 25 °C e submetido a partição líquido-líquido com 15 ml de hexano e em seguida 15 ml de diclorometano. Por fim as fases orgânicas foram submetidas à análise por GC-MS.

Derivatização da Goma Xantana

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, GC-MS, é uma excelente técnica para a análise de carboidratos, no entanto, a derivatização adequadas das amostras é necessária devido a diversidade dos carboidratos que podem apresentar diferentes grupos funcionais o que pode requerer métodos específicos. Portanto, essa etapa seguiu a metodologia realizada conforme descrito por Antony et al., 1989 com algumas modificações.

Hidrólise com ácido sulfúrico 72%

0,05 g de goma xantana foram tratadas com uma solução de 1,388 ml de ácido sulfúrico 72% e a dissolução foi auxiliada por agitação durante 15 min à temperatura ambiente (25 °C). O ácido foi diluído com água (8,612 ml) para obtenção de uma solução com concentração de 10%. A mistura foi aquecida sob agitação por 1h à 100 °C. Após resfriamento, a solução foi neutralizada com hidróxido de amônio até obter um pH igual a 7 (30 ml).

Redução com borohidreto de sódio (NaBH4)

Em seguida os hidrolisados foram reduzidos com uma solução preparada dissolvendo-se 2 g borohidreto de sódio (NaBH4) em 100 ml dimetilsulfóxido anidro (DMSO) à 100 °C (1 ml da solução de borohidreto para 0,1 ml da mistura de monossacarídeos em solução de amônia). Assim, 10 ml da solução neutralizada com 100 ml da solução redutora por 90 min a 40 °C. Após a redução, o excesso de borohidreto foi decomposto pela adição de 10 ml de ácido acético 18M.

Acetilação

1-metilimidazol (2,0 ml), seguido por anidrido acético (200 ml), foi adicionado aos monossacarídeos reduzidos e a mistura foi agitada. Após 10 min à temperatura ambiente, adicionou-se água (500 ml) para decompor o excesso de anidrido acético. Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi particionada com diclorometano (100 ml). A fase inferior (fase orgânica) foi armazenada em frasco à -20 °C, e posteriormente encaminhada para análise de CG.

Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)

As análises de massa molar foram realizadas usando a técnica de dispersão dinâmica da luz em um DLS de marca AntonPaar, modelo Litesizer 500. Para o ensaio foi usada uma cubata de quartzo, na qual foi inserida uma alíquota de 4mL da amostra em concentrações de 0,5 e 0,25 g/L a fim de se obter a massa molar média para a amostra. Antes das medições, as soluções foram filtradas através de membranas de acetato de celulose Millipore com um diâmetro de poro de 0,45 µm.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) As análises de FTIR da goma xantana e os produtos de degradação ácida, básica e por sonicação foram realizadas usando um espectrômetro PerkinElmer (UATR Two). A amostra foi analisada na faixa de 4000 a 400 cm – 1 com uma resolução de 4 cm – 1 e 32 varreduras.

Resultados e Discussões

A goma xantana foi submetida a degradada a partir de três métodos diferente, hidrólise ácida (com H2SO4, 72%), hidrólise básica (com H2O2) e degradação ultrassônica. E em seguida a massa molar foi determinada usando a técnica de dispersão dinâmica da luz (DLS), conforme observado na tabela 1.

Analisando a Tabela acima é possível observar que o melhor processo de degradação foi observado na hidrólise ácida, seguido pela básica e depois a ultrassônica. Contudo, é importante otimizar cada processo (variando tempo, temperatura e concentração) afim de obter resultados mais confiáveis.

Outro ponto a ser analisado será o uso do ácido, pois apesar da hidrólise ácida promove um maior rendimento na síntese de açúcar, o volume de ácido utilizado necessita depois ser recuperado ou neutralizado para que o processo seja viável, e o processo de neutralização tem gerado bastante sal e assim prejudicando o processo de purificação e caracterização. Em relação ao ácido clorídrico (HCl), há a questão da corrosividade, mas que pode ser tratada através da destilação além da necessidade de se utilizar materiais mais resistentes à corrosão (BROWN, 2003; SUN & CHENG, 2002).

Analisando os espectros FTIR é possível observar nas figuras abaixo, que o espectro da goma comercial presentou uma banda de absorção em 3344 cm-1, característica de ligações O-H com interação do tipo ligação de hidrogênio, gerando comprimentos de onda menores que em ligações O-H livre. Além desta, vale destacar a banda na região de 1000 cm-1 atribuída a estiramentos de ligações glicosídicas (C-O-C) presente em celulose e hemicelulose. Em 2900 cm-1, tem-se uma banda de absorção característica de ligações C-H com hibridização sp3. Entre 1638-1600 cm-1, apresenta estiramento C=O de carbonila. Entre 1163 e 1035 cm-1, existe bandas características de absorção da ligação C-OH referentes aos álcoois primários que se encontram na estrutura da celulose. Entre 1280 e 1233 cm-1, encontra-se uma banda correspondente ao desdobramento do grupo C-O-H de hidroxila primária. Também se pode detectar a presença de deformações angulares dos grupos CH2 e CH3 em 1428 e 1314 cm-1, respectivamente.

H.M. Saleh (2017) referência para sonicação, Sheng (2023) referência para hidrólise básica,

Ensaios de atividade biocida

Nos ensaios realizados com Pseudomonas aeruginosa (ATCC 27853), verificou-se que os polímeros avaliados — goma xantana e poliacrilamida hidrolisada (HPA) — quando testados isoladamente nas faixas de concentração de 22,8–5,7 µg/µL (HPA) e 8,6–2,15 µg/µL (goma xantana), não apresentaram atividade biocida significativa nos pHs 8, 9,5 e 11. Apenas o HPA demonstrou um efeito antimicrobiano parcial no pH 9,5, alcançando cerca de 35% de inibição na concentração de 22,8 µg/µL e 25% na concentração de 11,4 µg/µL. A goma xantana, por sua vez, não apresentou efeito inibitório mesmo na concentração máxima testada (8,6 µg/µL). Observou-se ainda que, independentemente dos tratamentos aplicados, o crescimento bacteriano foi naturalmente reduzido em pH 11. No entanto, quando os polímeros foram incorporados com rutina na concentração de 2000 µg/mL, observou-se inibição completa do crescimento bacteriano no pH 9,5. Em especial, a associação goma xantana–rutina apresentou efeito sinérgico, promovendo supressão total do crescimento da cepa bacteriana.

Em relação a Bacillus cereus (C-01), resultados semelhantes foram obtidos. Os polímeros isolados não exibiram atividade antimicrobiana nos pHs avaliados (8, 9,5 e 11), embora o HPA tenha demonstrado inibição parcial no pH 8, atingindo aproximadamente 45% de inibição na concentração de 22,8 µg/µL. Também neste microrganismo observou-se uma redução natural do crescimento em pH 11. A associação dos polímeros com rutina na concentração de 2000 µg/mL resultou em inibição completa do crescimento bacteriano tanto em pH 8 quanto em pH 9,5. Já a incorporação de resina de jatobá aos polímeros apresentou resultados promissores, porém preliminares, sugerindo concentrações inibitórias mínimas (CIMs) de 500 µg/µL em pH 8 e inferiores a 125 µg/µL em pH 9,5, ainda necessitando de repetição experimental para confirmação.

Durante os ensaios, contudo, foram identificados desafios relacionados à solubilização dos compostos naturais incorporados. A rutina apresentou precipitação em água Milli-Q, sendo apenas parcialmente solubilizada por meio da adição de DMSO (50 µL de DMSO em 950 µL de água), embora de forma temporária. Tentativas de dissolução em misturas de etanol e água em diferentes proporções também resultaram em precipitação. Problema semelhante foi observado com a resina de jatobá, indicando a necessidade de estratégias adicionais para otimizar sua solubilidade e garantir reprodutibilidade nos ensaios microbiológicos.

Os dados confirmam a baixa atividade biocida intrínseca da goma xantana e do HPA, em linha com sua vulnerabilidade conhecida à degradação microbiana. A inibição parcial do HPA em condições restritas é insuficiente para aplicação prática.

A rutina destacou-se como alternativa de aditivo natural, com inibição completa frente a duas espécies bacterianas, inclusive em combinação com a goma xantana. O desafio reside em sua baixa solubilidade, um problema recorrente em flavonoides (Formica & Regelson, 1995). A resina de Jatobá mostrou resultados promissores, mas exige replicação experimental e padronização.

No aspecto analítico, não foi possível obter resultados, uma vez que os equipamentos disponíveis se encontravam inoperantes, impossibilitando a realização da metanólise ácida e posterior análise por CG-MS

Conclusão

A goma xantana e a HPA apresentaram baixa atividade biocida, confirmando sua vulnerabilidade à degradação microbiana em fluidos de perfuração. Entre os métodos de degradação testados, a hidrólise ácida produziu os menores fragmentos de massa molar, seguida pela hidrólise básica e pela sonicação, demonstrando a necessidade de otimização dos parâmetros de cada processo. Os ensaios microbiológicos evidenciaram que a associação de polímeros com compostos naturais, especialmente rutina e resina de Jatobá, promoveu inibição completa do crescimento de Pseudomonas aeruginosa e Bacillus cereus, embora a solubilidade limitada desses aditivos represente um desafio. Em termos analíticos, a derivatização química seguida de análise por GC-MS mostrou-se adequada para caracterização de produtos de degradação de polissacarídeos, mas não pôde ser realizada devido a limitações de equipamento. Em resumo, a combinação de modificações químicas em polímeros com a incorporação de aditivos naturais apresenta-se como uma estratégia promissora para aumentar a durabilidade dos fluidos de perfuração e reduzir impactos ambientais, oferecendo alternativa sustentável frente à degradação microbiana.

Referências

REFERÊNCIAS
ABDO, J.; HANEEF, M. D. Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells. Applied Clay Science, v. 86, p. 76–82, 2013. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.017
ALAKBARI, F. S.; MOHYALDINN, M. E.; AYOUB, M. A.; MUHSAN, A. S.; HASSAN, A. Apparent and plastic viscosities prediction of water-based drilling fluid using response surface methodology. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 616, 126278, 2021. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126278
BABA HAMED, S.; BELHADRI, M. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 67, n. 3–4, p. 84–90, 2009. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.04.001
CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Completion, workover, packer, and reservoir drilling fluids. In: Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, p. 461–519. Elsevier, 2017. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804751-4.00011-0
CLAMP, J. R.; HOUGH, L.; TAYLOR, D. The analysis of polysaccharides by

