



Ciência dos Materiais: Pesquisas e desenvolvimento no âmbito da UFAM

Organizadores:

Paulo Rogério da Costa Couceiro

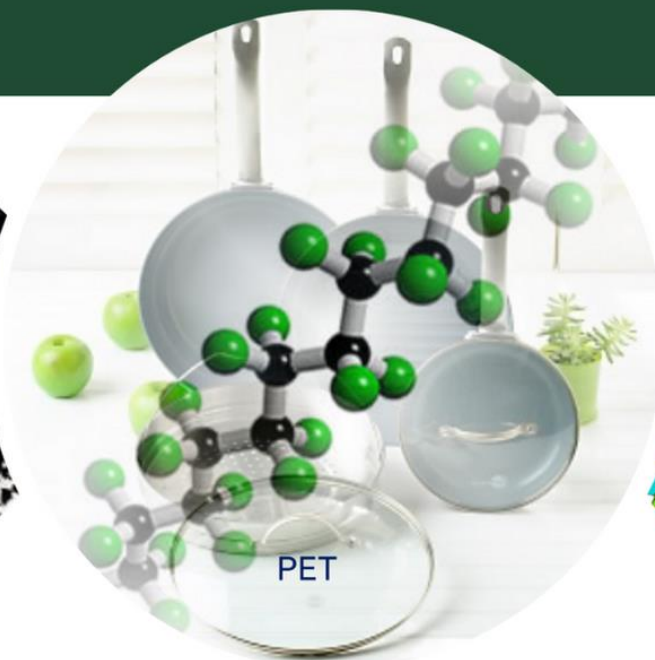
Walter Ricardo Brito

Ygor Geann dos Santos Leite

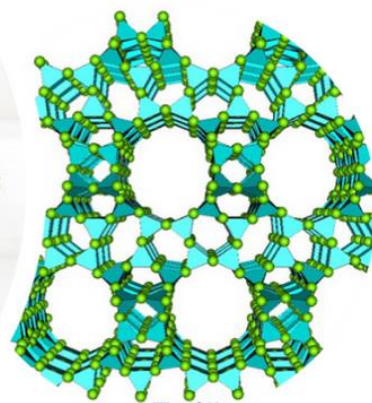
Suelânia Cristina Gonzaga de Figueiredo



Carvão ativado



PET



Zeólita



Editora Poisson



**Paulo Rogério da Costa Couceiro
Walter Ricardo Brito
Ygor Geann dos Santos Leite
Suelânia Cristina Gonzaga de Figueiredo
(Organizadores)**

Ciência dos Materiais: Pesquisas e desenvolvimento no âmbito da UFAM

1º Edição

**Belo Horizonte
Poisson
2021**

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
MS. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Corpo Científico

M.Sc. Cinara da Silva Cardoso
M.Sc. Gerson de Mendonça Nogueira
D.Sc. Luciane Farias Ribas
M.Sc. Rejane Flores da Costa
D.Sc. Rute Holanda Lopes
M.Sc. Ana Rosa Cecílio
M.Sc. Wanilce do Socorro Pimente

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57

Ciência dos Materiais: Pesquisas e desenvolvimento no âmbito da UFAM/ Paulo Rogério da Costa Couceiro, Walter Ricardo Brito, Ygor Geann dos Santos Leite, Suelânia Cristina Gonzaga de Figueiredo - Organização Editora Poisson - Belo Horizonte - MG: Poisson, 2021

Formato: PDF

ISBN: 978-65-5866-135-1

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

1. Engenharia 2. Ciência dos Materiais. I. COUCEIRO, Paulo Rogério da Costa. II. BRITO, Walter Ricardo. III. LEITE, Ygor Geann dos Santos. IV. FIGUEIREDO, Suelânia Cristina Gonzaga de. I. Título.

CDD-620

Sônia Márcia Soares de Moura - CRB 6/1896



O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.

Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

Baixe outros títulos gratuitamente em www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

COMISSÃO ORGANIZADORA

Paulo Rogério da Costa Couceiro

Possui graduação em Bacharelado em Química pela Universidade Federal do Amazonas (1992), mestrado em Química de Produtos Naturais pela Universidade Federal do Amazonas (1998) e doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2004). Atualmente é professor associado em Físico-Química, do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas. Tem ampla experiência administrativa e acadêmica, como Chefe de Departamento, Coordenador de Graduação em Química, Coordenador de Pós-Graduação em Química e Coordenador Geral do PARFOR/CAPES. Na pesquisa atua na área de Físico-Química, com ênfase em materiais e espectroscopia, com destaques nos seguintes temas: espectroscopia Mössbauer, difração de raios X e refinamento Rietveld, óxidos de ferro não e magnéticos (naturais e sintéticos) e argilomineral, peneira molecular MCM, zeólitas, carvões e compósitos de Fe/C.

Walter Ricardo Brito

Possui graduação em Ciências Químicas (2000) pela Universidade de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba. Mestrado em Química Inorgânica (Menção em Química de Estado Sólido) (2004) pela Faculdade de Química da Universidade da Havana, Havana, Cuba. Doutorado em Ciências, em Química (2010), pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Físico - Química. Tem experiência na área de Química com ênfase em Ciência de Materiais, Química de Materiais e Físico-Química, nos temas: estudos de fotodegradação de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED). Coordena projetos de pesquisa relacionados com o desenvolvimento de sensores, funcionalização de materiais e dispositivos fotovoltaicos. Líder do grupo de Pesquisa em Bioeletrônica, dispositivos fotovoltaicos e química de Materiais e coordenador do Laboratório de Bioeletrônica - LABEL da Central Analítica da UFAM.

Ygor Geann dos Santos Leite

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM), pesquisador atuando no desenvolvimento de materiais zeólitos aplicados como catalisador na esterificação de ácido oleico para obtenção de oleato de metila (biodiesel) e adsorção de contaminantes em recursos hídricos. Professor no Centro Universitário Fametro em Manaus-AM, exercendo nos cursos de gestão e administração. Tecnólogo em Gestão da Qualidade, com especialização em Engenharia da Qualidade e Seis Sigma.

Suelânia Cristina Gonzaga de Figueiredo

Possui graduação em Economia, mestrado em Desenvolvimento Regional e doutorado em Ciências da Educação. Atualmente é Coordenadora de Pesquisa e Extensão do Instituto Metropolitano de Ensino-IME, atuando principalmente nos seguintes temas: Sustentabilidade, Pesquisa, Iniciação Científica, Articulação entre Pesquisa, Ensino e Extensão. Autora do Projeto Produzir e Publicar.

APRESENTAÇÃO

Ao divulgar o Livro “Ciência dos Materiais: Pesquisas e desenvolvimento no âmbito da UFAM”, tendo como conteúdo diversos estudos de discentes e docentes/pesquisadores dos Programas de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), esses estudos foram acumulados ao longo de quase uma década, e mesmo possuindo resultados significantes, não haviam sido divulgados ao mundo científico. Nesse sentido queremos agradecer aos autores todo o apoio e desempenho na elaboração desse livro.

Essa é mais uma oportunidade visando a divulgação dos trabalhos de pesquisas sobre materiais naturais e sintéticos junto ao PPGCEM e PPGQ, com ênfase na Amazônia brasileira, que servirá como referência para discentes, docentes e pesquisadores que trabalham na área de materiais.

Essa obra conta de capítulos em formato de artigos científicos envolvendo estudos de combustíveis fósseis em UTH, plásticos (reciclagem de PET), carvões ativados, peneira molecular, zeólitas, células solares, nanotubos de carbono, membrana policprolactona e filmes YMO3 para diversos fins ou aplicações como por exemplo: remediação ambiental, catálise, energia, medicina e outros.

Dessa maneira, a cooperação desta obra desenvolvida junto ao Centro Universitário Fametro, visa apresentar ideias e inovações que podem ser aplicadas no aperfeiçoamento da sociedade brasileira, unificando fatores de grande significância como: Ciência, Indústria e Meio ambiente, demonstrando assim, ser possível implementar condições efetivas, mesmo em meio as adversidades recorrentes do cotidiano. É exatamente neste sentido que esta obra demonstra sua relevância, apontando as potencialidades e beneficiamentos que podem ser obtidas na ciência amazonense.

Por fim, como pesquisadores da área desejamos que esse livro seja apenas o início e que desperte o interesse dos acadêmicos atraindo pesquisadores da área de materiais e áreas correlatas para publicação em outros volumes com esse foco.

Desejamos a todos uma excelente leitura!

Organizadores.

SUMÁRIO

Capítulo 1: HIDRÓLISE BÁSICA DE GARRAFAS DE PET PÓS-CONSUMO: RECICLAGEM QUÍMICA 08

Vera Lúcia Imbiriba Bentes e Paulo Rogério da Costa Couceiro

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.01

Capítulo 2: AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS NÍVEIS DE EMISSÕES DE CO₂: UM ESTUDO DE CASO EM TERMELÉTRICAS NO AMAZONAS NO ANO DE 2019 27

Ariadne Pimentel Machado, Ygor Geann dos Santos Leite e Rosangela Viana de Lima Duarte

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.02

Capítulo 3: EFEITO FOTOCATALÍTICO DO NANOCOMPÓSITO DE ZEÓLITA SODALITA/TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO 40

Hanna Soares Pinheiro, Dayane Izabelita Santos Lacerda, Elton Ribeiro da Silva e Ygor Geann dos Santos Leite

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.03

Capítulo 4: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL EM MEIO GASOSO 54

Mateus Elias Soares Almeida, Paulo Rogério da Costa Couceiro e Dayane Izabelita Santos Lacerda

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.04

Capítulo 5: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE SEMENTES DE MELÃO (*Cucumis melo*) 71

Rosangela Viana de Lima Duarte, Ariadne Pimentel Machado, Ygor Geann dos Santos Leite, Giovana L Souza e Dayane Izabelita dos Santos Lacerda

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.05

Capítulo 6: MODIFICAÇÃO DE ARGILA POR ATIVAÇÃO TÉRMICA PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DO DE AÇAÍ (*Euterpe precatoria Mart.*) 84

Alexandra Lizandra Gomes Rosas, Ana Paula Miléo Guerra de Carvalho, Ygor Geann dos Santos Leite, Silma de Sá Barros, Ariadne Pimentel Machado e Pedro Henrique Campelo

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.06

Capítulo 7: CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaP PELO MÉTODO RIETVELD SINTETIZADA POR MEIO DA METACAULINITA E SÍLICA RESIDUAL 97

Ygor Geann dos Santos Leite, Ariadne Pimentel Machado e Rosangela Viana de Lima Duarte

DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.07

SUMÁRIO

Capítulo 8: APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM ANTI-PfHRP2 NO DESENVOLVIMENTO DE IMUNOSSENSOR ELETROQUÍMICO PARA A DETECÇÃO DA MALÁRIA 113

Walter Ricardo Brito, Ariamna M. Dip Gandarilla, Jacqueline M. Orellana Carlos, Carla S. Santos, Gabriel N. Meloni, Mauro Bertotti, Juliane Corrêa Glória e Luis André Morais Mariúba
DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.08

Capítulo 9: ESTUDO MORFOLÓGICO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS ELETROFIADAS CONTENDO DERMOCALMANTE COMO FÁRMACO MODELO 131

Jéssica Feitosa Cunha, Marla Karolyne dos Santos Horta, Taisa Lorene Sampaio Farias, Karen Segala e Walter Ricardo Brito
DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.09

Capítulo 10: DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM FILMES DE PEROVSKITA DE HALETO ORGANOMETÁLICO 142

Moisés do Amaral Amâncio, Walter Ricardo Brito e Yonny Romaguera Barcelay
DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.10

Capítulo 11: ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA MEMBRANA BLENDADA DE POLICAPROLACTONA E ÁCIDO HIALURÔNICO OBTIDA POR ELETROFIAÇÃO 160

Taisa Lorene Sampaio Farias, Karen Segala, Walter Ricardo Brito, Jéssica Feitosa Cunha, Joelma Cavalcante Ricardo e Marcos Marques da Silva Paula
DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.11

Capítulo 12: ESTRUTURA CRISTALINA SIMULTÂNEA EM FILMES FINOS DE $YMnO_3$ DEPOSITADO PELO MÉTODO DE SOLUÇÃO QUÍMICA 171

Yonny Romaguera Barcelay, Aline dos Santos Pedraça, Claudenor de Souza Piedade, Walter Ricardo Brito e Javier Pérez de La Cruz
DOI: 10.36229/978-65-5866-135-1.CAP.12

CAPÍTULO

01

Hidrólise básica de garrafas de PET pós-consumo: Reciclagem química

Vera Lúcia Imbiriba Bentes

Instituto de Instituto de Saúde e Biotecnologia – ISB, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69460-000 Coari, AM, Brasil.