methanolysis. Carbohydrate Research, v. 18, p. 111–119, 1971.
DE MORAIS, S. C.; CARDOSO, O. R.; DE CARVALHO BALABAN, R. Thermal stability of water-soluble polymers in solution. Journal of Molecular Liquids, v. 265, p. 818–823, 2018. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.033
FERNANDES, R. S.; BESERRA, N. L. R.; SOUZA, M. A. F.; LIMA, D. F.; CASTRO, B. B.; BALABAN, R. C. Experimental and theoretical investigation of a copolymer combined with surfactant for preventing scale formation in oil wells. Journal of Molecular Liquids, v. 318, 114036, 2020. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114036
FRIAÇA, F. G.; PEREIRA, M. S.; ATAÍDE, C. H. Rheology and stability of drilling fluids formulated with saturated NaCl and $CaCl_2$ solutions. Chemical Engineering Science, v. 275, 118752, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118752
JIANG, G.; HE, Y.; CUI, W.; YANG, L.; YE, C. A saturated saltwater drilling fluid based on salt-responsive polyampholytes. Petroleum Exploration and Development, v. 46, n. 2, p. 385–390, 2019. https://doi.org/10.11698/PED.2019.02.19
KHODJA, M.; CANSELIER, J. P.; BERGAYA, F.; FOURAR, K.; KHODJA, M.; COHAUT, N.; BENMOUNAH, A. Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field. Applied Clay Science, v. 49, n. 4, p. 383–393, 2010. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.008
LANEUVILLE, S. I.; TURGEON, S. L.; PAQUIN, P. Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment. Carbohydrate Polymers, v. 92, n. 2, p. 2327–2336, 2013.
https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.077
NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; NEZAFAT, Z.; SHAFIEI, N. Polysaccharide biopolymer chemistry. In: Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications, v. 1, p. 45–105. Elsevier, 2021.
https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822108-2.00019-3
NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced water: Overview of composition, fate, and effects. Marine Pollution Bulletin, v. 60, n. 6, p. 801–805, 2011.
https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.11.001
PATEL, A.; SALEHI, S. Biopolymers in drilling fluids: A review. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 178, p. 389–401, 2019.
https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.048
PRITCHARD, J. G.; TODD, J. R. Derivatization of polysaccharides for GC analysis. Analytical Biochemistry, v. 78, n. 1, p. 65–73, 1977.
QIAO, W.; FU, L.; SUN, X.; YU, B.; YANG, P.; PAN, Y.; TONG, L. Selection of key additive materials for white oil-based drilling fluids. Revista Materia, v. 28, n. 1, 2023.
https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0256
SILVA, I. A.; SILVA, D. S.; BURITI, B. M. A. B.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influence of Ca^{2+} in the rheological properties and filtration of bentonitic clay dispersions in aqueous drilling fluids. Ceramica, v. 65, n. 374, p. 216–221, 2019. https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742619
STRUCHTEMEYER, C. G.; DAVIS, J. P.; ELSHAHED, M. S. Influence of the drilling mud formulation process on the bacterial communities in thermogenic natural gas wells of the Barnett Shale. Applied and Environmental Microbiology, v. 77, n. 14, p. 4744–4753, 2011. https://doi.org/10.1128/AEM.00233-11
SUNDHEIMER, R. J.; et al. Carbohydrate analysis by GC-MS of methylated derivatives. Journal of Chromatography A, v. 720, p. 337–349, 1996.
XIA, S.; ZHANG, L.; DAVLETSHIN, A.; LI, Z.; YOU, J.; TAN, S. Application of polysaccharide biopolymer in petroleum recovery. Polymers, v. 12, n. 9, 1860, 2020.

https://doi.org/10.3390/polym12091860
FORMICA, J. V.; REGELSON, W. Review of the biology and pharmacology of quercetin and related bioflavonoids. Food and Chemical Toxicology, v. 33, n. 12, p. 1061–1080, 1995.
CAO, F.; LIANG, M.; LIU, J.; LIU, Y.; RENYE, J. A.; QI, P. X.; REN, D. Characterization of an exopolysaccharide (EPS-3A) produced by Streptococcus thermophilus ZJUIDS-2-01 isolated from traditional yak yogurt. International Journal of Biological Macromolecules, v. 192, p. 1331–1343, 2021.
https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.055

Anexos

tabela 1 - atividade biocida

tabela 2 - atividade biocida

tabela 1 - degradção ultrassõnica

Resultados IV - infravermelho

Resultados IV - infravermelho

CÓDIGO: ET1808

AUTOR: DAVI BERCKMAM DO NASCIMENTO MANDU

COAUTOR: GINEIDE CONCEIÇÃO DOS ANJOS

COAUTOR: YURI KAUÃ RODRIGUES DE OLIVEIRA SILVA

COAUTOR: RENATA MARTINS BRAGA

COAUTOR: RODOLFO LUIZ BEZERRA DE ARAÚJO MEDEIROS

COAUTOR: LAMARA MACIEL DOS SANTOS

ORIENTADOR: DULCE MARIA DE ARAUJO MELO

TÍTULO: CAPTURA DIRETA DO AR: OTIMIZAÇÃO DE SORVENTES A BASE DE CaO COM FERRAMENTAS DE MACHINE LEARNING

Resumo

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO_2) impulsiona o desenvolvimento de tecnologias de mitigação, entre elas a Captura Direta do Ar (DAC), na qual o óxido de cálcio (CaO) já utilizado para captura de CO2 se encontra como uma sorvente promissor. Entretanto, a sinterização em altas temperaturas limita sua estabilidade, exigindo suportes inertes capazes de melhorar o desempenho cíclico. Neste trabalho, aplicaram-se técnicas de imputação de dados e aprendizado de máquina para analisar e selecionar suportes promissores a partir de um conjunto heterogêneo de dados. Com um banco de dados contendo 108 materiais e 10 variáveis os modelos XGBoost e RF obtiveram valores de R^2 de 0,808 e 0,853, respectivamente para 2 diferentes variáveis de interesse. A alumina teve destaque nas analises, sendo sintetizada pela rota de combustão em micro-ondas, para controle de fase, e posteriormente utilizada na impregnação úmida com CaO. A caracterização confirmou a formação da fase γ-Al_2O_3, de alta área superficial, porém os testes de adsorção de CO_2 não apresentaram reatividade nas condições experimentais empregadas. Os resultados indicam que ajustes de síntese e exploração de novos cenários operacionais são necessários para potencializar o sistema. Assim, este estudo reforça a relevância da integração entre modelagem computacional e validação experimental para o desenvolvimento de sorventes mais eficientes.

Palavras-chave: Cálcio, Machine Learning, Captura de CO2, Óxido, Suporte

TITLE: DIRECT AIR CAPTURE: OPTIMIZATION OF SORBENTS BASED ON CaO WITH MACHINE LEARNING TOOLS

Abstract

The increasing emission of carbon dioxide (CO_2) drives the development of mitigation technologies, among which Direct Air Capture (DAC) stands out, where calcium oxide (CaO), already used for CO_2 capture, emerges as a promising sorbent. However, sintering at high temperatures limits its stability, requiring inert supports capable of improving cyclic performance. In this work, data imputation techniques and machine learning were applied to analyze and select promising supports from a heterogeneous dataset. With a database containing 108 materials and 10 variables, the XGBoost and RF models achieved R^2 values of 0.808 and 0.853, respectively, for two different target variables. Alumina was highlighted in the analyses, being synthesized via the microwave-assisted combustion route, for phase control, and subsequently used in wet impregnation with CaO. Characterization confirmed the formation of the γ-Al_2O_3 phase, with high surface area; however, CO_2 adsorption tests showed no reactivity under the experimental conditions employed. The results indicate that synthesis adjustments and the exploration of new operational scenarios are necessary to enhance the system. Thus, this study reinforces the relevance of integrating computational modeling and experimental validation for the development of more efficient sorbents.

Keywords: Calcium, machine learning, CO2 capture, Oxide, Suportt

Introdução

A crescente emissão de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono (CO_2), tem sido identificada como um dos principais vetores das mudanças climáticas globais. O Brasil, apesar dos esforços legislativos e institucionais, apresentou em 2020 uma emissão líquida de aproximadamente 1.675,76 milhões de toneladas de CO_2 equivalente (Molleta, 2022).

Diante desse cenário, tecnologias de mitigação se tornaram essenciais. Entre essas tecnologias, a Captura Direta do Ar (DAC) se destaca por remover o CO_2 diretamente da atmosfera, contribuindo potencialmente para a neutralidade ou até mesmo negatividade das emissões (CHANG et al., 2022; AL-SAKKARI et al., 2023). O DAC é um tipo de CC (Captura de Carbono) e baseia-se em processos físicos ou químicos, com ênfase crescente em sistemas de adsorção sólidos pela viabilidade energética e estabilidade cíclica dos materiais (ANIRUDDHA et al., 2020). Dentre esses adsorventes sólidos, o CaO é um material já muito utilizado na captura de carbono, sendo conhecido como Calcium Looping. No entanto, o óxido de cálcio em altas temperaturas sofre sinterização, assim, seu principal revês no uso industrial é a estabilidade, sendo necessário o uso de um suporte inerte para melhorar sua estabilidade cíclica (CHANG et al., 2022).

Contudo, identificar os melhores suporte para o sistema de Calcium Looping é desafiador, pois sua eficiência e estabilidade dependem de propriedades estruturais do material: área

superficial, volume e diâmetro de poros e das condições operacionais: concentração de dióxido de carbono, pressão e temperatura. Nesse contexto, abordagens computacionais têm sido propostas para otimizar essa escolha e técnicas de Machine Learning (ML) vêm ganhando destaque por sua precisão e interpretabilidade na previsão e classificação de adsorventes. Em Al-Sakkari et al. (2023), além de inovar utilizando imputação múltipla, fazendo a média entre 5 modelos diversos: Expectation Maximization (EM), Random Forest (RF), Extreme Gradient Boosting (XGB), Redes Neurais Artificiais (ANN) e o método GAIN (Generative Adversarial Imputation Nets), para contornar os dados faltantes na literatura, possibilitando um maior banco de dados, foi demonstrado acurácia superior a 98%, modelados com XGBoost e ANN, na seleção de materiais promissores com banco de dados de 499 pontos provenientes da literatura.

Aqui os materiais coletados para serem usados como suporte inerte foram os óxidos metálicos. Para obtenção do oxido escolhido pelo ML foi utilizado o método de combustão em micro-ondas, como em Silva et al. (2025), além do uso de rota úmida para a síntese com o CaO, esses dois são métodos precisos, rápidos e práticos. O material escolhido foi um material constantemente utilizado na literatura, o oxido de alumínio, e com a combustão foi possível manusear diferentes fases do Al2O3 e estudar suas performances.

Diante disso, o presente trabalho visa aplicar machine learning para a seleção do material mais eficiente e estável para ser sintetizado com o CaO na captura direta de CO_2, através de técnicas como explanaible AI (XAI), também citado em Al-Sakkari et al. (2023). Além de explorar técnicas de imputação de dados, como o uso do GAIN (Yoon et al., 2018). Em paralelo a isso, avaliar o material em condição de fissiosorção (Mais comum para DAC) e de quimiossorção (Mais comum para captura de CO2), a partir do manuseio das fases do oxido de alumínio e das condições experimentais.

Metodologia

2.1 – Machine Learning e interpretação

A metodologia foi estruturada conforme o fluxograma da Figura 1, com base em Al-Sakkari et al. (2023), visando construir um conjunto de dados confiável para prever e analisar o desempenho de adsorventes aplicados à DAC.

2.1 Coleta de dados, pré-tratamento e imputação

A primeira etapa consistiu na obtenção de dados experimentais a partir de artigos científicos disponíveis em bases públicas, como SCOPUS, CAPES e Science Direct. Foram extraídas informações referentes a propriedades texturais: área superficial, diâmetro de poros e volume de poros; variáveis operacionais: número de ciclos, temperatura de carbonatação, temperatura de calcinação e pressão parcial do dióxido de carbono; e métricas de desempenho: Capacidade de adsorção no primeiro ciclo em percentual de peso por peso e Capacidade de adsorção no último ciclo em percentual de

peso por peso. Para a captura de alguns dados referentes a métrica de desempenho, foi utilizado o Plot Digitzalizer para extração de dados em gráficos, como em Zhu et al. (2020).

Cada material foi identificado com base na massa molar do cátion presente na formulação com CaO. Em seguida, foi realizado o pré-processamento inicial. Durante esse processo materiais com dados faltantes superior a 70% foram descartados, conforme Al-Sakkari et al. (2023). E Outliers (valores extremos) também foram removidos com base na análise de quartis (método IQR) (GEEKSFORGEEKS et al., 2021), para uma melhor eficiência dos modelos.

Com o objetivo de mitigar os impactos da ausência de dados em algumas colunas, foram aplicadas técnicas de imputação múltipla, também realizada por Al-Sakkari et al. (2023), para assim contemplar os diferentes tipos de dados faltantes: faltante completamente aleatório (MCAR), faltante aleatório (MAR) e faltante não aleatório (MNAR)(RUBIN,1976). Diversos algoritmos foram utilizados, incluindo Expectation Maximization (EM), Random Forest (RF), Extreme Gradient Boosting (XGB), Redes Neurais Artificiais (ANN) e o método GAIN (Generative Adversarial Imputation Nets), foi adotada uma abordagem média entre os modelos, o Ensemble. O resultado foi um conjunto de dados prontos para análise (Analysis-Ready Data - ARD).