E-mail: veraimbiriba@ufam.edu.br

Paulo Rogério da Costa Couceiro

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas - ICE, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

RESUMO

A versatilidade do poli(tereftalato de etileno) (PET) para fabricação de embalagens de bebidas tem contribuído de forma significativa para produção, comercialização e consumo, promovendo assim o descarte e o acúmulo inadequado dessas embalagens pós-consumo no meio ambiente. A reciclagem química do PET é o processo tecnológico mais adequado para minimizar o acúmulo desses resíduos em ruas, rios, lagos, aterros sanitários e lixões a céu aberto, destacando-se a despolimerização via hidrólise básica que resulta nos monômeros precursores do PET, que são o Ácido Tereftálico (AT) e o Etileno Glicol (EG). Neste trabalho foi realizada a reciclagem química de garrafas de PET incolores e pós-consumo utilizando como agentes ativantes uma solução mista de NaOH:C₆H₅OH:H₂O (1:1:50) e uma solução de NaOH a 7,5 mol L⁻¹. As reações foram realizadas sob pressão atmosférica em sistema de refluxo, variando os parâmetros: massa de PET, tamanho e geometria da partícula, temperatura e tempo, em sistemas com e sem agitação mecânica, respectivamente. O processo de despolimerização apresentou melhor resultado, com rendimento de 99,9 %, foi o realizado com a solução de NaOH, enquanto a despolimerização realizada com a mistura de NaOH:C₆H₅OH:H₂O apresentou rendimento de cerca de 82 % nas mesmas condições de reação, de difícil separação dos subprodutos formados e forte odor de fenol, como desvantagens neste processo. Os monômeros AT e EG recuperados no processo realizado com via despolimerização do PET com solução de NaOH foram caracterizados por

espectroscopia no infravermelho, indicando elevado grau de pureza e cristalinidade para o AT e alto teor de hidratação (59 %V/V de H₂O) para o EG, sendo indicado como método de despolimerização de PET simples e eficiente.

Palavras-chave: Reciclagem química; despolimerização; poli(tereftalato de etileno).

BASIC HYDROLYSIS OF POST-CONSUMER PET BOTTLES: CHEMICAL RECYCLING

ABSTRACT

The versatility of poly(ethylene terephthalate) (PET) for beverage packaging manufacturing has significantly contributed to production, marketing and consumption, thus promoting the inadequate discard and accumulation of these post-consumer packaging in the environment. The chemical recycling of PET is the most appropriate technological process to minimize the accumulation of this waste in streets, rivers, lakes, landfills, and open dumps, standing out the depolymerization via basic hydrolysis that results in PET precursor monomers, which are Terephthalic Acid (AT) and Ethylene Glycol (EG). In this work, the chemical recycling of colorless and post-consumer PET bottles was carried out using as activating agents a mixed solution of NaOH:C₆H₅OH:H₂O (1:1:50) and a solution of NaOH at 7.5 mol L⁻¹. The reactions were carried out under atmospheric pressure in a reflux system, varying the parameters: PET mass, particle size and geometry, temperature, and time, in systems with and without mechanical agitation, respectively. The depolymerization process showed the best result, with a yield of 99.9%, it was carried out with the NaOH solution, while the depolymerization carried out with the mixture of NaOH:C₆H₅OH:H₂O showed a yield of about 82% under the same reaction conditions, of difficult separation of the formed by-products and strong phenol odor, as disadvantages in this process. The AT and EG monomers recovered in the process carried out via PET depolymerization with NaOH solution were characterized by infrared spectroscopy, indicating a high degree of purity and crystallinity for AT and high hydration content (59%V/V of H₂O) for EG, being indicated as a simple and efficient PET depolymerization method.

Keywords: Chemical recycling; depolymerization; polyethylene terephthalate.

1. INTRODUÇÃO

O Poli(tereftalato de Etileno) (PET) é um termoplástico de alta resistência que foi desenvolvido em 1941 pelos ingleses Whinfield e Dickson, e comercializado em 1950 como fibras Dracon e Terylene (YUNQIAN, 2005). O material termoplástico foi utilizado em 1962 na indústria de pneus e nos anos 1970 na produção das primeiras embalagens de PET na Europa e nos EUA (SILVA, 2012; FIGUEIREDO *et al.*, 2015). No final da década de 1990, a produção mundial de PET alcançou cerca de $2,4 \times 10^7$ toneladas, passando a ser utilizado na fabricação de fibras têxteis (67 %), embalagens processadas por injeção-sopro (24 %), filmes biorientados (5 %) e polímeros de engenharia (4 %) (ROMÃO *et al.*, 2009; FONSECA *et al.*, 2014). O PET chegou ao Brasil no ano de 1988, sendo utilizado inicialmente na indústria têxtil e posteriormente, em 1993, passou a ser utilizado na produção de embalagens, principalmente de garrafas de refrigerantes (FIGUEIREDO *et al.*, 2015).

Em 2009, cerca de 90 % de toda a resina virgem do PET disponível no mercado brasileiro, foi aplicada na indústria de embalagens devido às suas propriedades de resistência mecânica, estabilidade térmica, atoxicidade, leveza, transparência, baixa permeabilidade a umidade e a gases, em especial ao dióxido de carbono (CO₂) e oxigênio (O₂) (PIVA e WIEBECK, 2004; ROSMANINHO *et al.*, 2009; FIGUEIREDO *et al.*, 2015).

A cadeia polimérica do PET é constituída por 62,5 % de átomos de carbono (C), 33,3 % de oxigênio (O) e 4,2 % hidrogênio (H). O PET pode ser obtido a partir da reação de condensação entre o etilenoglicol e o ácido tereftálico (TPA) (FIGUEIREDO *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018).

A demanda na produção de diversas embalagens de resinas PET, desencadeou no descarte inadequado dos resíduos dessas embalagens pós-consumo em lixões a céu aberto, rios, igarapés, córregos, ruas e outros ambientes, alterando as paisagens naturais e causando grandes impactos ambientais. Esse fato, tem motivado e intensificado as pesquisas referentes ao desenvolvimento de novos processos tecnológicos de reciclagem desses resíduos poliméricos, buscando minimizar o problema do descarte inadequado através dos processos de reciclagens física, química e energética (DE PAOLI e SPINACÉ, 2005).

No Brasil, a reciclagem física do PET pós-consumo é predominante e os produtos obtidos podem ser reaproveitados em diversos setores, um dos mais importantes destinos desses resíduos é na produção de fibras de poliésteres para indústria têxtil, ressaltando que em 2019 a reciclagem de embalagens de PET descartadas pelos consumidores atingiu 311.000 toneladas, o que correspondeu a 55 % de material reciclado de acordo com Associação Brasileira da Indústria do PET – ABIPET (2020). Entretanto, a reciclagem química vem se confirmando como uma potencial alternativa de reciclagem desses poliésteres via processo de despolimerização total ou parcial,

resultando na recuperação dos monômeros de partida do polímero, ocorrendo através de reações de solvólise de polímeros, que consiste na clivagem da ligação C–X da cadeia polimérica, onde o X é um heteroátomo (N, O, P, S e Si) ou halogênio e o agente solvolítico que pode ser a água, um álcool, uma base ou um ácido (PASZUN e SPYCHAJ, 1997; ROSMANINHO, 2005). Os processos de reciclagem química do PET por solvólise podem ocorrer através dos mecanismos químicos como a metanólise (GOTO *et al.*, 2002; CARTA *et al.*, 2003), glicólise (CARTA *et al.*, 2003; KARAYANNIDIS *et al.*, 2005), aminólise (SPYCHAJ *et al.*, 2001; ACHILIAS *et al.*, 2011), amonólise (PASZUN; SPYCHAJ, 1997) e hidrólise (KARAYANNIDIS *et al.*, 2002; CARTA *et al.*, 2003; CURTI e RUVOLO, 2006).

O método de reciclagem química por solvólise via hidrólise vêm sendo intensamente investigados e aperfeiçoados, os quais podem ser conduzidos em diferentes meios reacionais como ácidos, básicos ou neutros. A reação de hidrólise do PET (Figura 1) consiste na desesterificação utilizando como agente despolimerizante a própria água, tendo como produtos o Ácido Tereftálico (AT) e o Etileno Glicol (EG) (PASZUN e SPYCHAJ, 1997; LORENZETTI; *et al.*, 2006; FONSECA *et al.*, 2014; HAN, 2019).

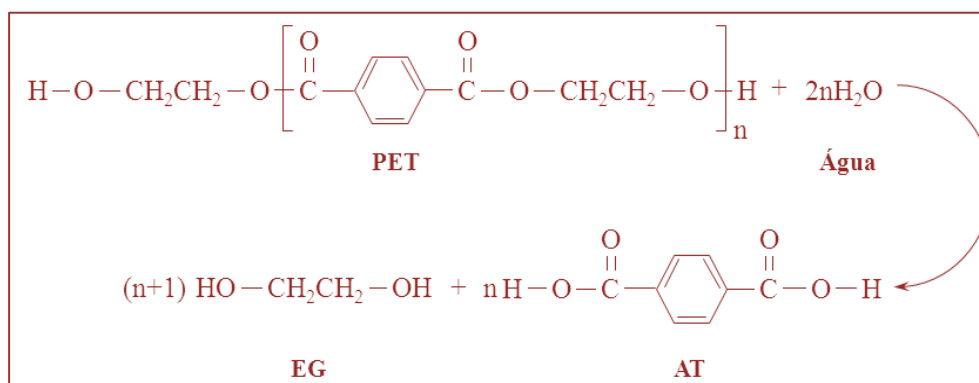


Figura 1. Mecanismo da reação de hidrólise do PET.

A hidrólise básica do PET (Figura 2) (PASZUN e SPYCHAJ, 1997; CURTI e RUVOLO, 2006; SIDDIQUI *et al.*, 2010) ocorre frequentemente em soluções aquosas de hidróxido de sódio de concentração variando entre 4 a 20 % em massa, além de outras bases como hidróxido de potássio (WAN *et al.*, 2001) e hidróxido de amônio (ROSMANINHO, 2005). As reações promovem o ataque nucleofílico da hidroxila à carbonila seguida de reestruturação da ligação C=O e, conseqüentemente a quebra de ligação C–O do éster, liberando o alcóóxido, que por sua vez remove um hidrogênio da água ou do próprio ácido formando um álcool e um carboxilato, e finalmente produzindo o EG e tereftalato de sódio (ASSIS, 2004; ROSMANINHO, 2005). O tereftalato obtido da reação de hidrólise é solúvel em meio alcalino, sendo necessário acidificar a solução hidrolisada para recuperar o AT, que é posteriormente precipitado e separado por filtração.

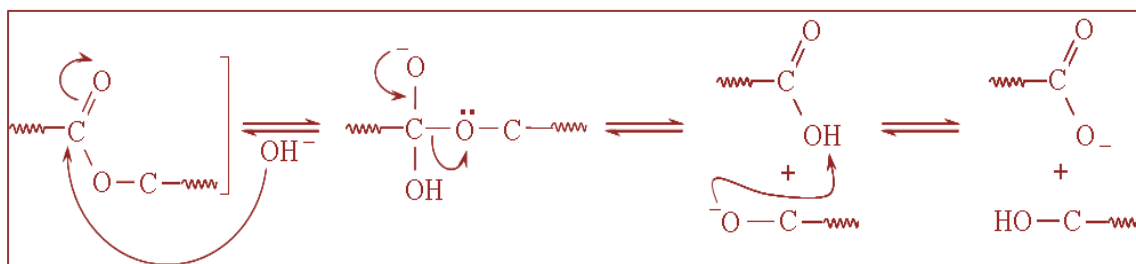


Figura 2. Mecanismo da reação de hidrólise básica de PET.

Na literatura são encontrados diversos registros de despolimerização do PET via hidrólise básica utilizando como agente ativante, o hidróxido de sódio, em meios aquosos ou não aquosos tendo como principal produto o AT (Tabela 1).

Diante dos diversos processos de hidrólise básica relatados pode-se inferir que o rendimento da reação de despolimerização do PET depende diretamente dos parâmetros do sistema de condução da reação como temperatura, tempo, concentração do agente ativante, pressão, agitação mecânica e outros. De acordo com a literatura, a hidrólise básica utilizando soluções de NaOH é um processo químico considerado simples, promissor e comumente aplicado por diversos pesquisadores para a despolimerização de resíduos de PET.

Tabela 1. Alguns registros de despolimerização do PET com diferentes composições de agentes ativantes, condições operacionais e rendimento do AT.

Agente Ativante	$T/^{\circ}\text{C}$	p/atm	t/h	Sistema	R/%	Ref.
NaOH 7,5 mol L ⁻¹	100	1	5	Agitação mecânica	98	(1)
NaOH 1,125 mol L ⁻¹	-	-	1	Autoclave	98	(2)
NaOH em etilenoglicol 1,1 mol L ⁻¹	170	1	0,17	Agitação mecânica	100	(3)
NaOH 7,5 mol L ⁻¹	100	1	6	Agitação mecânica	95	(4)
NaOH 1,65 mol L ⁻¹ + brometo de tributilhexadecilfosforo	80	1,97	1,5	Agitação mecânica	95,5	(5)
NaOH 5 mol L ⁻¹	90	1	0,17	Agitação mecânica	99,6	(6)
NaOH 1,25 mol L ⁻¹ + brometo de trioctilmetilamônio	180	-	0,5	Micro-ondas, 46 W	75	(7)
NaOH 85 %	180	1,48	3	Reator aço inox	92	(8)
NaOH 10 %	-	-	1	Micro-ondas, 600 W	90	(9)
NaOH 10,82 mol L ⁻¹	70	1	9	Agitação mecânica	92,4	(10)
NaOH 10,82 mol L ⁻¹	90	1	9	Agitação mecânica	97	(11)

Legenda: T - temperatura. p - pressão. t - tempo. R - rendimento de AT. Ref. - referência. (1) MANCINI e ZANI, 2002. (2) KARAYANNIDIS *et al.*, 2002. (3) CURTI e RUVOLO, 2006. (4) DI SOUZA *et al.*, 2008. (5) LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2009. (6) MANCINI *et al.*, 2010. (7) SIDDIQUI *et al.*, 2010. (8) VAKILI e FARD, 2010. (9) KHALAF e HASAN, 2012. (10) FONSECA *et al.*, 2014. (11) ZANELA *et al.*, 2018.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo investigar a despolimerização de garrafas PET pós-consumo via hidrólise básica, bem como avaliar a eficiência catalítica dos reagentes de hidrólise básica, em solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ e de NaOH:C₆H₅OH:H₂O (1:1:50), em relação aos melhores parâmetros de reação para a obtenção do monômero AT, em que, as reações foram conduzidas a pressão atmosférica e em sistema de refluxo, variando os parâmetros: massa de PET; agitação mecânica; temperatura e tempo de reação.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Coleta e preparação da amostra

As garrafas PET de refrigerante pós-consumo incolores foram fornecidas e coletadas de lixos domésticos aleatórios da cidade de Manaus/AM. As garrafas foram lavadas com detergente neutro e água destilada e, em seguida foram secas em estufa a 50 °C por 4 horas. Uma parte dessas garrafas foi cortada manualmente, com auxílio de uma tesoura em tamanho médio de 3 mm, resultando na amostra de garrafas PET cortadas (AGPC) e outra parte foi moída em um moinho de facas TECNAL (modelo TE 680) com tamanho médio de 0,71 mm, denominada de amostra de garrafas PET moída (AGPM).

2.2. Hidrólise do Poli(tereftalato de Etileno)

O processo de despolimerização em sistema de refluxo foi conduzido com 4,00 ou 5,00 g de AGPC ou AGP transferida para um balão de fundo chato contendo 50,0 mL de solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹. Em seguida, o sistema foi aquecido com temperaturas controladas de 110 ou 120 °C por 150 ou 180 min, com ou sem agitação mecânica. Cada solução resultante foi filtrada e lavada com 200 mL de água destilada, e ao filtrado foram adicionados 10,5 mL de H₂SO₄ concentrado, formando um precipitado branco que foi separado por filtração a vácuo e codificado SBH (Sólido Branco Hidratado), que foi seco em estufa a 90 °C e codificado de SBA (Sólido Branco Anidro). A fração líquida foi destilada a 100 ± 2 °C, obtendo-se o destilado codificado de FLD (Fração Líquida Destilada). O uso de 50 mL solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ foi estabelecido para garantir a relação estequiometria necessária para despolimerização de massa aproximada de 5 g de PET (MANCINI e ZANI, 2002).

Outro agente solvolítico foi testado para despolimerização do PET, 50 mL de uma solução mista de hidróxido de sódio, fenol e água (NaOH:C₆H₅OH:H₂O), na proporção (1:1:50). Os ensaios seguiram as mesmas condições realizadas com a solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.3. Caracterização dos Produtos da Hidrólise do PET

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos resultantes da hidrólise do PET foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000. As amostras sólidas foram preparadas em pastilhas KBr (1:100) e as amostras líquidas foram analisadas diretamente em célula de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de 4.000-400 cm^{-1} , com 16 varreduras. Como padrão de referência foi utilizado uma amostra de EG comercial (Merck 99 %). Para o filme do PET (amostra de embalagem de PET pós-consumo) foi utilizado um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR), cristal de seleneto de zinco (ZnSe), que permite absorção de radiação até 550 cm^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Hidrólise do PET

Preliminarmente, o uso da mistura de NaOH:C₆H₅OH:H₂O, como agente ativante, para hidrólise do PET foi devido a sua capacidade de solubilizar a resina de PET obtido empiricamente. Apesar do fenol, C₆H₅OH, ser um solvente tóxico e de forte odor, quando misturado com a solução de NaOH, o seu odor característico desaparece, devido provavelmente a formação de fenolato de sódio, com aroma agradável da solução de hidrólise (Figura 3).

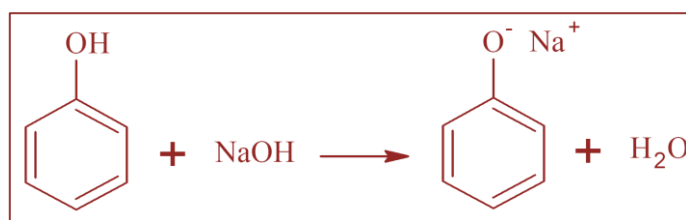


Figura 3. Reação do fenol (C₆H₅OH) e hidróxido de sódio (NaOH) em meio aquoso.

No entanto, nos ensaios empíricos a solubilidade observada não contribuiu significativamente para a reação de despolimerização do PET. Contudo, essa mistura pode ser utilizada como agente ativante na hidrólise, liberando a hidroxila da base para promover o ataque nucleofílico desencadeando o processo de despolimerização.

Por outro lado, o produto sólido obtido após a precipitação da solução pós hidrólise pelo método utilizando a mistura contendo fenol, apresentou odor característico do fenol, partículas residuais agregadas de tamanhos irregulares e de difícil purificação,

portando considerado um método de despolimerização de resíduos de PET inviável, apesar de apresentar rendimento de cerca de 80%.

Dessa forma, as reações de despolimerização do PET foram conduzidas utilizando a base de hidróxido de sódio a $7,5 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras de PET foram submetidas a reação de despolimerização em solução de NaOH $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob diferentes condições, variando massa de PET, temperatura, tempo de reação, agitação mecânica e pré-tratamento da amostra (hidratação prévia da amostra de PET na solução de hidrólise por 48 h), a Tabela 2 mostra os resultados de rendimentos obtidos.

As reações 1 e 2 foram realizadas em condições similares, modificando apenas o parâmetro de agitação magnética, e foi verificado que a reação conduzida sem agitação apresentou rendimento superior, o que pode estar relacionado ao aumento da temperatura interna do sistema que alcançou a ebulição efetiva da solução de NaOH $7,5 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo o rendimento de 90,69 %.

Tabela 2. Parâmetros experimentais e rendimentos da reação de despolimerização da amostra dos resíduos de PET pós-consumo em meio básico.

Reação	ϕ_m/mm	m/g	$\theta/^\circ\text{C} \pm 2$	$t/\text{min} \pm 1$	$R/\%$
1	3,0	5,0072	110	180	90,69
2 ^a	3,0	5,0004	110	180	71,43
3 ^a	3,0	5,0011	120	180	77,90
4	0,71	4,0036	120	150	100,00
5	0,71	5,0020	110	180	99,96
6	0,71	5,0019	120	180	99,98
7 ^b	0,71	5,0011	120	150	99,72
8 ^b	0,71	5,0011	120	180	99,99

Legenda: ϕ_m – tamanho médio dos fragmentos granulométrica do PET. m – massa de PET. θ - temperatura. t – tempo. R – rendimento. **a** - reação com agitação. **b** - amostra imersa em solução de NaOH por 48 h.

As reações 2 e 3 foram realizadas em diferentes temperaturas, ambas com agitação, porém foram obtidos valores de rendimentos próximos, não considerados significativos a influência da temperatura no sistema.

As amostras de PET de dimensão média granulométrica menores, que foram utilizadas nas reações 4, 5 e 6 apresentaram rendimentos similares, apesar das reações terem sido conduzidas com parâmetros diferenciados em relação à massa, temperatura e tempo. Contudo, observar-se que os parâmetros utilizados na reação 5 podem ser considerados eficientes na condução do processo de despolimerização de PET utilizando solução de NaOH $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ e amostras de PET com maior área de superfície,

permitindo assim maior contato entre a amostra sólida e agente despolimerizante, garantindo assim o máximo de rendimento.

Para as reações 7 e 8, foi adicionado uma etapa extra, em que a amostra de PET foi submetida a tratamento prévio, ou seja, foram imersas em solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ por um período de 48 h anteriormente a iniciação do processo de despolimerização. O fato de a água ser considerada um agente participante do processo de hidrólise do PET, nesse processo não foi observado mudanças relevantes no rendimento da reação após acrescentado a referida etapa ao processo.

Os produtos resultantes da despolimerização em solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ apresentou aspecto visual límpido e foram facilmente separados e purificados.

3.2. Caracterização dos Produtos da Hidrólise do PET

A Figura 4 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de PET (filme), SBH e SBA (sólidos resultantes da hidrólise do PET). Observa-se na Figura 4 nítidas diferenças dos perfis gráficos entre os espectros do PET e dos SBH e SBA, mas entre os DOIs últimos a diferença é muito menos acentuada.

No espectro do PET são observadas bandas intensas de absorções em 1712, 1240 e 1094 cm⁻¹ típicas de COO de ésteres, as bandas de baixa intensidade em 1016 e 722 cm⁻¹ correspondentes a C-H de aromático e as bandas fracas em 1456, 968 e 844 cm⁻¹ que confirma ser de um material de boa cristalinidade de acordo com Mano e colaboradores (2004).