2.2 Machine Learning e análise interpretativa

A partir do ARD, iniciou-se a fase de modelagem. Para investigar a influência relativa das variáveis usadas, 6 algoritmos presentes em Harrison (2019): RF, XGBoost, Gradient Boosting (GB), Support Vector Regressor (SVR (RBF – Radial Basis Function)), Regressão Lasso e K-Nearest Neighbor (KNN) foram comparados por sua performance no cenário envolvendo todas as variáveis para cada Target (variável de interesse): Teste para a Capacidade de adsorção: utilizando massa molar do cátion, área BET, temperatura de calcinação e de carbonatação, pressão parcial do dióxido de carbono, diâmetro e volume de poros e adsorção no último ciclo; e o Teste para a Capacidade de adsorção no último ciclo: utilizando massa molar do cátion, área BET, temperatura de calcinação e de carbonatação, pressão parcial do Carbono, diâmetro e volume de poros, capacidade de Adsorção e o número de ciclos.

Em todos os casos, os dados foram padronizados com o StandardScaler e divididos em conjuntos de treino (80%) e teste (20%). O modelo com melhor desempenho em cada cenário, avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), foi selecionado para análises interpretativas com SHAP e gráficos de dependência parcial (PDP).

2.3 – Sintese do material

O suporte inerte para o oxido de cálcio (γ -Al2O3) foi sintetizado a partir do método de combustão com micro-ondas. O oxidante foi o nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO3)3·9H2O, 98 %, SIGMA-ALDRICH) e o combustível utilizado foi a ureia (CO(NH2)2, 99,4 %, NEON), seguindo a abordagem de estudos anteriores (Silva et al., 2025; Maziviero et al., 2021), as quantidades de combustível e oxidante foram calculadas com base em Jain et al. (1981).

Logo após, o material final (Ca/γ -Al2O3) produzido foi sintetizado a partir do método de impregnação úmida. O precursor do Ca foi o nitrato de cálcio tetra hidratado (Ca(NO3)2·4H2O, 99%, FLUKA), seguindo a abordagem de estudos realizados (Li et al ., 2023), o percentual de cada componente foi definido pela média da composição de alumínio nos materiais presentes no dataset. Sendo assim, 20% de alumina e 80% de Ca.

Inicialmente, a ureia é dissolvida em 10 mL de água destilada com o uso de um agitador magnético. Depois, o material oxidante foi dissolvido em conjunto da ureia, formando uma mistura homogênea. A mistura é transferida para um micro-ondas caseiro, equipado com extrator de gás, utilizando metade da potência durante 20 minutos. O material foi calcinado a 550°C por 2 horas e uma taxa de aquecimento de 10°C/min para remover resíduos de matéria orgânica e grupos de nitrato.

Em seguida, o precursor do cálcio foi dissolvido em 50 mL de água destilada e misturado com a γ -Al2O3 calcinada em um agitador magnético durante 3 horas. A suspensão feita foi secada, primeiramente, com uma bomba de vácuo e depois foi posta na estufa a 100°C de um dia para o outro. O material final foi obtido após a calcinação em 600°C durante 2 horas e uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

2.4 – Caracterização do material

A estrutura cristalina do γ -Al2O3 e do material sintetizado (Ca/ γ -Al2O3) foram caracterizados a partir do Difratomêtro de Raio-X (DRX) usando a XRD 7000 usando radiação de Cu Kα (λ = 1.54056 Å). A área superficial (BET) da γ -Al2O3 foi determinada usando isotermas de fisissorção e a análise das propriedades texturais da alumina gama foram feitas usando o ASAP2020 da Micromeritcs.

Resultados e Discussões

3.1 Coleta, pré tratamento e imputação

Os dados provenientes da literatura incluíram 8 variáveis de entrada: massa molar do cátion, área BET, temperatura de calcinação e carbonatação, volume e diâmetro de poros, e pressão parcial do carbono; e 2 de interesse: Capacidade de adsorção e capacidade de adsorção no último ciclo. Após descartar linhas com baixo preenchimento e remover outliers, restaram 108 amostras de 245. A imputação múltipla foi necessária para apenas 4 colunas e utilizou EM, RF, XGB, ANN e GAIN; sendo adotada a média dos valores gerados, quando analisado o RMSE de cada modelo e de suas médias, o melhor resultado foi o do RF, o que é esperado devido sua boa resposta a datasets pequenos (Li et al., 2023), com um RMSE médio das 4 colunas = 2,572, mas o que gerou uma ARD mais coerente quando levado para a avaliação dos modelos foi o Ensemble que teve um RMSE não tão distante de 3,92. Esses valores podem ser considerados bons quando analisado a proporcionalidade que o GAIN e outros modelos tem com o tamanho do dataset e sua

variabilidade, quanto maior o dataset, melhor imputação e temos um banco de dados considerado pequeno, 108 linhas e 10 variáveis; e quanto menor a variabilidade, melhor imputação, o contrario do que está presente no dataset (Yoon et al., 2018).

3.2 Comparação de modelos e seleção do algoritmo

Um cenário de teste foi avaliado para cada target. O melhor desempenho referente a capacidade de adsorção foi o XGBoost, com $R^2 = 0,808$. Para a capacidade de adsorção no último ciclo o Gradient Boosting teve o $R^2=0,876$, no entanto o RF teve um $R^2= 0,853$ e uma diferença menor entre o R^2 teste e o de treino, representando menor overfitting. Estudos prévios mostram que R^2 abaixo de 0,9 podem ser considerados em contexto de variabilidade experimental e conjunto de dados heterógenos, como para DAC. Adeleke et al. (2024) observaram overfitting com XGBoost (R^2 treino = 0,96; teste = 0,73), enquanto Garcia et al. (2022) destacaram o Random Forest como mais robusto em cenários com variáveis complexas, mesmo com R^2 entre 0,83 e 0,9.

3.3 Interpretação pelo gráfico SHAP

A Figura 2 apresenta o gráfico SHAP para os modelos XGBoost e RF. Na capacidade de adsorção a temperatura de carbonatação teve maior influência dentre as condições de processo, quando muito baixa afeta negativamente, dado que a reação normalmente acontece em 650°C (CHANG et al., 2022). Já dentre as características estruturais o BET e o volume de poros altos afetam positivamente a adsorção inicial e demonstram forte influência como já estudado em Al-Sakkari et al. (2023).

Para a adsorção no último ciclo, a condição de processo mais influente foi a temperatura de calcinação, temperaturas muito altas na calcinação exercem efeito negativo, coerente com a sinterização que reduz área superficial (CHANG et al., 2022), logo em seguida fica o número de ciclos que quando elevado contribui negativamente, refletindo degradação cíclica do material. Já para as características estruturais o diâmetro de poros foi disparado a variável mais influente, quanto maiores favorecem a adsorção no último ciclo.

3.4 Gráficos de dependência parcial para o material

A Figura 3 mostra os PDP's do XGBoost e do RF em seus testes, relacionando a massa molar do cátion (eixo x) a temperatura de carbonatação e o BET; e o diâmetro de poros e temperatura de calcinação; respectivos eixos y. Observa-se uma região ótima entre 24 e 50 g/mol, como Mg, Ti e Al, combinada a carbonatações entre 650 °C e calcinações entre 800°C, além de influência positiva na adsorção com o aumento do BET e um diâmetro de poros >25nm.

3.5 Caracterização do material.

A difração revelou a formação da γ- Al2O3, Figura 5, foi confirmado pelo arquivo JCPDS 01-080-1385, cujos picos principais foram identificados em 2θ 66,6 e 45,8◦ em Cava et al. (2006). Essa fase tem um sistema cúbico cristalino com grupo espacial Fd-3m.

A análise de área superficial demonstrou um valor alto quando comparado ao banco de dados. O valor foi de 94,7318 m²/g de pelo método BET. E o MEV figura 4 revelou a morfologia de placas, condizentes com a reação de combustão.

As condições morfológicas e de alta área superficial confirmaram a escolha da alumina gama para ser sintetizada com o CaO e ser nosso material final. Em seu DRX, devido ao CaO estar amorfo não foi possível sua visualização, apenas da alumina gama, Figura 5.

3.6 Performance na captura de CO2.

A amostra final foi testada em uma termobalança à 650°C e não houve reação, sem mudança de massa. Em seguida foi aumentado a temperatura de carbonatação para favorecer a quimissorção para 750°C e continuou sem reatividade.

Conclusão

O presente estudo demonstrou a relevância da aplicação de técnicas de imputação de dados e de machine learning na seleção e análise de suportes inertes para óxidos de cálcio aplicados em processos de DAC. Os resultados apontaram o XGBoost como melhor modelo para analisar a capacidade de adsorção no primeiro ciclo (R^2= 0,808) e para a capacidade de adsorção no último ciclo o melhor desempenho foi do RF (R^2 = 0,853). A analise desses algoritmos apontaram a alumina como um suporte promissor, em função de suas propriedades estruturais e forte presença na literatura. No entanto, a ausência de reatividade evidencia a necessidade de ajustes no método de síntese e da exploração de cenários alternativos de operação, de modo a maximizar a eficiência do sistema.

Além disso, o trabalho reforça a importância da integração entre modelagem computacional e validação experimental, permitindo uma compreensão mais aprofundada da influência das variáveis estruturais e operacionais na performance dos materiais adsorventes.

Para estudos futuros, é interessante a análise da influência de BET baixo ou alto da alumina, uso das fases alfa e gama, em cenários de quimissorção (temperaturas elevadas) e fisissorção (temperaturas baixas), além de condições mais próximas da atmosfera, como a concentração de CO_2 em ppm.

Referências

HARRISON, Matt. Machine Learning Pocket Reference: working with structured data in Python. Sebastopol: O'Reilly Media, 2019.

SILVA, Yuri K.R.O.; MELO, Dulce M.A.; MAZIVIERO, Fernando V.; MEDEIROS, Rodolfo L.B.A.; SILVA, Joyce C.A.; AZEVEDO, Amanda L.; ARAðJO, Tomaz R.; BRAGA, Renata M.. Optimized hydrogen production via dry methane reforming with Ni/Al2O3 catalysts modified by cobalt and Boron: a design of experiments approach for enhanced performance. Journal Of The Energy Institute, [S.L.], v. 120, p. 102101, jun. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2025.102101.

MAZIVIERO, Fernando V.; MEDEIROS, Rodolfo L.B.A.; MELO, Dulce M.A.; MACEDO, Heloísa P.; OLIVEIRA, Ângelo A.s.; ARAðJO, Tomaz R.. Synthesis of alumina by microwave-assisted combustion method using low fuel content and its use as catalytic support for dry reforming of methane. Materials Chemistry And Physics, [S.L.], v. 264, p. 124408, maio 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124408.

LI, Lingcong; WU, Ziyang; MIYAZAKI, Shinta; TOYAO, Takashi; MAENO, Zen; SHIMIZU, Ken-Ichi. Continuous CO2 capture and methanation over Ni–Ca/Al2O3 dual functional materials. Rsc Advances, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 2213-2219, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/d2ra07554g.

JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.R. Pai. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Combustion And Flame, [S.L.], v. 40, p. 71-79, jan. 1981. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5.

RUBIN, Donald B.. Inference and missing data. Biometrika, [S.L.], v. 63, n. 3, p. 581-592, 1976. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/biomet/63.3.581.

ZHU, Xinzhe; TSANG, Daniel C.W.; WANG, Lei; SU, Zhishan; HOU, Deyi; LI, Liangchun; SHANG, Jin. Machine learning exploration of the critical factors for CO2 adsorption capacity on porous carbon materials at different pressures. Journal Of Cleaner Production, [S.L.], v. 273, p. 122915, nov. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122915.

CAVA, S.; TEBCHERANI, S.M.; PIANARO, S.A.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E.; VARELA, J.A.. Structural and spectroscopic analysis of -Al2O3 to -Al2O3-CoAl2O4 phase transition. Materials Chemistry And Physics, [S.L.], v. 97, n. 1, p. 102-108, maio 2006. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.057.

DANIELLY GODIVA SANTANA MOLLETA. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil. 6. ed. Brasilia, 2022.

CHANG, Ribooga; WU, Xianyue; CHEUNG, Ocean; LIU, Wen. Synthetic solid oxide sorbents for CO_2 capture: state-of-the art and future perspectives. Journal of Materials Chemistry A, [S.l.], v. 10, n. 4, p. 1682–1705, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/d1ta07697c.