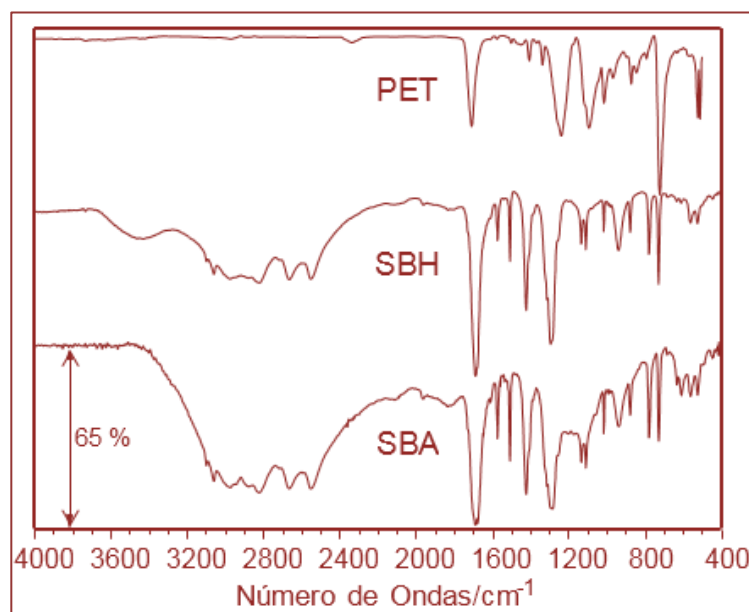


Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de embalagem PET (filme), do SBH e do SBA (sólidos resultantes da pós-hidrólise do PET), na faixa 4000 a 400 cm⁻¹.

O espectro da amostra SBH apresenta uma banda de absorção larga de intensidade média em 3438 cm^{-1} de modo de vibração de O–H característico de moléculas de águas com ligações de hidrogênio. Essa observação, apoiada na ausência dessa banda de absorção no espectro da amostra SBA, confirmou a necessidade de secar a amostra em estufa para garantir a remoção de moléculas de água residuais agregadas a superfície do material sólido.

Em contrapartida, os espectros das amostras SHB e SBA, exceto a banda em 3438 cm^{-1} , praticamente se sobrepõem, com espectros típicos de ácidos carboxílicos. O espectro é definido pela banda larga entre 3400 e 2200 cm^{-1} (múltiplas absorções 3064 , 2980 , 2824 , 2670 e 2554 cm^{-1}), atribuída ao final –OH ligado à carbonila (C=O), bem como a própria banda de carbonila em 1690 cm^{-1} e não mais em 1712 cm^{-1} como no PET (LOPES e FASCIO, 2004; MANO *et al.*, 2004).

O índice de deficiência de hidrogênio (IDH) igual a 6 é compatível com a presença de um anel aromático com duas insaturações que se confirma com a presença das bandas de absorções entre 1576 e 1426 cm^{-1} típicas de C=C e das outras bandas fortes entre 882 e 732 cm^{-1} de estrutura de benzeno *m*-dissubstituída (LOPES e FASCIO, 2004).

Estas considerações e a comparação dos espectros das amostras SHB e SBA com os encontrados nas literaturas confirmam que os referidos espectros são do AT, com fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, corroborando assim com o processo de reciclagem química e de purificação adotados (MANCINI e ZANI, 2002; SILVERSTEIN, 2019).

O AT uma vez caracterizado foi separado da solução resultante da hidrólise do PET por precipitação utilizando ácido sulfúrico concentrado seguida de filtração à vácuo, de acordo com reação proposta na Figura 5. Visto que, na reação de hidrólise do PET promovida por NaOH em meio aquoso produzirá um sal de sódio do ácido, tereftalato dissódico, e solúvel em água (MANCINI e ZANI, 2002; SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

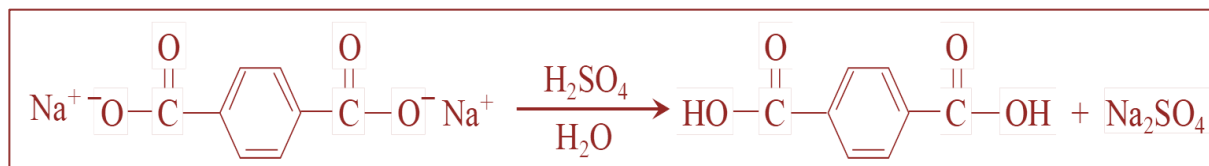


Figura 5. Mecanismo proposto para a precipitação do AT.

Além do tereftalato dissódico e do sulfato de sódio presentes na solução resultante da hidrólise do PET, o outro monômero que dá origem ao mero (unidade básica do polímero) do PET, o EG, também presente na solução aquosa.

A Figura 6 é correspondente aos espectros no infravermelho da amostra da FLD, resultante da destilação a 105 ± 2 °C, e do EG comercial que foram analisados e confrontados com os dados da literatura. Os perfis gráficos dos espectros são consistentes, ou seja, as posições das bandas de absorção são coincidentes entre si confirmar que a amostra FLD trata-se do EG. E nesse caso apresenta um apreciável teor de impurezas de Na_2SO_4 (decorrente da acidificação da solução de hidrólise) e água.

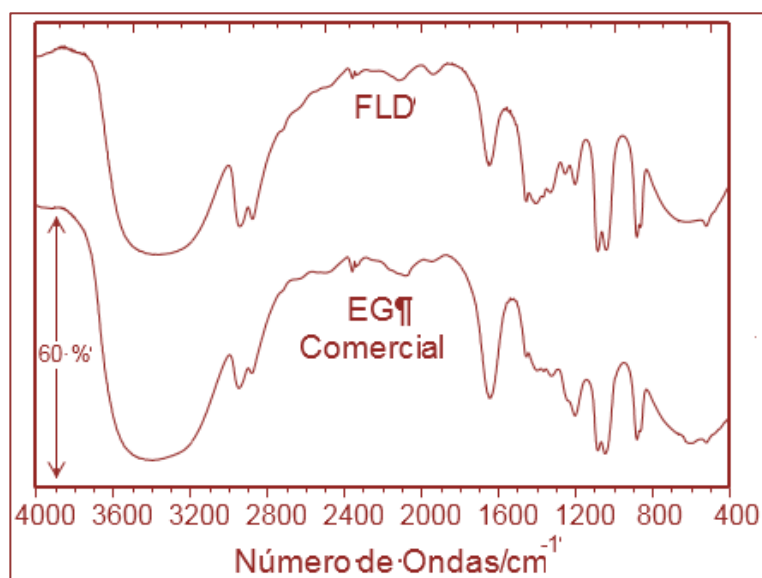


Figura 6. Espectros na região de absorção na região do infravermelho das amostras de EG-comercial e da FLD, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Zhang e colaboradores (2008) estudaram as interações das ligações de hidrogênio entre o EG e H_2O (Figura 7) via espectroscopia no infravermelho, eles observaram que o aumento da proporção em volume de H_2O no EG deslocava a banda de absorção de vibração de estiramento O-H entre 3396 e 3349 cm^{-1} e de dobramento entre 1647 e 1657 cm^{-1} , entre 10 e 90 %V/V de H_2O .

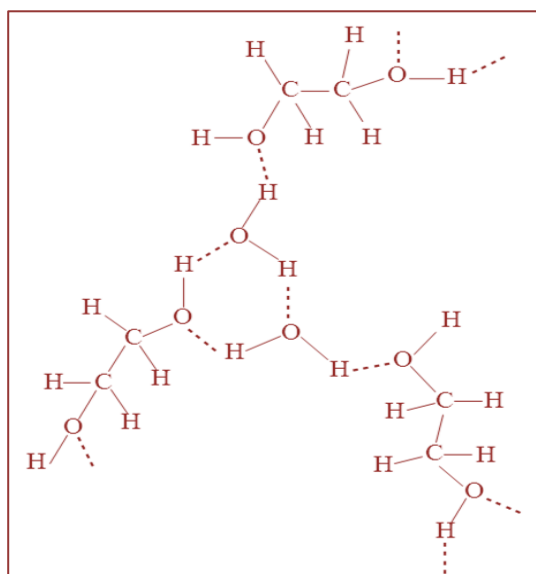


Figura 7. Representação esquemática da interação de hidrogênio entre as moléculas de EG e H₂O adaptada de Zhang e colaboradores (2008).

Com base nesse estudo e nos valores observados das bandas de vibração de estiramento e dobramento de O–H da amostra da FDL e do EG comercial foi calculado a fração de H₂O presente nessas amostras, expresso %V/V de H₂O, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de absorção de OH estiramento e dobramento na região de absorção no infravermelho, e %V/V de H₂O nas amostras de EG calculadas de acordo com as observações de Zhang e colaboradores (2008).

Amostra	Número de Onda/cm ⁻¹ (vibração OH)		%V/V de H ₂ O
	Estiramento	Dobramento	
EG comercial	3368	1652	14
FDL	3392	1646	57

O resultado revelou elevado teor de água para a amostra comercial (14 %V/V) e muito mais para a FDL ((57 %V/V)), o que mostra que nesse caso a destilação simples não é um método adequado para purificação desse monômero, uma vez que ele é altamente higroscópico, o que se observa na amostra comercial.

3.3. Cinética da Reação de Hidrólise do PET

A investigação cinética da reação heterogênea de hidrólise do PET permitiu determinar a ordem da reação e a equação que melhor descreve o comportamento de consumo do polímero para a formação das frações dos monômeros de partida. De maneira que, a porcentagem de massa despolimerizada de PET ($\%m_d$) foi determinada por gravimetria, de acordo com a Equação 1.

$$\%m_d = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 = X_d \times 100 \quad (1)$$

onde m_i é a massa inicial da amostra de PET, m_r é a massa residual de PET (não reagiu) após um determinado tempo de reação e X_d é a fração de massa despolimerizada de PET que pode ser relacionada com a fração de massa residual de PET, X_r (Equação 2).

$$X_d = 1 - X_r \quad (2)$$

A reação quando ocorre em meio heterogêneo convertendo os fragmentos sem reação no núcleo, indica que nessa situação o produto da hidrólise é extraído da superfície da amostra não reagida concomitantemente com a hidrólise, tornando-a mais reativa e mais susceptível a frequentes ataques dos grupos hidroxila presentes na solução reagente. Essa consequência é a ocorrência de uma maior quantidade de poros ou rachaduras com dimensões menores na superfície do fragmento do PET que aumenta a reatividade dela nos instantes finais da hidrólise. A fração de massa despolimerizada do PET na presença do NaOH é proporcional à área superficial efetiva dos fragmentos.

Dessa forma, para efeito de comparação os dados experimentais foram ajustados pelos modelos cinéticos da integração de primeira ordem e o proposto por Curti e Ruvolo (2006). A Equação 3 é obtida a partir da integração da velocidade de reação de primeira ordem:

$$Y = -\ln(1 - X_r)_t + \ln(1 - X_r)_0 = kt \quad (3)$$

onde k é a constante de velocidade de reação e t é o tempo de reação em minutos. E o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação pode ser calculado pela Equação 4:

$$t_{1/2} = \frac{0,6932}{k} \quad (4)$$

A Equação 5 leva em consideração a área superficial efetiva da amostra em que os fragmentos de PET têm a forma geométrica de paralelepípedo:

$$Z = -\ln(1 - X_r)_t + \frac{X_r}{c} = k_V t \quad (5)$$

onde c é uma constante empírica do ajuste dos dados experimentais e k_V é a constante de velocidade aparente de reação que é dada pela Equação 6.

$$k_V = \frac{2akC_R e^{1/c}}{h_0 \rho} \quad (6)$$

onde a é uma constante empírica, C_R é a concentração do reagente (NaOH), h_0 é a espessura média dos fragmentos e ρ é a densidade do PET.

O valor da constante empírica estimado iterativamente com precisão de 10^{-3} foi de 0,384, esse valor foi maior que 0,230 estimado por Curti e Rruvolo (2006), essa aparente discrepância pode ser atribuída a forma geométrica (paralelepípedo) e o tamanho médio dos fragmentos do PET, uma vez que neste estudo, a amostra de PET picotado apresentou fragmentos com tamanho médio de 0,71 mm e formas geometricamente irregulares.

A partir da regressão linear dos dados cinéticos da reação de primeira ordem e do modelo CURTI e RUVOLO (2006) foram calculadas as constantes de velocidades da reação, $k = 0,0353 \text{ min}^{-1}$ e $k_V = 0,0543 \text{ min}^{-1}$ (aparente), respectivamente (Figura 8).