AL-SAKKARI, Eslam G.; RAGAB, Ahmed; SO, Terry M. Y.; SHOKROLLAHI, Marzieh; DAGDOUGUI, Hanane; NAVARRI, Philippe; ELKAMEL, Ali; AMAZOUZ, Mouloud. Machine learning-assisted selection of adsorption-based carbon dioxide capture materials. Journal of Environmental Chemical Engineering, [S.l.], v. 11, n. 5, p.

110732, out. 2023. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.110732.

GEEKSFORGEEKS. Interquartile Range to detect outliers in data. [S.l.], 14 jan. 2021. Disponível em: https://www.geeksforgeeks.org/interquartile-range-to-detect-outliers-in-data/. Acesso em: 6 jun. 2025.

ANIRUDDHA, R.; SREEDHAR, I.; REDDY, Benjaram M. MOFs in carbon capture – past, present and future. Journal of CO_2 Utilization, [S.l.], v. 42, p. 101297, dez. 2020. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101297.

YOON, Jinsung; JARRETT, Daniel; VAN DER SCHAAF, Mihaela; SCHULAM, Peter; SHAH, Mihaela. GAIN: Missing data imputation using generative adversarial nets. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MACHINE LEARNING (ICML), 35., 2018, Stockholm. Anais Stockholm: PMLR, 2018. https://proceedings.mlr.press/v80/yoon18a.html.

LI, Cong; REN, Xupeng; ZHAO, Guohui. Machine-Learning-Based Imputation Method for Filling Missing Values in Ground Meteorological Observation Data. Algorithms, [S.L.], v. 16, n. 9, p. 422, 2 set. 2023. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/a16090422.

Anexos

Figura 1. Fluxograma da metodologia de análise.

Figura 2. Gráfico SHAP (beeswarm) a) modelo XBoost treinado com todas as variáveis para a capacidade de adsorção; b) modelo RF treinado com todas as variáveis para capacidade de adsorção no último ciclo.

Figura 3. Gráfico de dependência parcial previstos para o modelo XGBoost: (a) Temperatura de carbonatação; (b) área BET. E para RF: (c) Temperatura de calcinação; (d) diâmetro de poros.

Figura 4. Imagens da alumina gama.

Figura 5. Resultados do DRX

CÓDIGO: HS0012

AUTOR: HEMAISE ANTUNES MODESTO

ORIENTADOR: FERNANDA MARUR MAZZE

TÍTULO: INVESTIGAÇÃO SOBRE ASPECTOS DE ALFABETIZAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA NA FORMAÇÃO INICIAL DE PROFESSORES DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Resumo

A Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) tem ganhado destaque como objetivo do Ensino de Ciências da Natureza, influenciando a formação de professores. Esta pesquisa investigou elementos de ACT na formação inicial de professores de Química, Física e Biologia, incluindo aspectos atitudinais e concepções sobre a Natureza da Ciência e Tecnologia (NdC&T). Foi realizado um estudo quantitativo, utilizando um questionário do tipo Likert, aplicado a 111 licenciandos de diferentes períodos. Os resultados indicaram uma concordância geral quanto à presença de elementos de ACT na formação. Contudo, houve menor concordância em itens relacionados à Tecnologia, sugerindo possível silenciamento dessa dimensão nas licenciaturas. Observou-se também concordância com concepções ingênuas sobre NdC&T, como visões salvacionistas, tecnocráticas e deterministas. Esses resultados evidenciam a necessidade de incluir, de forma explícita, discussões sobre Tecnologia e aspectos da NdC&T nos cursos de formação, visando formar professores alfabetizados científica e tecnologicamente.

Palavras-chave: Ensino de Ciências, Ciência e Tecnologia, Literacia Científica

TITLE: INVESTIGATION INTO ASPECTS OF SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL LITERACY IN THE INITIAL TRAINING OF NATURAL SCIENCES TEACHERS

Abstract

Scientific and Technological Literacy has gained prominence as a central objective in Science Education, influencing teacher preparation. This study investigated elements related to scientific and technological literacy in the pre-service education of Chemistry, Physics, and Biology teachers, focusing on attitudinal aspects and conceptions about the Nature of Science and Technology (NoS&T). A quantitative study was conducted using a Likert-scale questionnaire, applied to 111 pre-service teachers from various academic levels. Overall, participants agreed on the presence of elements of scientific and technological literacy in their training. However, lower agreement was observed in items related to Technology, suggesting a possible marginalization of this dimension in teacher education programs. Furthermore, many participants expressed naïve conceptions of NoS&T, including salvationist views, technocratic decision-making models, and technological determinism. These findings underscore the need for the explicit inclusion of discussions on Technology and the Nature of Science and Technology in teacher education programs to foster critically informed and literate educators.

Keywords: Science Education, Science and Technology, Scientific Literacy

Introdução

Um dos objetivos da área de Ensino de Ciências da Natureza, atualmente, é proporcionar aos estudantes uma formação que se respalde em conhecimentos de Ciência e Tecnologia (CT) para a tomada de decisões mais conscientes e coerentes à promoção de transformação social. Nesse contexto, a Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) tem sido enfatizada nas últimas décadas como objetivo educacional.

De acordo com Lorenzetti (2021), a ACT relaciona-se com o processo de tomada de decisões no qual se pressupõe que os cidadãos, tendo como base conhecimentos científicos e tecnológicos, farão escolhas melhores em seu dia a dia, podendo atuar como agente de transformação social. Nesse sentido, para formar estudantes alfabetizados científica e tecnologicamente é preciso se atentar para a formação dos professores de Ciências da Natureza.

Diversas pesquisas no cenário brasileiro têm discutido a presença da ACT nos cursos de formação docente destacando avanços e lacunas nas propostas curriculares (Pscheidt & Lorenzetti, 2020; Souza, Valério & Lorenzetti, 2022). Contudo, observa-se ainda uma inserção incipiente da dimensão tecnológica nessas discussões, revelando um predomínio da Alfabetização Científica em detrimento da Tecnológica (Lima, et al., 2023; Prysbyciem, Silveira & Miquelin, 2021).

Soma-se a isso a persistência de visões equivocadas sobre a Natureza da Ciência e Tecnologia (NdC&T), que reforçam concepções neutras como a perspectiva salvacionista de CT, a ideia de superioridade teórica e prática da Ciência e a concepção determinista de Tecnologia (Vázquez-Alonso, 2010; Auler & Delizoicov, 2001). Diante desse cenário, torna-se imprescindível investigar como a ACT tem sido abordada na formação inicial de professores de Ciências da Natureza.

Desse modo, buscando ampliar as discussões sobre a temática, o presente estudo buscou responder a seguinte questão: Quais aspectos de Alfabetização Científica e Tecnológica estão presentes na formação inicial de professores de Ciências da Natureza de uma universidade pública do nordeste brasileiro? Nessa perspectiva, utilizou-se um questionário do tipo escala de Likert com o objetivo de identificar aspectos de ACT presentes (ou ausentes) nos cursos de formação dos participantes da investigação.

Este trabalho se revela de grande importância no sentido de entender a ACT não apenas como um tópico a ser acrescentado no currículo, mas como um eixo fundamental na formação de professores de Ciências da Natureza. Avançar nessa direção é essencial para preparar profissionais mais qualificados e também cidadãos mais conscientes e participativos nos assuntos da sociedade que envolvem Ciência e Tecnologia.

Metodologia

Este trabalho propõe uma investigação exploratória (Gil, 2008) de caráter quantitativo. A pesquisa quantitativa utiliza métodos de análise de dados que se traduzem em números, permitindo a compreensão de diversos problemas educacionais. A pesquisa quantitativa não é apenas uma contagem de dados, mas envolve um processo que busca entender e interpretar os dados dentro de um contexto mais amplo (Gatti, 2004)

Participaram da pesquisa estudantes matriculados na disciplina de Estágio Supervisionado de Formação de Professores dos cursos de Licenciatura em Química, Licenciatura em Física e Licenciatura em Ciências Biológicas de uma universidade pública do nordeste do Brasil. O instrumento de coleta de dados utilizado na pesquisa foi um questionário, entendido por Severio (2014, p.119) como um “conjunto de questões, sistematicamente articuladas, que se destinam a levantar informações escritas por parte dos sujeitos pesquisados, com vistas a conhecer a opinião dos mesmos sobre os assuntos em estudo”.

O questionário continha 19 questões, sendo do tipo escala de Likert. Na escala de Likert, são apresentadas afirmativas para os sujeitos pesquisados, que devem indicar seu grau de concordância com as afirmações. A vantagem dessa escala é a facilidade de construção e compilação dos dados por parte do pesquisador e praticidade para quem responde (Domingos, Júnior & José Costa, 2014)

Após a coleta de dados, as informações foram sistematizadas no software de planilhas Excel, a partir do qual foramelaboradas as representações gráficas das respostas dos participantes. Foram construídas 3 categorias para facilitar a compreensão das interpretações dos dados, e como princípio classificatório para cada seção foi tomada a proximidade da temática entre as assertivas. As seções criadas foram: 1) Aspectos formativos de ACT; 2) Atitudes de ACT na vida cotidiana; 3) Aspectos da Natureza da Ciência e Tecnologia. A categoria 1 foi subdividida em duas subcategorias: 1a) Presença de aspectos formativos de ACT; 2a) Ausência de aspectos formativos de ACT. Foi, então, feita uma análise estatística dos dados para cada categoria seguida da análise interpretativa dos resultados.

Estatisticamente, considerou-se a média, a variância e o desvio padrão para cada assertiva, sendo essas duas últimas medidas indicativas de variabilidade das respostas dadas pelos participantes. Dessa forma, quanto menor os valores, menor a variabilidade das respostas da amostra e, quanto maior os valores, maior a variabilidade (FEIJOO, 2010). Para os cálculos, foi considerado uma escala de valores de 1 à 5, sendo 1 equivalente às respostas marcadas como “concordo totalmente” e 5 às respostas marcadas como “discordo totalmente”. Dessa forma, valores de média próximos a 1 indicam uma concordância geral dos participantes da pesquisa com a assertiva, enquanto valores próximos a 5 indicam uma discordância geral.

Resultados e Discussões

RESULTADOS:

Caracterização dos participantes:

Participaram deste estudo, 111 professores de Ciências da Natureza em formação inicial, os quais estavam cursando uma das disciplinas obrigatórias de Estágio Supervisionado de Formação de Professores na universidade em questão. A maior parte deles (67,6%) são licenciandos em Ciências Biológicas, fato que se justifica pelo maior número de turmas

desse curso quando comparado aos cursos de Química (21,0% dos participantes da pesquisa) e Física (11,4% dos participantes da pesquisa). Esse resultado pode ser observado no Gráfico 1.

Já em relação ao período no curso de formação, foi observado um público diverso, estando a maioria no sexto, oitavo ou décimo período, como pode ser visto no Gráfico 2.

Uma hipótese para explicar a presença dos participantes do segundo semestre é que se trate de estudantes que tenham feito outra graduação anteriormente, de maneira que tenham aproveitado créditos de disciplinas, uma vez que os componentes de Estágio Supervisionado nesta universidade começam a ser ofertados apenas no quinto ou sexto semestre das licenciaturas. Em relação aos estudantes que se encontram no décimo primeiro e décimo segundo período, entende-se que são estudantes que, por razões diversas, não concluíram a licenciatura no prazo estimado pela estrutura curricular de seus cursos (oito períodos para os cursos diurnos e dez para os cursos noturnos).

Escala de Likert:

Categoria 1 – Aspectos formativos de ACT:

Para fins de análise, estão agrupadas, na categoria 1, as assertivas relacionadas diretamente aos aspectos formativos de ACT presentes (subcategoria 1a) ou ausentes (subcategoria 1b) na formação inicial dos professores de Ciências da Natureza. Por exemplo, a assertiva A13 destaca a presença da relação entre CT nas disciplinas das licenciaturas, enquanto a assertiva A12 ressalta a ausência da relação entre as disciplinas e as questões sociais.

Na subcategoria 1a, estão agrupadas as assertivas A1, A7, A8, A9, A10 e A13. De maneira geral, notou-se que a maior parte dos participantes concordou com essas assertivas, como pode ser observado no Gráfico 3.