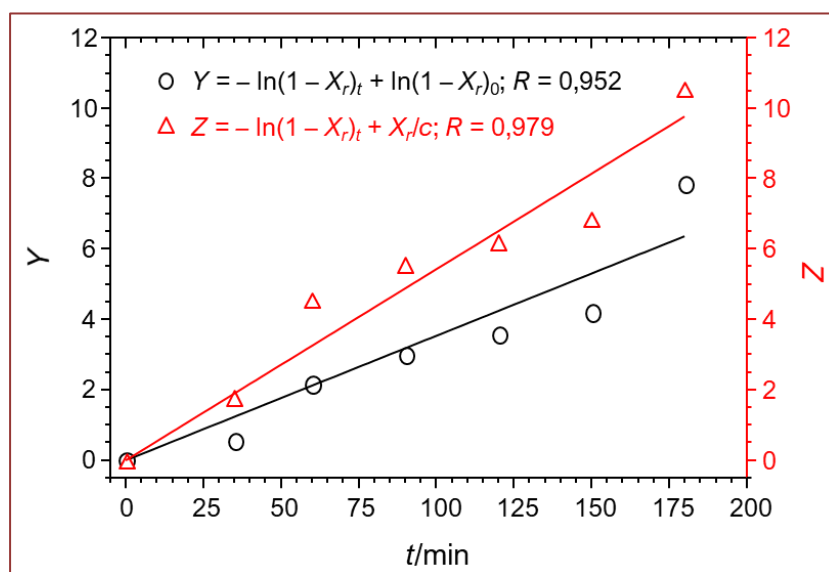


Figura 8. Cinética da reação heterogênea de despolimerização (hidrólise básica) da amostra de PET pós-consumo e os ajustes de regressão linear dos mínimos quadrados utilizados nos métodos de integração de primeira ordem e de Curti e Ruvolo (2006), respectivamente.

Para os DOIs modelos investigados, observa-se uma dependência direta e linear com correlação da reta maior que 0,94, sendo que o modelo de Curti e Ruvolo (2006) apresentou a melhor correlação, $R = 0,979$. Essa observação sugere que a reação de hidrólise na superfície sólida do PET, catalisada por íons OH^- foi a etapa determinante da hidrólise e que a constante de velocidade aparente é diretamente proporcional à concentração de íons OH^- presentes no meio reacional. A reação de hidrólise de um éster em sistema refluxo com o NaOH em meio aquoso produz um álcool e o sal de sódio do ácido, conforme demonstrado na Figura 9.

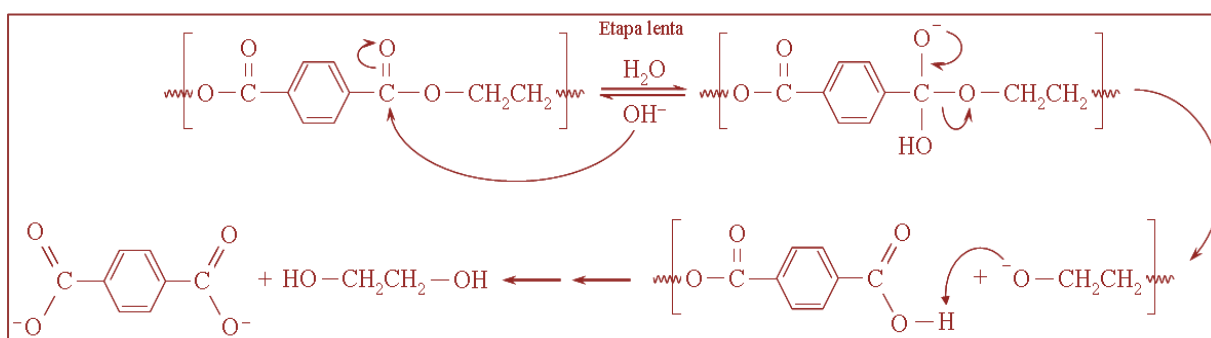


Figura 9. Mecanismo da reação de hidrólise catalisada por íons OH^- .

O íon carboxilato é pouco reativo para a substituição nucleofílica, pois é carregado negativamente, de forma que a hidrólise de um éster quando é promovida por base é, portanto, uma reação essencialmente irreversível (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

4. CONCLUSÃO

Nas mesmas condições, a reação de hidrólise com mistura de $\text{NaOH}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:50) teve rendimento inferior (82,2 %) em comparação com solução de NaOH $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ (~100 %), além de difícil separação dos subprodutos formados e do forte odor de fenol como desvantagens neste processo.

A espectroscopia no infravermelho permitiu a caracterização dos monômeros de partidas obtidos pela hidrólise, em que o AT apresenta elevado alto grau de pureza e o EG com 57 %V/V de hidratação.

O modelo cinético proposto por CURTI e RUVOLO (2006) apresentou melhor resultado com $R = 0,979$, o que sugere que a hidrólise do PET ocorre em meio heterogêneo e a velocidade de reação é influenciada pelo tamanho e a geometria da superfície de contato das partículas.

O processo de despolimerização de PET (garrafas pós-consumo) com $\text{NaHO } 7,5 \text{ mol L}^{-1}$, nesse caso sugere ser uma promissora alternativa de reciclagem química, pois requer um moderado consumo de energia, baixo custo e uso de equipamentos simples de laboratório. E pode contribuir para a redução de impacto ambiental causado pelo descarte de garrafas PET inadequadamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro, ao Departamento de Química da UFMG pelas análises de FTIR-ATR e ao Departamento de Química da UFAM pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABIPET - Associação Brasileira de Indústria do PET. Censo da Reciclagem de PET no Brasil. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>. Acessado em: março 2020.
- ACHILIAS, D. S.; TSINTZOU, G. P.; NIKOLAIDIS, A. K.; BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. Aminolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor. *Polymer Internacional*, v. 60, n. 3, p. 500-506, 2011.
- ASSIS, R. Adesivos poliuretanos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2004.
- CARTA, D.; CAO, G.; D'ANGELI, C. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 10, p. 390-394, 2003.
- CURTI, P. S.; RUVOLLO F. A. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino – influência da velocidade agitação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 14, p. 276-285, 2006.
- DE PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S. Tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
- DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M.; FILHO, A. C. R. Despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 4, p. 334-341, 2008.
- FIGUEIREDO, A. L.; ALVES, A. P. M.; FERNANDES J. V. J.; ARAUJO, A. S. Reciclagem Terciária do Poli(etileno tereftalato) Visando a Obtenção de Produtos Químicos e Combustível: Uma Revisão. *Revista Virtual Química*, v. 7, n. 4, p. 1145-1162, 2015.
- FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura. *Polímeros*, v. 24, n. 5, p. 567-571, 2014.
- GOTO, M.; KOYAMOTO, H.; KODAMA, A.; HIROSE, T.; NAGAOKA, S. Depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical metanol. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 44, p. 11427-11430, 2002.
- HAN, M. Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis. *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, Elsevier, 2019, p. 85-108.

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S.; SIDERIDOU, I. D.; BIKIARIS, D. N. Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, v. 41, n. 2, p. 201-210, 2005.

KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGIOUSTIS, A. P.; ACHILIAS, D. S. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Advances in Polymer Technology*, v. 21, n. 4, p. 250-259, 2002.

KHALAF, H. I.; HASAN, O. A. Microwave irradiation assistance and catalyzed hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) (PET) waste bottles. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, v. 23, n. 1, p. 55-64, 2012.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LÓPEZ-FONSECA, R.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, n. 2, p. 287-294, 2009.

LORENZETTI, C.; MANARESI, P.; BERTI, C.; BARBIROLI, G. Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET). *Waste for resource conservation: A survey of state of the art. Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 1, p. 89-101, 2006.

MANCINI, S. D.; SCHWARTZMAN, J. A. S.; NOGUEIRA, A. R.; KAGOHARA, D. A.; ZANIN, M. Additional steps in mechanical recycling of PET. *Journal of Cleaner Production*, v. 18, n. 1, p. 92-100, 2010.

MANCINI, D. S.; ZANI, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 1, p. 34-40, 2002.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. *Química experimental de polímeros*. 1ª. ed., Editora Edgard Blucher: São Paulo 2004, 344 p.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical recycling of poly(ethyleneterephthalate). *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 4, p. 1373-1383, 1997.

PIVA, A. M.; WIEBECK, H. *Reciclagem do plástico: como fazer da reciclagem um negócio lucrativo*. Editora Artliber Ltda.: São Paulo, 2004, 119 p.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROSMANINHO, M. G. Transformando dejetos de PET em materiais de importância tecnológica. 2005. 152 f Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ROSMANINHO, M. G.; JARDIM, E.; FERREIRA, G. L.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1673-1676, 2009.

SANTOS, C. M. A.; GONÇALVES, A. C. R.; CINTRA, A. C.; SILVA, L. A.; ROSSI, A.; OLIVEIRA, H. P.; ALVES, V. A. Processo de reciclagem química de PET em meio alcalino: efeito da concentração do íon hidróxido, da cor do PET e do tempo de reação. *Revista Matéria*, v.23, n.04, p. 1-16, 2018. DOI: 10.1590/S1517-707620180004.0566.

SIDDIQUI, M. N.; ACHILIAS, D. S.; REDHWI, H. H.; BIKIARIS, D. N.; KATSOGIANNIS, K. G.; KARAYANNIDIS, G. P. Hydrolytic depolymerization of PET in a microwave reactor. *Macromolecules Materials and Engennering*, v. 295, n. 6, p. 575-584, 2010.

SILVA, T. C. Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do PET. 2012. 95 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D.; BASSLER, D. B. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 8ª ed., Editora LTC: Rio de Janeiro 2019, 468 p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Química Orgânica. 7ª ed, Editora LTC: Rio de Janeiro, 2002, 474 p.

SPYCHAJ, T.; FABRYCY, E.; SPYCHAJ, S.; KACPERSKI, M. Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 3, p. 24–31, 2001.

VAKILI, M. H; M.; FARD, H. Chemical recycling of poly ethylene terephthalate wastes. *World Applied Sciences Journal*, v. 8, n. 7, p. 839-846, 2010.

WAN B.; KAO, C.; CHENG, W. Kinetics of depolymerization of poly(ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 2, p. 509–514, 2001.

YUNQIAN, M. A. Post polymerization of polyester for fiber formation. 2005. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências). Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.

ZANELA, T. M. P.; MUNIZ, E. C.; ALMEIDA, C. A. P. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by alkaline hydrolysis and catalyzed glycolysis. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 10, n. 3, p. 226-233, 2018.

ZHANG, J.; ZHANG, P.; MA, K.; HAN, F.; CHEN, G.; WEI, X. Hydrogen bonding interactions between ethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study. *Science in China Series B: Chemistry*, v. 51, p. 420–426, 2008.

CAPÍTULO

02

Avaliação quantitativa dos níveis de emissões de CO₂: um estudo de caso em termelétricas no Amazonas no ano de 2019

Ariadne Pimentel Machado

Ygor Geann dos Santos Leite

Rosângela Viana de Lima Duarte

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: ariadne.pimentel@yahoo.com

RESUMO

O presente estudo consistiu em uma pesquisa bibliográfica de campo com análise documental, com o objetivo de avaliar qualitativamente os níveis das emissões de CO₂ na produção de energia elétrica no estado do Amazonas, no período 2019, utilizando a metodologia consolidada do manual de práticas para inventários nacionais de emissões de GEE do IPCC de 2006. Através dos resultados obtidos verifica-se que o crescimento contínuo da população e a elevação do consumo de bens e serviços contribuíram para que a demanda de energia evoluísse significativamente nos últimos anos no Estado do Amazonas. Apesar da presença do parque Industrial da Zona Franca de Manaus não apresentar potencial emissor de gases poluentes, a crescente frota de veículos e a geração de energia elétrica ser predominantemente de derivados do petróleo, traz apreensão com a qualidade do ar na área urbana. Desse modo se faz necessário algumas sugestões mitigadoras para a substituição de combustíveis fósseis por outras fontes menos emissoras, assim como conservar ou usar mais eficientemente todas as formas de energia pela sociedade. Assim, esta pesquisa confirma que o aumento das emissões de CO₂ é consequência natural do desenvolvimento econômico, portanto, deve-se cogitar mudanças de hábitos insustentáveis de produção e consumo.

Palavras-chave: Emissões de dióxido de carbono; Qualidade do ar; Geração elétrica e termelétrica.

ASSESSMENT QUANTITATIVE OF CO₂ EMISSIONS LEVELS: A CASE STUDY IN THERMAL PLANTS IN THE AMAZON IN 2019

ABSTRACT

The present study consists of a bibliographical field research with documentary analysis, with the objective of qualitatively assessing the levels of CO₂ emissions in the production of electricity in the state of Amazonas, in the period 2019, using the consolidated methodology of the manual of practices for inventories GHG emissions from the 2006 IPCC. By means of the results obtained, the continuous population growth and the increase in the consumption of goods and services contributed to the fact that the energy demand has evolved significantly in recent years in the State of Amazonas. Despite the presence of the Zona Franca Industrial Park, it does not present a potential emitter of pollutant gases, the growing fleet of vehicles and the generation of electric energy is predominantly derived from petroleum, behind apprehension with air quality in the urban area. In this way, some mitigating suggestions are needed to replace fossil fuels with other, less emitting sources, as well as to conserve or use more efficiently all forms of energy in society. Thus, through this research can be verified that the increase of CO₂ emissions is a natural consequence of economic development, therefore, one must consider changes in unsustainable habits of production and consumption.

Keywords: Emissions of carbon dioxide; Air quality; Electric and thermoelectric generation.

1. INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas da sociedade têm causado significativos transtornos ao meio ambiente continuamente, devido a intensificação da produção industrial, altamente dependente das fontes primárias de energia fóssil, o que ocasionou um nível de poluição do ar capaz de comprometer os mecanismos regulatórios da atmosfera, afetando a qualidade de vida da população.

Apesar da Zona Franca não apresentar potencial significativo de emissões no Polo Industrial de Manaus (PIM), o incremento populacional relacionado ao desenvolvimento socioeconômico gera maior rotatividade de veículos e consumo energético, provenientes de fontes fósseis, o que provavelmente acarreta a intensificação das emissões de gases poluentes na atmosfera de Manaus (VALOIS *et al.*, 2011).

Esse panorama pode ser observado nitidamente, pois, o Estado do Amazonas representa o maior sistema elétrico isolado do país, onde sua capital, Manaus, cuja matriz é constituída de 80% de termelétricas, não possui uma política de gestão ambiental dirigida ao monitoramento e fiscalização da qualidade do ar. Acende, em todo o seu território, o número de termelétricas, principalmente na capital, onde a maior parte da geração de energia é originada da queima dos derivados de combustíveis fósseis.

Na concepção da Eletrobrás (2017), o cenário elétrico do Estado está dividido em dois grupos: (i) sistema Manaus e (ii) sistema interior, ambos consistindo em um complexo de usinas termelétricas de propriedade da concessionária; usinas termelétricas de propriedade de autoprodutores e produtores independentes e ainda de uma usina hidroelétrica de responsabilidade da Amazonas Energia S/A (ver sítio www.amazonasenergia.com). Através desta divisão percebe-se que ainda há deficiência no planejamento energético e conseqüentemente na eficiência energética no setor elétrico do Estado.

Apesar desses déficits de recursos energéticos, possuímos um sistema de alta complexidade quando relacionados a distribuição de energia. No sistema de Manaus, antes da chegada do gás natural, as UTE's de Aparecida, Electron e Mauá utilizam óleo combustível, mas, as UTE's Cidade Nova, Flores e São José utilizam óleo diesel. No caso do interior, o sistema é composto por 98 unidades geradoras, todas a óleo diesel. Já as termelétricas são responsáveis por 772,5 MW produzidos em Manaus, destes 325 MW pertencem a Amazonas Energia S/A correspondendo a 42,07 %, os outros 447,5 MW são de propriedades de Produtores Independentes, como as usinas de Jaraqui, Tambaqui, Rio Amazonas (UTE Cristiano da Rocha), GERA (UTE Ponta Negra) e Manauara, que correspondem cerca de 57,93% de acordo com a SDS - Secretaria de Desenvolvimento Sustentável (SDS, 2010).

Dessa forma, é perceptível a evolução energética que abrange o estado do Amazonas, atuando de forma plausível para que a região permaneça com energia eficiente e de qualidade, como é o caso do Sistema decorrente de Manaus. A Figura 1 mostra a localização das usinas termelétricas no parque térmico do sistema Manaus.

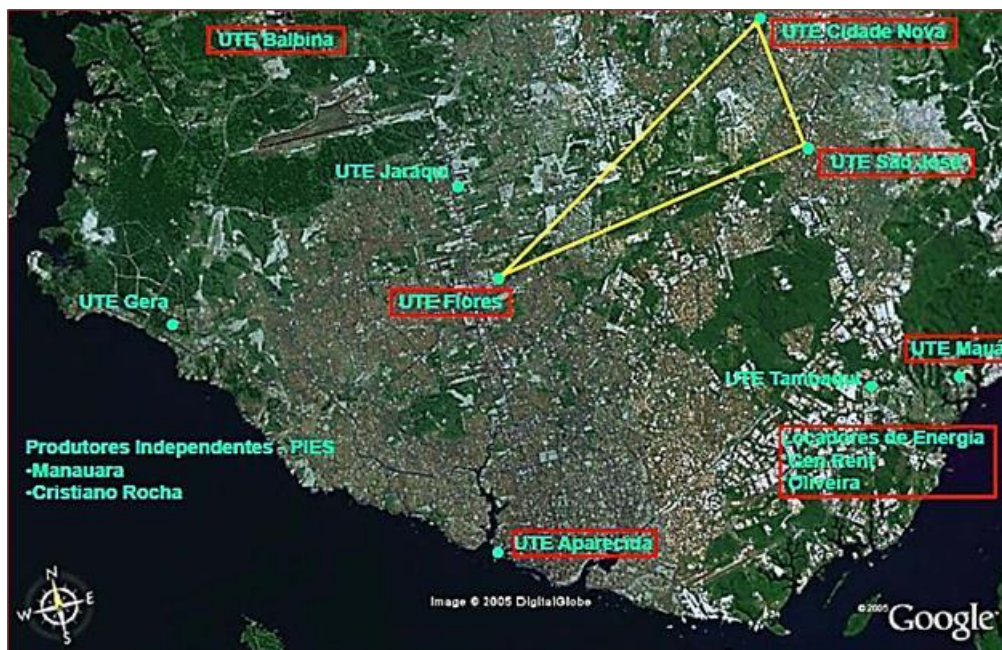


Figura 1. Distribuição das UTE's no parque térmico do sistema Manaus, adaptado do Google Earth no sítio earth.google.com (Google Earth, 2018).

O sistema interior compreende uma área de $1,57 \times 10^6$ km², contemplando 105 localidades, atendendo 236.903 consumidores, desses, 188.517 residenciais. A potência efetiva do parque gerador é de 314 MW. O consumo de energia elétrica está fortemente concentrado em dez municípios, quais sejam: Itacoatiara, Manacapuru, Parintins, Coari, Iranduba, Tefé, Humaitá, Tabatinga, Presidente Figueiredo e Maués; correspondendo a 53,2 % de toda a energia faturada no referido sistema (ELETROBRÁS, 2017).

Por meio destes dados verifica-se que o Estado do Amazonas evoluiu muito com a chegada da utilização, em grande escala, do gás natural proveniente de Urucu e a preocupação com a poluição parece se diluir no conceito popular e político da sociedade. Mas o gás natural, como, aliás, qualquer outra fonte energética, não está livre de gerar impactos ambientais.

Na realidade o gás natural foi inserido como uma alternativa aos derivados de petróleo, onde o Estado do Amazonas usou como estratégia para garantir o fornecimento de energia nesse contexto, a inserção do gás natural proveniente de Urucu nas UTE's.

Desde o final de 2009, estava em curso a conversão para gás natural de parte do parque gerador térmico que atende à cidade de Manaus, as unidades convertidas corresponderão a cerca de 40 % do parque térmico instalado em Manaus. O gasoduto Urucu-Coari-Manaus, permitiu o escoamento do gás natural produzido no Polo de Urucu, na Bacia do Solimões, até Manaus. Além da linha tronco, o gasoduto conta também com ramais para atendimento às cidades de Anamá, Anori, Caapiranga e Codajás. A substituição de geração de energia elétrica utilizando óleo para gás natural vem apresentando expressivo ganho ambiental para o país (ELETROBRÁS, 2017).

Essa justificativa ambiental do uso do gás natural está justamente no fato de que quando comparado com óleos combustíveis, o gás natural, em uma planta industrial de produção de vapor, emite menos dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de carbono (CO₂), e menos material particulado, atuantes como fortes poluentes atmosféricos para o ar de maneira globalizada.

Por essa razão, conclui-se que tanto do ponto de vista energético como ambiental, as tecnologias relacionadas ao gás natural apresentam maior eficiência energética, principalmente quando comparadas com outros combustíveis fósseis. Portanto, o impacto ambiental causado pelas emissões de poluentes através dos gases gerados pela combustão de combustíveis fósseis pode ser minimizado com o uso de gás natural.

O gás natural é reconhecido como um dos combustíveis que menos geram poluentes. Apesar de sua aparente vantagem, a simples utilização do gás natural não significa que não haverá emissão de poluentes. Faz-se necessário adotar estratégias operacionais para que realmente seja possível se beneficiar da potencialidade do gás natural em ser um combustível com menor impacto ambiental (JUNIOR e CARLOS, 2010).

Com a chegada do gás natural e a expansão visionária com relação aos impactos do meio ambiente surgiu a necessidade de ações efetivas para obtenção de uma melhoria na qualidade do ar ambiente, principalmente nos centros urbanos, onde a poluição do ar tornou-se um dos fatores que mais afetam a qualidade de vida da população.

Em contrapartida, o número de UTE's tem se expandido no estado do Amazonas, principalmente na capital, onde a maior parte da geração de energia é originada da queima de diesel e óleo combustível (SDS, 2010; GASNET, 2011; GTON, 2011).

Mediante a esse crescimento, em consequência disso, a cidade convive com o uso elevado de combustível fóssil e crescimento da demanda de energia elétrica, por não haver redes de monitoração da qualidade do ar no estado, o que favorece o desconhecimento dos impactos que esse incremento provoca no ambiente e na população.

Por esse motivo, buscou-se avaliar qualitativamente os níveis das emissões de CO₂ na produção de energia elétrica no estado do Amazonas, no período 2018-2019, utilizando a metodologia consolidada do manual de práticas para inventários nacionais de emissões de Gases de Efeito Estufa - GEE do IPCC (Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories) de 2006, com abordagem *Top-down* e levantamento bibliográfico.

2. METODOLOGIA

A metodologia de abordagem dos cálculos das emissões adotada foi a versão do IPCC de 2006 e a fórmulas do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL, por depender de dados mais simples e de fácil acessibilidade (IPCC, 2006).

Então, por meio da metodologia IPCC (2006) foram calculados e avaliados quantitativamente os níveis de CO₂ emitidos nas UTE's do Estado do Amazonas, de maneira a contribuir para uma visão panorâmica dos poluentes atmosféricos decorrentes de combustíveis fósseis e para futuras pesquisas científicas.

Os dados referentes ao consumo de combustíveis e geração no período 2018-2019, foram coletados do Programa Mensal de Operação da Eletrobrás confeccionado pelo grupo técnico operacional da região norte - GTON, no referido ano.

As emissões referentes ao sistema Manaus foram consideradas, bem como as usinas da Concessionária (UTE's Mauá e Aparecida) e dos Produtores Independentes de Energia (UTE's Jaraqui, Tambaqui, Ponta Negra, Cristiano da Rocha e Manauara), que utilizavam óleo combustível e sofreram a conversão para gás natural.