Estatisticamente, observou-se, para todos as assertivas desta categoria, um valor de média abaixo do ponto médio da escala (2,5), o que reitera a concordância geral dos participantes em relação às assertivas relacionadas à presença de aspectos de ACT em sua formação inicial, principalmente nas assertivas A1 e A9 (média igual a 1,48 e 1,59

respectivamente). Quanto aos valores de variância e desvio padrão, observou-se uma maior variabilidade das respostas nas assertivas A7 e A10, o que pode ser visto no Gráfico 1.

Na subcategoria 1b, estão agrupadas duas assertivas: A11 e A12. Como pode ser visto no Gráfico 4, a maior parte dos professores em formação inicial discordou dessas assertivas, resultado que vai ao encontro do que foi visto na subcategoria 1a, indicando uma discordância geral com a ausência de elementos de ACT na formação inicial, especialmente a relação entre CT e a abordagem de questões sociais contemporâneas. Esse resultado foi reiterado no cálculo da média, cujo valor encontrado foi próximo a 4. Nessa subcategoria, foram percebidos valores significativos de variância e desvio padrão nas respostas como pode ser notado no Gráfico 2 abaixo.

Categoria 2 - Atitudes de ACT na vida cotidiana

A categoria 2, intitulada “Atitudes de ACT na vida cotidiana” engloba as assertivas A4, A17 e A19. De maneira geral, a maior parte dos licenciandos concordou com essas afirmativas como pode ser observado no Gráfico 5 abaixo. No que se refere a análise estatística realizada, observou-se que a média de todas as assertivas relacionadas a ACT na vida cotidiana apresentam valores próximos ou ligeiramente abaixo de 2, sugerindo certa concordância por parte dos participantes quanto a aspectos de ACT na vida cotidiana. As médias, variâncias e desvios padrões de cada assertiva podem ser observados na Tabela 3, com destaque para os valores relativos à variabilidade para a assertiva A4.

Categoria 3 - Aspectos da Natureza da Ciência e Tecnologia

Estão agrupadas, na categoria 3, as assertivas A2, A3, A5, A6, A14, A15, A16 e A20. Essas afirmativas foram formuladas de acordo com diferentes concepções de CT e envolvem aspectos da Natureza da Ciência e Tecnologia, cuja compreensão é um dos componentes da ACT como afirma Firme e Miranda (2020). Os resultados da escala de Likert desta seção podem ser visualizados no Gráfico 6. De maneira geral, os resultados desta categoria mostraram que muitos dos professores concordaram com concepções ingênuas e neutras sobre a NdC&T.

Na análise estatística, observou-se valores altos para as medidas de variabilidade das respostas, principalmente na assertiva A3 (Ciência e Tecnologia não devem ser

influenciadas por fatores sociais, políticos, religiosos, econômicos e éticos), cuja variância foi maior que 2 (maior valor entre todas as assertivas do questionário), como apresentado na Tabela 4.

DISCUSSÃO

Categoria 1 – Aspectos formativos de ACT

Subcategoria 1a – Presença de aspectos formativos de ACT

A concordância geral dos participantes com as assertivas da subcategoria 1a pode indicar a presença de elementos de ACT na formação inicial dos professores de Ciências da Natureza da universidade em questão. Esse resultado está em consonância com os estudos de Souza, Valério e Lorenzetti (2022) e Nunes, Dantas e Leite (2021), que notaram a presença de visões formativas as quais dialogam com as premissas da ACT em PPCs de cursos de formação de professores de Ciências da Natureza. Além disso, esse dado é coerente com o crescente avanço das pesquisas sobre Alfabetização Científica no país nos últimos anos (Lima et. al, 2023), o que pode repercutir na estrutura dos cursos de graduação e na atuação dos docentes universitários.

Também é possível notar que uma parte significativa (quase 30%) dos professores afirmaram ser indiferentes à assertiva A10 (Gosto mais de CT devido à minha formação inicial). Esse fato pode estar relacionado ao caráter subjetivo e pessoal da idéia de "gostar", que abrange aspectos diversos da formação dos sujeitos para além do desenvolvimento de uma perspectiva crítica sobre CT e as relações que estabelecem entre si.

Além disso, cerca de 25% dos licenciandos não concordaram com a assertiva A7 (Me sinto mais preparado para compreender a tecnologia devido à minha formação inicial). Uma possível justificativa para isso é o fato de haver certo silenciamento dos aspectos tecnológicos nos processos educacionais em sala de aula como afirmam Prysbyciem, Silveira e Miquelin (2021) e Lima et al. (2023). Ou seja, é possível que, na formação dos professores que participaram desta investigação, exista maior ênfase na Alfabetização Científica do que na Alfabetização Tecnológica.

Em contraponto, é possível perceber que apenas 13,5% se mostraram indiferentes ou discordaram da A13 (As disciplinas específicas do curso voltadas às ciências da natureza mostram a relação dos conhecimentos científicos com a tecnologia). Ao que parece, parte dos professores reconhecem que as disciplinas do curso mostram a relação entre CT, porém não se sentem preparados para compreender a Tecnologia. Isso pode estar relacionado à forma como essas relações são abordadas na formação inicial, muitas vezes de maneira omissa e superficial, o que, possivelmente, contribui para uma visão ingênua da atividade científico-tecnológica, a qual, segundo Prsybyciem, Silveira e Miquelin (2021), pode impedir uma maior participação social em processos decisórios. Reafirma-se então a necessidade de inclusão explícita das discussões da dimensão tecnológica e de suas relações sistêmicas no Ensino de Ciências da Natureza de maneira a aprofundar as reflexões e problematizações sobre CT em sala de aula, como defendido em diversas pesquisas na área (Rosa & Auler, 2016; Rosa & Strieder, 2019; Prsybyciem, Silveira & Miquelin, 2021; Lima et al., 2023).

Em relação à análise estatística dos dados, observou-se uma maior variabilidade das respostas nas assertivas A7 e A10. Sobre a assertiva A7 (Me sinto mais preparado para compreender a tecnologia devido à minha formação inicial), uma hipótese para ter apresentado valores consideravelmente altos de variância (0,95) e de desvio padrão (0,97) é que isso se relacione com a própria diversidade de participantes quanto ao curso e período de formação. Ou seja, é possível que estudantes dos períodos finais se sintam mais preparados para compreender a Tecnologia, além de que, a depender do curso, os aspectos tecnológicos podem ser discutidos de maneiras diferentes durante a formação. Quanto à assertiva A10 (Gosto mais de CT devido à minha formação inicial), já era esperado uma maior variabilidade de respostas, devido à subjetividade atrelada à ideia de "gostar", como já enfatizado.

Subcategoria 1b – Ausência de aspectos formativos de ACT

É possível observar que, embora 86,5% dos participantes tenham concordado com a assertiva A13 (As disciplinas específicas do curso voltadas às ciências da natureza mostram a relação dos conhecimentos científicos com a tecnologia), houve uma discordância de 77,5% na assertiva A11 (No meu curso, as disciplinas científicas não se relacionam com a tecnologia). Essa diferença no número de licenciandos que identificam a relação entre CT nas disciplinas de seus cursos denota uma possível falta de compressão do que seria, de fato, os aspectos relativos às relações entre CT, o que pode decorrer da ausência de discussões aprofundadas sobre essa temática no universo pesquisado. Esse resultado concorda com Lima, Dantas e Amaral Rosa (2024), os quais notaram que, no universo de Licenciaturas em Ciências analisado, a Tecnologia, em uma concepção ampliada, é trabalhada de maneira muito tímida e silenciada, sendo necessário o desenvolvimento de reflexões e discussões mais críticas que foquem na Tecnologia enquanto área produtora de conhecimentos específicos, bem como em sua relação com a Ciência e com a Sociedade.

Acerca da assertiva A12, pode-se notar que 82% dos professores discordam que as disciplinas do curso não se relacionam com as questões sociais contemporâneas. A expressiva discordância com essa assertiva pode estar relacionada à necessidade emergente em formar alunos para a sociedade atual, amplamente cercada por artefatos científicos e tecnológicos, o que respalda, segundo Sasseron e Carvalho (2011), a preocupação crescente nos últimos anos em alfabetizar científica e tecnologicamente os cidadãos por meio do Ensino de Ciências da Natureza. Assim, a área de Ensino de Ciências da Natureza vem, cada vez mais, reconhecendo a necessidade de discutir a dimensão social dos conhecimentos científicos, o que repercute nos cursos de formação de professores.

Os valores significativos de variância e desvio padrão das respostas desta subcategoria podem se relacionar, novamente, com a diversidade de curso de formação e do período dos professores participantes, ocasionando uma diversidade nas respostas.

Categoria 2 - Atitudes de ACT na vida cotidiana

A maior parte dos professores em formação inicial (cerca de 92%) concordaram com a assertiva A4 (Devemos questionar a ciência e tecnologia). Esse dado é relevante, pois, como ressalta Binatto et al. (2015), questionar CT aproxima os licenciandos de uma visão de não-neutralidade da Ciência e Tecnologia.

No entanto, a variância (1,19) e o desvio padrão (1,09) observados nessa assertiva indicam uma variabilidade significativa nas respostas. Uma possível explicação para esse resultado é que alguns participantes ainda compreendem CT de maneira ingênua, o que será discutido de maneira mais aprofundada no tópico seguinte. Nesse contexto, destaca-se que é cada vez mais necessário que os futuros professores desenvolvam uma postura crítica, questionando os impactos da evolução e aplicação da Ciência e da Tecnologia.

Ao analisar a afirmativa A17 (Compreender CT me auxilia a tomar decisões conscientes), percebeu-se que cerca de 87% dos participantes concordaram. Tal resultado é coerente com o Santos e Mortimer (2001) ao explicarem que CT auxiliam mutuamente, capacitando os cidadãos a utilizar o conhecimento científico e tecnológico para resolver problemas do cotidiano e tomar decisões com responsabilidade.

Já em relação a assertiva A19 (Consigo identificar os conceitos e aplicações científicas e tecnológicas na sociedade), observou-se que 38% dos participantes concordam totalmente, 51,4% concordam parcialmente e 7,7% são indiferentes ou discordam totalmente. Esses resultados indicam que, possivelmente, a maior parte dos futuros professores conseguem estabelecer certas relações entre Ciência, Tecnologia e Sociedade. Esse elemento é muito relevante pois, relacionar conceitos científicos e tecnológicos com aplicações na sociedade é essencial para o desenvolvimento da ACT. Além disso, a compreensão de CT auxilia na tomada de decisões que envolvem aspectos econômicos, sociais e políticos que permeiam a sociedade (Lorenzetti, 2021).

Com relação a variância e desvio padrão das assertivas A17 e A19, notou-se uma menor variabilidade, ou seja, maior proximidade entre as respostas dos participantes. Ademais, observando a média das duas assertivas, é possível notar que, de modo geral, os futuros professores parecem reconhecer aspectos de ACT na vida cotidiana.

Categoria 3 - Aspectos da Natureza da Ciência e da Tecnologia

Mais de 25% do universo pesquisado concordou com a assertiva A2 (Os conhecimentos científicos são infalíveis), a qual manifesta a perspectiva de superioridade do modelo de decisões tecnocráticas, em que se entende a Ciência enquanto conhecimento superior a todos os outros e onde o elemento da incerteza é inaceitável (Auler & Delizoicov, 2001). Essa visão é comum na sociedade moderna, a qual, de acordo com Souza, Lorenzetti e Aires (2021), passou a confiar em CT como quem confia em uma divindade, de modo a trocar a fé em Deus pela fé no progresso científico e tecnológico. Visões reducionistas como essa precisam ser problematizadas por desconsiderarem construções subjacentes à produção do conhecimento científico (Auler & Delizoicov, 2001), principalmente ao se considerar o contexto da formação de professores de Ciências da Natureza, que imprimirão suas crenças e concepções em suas futuras práticas pedagógicas.