A avaliação quantitativa do fator de emissão de CO₂ por tipo de combustível e por unidade de combustível consumido foi realizada baseada no poder calorífico dos combustíveis e em fatores de emissão por unidade de energia, de acordo com Equação 1:

$$FC_C = \frac{CE_C \times FE_C \times OX_C \times 44}{12} \quad (1)$$

onde FC_C é o fator de emissão de CO₂ por quantidade de combustível C consumido (tCO_2/U_C), CE_C é o conteúdo de energia por unidade de combustível C (TJ/U_C), FE_C é o fator de emissão de carbono por quantidade de energia do combustível C (tCO_2/TJ) e OX_C é o fator de oxidação do combustível C (adimensional).

O cálculo do fator de emissão de CO₂ por usina termelétrica por quantidade de energia gerada por cada termelétrica é função das quantidades de combustível consumidas por energia gerada e dos fatores de emissão por tipo de combustível. Em alguns tipos de usinas termelétricas podem ser consumidos vários tipos de

combustíveis. O fator de emissão é calculado anualmente conforme a Equação 2:

$$FT_{JC} = \frac{\sum C(CC_{CJY} \times FC_C)}{G_{JY}} \quad (2)$$

onde FT_{JC} é o fator de emissão de CO_2 por quantidade de energia gerada pela usina J no ano Y (tCO_2/MWh), CC_{CJY} é o consumo de combustível C pela usina J no ano Y (U_C) e G_{JY} é a geração de energia elétrica pela usina J no ano Y (MWh).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O parque térmico de Manaus atende na capital cerca de 442.555 consumidores ativos e no interior o número de consumidores é de 236.903. O sistema elétrico de Manaus, além de atender a capital, é responsável pelo suprimento elétrico dos mercados dos municípios de Iranduba, Presidente Figueiredo, Puraquequara e parte do município de Rio Preto da Eva (SDS, 2010).

Na Figura 2 é apresentado o demonstrativo mensal de 2018 de suprimento elétrico em MWh para os sistemas Manaus e Interior, respectivamente. No sistema Manaus consta intrinsecamente 1,8 % de suprimento elétrico que são destinados às cidades circunvizinhas à Manaus (Rio Preto da Eva, Iranduba e Presidente Figueiredo). O suprimento elétrico total do sistema Manaus atingiu 7.405.077 MWh e o sistema Interior apenas 1.068.663 MWh, sendo que o suprimento do sistema Manaus foi sete vezes maior que o sistema Interior, para aproximadamente o dobro de consumidores, essa aparente discrepância é devido a concentração das indústrias no sistema Manaus.

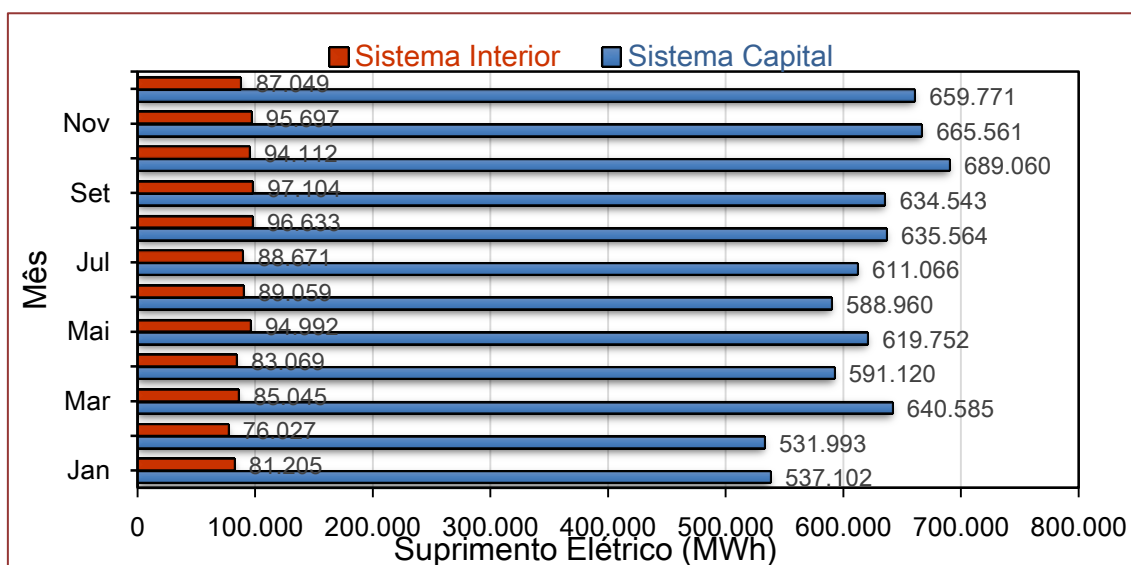


Figura 2. Demonstrativo mensal de 2018 de suprimento elétrico em MWh dos sistemas Manaus e Interior, adaptado de Eletrobrás (2018).

No sistema Manaus a variação entre o maior e menor suprimento elétrico ficou em torno de 157.000 MWh, sendo o menor em 531.993 MWh para o mês de fevereiro e o maior em 689.060 MWh para o mês de outubro, comportamento semelhante para o sistema Interior ficou com variação aproximada de 20.000 MWh, sendo o menor em 76.027 para fevereiro e o maior em 97.104 para setembro.

O Figura 2, também revela o fator agravante provocado pelo aumento pela demanda de energia elétrica, que está diretamente relacionado à elevação dos números de habitantes de uma determinada região. No caso de Manaus em que abriga uma população de 2.145.444 habitantes, conferindo uma densidade demográfica de cerca de 158,10 habitantes por km².

Segundo dados obtidos no IBGE (2018), no ano de 2018 sobreveio um acréscimo de 1,71 % na população de Manaus, possivelmente esse resultado justifica em parte os fatores sazonais do aumento na demanda energética observado em 2018 e, conseqüentemente, no consumo de combustíveis e seu reflexo nas emissões de CO₂ no sistema Manaus conforme apresentado na Tabela 1.

As usinas listadas na Tabela 1 podem ser localizadas na Figura 1, uma vez que é mostrada a distribuição dessas usinas no município de Manaus, ou melhor, no sistema Manaus.

Tabela 1. Demonstrativo do consumo de combustíveis, geração de energia elétrica e emissões de CO₂ no sistema Manaus para o ano de 2018, adaptado de PMO (Eletrobrás, 2018).

Usina	Combustível		Geração de Energia (MWh)	Emissões de CO ₂ (tCO ₂ /MWh)
	Tipo	Consumo (t)		
Aparecida Bloco I	OCTE	72.694	282.476	0,791
Aparecida Bloco II	OCTE	108.991	367.872	0,911
Cidade Nova	Diesel	27.613	183.287	0,392
Cristiano da Rocha	Óleo combustível	38.951	474.840	0,252
Electron	OCTE	47.503	109.283	1,336
Electron expansão	Diesel	69.510	292.468	0,619
Jaraqui	Óleo combustível	112.252	573.480	0,602
Manauara	Óleo combustível	112.951	561.224	0,619
Mauá Bloco I	Óleo combustível	210.327	553.880	1,167
Mauá Bloco III	OCTE	96.096	438.472	0,674
Mauá Bloco IV	PGE	135.196	736.176	0,565
Mauá Bloco V	Diesel	69.063	103.289	1,741
Mauá Bloco VI	Diesel	31.996	81.512	1,022
Mauá Bloco VII	Diesel	6.333	21.840	0,755
Ponta Negra	Óleo combustível	101.343	558.992	0,557
São José	Diesel	74.612	316.246	0,614
Tambaqui	Óleo combustível	96.025	435.306	0,678
			Média	0,782

Legenda: OCTE – Óleo combustível para turbinas elétricas e PGE - Óleo para geração elétrica.

Dentre os tipos de combustíveis na ordem decrescente de consumo no sistema Manaus para o ano de 2018, teve o seguinte resultado: Óleo combustível, 671.849 t; OCTE, 325.284 t; Diesel, 279.127 t e PFE, 135.196 t. Logo, o Óleo combustível por apresentar maior consumo de combustível, pouco mais que o dobro do OCTE é o principal responsável pela emissão de CO₂ no ambiente na cidade de Manaus. Por outro lado, comparado a relação consumo de combustível com geração de energia, a Usina Cristiano da Rocha tem o melhor desempenho com 0,082 t/MWh e o pior desempenho ficou com a Usina Mauá Bloco V com 0,669 t/MWh, e conseqüentemente nessa mesma tendência a Usina Cristina da Rocha teve a menor taxa de emissão de CO₂ que foi de 0,252 tCO₂/MWh e a maior foi a Usina Mauá Bloco V com 1,741 tCO₂/MWh.

No geral, o sistema Manaus apresentou uma carga própria de 7.405.077 MWh, o que correspondeu 0,782 tCO₂/MWh. Enquanto o sistema Interior teve carga própria de 1.068.663 MWh e as emissões 0,775 tCO₂/MWh, que correspondem 49,7 % a das emissões do sistema Manaus conforme mostrado na Tabela 2. Para o sistema Interior, o consumo de diesel permite a visualização da diferença relacionada à média das emissões de CO₂

Tabela 2. Demonstrativo do consumo de Diesel, geração de energia elétrica e emissões de CO₂ no sistema Interior para o ano de 2018, adaptado de PMO (Eletrobrás, 2018).

Mês	Consumo de Diesel (t)	Geração de Energia (MWh)	Emissões de CO ₂ (tCO ₂ /MWh)
Jan	23.528	81.205	0,754
Fev	21.973	76.027	0,752
Mar	24.596	85.045	0,753
Abr	24.053	83.069	0,754
Mai	27.434	94.992	0,752
Jun	25.805	89.059	0,754
Jul	25.651	88.671	0,753
Ago	27.922	96.633	0,752
Set	26.102	97.104	0,700
Out	27.228	94.112	0,753
Nov	27.669	95.697	0,753
Dez	25.216	87.049	0,754
Média	25.598	89.055	0,749

Essa representatividade observada no consumo de combustíveis e conseqüentemente na geração de CO₂, faz com que seja necessária uma fiscalização de modo que o ambiente não sofra impactos irreversíveis, como pode ser analisado na Figura 3.

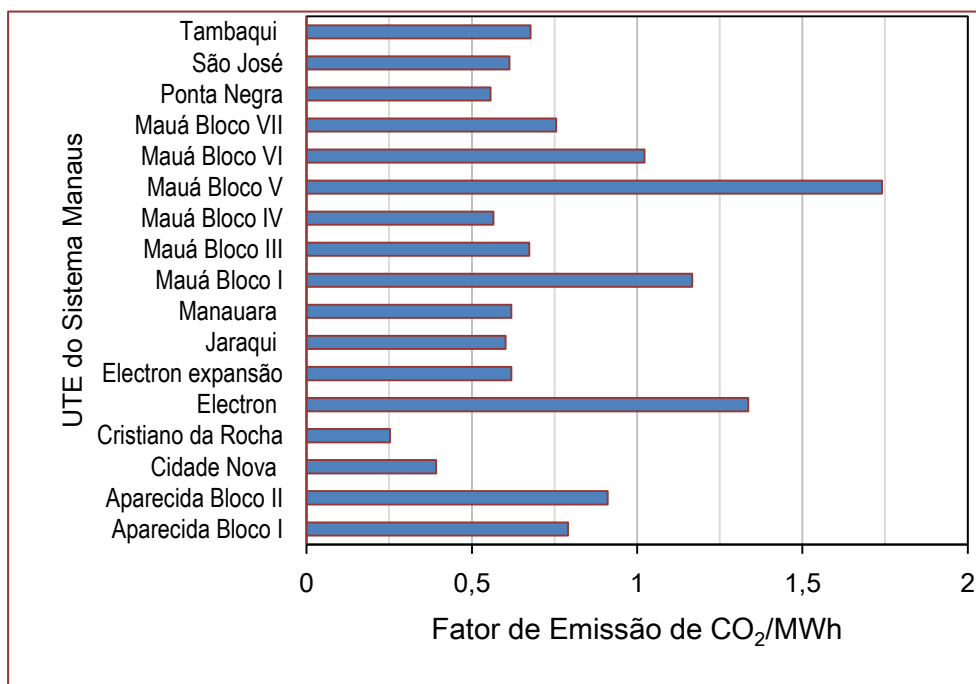


Figura 3. Demonstrativo do Fator de Emissão de tCO₂/MWh das UTE's do Sistema Manaus no ano de 2018, adaptado de ELETROBRÁS (2018).