Nesse contexto, não se pode confundir o desenvolvimento de uma concepção crítica sobre CT com o negacionismo científico. Ao causar essa provocação, Latour (2020) questionou se não teríamos “errado na dose” em nossas críticas à Ciência, de maneira a colaborar com a recente onda de desconfiança em relação aos fatos científicos e com as “teorias da conspiração”. Quanto a isso, ao analisar os dados deste estudo, percebeu-se que a grande maioria dos professores (92,8%) discordou da assertiva A5 (Não devemos confiar em ciência e tecnologia), porém, uma parcela de participantes concordou com a ideia (2,7%) e outros que se mostraram indiferentes (4,5%), dados que se mostram preocupantes haja vista que os participantes serão professores na área das Ciências da Natureza.

Além disso, uma parcela significativa (10,8%) afirmou ser indiferente à assertiva A6 (Questionar CT é ser negacionista), enquanto 7,2% concordou. Esses dados reafirmam a necessidade da discussão de elementos da NdC&T nas licenciaturas em Ciências da Natureza, inclusive no que tange as diferenças entre a concepção crítica de Ciência e o negacionismo científico, o que não é trivial e deve ser discutido de maneira aprofundada. Nesse sentido, concorda-se com Vilela e Selles (2020), ao afirmarem que o caminho para uma educação em ciências crítica é "o caminho da não alienação dos sujeitos nas dinâmicas educativas, de modo a torná-los mais conscientes dos limites da ciência e mais alertas acerca da complexidade das pressões sociais que produzem o negacionismo" (Vilela & Selles, 2020, p. 1741).

Sobre a assertiva A3 (Ciência e Tecnologia não devem ser influenciadas por fatores sociais, políticos, religiosos, econômicos e éticos), a qual defende uma ideia de CT neutra, não influenciada por questões externas, apresentou concordância de 34,2%, enquanto 9% dos participantes se mostrou indiferente. A ideia de que CT são autônomas e que não dependem de influências sociais é um dos argumentos do determinismo tecnológico. Em contrapartida, Auler e Delizoicov (2001) explicam que o avanço tecnológico não opera por si mesmo, sendo, na realidade, um avanço social, ou seja, as mudanças acontecem para favorecer certos grupos e dependem de condições sociais, políticas e econômicas. Depreende-se então que, ao considerar que tais fatores não devem influenciar CT, desconsidera-se as potencialidades do ser humano e as relações que a sociedade estabelece com CT. Além disso, é preciso que os professores de Ciências da Natureza compreendam que, à medida que o impacto do desenvolvimento científico-tecnológico sobre a natureza e sobre a vida dos indivíduos e das sociedades se amplia, profundas questões sociais e éticas entram em foco, de maneira a se tornar evidente a indissociabilidade entre CT e o compromisso ético no sentido coletivo (Praia & Cachapuz, 2005).

Outro mito comum sobre CT é a ideia de que elas irão resolver todos os problemas do presente, levando a humanidade ao bem estar social. À essa concepção, Auler e Delizoicov (2001) dão o nome de "salvacionismo científico". No instrumento desta pesquisa, 50,4% dos participantes concordaram com a assertiva A15 (Mais tecnologia gera mais bem estar), sendo que 14,4% concordaram totalmente, o que indica uma possível visão linear entre o desenvolvimento científico-tecnológico e a qualidade de vida da sociedade. A concepção salvacionista também foi encontrada por Fabri e Silveira (2013), que investigaram as ideias de estudantes do Ensino Fundamental sobre Tecnologia e identificaram que eles tendem a destacar, quase exclusivamente, seus benefícios, negligenciando seus impactos negativos.

Na assertiva A16 (Novas tecnologias geram novos perigos), houve 22,6% de discordância, enquanto 18,0% dos participantes se mostraram indiferentes. Esses dados reforçam uma possível dificuldade de alguns participantes reconhecerem as implicações negativas da Tecnologia. Discussões amplas sobre a temática, devem reconhecer que,

como afirmam Fabri e Silveira (2013), a Ciência apresenta duas posições: ao mesmo tempo em que procura desenvolver algo benéfico para a sociedade, pode assumir a posição inversa, trazendo malefícios. Ou seja, para que o mito salvacionista seja superado, é preciso questionar o silenciamento sobre os interesses que estão por trás do desenvolvimento da Ciência e Tecnologia (Rosa & Strieder, 2019).

Ainda sobre NdC&T, na assertiva A14 (Tecnologia é aplicação da ciência), 82,8% dos estudantes concordaram, dos quais 44,1% concordaram totalmente. Com isso, é possível inferir que uma parte muito significativa da amostra analisada apresentou uma concepção reducionista e restrita sobre Tecnologia, pois, de acordo com Cupani (2016), embora a Tecnologia seja, parcialmente, Ciência aplicada, em uma visão ampliada e crítica, essa concepção é desconsiderada. A ideia de Tecnologia como aplicação da Ciência também foi observada em 75% das respostas dos professores de Ciências da Natureza em formação inicial que participaram do estudo de Lima, Dantas e Amaral-Rosa (2024).

De modo geral, parte considerável dos professores concordaram com concepções ingênuas e neutras sobre a NdC&T. Esses resultados concordam com pesquisas na área como a de Rosa e Auler (2016, p. 208), os quais apontam que “embora problematizada, superada na reflexão epistemológica e sociológica contemporânea, a concepção de neutralidade da CT persiste em muitos âmbitos, como em meios de comunicação, setores da Universidade, na sociedade em geral e, também, na Educação em Ciências”.

Conclusão

Este estudo teve como objetivo analisar aspectos de Alfabetização Científica e Tecnológica na formação inicial de professores de Ciências da Natureza de uma universidade pública do nordeste brasileiro. Os resultados indicam que, embora a maior parcela dos participantes reconheça a presença de elementos de ACT em sua formação, parece existir uma predominância de aspectos relacionados à Alfabetização Científica em detrimento da Alfabetização Tecnológica. Ou seja, a dimensão tecnológica parece não receber a atenção devida nessas licenciaturas.

Além disso, persistem concepções ingênuas sobre a Natureza da Ciência e Tecnologia, como as perspectivas salvacionistas, de superioridade do modelo de decisões tecnocráticas e de determinismo tecnológico, o que reforça a necessidade de uma formação docente mais crítica e reflexiva sobre Ciência e Tecnologia. Essas concepções precisam ser problematizadas durante a licenciatura, caso contrário, os professores, quando formados, podem repassar tais visões ingênuas para os estudantes, dificultando que a ACT enquanto objetivo educacional seja alcançada.

No contexto desta investigação ressalta-se a necessidade de inclusão de discussões explícitas sobre a dimensão tecnológica da ACT, bem como questões relacionadas à NdC&T nos currículos de formação de professores de Ciências da Natureza. Desse modo, este trabalho se revela de grande importância por evidenciar elementos de ACT presentes e lacunas existentes nas licenciaturas em Ciências da Natureza, ampliando as discussões na área e suscitando reflexões. Avançar nessa direção é essencial para preparar, não apenas professores mais qualificados, mas também cidadãos conscientes e participativos na sociedade.

Como proposta para investigações futuras, sugere-se examinar quais elementos curriculares e práticas pedagógicas possibilitam o aprofundamento da dimensão tecnológica e favorecem a construção de concepções mais críticas acerca da NdC&T. Além disso, seria relevante explorar de que maneira diferentes abordagens de ensino podem contribuir para o desenvolvimento de uma Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) que integre, efetivamente, aspectos epistemológicos, históricos, sociais e culturais envolvidos na produção científica e tecnológica.

Referências

Auler D., & Delizoicov, D. (2001) Alfabetização científico-tecnológica para quê?. Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte), 3(2), 122-134.

Binatto, P. F., Chapani, D. T., & Duarte, A. C. Formação reflexiva de professores de ciências e enfoque ciência, tecnologia e sociedade: possíveis aproximações. Alexandria: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia, 8(1), 131-152.

Fabri, F., & Silveira, R. M. C. F. (2013). O ensino de ciências nos anos iniciais do ensino fundamental sob a ótica CTS: Uma proposta de trabalho diante dos artefatos tecnológicos que norteiam o cotidiano dos alunos. Investigações em Ensino de Ciências, 18(1), 77–105.

Feijoo, A. M. L. C. (2010). Estatística descritiva: Medidas de dispersão. In A pesquisa e a estatística na psicologia e na educação (pp. 23–27). Centro Edelstein de Pesquisas Sociais.

Firme, R. do N., & Miranda, R. D. (2020). Impactos de um processo formativo na alfabetização científica e tecnológica de licenciandos em química. Educación Química, 31(1), 115–126.

Fontoura, H. A., Pereira, E. G. C., & Figueira, S. T. (2020). Formação de professores de ciências no Brasil e alfabetização científica: Desafios e perspectivas. Uni-pluriversidad, 20(1), 104–126.

Gatti, B. A. (2004). Estudos quantitativos em educação. Educação e Pesquisa, 30(1), 11–30.

Gil, A. C. (2008). Como elaborar projetos de pesquisa (4ª ed.). Atlas.

Latour, B. (2020). Por que a crítica perdeu a força? De questões de fato a questões de interesse. O Que Nos Faz Pensar, 29(46), 173–204.

Lima, D. C. F. de, Dantas, J. M., & Amaral-Rosa, M. P. (2024). Do giz às telas interativas: Investigação sobre as dimensões de tecnologia na visão de professores em formação inicial de ciências. Revista de Estudios y Experiencias en Educación, 23(53), 104–122.

Lima, D. C. F. de, et al. (2024). Alfabetização tecnológica no ensino de ciências: Um estado do conhecimento entre os anos 2012 a 2022. Revista Electrónica de Investigación en Educación en Ciencias, 18(2), 22–33

Lorenzetti, L. (2021). A alfabetização científica e tecnológica: Pressupostos, promoção e avaliação na educação em ciências. In T. Milaré, G. P Richetti, L. Lorenzetti, & J. P. A. Filho, Alfabetização científica e tecnológica na educação em ciências (pp. 47–72). Livraria da Física.

Nunes, A. O., Dantas, J. M., & Leite, R. F. (2021). Indícios de alfabetização científica e tecnológica em cursos de formação inicial de professores de química: Análise dos projetos pedagógicos. Tecné, Episteme y Didaxis: TED, 432–437.

Pscheidt, C., & Lorenzetti, L. (2020). Contribuições de um curso de formação continuada para a promoção da alfabetização científica de docentes no Museu da Terra e da Vida. Alexandria: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia, 13(1), 155–179.

Praia, J., & Cachapuz, A. (2005). Ciência-Tecnologia-Sociedade: Um compromisso ético. Revista Iberoamericana de Ciencia, Tecnología y Sociedad, 2(6), 173–194.

Prsybyciem, M. M., Silveira, R. M. C. F., & Miquelin, A. F. (2021). Ativismo sociocientífico e questões sociocientíficas no ensino de ciências: E a dimensão tecnológica? Ciência & Educação (Bauru), 27, 1–21.

Santos, W. L. P. dos, & Mortimer, E. F. (2000). Uma análise de pressupostos teóricos da abordagem CTS (Ciência-Tecnologia-Sociedade) no contexto da educação brasileira. Ensaio: Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte), 2(2), 110–132.

Severino, A. J. (2007). Metodologia do trabalho científico (23ª ed.). Cortez.

Rosa, S. E., & Auler, D. (2016). Não neutralidade da ciência-tecnologia: Problematizando silenciamentos em práticas educativas CTS. Alexandria: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia, 9(2), 203–231.

Rosa, S. E., & Strieder, R. B. (2019). Não neutralidade da ciência-tecnologia: Verbalizações necessárias para potencializar a constituição de uma cultura de participação. Linhas Críticas, 25, 124–149.

Sasseron, L. H., & Carvalho, A. M. P. de. (2011). Alfabetização científica: Uma revisão bibliográfica. Investigações em Ensino de Ciências, 16(1), 59–77.

Souza, A. M., Valério, M., & Lorenzetti, L. (2022). As perspectivas CTS e ACT na formação inicial de professores de química. Trabalho apresentado em Atas do I Congresso Internacional de Educação em Ciências e Matemática & II Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Educação em Ciências e Matemática, Porto Alegre: PUCRS, 1–11.

Souza, I. L. N., Lorenzetti, L., & Aires, J. A. (2020). A educação Ciência, Tecnologia e Sociedade enfatizada na temática ligações químicas: Uma análise em livros de Química do Ensino Médio. Revista Debates em Ensino de Química, 6(1), 30–52.

Vázquez-Alonso, A. (2010). Importância da alfabetização científica e do conhecimento acerca da natureza da ciência e da tecnologia para a formação de um cidadão. In M. D. Maciel, C. L. C. Amaral, & I. R. B. Guazzelli, Ciência, tecnologia e sociedade: Pesquisa e ensino (pp. 43–70). Terracota.

Vilela, M. L., & Selles, S. E. (2020). É possível uma educação em ciências crítica em tempos de negacionismo científico? Caderno Brasileiro de Ensino de Física, 37(3), 1722–1747.

Anexos

Gráficos 1 e 2

Gráficos 3 e 4

Gráficos 5 e 6

Tabelas

CÓDIGO: HS0039

AUTOR: JACIARA NARA DA SILVA FERREIRA

ORIENTADOR: ALESSANDRO AUGUSTO DE BARROS FACANHA

TÍTULO: Experiência formativa no ensino das ciências

Resumo

O presente relatório apresenta as ações desenvolvidas no âmbito do plano de trabalho intitulado “Experiência formativa no ensino das ciências”, vinculado ao projeto “Habilidades Cognitivas e Ensino de Ciências: uma proposta de alfabetização científica”. A proposta previa inicialmente a realização de uma investigação sobre o ensino de Ciências nas séries iniciais da Educação Básica, com observação etnográfica de professores, análise do processo de aprendizagem de estudantes e aplicação de estratégias metodológicas com o uso de tecnologias digitais. No entanto, o cronograma precisou ser ajustado devido a entraves logísticos e institucionais, que inviabilizaram a intervenção direta nas escolas. As atividades se concentraram, portanto, na etapa de aprofundamento teórico, com ênfase nos estudos de Leontiev, Vigotski e outros autores da Psicologia Histórico-Cultural. Também houve apresentação do projeto em uma escola da rede municipal de Caicó/RN, e recepção de crianças em visita ao laboratório da universidade. O trabalho, ainda que não tenha concretizado todas as etapas inicialmente previstas, contribuiu significativamente para a formação acadêmico-científica da pesquisadora, especialmente no que tange à articulação entre teoria e prática no ensino de Ciências.

Palavras-chave: Alfabetização Científica; Ciências; Docência; Leontiev.

TITLE: Formative Experience in Science Teaching

Abstract

This report presents the activities developed as part of the research plan entitled “Formative Experience in Science Teaching”, linked to the project “Cognitive Skills and Science Teaching: a proposal for scientific literacy”. Initially, the project aimed to investigate Science teaching practices in elementary school through ethnographic observation, analysis of students' scientific knowledge, and the application of active teaching methodologies with digital technologies. Due to logistical and scheduling limitations in partner schools, the practical implementation was not fully carried out. Instead, the team focused on theoretical studies, especially the works of Leontiev and Vygotsky within the Historical-Cultural Psychology framework. The project was also presented to a local public school, and a group of children visited the university

laboratory for a brief educational exchange. Despite the partial implementation, the research provided valuable learning and deepened the researcher's understanding of teaching practices in Science Education.

Keywords: Scientific Literacy; Science; Teaching; Leontiev.

Introdução

O projeto de Iniciação Científica teve como ponto de partida a preocupação com os baixos indicadores de aprendizagem em Ciências da Natureza no Ensino Fundamental, conforme apontado por avaliações como o PISA. Fundamentado nos estudos de Delizoicov, Krasilchik, Marandino, Chassot, Vigotski e Leontiev, o plano de trabalho buscava compreender como o ensino de Ciências se articula com a formação docente, as metodologias de ensino e o desenvolvimento de habilidades cognitivas e científicas em alunos da rede pública. A proposta previa intervenções formativas em escolas municipais de Caicó/RN, articuladas com metodologias ativas e uso de tecnologias digitais, visando promover processos de alfabetização científica. Ao longo da execução, porém, foi necessário redirecionar o foco da pesquisa para o aprofundamento teórico, tendo em vista as limitações enfrentadas para a realização das atividades de campo.

Metodologia

A metodologia proposta previa a realização de uma investigação qualitativa de caráter etnográfico, com observações em salas de aula, análise de estratégias didáticas e aplicação de intervenções com uso de tecnologias digitais. No entanto, o plano sofreu readequações. A equipe realizou uma visita a uma escola da rede municipal de Caicó/RN para apresentar o projeto à gestão e à professora responsável, mas dificuldades de compatibilização de horários e limitações institucionais impossibilitaram o desenvolvimento das atividades previstas com alunos e professores. Diante disso, o grupo de pesquisa concentrou-se na leitura e discussão de textos teóricos de base histórico-cultural, com destaque para os conceitos de necessidade, motivo, interesse e atividade em Leontiev, além dos fundamentos do ensino desenvolvimental em Vigotski. Também foi realizada a recepção de crianças visitantes no laboratório da universidade, promovendo trocas formativas breves com esse público.

Resultados e Discussões

Embora as ações práticas nas escolas não tenham sido efetivadas conforme o cronograma inicial, o projeto resultou em avanços importantes na formação teórica da discente. As leituras e discussões realizadas aprofundaram a compreensão sobre os processos motivacionais envolvidos na aprendizagem, conforme proposto por Leontiev (1961) ao discutir as necessidades e os motivos da atividade humana. A articulação entre teoria e prática foi discutida criticamente no grupo de estudo, reforçando o papel da motivação, dos interesses e do contexto social na formação docente e no processo de ensino-aprendizagem. A recepção das crianças no laboratório, ainda que pontual, foi significativa para repensar formas de divulgação científica e aproximação da

universidade com a educação básica. Esses momentos permitiram refletir sobre a importância de uma formação pautada na realidade local e na escuta ativa dos sujeitos envolvidos no processo educativo.

Conclusão

O projeto, embora não tenha se desenvolvido integralmente como previsto, proporcionou experiências significativas de formação acadêmica e científica. O estudo das teorias de Leontiev e Vigotski possibilitou compreender com mais profundidade os processos psicológicos e sociais envolvidos no ensino de Ciências, bem como refletir sobre os desafios da prática pedagógica nas escolas públicas. A impossibilidade de aplicação direta não impediu a construção de conhecimentos relevantes para a formação docente, destacando-se a importância da flexibilidade metodológica e da apropriação crítica de referenciais teóricos. A vivência parcial com crianças no laboratório e o contato com a realidade escolar local contribuíram para consolidar o compromisso social da universidade com a educação pública.

Referências

PRESTES, Zoia; TUNES, Elizabeth; NASCIMENTO, Ruben. Lev Semionovitch Vigotski: um estudo da vida e da obra do criador da Psicologia Histórico-Cultural. In: TUNES, Elizabeth; PRESTES, Zoia (Orgs.). Ensino Desenvolvimental: vida, pensamento e obra dos principais representantes russos. 2. ed. Uberlândia: EDUFU, 2017. v. 1, p. 57–68. TALÍZINA, Nina Fiodorovna. Vias para a formação da motivação escolar. In: TUNES, Elizabeth; PRESTES, Zoia (Orgs.). Ensino Desenvolvimental: vida, pensamento e obra dos principais representantes russos. Uberlândia: EDUFU, 2017. v. 1, p. 225–232. Tradução: Igor A. D. Pedrini e Silvana Malusá. Revisão técnica: Roberto Valdés Puentes. LEONTIEV, Aleksei Nikolaevich. As necessidades e os motivos da atividade (1961). In: SMIRNOV, A. A.; LEONTIEV, A. N.; RUBINSTEIN, S. L.; TIEPLOV, B. M. Psicologia: antologia. [S.l.]: [s.n.], 1961. Tradução do espanhol por Andréa Maturano Longarezi e Patrícia Lopes Jorge Franco. Revisão técnica: Elaine Sampaio Araújo.

CÓDIGO: SB1733

AUTOR: IVANEIDE MARIA DA SILVA BARBOSA

ORIENTADOR: RENATA MARTINS BRAGA

TÍTULO: Produção de combustível sustentável na Caatinga por meio das sementes de Geoffroea spinosa Jacq (Fabaceae)

Resumo

A Geoffroea spinosa Jacq., conhecida popularmente como umari ou umarizal, é uma espécie nativa do Brasil, pertencente à família Fabaceae, com ocorrência em áreas de mata seca, como a Caatinga. Em regiões semiáridas, onde a lenha e o carvão vegetal ainda são amplamente utilizados em atividades domésticas e industriais, o aproveitamento energético de espécies nativas assume grande relevância estratégica. Além de seu papel ecológico, a G. spinosa possui importância sociocultural, sendo tradicionalmente utilizada em comunidades rurais do Nordeste tanto como recurso energético. Nesse contexto, a pirólise destaca-se como rota tecnológica promissora para conversão da biomassa em energia. A pirólise tem se destacado como uma alternativa promissora para conversão de biomassa em energia, podendo ser realizada na ausência ou presença de catalisadores. A pirólise catalítica promove a desoxigenação dos vapores, resultando em bio-óleo de melhor qualidade e valor agregado. Estudos internacionais corroboram o potencial da biomassa em diferentes formas de conversão energética, reforçando a necessidade de políticas públicas que apoiem seu uso sustentável. Assim, a Geoffroea spinosa mostra-se uma alternativa relevante aos combustíveis fósseis, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7 e 13). Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial energético das folhas da espécie por meio da análise imediata e da pirólise rápida.

Palavras-chave: Geoffroea spinosa, sustentabilidade, pirolise, caracterização, caating

TITLE: Sustainable fuel production in the Caatinga using Geoffroea spinosa Jacq (Fabaceae) seeds

Abstract

Geoffroea spinosa Jacq., popularly known as umari or umarizal, is a species native to Brazil, belonging to the Fabaceae family, found in dry forest areas such as the Caatinga. In semiarid regions, where firewood and charcoal are still widely used in domestic and industrial activities, the energy use of native species assumes great strategic importance.

In addition to its ecological role, G. spinosa has sociocultural importance, being traditionally used in rural communities in the Northeast as an energy resource. In this context, pyrolysis stands out as a promising technological route for converting biomass into energy. Pyrolysis has emerged as a promising alternative for converting biomass into energy, and can be performed with or without catalysts. Catalytic pyrolysis promotes the deoxygenation of vapors, resulting in higher-quality, higher-value bio-oil. International studies corroborate the potential of biomass in different forms of energy conversion, reinforcing the need for public policies that support its sustainable use. Thus, Geoffroea spinosa proves to be a relevant alternative to fossil fuels, aligning with the Sustainable Development Goals (SDGs 7 and 13). This study aims to evaluate the energy potential of the species' leaves through immediate analysis and fast pyrolysis.

Keywords: Geoffroea spinosa, sustainability, pyrolysis, characterization, caatin

Introdução

A Geoffroea spinosa Jacq. popularmente conhecida por umari ou umarizal, é uma espécie nativa do Brasil que pertence à família Fabaceae, como ocorrência nas regiões de mata seca, como a Caatinga (REFLORA). A espécie apresenta ampla distribuição na América do Sul, ocorrendo principalmente em áreas alagadas do Nordeste brasileiro e do vale do rio São Francisco (SOUZA, et al., 2011) e pode ser aproveitada em programa de revegetação. A Geoffroea spinosa destaca-se por sua característica rústica e seu potencial na recuperação de áreas degradadas, como em solos pobres e ambientes sazonalmente alagados.

Em um cenário com demanda crescente por fonte de energia renovável, cada vez mais se tem intensificado a busca por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis, em razão da sua característica não renovável e aos impactos causados ao meio ambiente. Nas regiões semiáridas, como a Caatinga, a lenha e o carvão vegetal ainda são muito utilizadas em atividades domésticas e industriais (ALBERGARIA; SILVA; SILVA, 2019). Nesse cenário, espécies nativas com potencial energético assumem papel estratégico, entre elas a Geoffroea spinosa, que se destaca não apenas pela sua relevância ecológica, mas também pelo uso tradicional em comunidades rurais do Nordeste, incluindo aplicações medicinais no tratamento de distúrbios respiratórios, digestivos e inflamatórios (FERREIRA MACEDO et al., ALBERGARIA; SILVA; SILVA 2018, 2019).

A pirólise tem se destacado como uma alternativa promissora para conversão de biomassa em energia, podendo ser realizada na ausência ou presença de catalisadores. A pirólise convencional, geralmente ocorre na ausência ou deficiência de oxigênio, sem a presença do catalisador, e tem como produtos – o carvão vegetal, bio-óleo e gás. Já a pirólise catalítica se diferencia pela presença do catalisador, que tem como função desoxigenar os vapores e produzir um bio-óleo de melhor qualidade, estabilidade química e valor agregado (AL-RUMAIHI et al.., 2022; RAHMAN et al., 2018). Estudos internacionais evidenciam o grande potencial energético que a biomassa possui, seja por combustão

direta, pirólise, gaseificação ou produção de biocombustíveis líquidos, reforçando a importância de apoio de políticas públicas que incentivem seu uso de forma sustentável. (KUMAR et al., 2015).

Entre as espécies da Caatinga, a Geoffroea spinosa se mostra promissora para projetos de energia renovável, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7 e 13), ao oferecer uma fonte potencial de energia limpa e contribuir para a redução de emissões de CO_2. Sua adaptação ecológica, a diversidade de usos, a composição química promissora e a possibilidade de aproveitamento de suas folhas e sementes como biomassa energética indicam grande potencial para conciliar conservação ambiental, geração de renda e mitigação dos efeitos das mudanças climáticas por meio de alternativas renováveis.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial energético das folhas de Geoffroea spinosa por meio da análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) e da pirólise rápida, a fim de caracterizar sua composição química e energética e contribuir para o uso sustentável dessa espécie nativa, cujos dados ainda são escassos na literatura.

Metodologia

2.1 - Coleta e Preparação

Os frutos e as folhas da Geoffroea spinosa foram coletados em uma população da espécie, em um fragmento de Caatinga, localizada na Escola Agrícola de Jundiaí, no Município de Macaíba-RN. Após a coleta, os frutos e as folhas foram devidamente higienizados em água corrente, secados a temperatura ambiente e, dos frutos foram retiradas a polpa e as cascas, separando o epicarpo, mesocarpo e endocarpo da semente. Posteriormente, as biomassas foram secas em estufa com circulação de ar (SOLAB) a 60 °C durante 48 h. Depois, foram trituradas em moinho de facas tipo Willey, granulométria média para a realização da caracterização imediata, Figura 1 que avaliou o teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo e da pirólise rápida.

2.2 - Análise imediata.

A análise imediata da biomassa foi realizada com base na determinação dos teores (%) de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, seguindo procedimentos padronizados da ASTM "American Society for Testing and Materials". O teor da umidade baseado na ASTM E871-82 (reaprovada em 2019) foi obtido pela secagem da amostra em estufa com circulação de ar forçado, mantida a 103+- 1 °C, até a obtenção de massa constante. A pesagem foi realizada em balança analítica de precisão (SOLAB), permitindo determinar a fração de umidade presente na biomassa, parâmetro essencial para avaliação da eficiência energética. Seguindo a recomendação de que as análises sejam realizadas em triplicata, ou pelo menos duplicata para garantir a repetitividade dos

resultados. Nesse trabalho de caracterização as análises foram realizadas em triplicata. Para o cálculo do percentual de umidade a Equação 1 foi utilizada.

Para a determinação do teor (%) de umidade foi utilizada a Equação

Equação 01 $U(\%) = (Mi - Mf)\ x100\ (Mi)$

Em que: Mi: Massa inicial da amostra (g); Mf: Massa final da amostra (g).

O teor de voláteis foi determinado pelo aquecimento da amostra em cadinhos de porcelana, em mufla a 750 °C por 7 minutos, em atmosfera controlada, quantificando a liberação de compostos gasoso combustíveis. Essa metodologia é utilizada para determinar o teor percentual de vapores liberados na decomposição da biomassa baseado na ASTM E872- 82 (Reaprovada em 2019), para o cálculo do percentual de voláteis, a Equação 02 foi utilizada:

O teor de voláteis foi determinado pela equação

Equação 02

Voláteis (%) mseca-mresíduox100/mseca

Em que: Massa da amostra seca: mseca Massa do resíduo após aquecimento

O teor de cinzas foi obtido pela combustão completa da amostra em mufla 600 °C por 3 horas, procedimento que permite quantificar a fração mineral inorgânica residual. Para esta análise também foram utilizados cadinhos de porcelana e balança analítica. O valor das cinzas indica a quantidade materiais minerais presentes e a tendência da biomassa em causar incrustações ou desgastes em equipamentos térmicos. A metodologia segue os procedimentos da ASTM E1755-01 (Reaprovada em 2020). Para o cálculo do percentual de cinzas, a Equação 03 foi utilizada:

O teor de Cinzas pode ser calculada usada a seguinte equação Equação 03

$$\%Cinza = mfinal - mcad. \times 100 = mcinzas \times 100\ minicial - mcad.\ mamostra$$

Em que: mcinzas é a massa de cinzas encontrada no final e mamostra é a massa da amostra seca que foi colocada no forno da primeira vez.

O carbono fixo foi calculado de forma indireta, a partir da diferença entre 100% e a soma dos teores de umidade, cinzas e voláteis. Seguindo os procedimentos da ASTM E870- 82 (Reaprovada em 2019). Uma observação importante é que as porcentagens de umidade, cinzas e voláteis devem estar na mesma base de referência em relação à umidade.

2.3 - Pirólise analítica

A análise dos produtos voláteis condensáveis gerados durante a pirólise rápida foi realizada em tempo real utilizando um sistema GC-MS. Esse sistema consistia em um cromatógrafo a gás (modelo 3900, Varian) acoplado a um espectrômetro de massa com

armadilha de íons (modelo Saturn 2100T, Varian). A separação dos compostos foi feita por uma coluna capilar de sílica fundida (VF-5 ms, Agilent), com dimensões de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm. O programa de aquecimento começou a 40 °C (por 2 min), seguido de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 280 °C, mantendo essa temperatura por 10 min. Os compostos separados foram analisados pelo espectrômetro de massa na faixa de m/z 40–500, com ionização por elétrons a 70 eV. A identificação dos compostos foi feita comparando os espectros obtidos com a biblioteca NIST, considerando um índice de similaridade mínimo de 85%.

Resultados e Discussões

Os resultados da análise imediata da biomassa revelarem o teor de umidade de 10,58%, valor de desvio ± 0,45% sendo favorável para processos de combustão ou pirólise, uma vez que materiais com teores baixos de umidade tendem a apresentar melhor eficiência energética e menor gasto com secagem prévia. A indicação do alto valor de voláteis 80,1% valor de desvio ± 0,23% sugere que a biomassa tem um número significativo de compostos que podem ser liberados na forma de vapores durante a queima, favorecendo a ignição e a manutenção da combustão. O teor de cinzas 8,26% valor de desvio ± 0,33% representa os resíduos inorgânicos e que perdura após combustão, e valores baixos são favoráveis para aplicação em processos termoquímicos, em especial a pirólise. A depender da composição das cinzas a presença de minerais colaboram para propriedades fertilizantes do resíduo. A porcentagem do carbono fixo foi de 1,06%, valor de desvio ± 0,60% é considerada baixa o que indica que a quantidade de carbono que permanece na forma solida, após a liberação dos compostos voláteis é limitada. Isso implica que a maior parte de energia presente será liberada na forma de gases voláteis durante o processo de combustão. A Figura 4 apresenta os resultados da análise imediata.

A análise dos produtos gerados pela pirólise analítica da biomassa de Geoffroea spinosa (Tabela 1), identificados por cromatografia, revelou predominância de compostos oxigenados, aromáticos, hidrocarbonetos e, em menor proporção, compostos nitrogenados. Entre os oxigenados foram detectados ésteres, álcoois, cetonas e furanos, cuja presença está associada à degradação térmica de carboidratos e hemiceluloses presentes na biomassa. Já os hidrocarbonetos aromáticos simples, como tolueno e estireno, estão relacionados à fragmentação e condensação de unidades de lignina.

Os compostos nitrogenados, pirrol e piridina, apresentam a contribuição de frações proteicas ou produtos nitrogenados contidos na biomassa. O percentual elevado de oxigenados presentes na Figura 4 dificulta a aplicação direta do bio-óleo em processos termoquímicos, devido a potenciais características não desejadas, tais como: acidez, instabilidade química e um poder calorífico baixo. No entanto, a alguns compostos encontrados, a exemplo: acetato de etila, fenol, tolueno, apresenta relevância para aplicações industriais, o que reforça o potencial da biomassa como matéria-prima para a produção de insumos químicos de valor agregado.

Os resultados obtidos indicam o potencial da pirólise como alternativa para a conversão da biomassa Geoffroea spinosa em bio-óleo, destacando que processos de purificação e o

uso de catalisadores apropriados são essenciais para melhorar as propriedades do produto final, reduzindo o teor de compostos oxigenados, aumentando seu valor agregado e suas aplicações potenciais.

Conclusão

O presente estudo demonstrou que a biomassa de Geoffroea spinosa apresenta potencial energético promissor, confirmado pela diversidade de compostos identificados na pirólise analítica, incluindo oxigenados, aromáticos, fénois e derivados furanicos, com aplicações potenciais nos setores energético e industrial. No entanto, o elevado teor de oxigenados ainda limita diretamente a qualidade do bio-oleo. A aplicação de catalisadores pode contribuir para a desoxigenação e melhoria da qualidade dos produtos, mas requer investigações mais detalhadas. A continuidade dessas pesquisas permitirá não apenas aperfeiçoar a conversão da biomassa em energia renovável, mas também ampliar o conhecimento sobre o uso sustentável da Geoffroea spinosa, conciliando conservação ambiental e desenvolvimento tecnológico, especialmente em regiões semiáridas como a Caatinga.

Referências

ALBERGARIA, E. T.; SILVA, M. V.; SILVA, A. G. Levantamento etnobotânico de plantas medicinais em comunidades rurais do município de Lagoa Grande, Pernambuco, Brasil. Revista Fitos, v. 13, p. 137–154, 2019. DOI: https://doi.org/10.17648/2446-4775.2019.713.

AL-RUMAIHI, A.; SHAHBAZ, M.; MCKAY, G.; MACKEY, H.; AL-ANSARI, T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 167, p. 112715, out. 2022.

ASTM E872-82 (2019), Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.

ASTM E870 − 82 (2019), Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

ASTM E871-82(2019), Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

ASTM E1755- 01 (2020), Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.

BARBOSA, Andrey S. et al. Renewable aromatics through catalytic flash pyrolysis of pineapple crown leaves using HZSM-5 synthesized with RHA and diatomite. Waste Management, v. 88, p. 347-355, 2019.Fernando, E.M.P. Geoffroea in Flora e Funga do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Available at:. consulta.publica.uc. citacao. acesso. em09 ago. 2025.

KUMAR, A.; KUMAR, N.; BAREDAR, P.; SHUKLA, A. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 45, p. 530-539, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.007.

OLIVEIRA, Karine Fonseca Soares de. Bioadsorvente derivado do carvão da casca da castanha de caju para remoção de contaminantes em água produzida. 2021. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/33206. Acesso em: 31 ago. 2025.

SILVA, L.R.B.; BARBOSA, T.L.A.; BEZERRA, J.U.L.; RODRIGUES, M.G.F. Zeólita zsm-5 não modificada e modificada com surfactante CTMABr: aplicação na remoção do corante amarelo BF-3R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 63., 2019, Bonito – MS. Anais [...]. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2019.

SOUZA, V. C.; ANDRADE, L. A.; CRUZ, F. R. S.; FABRICANTE, J. R.; OLIVEIRA, L. S. B. Conservação de sementes de marizeiro Geoffroea spinosa Jacq. utilizando diferentes embalagens e ambientes. Ciência Florestal, v. 21, p. 93–102, 2011. DOI: https://doi.org/10.5902/198050982751.

RAHMAN, M. M.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil– A review. Fuel Processing Technology, v. 180, p. 32–46, 2018

Anexos

Figura1

Figura2

Figura2.0

Figura5

Figura3

Figura4