De acordo com a Tabela 2, a emissão total do sistema Interior foi de 0,749 tCO₂/MWh no ano de 2018. Os resultados das Tabelas 1 e 2 observados para a emissão de tCO₂ é ainda uma das mais baixas do mundo em relação à população e comparada com a do Brasil, sobretudo quando comparada com a produção econômica, ocupa a 87^o colocação no mundo, emitindo 1,97 tCO₂/KWh. Esta posição, no entanto, está mudando e as emissões CO₂ vêm crescendo nos últimos anos, com tendência a acelerar no futuro. Também mostra que esta tendência pode ser alterada e, até mesmo revertida com ações de conservação de energia. O aumento das emissões de CO₂ é uma consequência diretamente ligada ao desenvolvimento econômico de cada região, o que requer a realização de estudos exploratórios no sentido de avaliar o consumo de combustível, geração de energia e emissão tCO₂.

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2016) o mundo emitia 28 bilhões de toneladas CO₂ em 2016. Os EUA respondiam por 21% das emissões mundiais com 5,957 bilhões de toneladas, seguidos pela China com 5,323 bilhões (19%). O Brasil estava em 18^o lugar com 360 milhões de toneladas (1,3 %), bem atrás da Alemanha, Canadá, Inglaterra, Coréia do Sul, Itália, África do Sul, França, Austrália, México e outros países.

Desse modo, é importante realizar um estudo mais aprofundado sobre os poluentes atmosféricos que estão intrínsecos nas UTE's a fim de minimizar os efeitos e impactos ambientais. Assim, este breve estudo norteia para a necessidade de incentivo de pesquisas locais para servir de instrumento de alerta e discussões acerca do tema, de modo a buscar alternativas, pois a mesma não pode ser desenvolvida sem o olhar panorâmico da sustentabilidade e dos fatores ambientais e sociais.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção e o uso da energia figuram como as que causam maior impacto para o meio ambiente dentre todas as diferentes atividades desenvolvidas pelo homem. É bem verdade que toda forma de energia possui algum tipo de impacto ambiental adverso. Portanto, se faz necessário realizar a aplicação de ações efetivas para obtenção de uma melhoria na qualidade do ar ambiente a partir de medidas para reduzir essas emissões sem prejudicar o desenvolvimento econômico.

Algumas sugestões mitigadoras seria a substituição de combustíveis fósseis por outras fontes menos emissoras, assim como conservar ou usar mais eficientemente todas as formas de energia pela sociedade, ressaltando que a descentralização da geração de energia diminui as vulnerabilidades geradas pela dependência da exportação de recursos energéticos.

Dessa forma, pode-se aferir que o aumento das emissões de CO₂ é consequência natural do desenvolvimento econômico, portanto, deve-se cogitar mudanças de hábitos insustentáveis de produção e consumo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eletrobrás pela presteza e disponibilização de dados objeto desse estudo.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Eletrobrás [2011]. Disponível em: <http://www.eletrobras.gov.br/>. Acesso em: 10 de agosto de 2020.

ELETROBRAS. Centrais Elétricas Brasileiras. Plano de Operação 2017. Sistemas isolados. S.A. – DE – Diretoria de Planejamento e Engenharia. SGTON – Secretaria Executiva do GTON. Av. Presidente Vargas, 409 - 12º andar - CEP – 20.0 71- 003 – RJ.

ELETROBRAS. Centrais Elétricas Brasileiras. Plano de Operação 2018. Sistemas isolados. S.A. – DE – Diretoria de Planejamento e Engenharia. SGTON – Secretaria Executiva do GTON. Av. Presidente Vargas, 409 - 12º andar - CEP – 20.0 71- 003 – RJ.

GASNET, 2011. Disponível em: <http://www.gasnet.com.br>. Acesso em: 18/08/2020.

GOOGLE EARTH. Programa obtido gratuitamente pela internet. Apresenta opções de localização via satélite. Disponível em: <http://www.earth.google.com>. Acessado em 20 de setembro de 2020.

GTON, Grupo Técnico Operacional da Região Norte, Plano de Operação para 2012. Sistemas Isolados.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Censo demográfico. Disponível em www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2017/default/shtm. Acesso em: 09 set. 2020.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. CO₂ Emissions from Fuel Combustion Highlights 2014. Disponível em: [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO₂EmissionsFromFuelCombustionHighlights2014.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2014.pdf). Acesso em: 14 de agosto de 2020.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, World Meteorological Organization, 2016.

IPCC de 2006 para los inventários nacionales de gases de efecto invernadero. v. 2, Energía, Japon, 2006, 247 p.

JUNIOR, M. F. H.; CARLOS, M. E. M. Alternativas para o Uso do Gás Natural na Região Norte. Revista Brasileira de Energia, v. 16, n. 1, p. 39-54, 2010.

MAGRINI, A., ROSA, L. P., XAVIER, E. E., SANTOS, M. A. Cálculo das Emissões de Gases de Efeito Estufa em Usinas Termelétricas no Brasil, Relatório Final, COPPE/UFRJ. 2003.

MCT. Inventário Nacional de Emissões de Gases Estufa. Comunicação Inicial do Brasil. Disponível em: www.mct.gov.br. Acesso em 30/08/2020.

OLIVEIRA, E. A. de. PERSPECTIVAS DA GERAÇÃO TERMELÉTRICA A CARVÃO NO BRASIL NO HORIZONTE 2010-2030. 2009. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Planejamento Energético, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

OPERADOR NACIONAL DO SISTEMA ELÉTRICO (ONS). Histórico da Operação: Geração de Energia. Disponível em: <http://www.ons.org.br/>. Acesso em: 01 de setembro de 2020.

PETROBRAS, Relatório de Impactos Ambientais, Gasoduto Coari – Manaus, 2003.

SDS – Secretaria de Desenvolvimento Sustentável. Inventário de Emissões de gases de Efeito Estufa do Setor Elétrico do Estado do Amazonas. Secretária de Estado do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável Manaus, 2010, 102 p.

VALOIS, I. M. C; CARTAXO, E. F.; CHAAR, J. S. A mudança na matriz energética e o potencial impacto dos óxidos de nitrogênio na atmosfera urbana da cidade de Manaus In: The 9th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission - Clagtee 2011, Mar Del Plata - Argentina. Proceeding of 9th Latin-American Congress: Electricity Generation, 2011.

CAPÍTULO

03

Efeito fotocatalítico do nanocompósito de Zeólita Sodalita/TiO₂ na degradação do corante azul de metileno

Hanna Soares Pinheiro

Dayane Izabelita Santos Lacerda

Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: hanna.spinheiro@gmail.com

Elton Ribeiro da Silva

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

Ygor Geann dos Santos Leite

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

RESUMO

Devido a crescente preocupação mundial pelo desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de águas residuais, estuda-se a criação de novos materiais ou potencializar os materiais mais utilizados para esta aplicação. A utilização de nanomateriais tem recebido muita atenção devido às suas propriedades únicas, como tamanho extremamente pequeno, alta relação área-superfície-volume, modificabilidade da superfície, excelente propriedade magnética e grande biocompatibilidade. Várias tecnologias para remediação dos danos em ambientes aquosos foram propostas nos últimos anos, e atualmente mais estudos estão sendo publicados com a aplicação de nanomateriais como nanosorbentes e fotocatalisadores. A utilização da combinação desses materiais na forma de nanocompósitos visa promover maior eficiência no tratamento de problemática e tendem a ser um ponto de pesquisa inovador. Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de TiO₂ e Zeólita Sodalita (SOD) para preparação de nanocompósito objetivando unir a grande capacidade adsorptivas das zeólitas com a forte propriedade fotocatalítica do TiO₂ para adsorção e fotocatalise do corante azul de metileno. O nanocompósito foi caracterizado usando DRX, FTIR e MEV. O

efeito fotocatalítico foi avaliando usando lâmpadas germicidas de 15 W de potência como fonte de radiação de luz ultravioleta (UV).

Palavras Chave: Nanocompósito; Zeólita Sodalita; TiO₂; Fotocatálise; Azul de Metileno.

PHOTOCATALYTIC EFFECT OF SODALITE/TIO₂ ZEOLITE NANOCOMPOSITE ON THE DEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE

ABSTRACT

Due to the growing worldwide concern about the development of new technologies for the treatment of wastewater, the creation of new materials or potentialization of the most used materials for this application is being studied. The use of nanomaterials has received much attention due to their unique properties such as extremely small size, high surface-volume ratio, surface modifiability, excellent magnetic property, and great biocompatibility. A variety of technologies for remediation of environmental damage in aqueous environments have been proposed in recent years, and more studies are currently being published with the application of nanomaterials such as nanosorbents and photocatalysts. The use of the combination of these materials in the form of nanocomposites aims to promote greater efficiency in the treatment of problems and tend to be an innovative research point. In this work, TiO₂ nanoparticles and Zeolite-Sodalite (SOD) were synthesized for nanocomposite preparation aiming to unite the high adsorptive capacity of zeolites with the strong photocatalytic TiO₂ property for methylene blue dye adsorption and photocatalysis. The nanocomposite was characterized using XRD, FTIR and SEM. The photocatalytic effect was evaluated using 15 W power germicidal lamps as a source of ultraviolet light (UV) radiation.

Keywords: Nanocomposite; Zeolite-Sodalite; TiO₂; Photocatalysis; Methylene Blue.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de ambientes aquosos por compostos orgânicos nocivos, resultantes especialmente das indústrias, ainda permanece como uma grande problemática na área de poluição ambiental. Corantes são amplamente utilizados nos setores industriais, como azulejos, curtimento de couro, cosméticos, papel e processamento de alimentos, além dos corantes reativos utilizados nas indústrias têxteis (KUWAHARA e YAMASHITA, 2011). Esses corantes são por muitas vezes, os responsáveis pela perturbação dos ecossistemas, também podendo ser nocivos ao corpo humano. Os regulamentos ambientais atuais requerem tratamento e estabilização desses constituintes perigosos, e espera-se que esses regulamentos se tornem mais rigoroso no futuro (KUWAHARA e YAMASHITA, 2011; ESKANDARIAN *et al.*, 2016).

Desenvolver um processo limpo e seguro para tratamento e destinação desses materiais químicos é nosso dever. Entre os processos para tratamento desses efluentes podemos citar os métodos físicos (adsorção, separação de membranas e separação magnética), químicos (processo eletroquímico, reação Fenton e ozonização) e biológicos (decomposição aeróbica e anaeróbica). Todos eles são atualmente aplicados para este fim, mas ainda necessitam de aprimoramento (KUWAHARA e YAMASHITA, 2011; ESKANDARIAN *et al.*, 2016). Assim, abrindo campo para a inserção de novas tecnologias, como no caso dos nanocompósitos.

1.1 Nanocompósitos

O crescente desenvolvimento no campo da nanoquímica resultou no aumento exponencial do estudo de materiais nanohíbridos ou nanocompósitos (KIM *et al.*, 2019). Os nanocompósitos são materiais em que pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas (MORAES *et al.*, 2014; CAMARGO *et al.*, 2009). Os nanocompósitos tem despertado grande interesse na comunidade científica, uma vez que estes compostos tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais (CAMARGO *et al.*, 2009). A melhora nas propriedades do material ocorre devido ao fato de que as interações na interface entre matriz/reforço tendem a aumentar em escala nanométrica e isto faz com que haja um aumento nas propriedades do material (KIM *et al.*, 2019; MORAES *et al.*, 2014; CAMARGO *et al.*, 2009). Entre as propriedades dos nanomateriais, além do seu tamanho extremamente reduzindo o que eleva a relação área-superfície-volume, tem a modificabilidade da superfície, excelente propriedade magnética e grande biocompatibilidade (MORAES *et al.*, 2014; CAMARGO *et al.*, 2009).

A escolha das espécies constituintes do nanocompósito varia de acordo com sua aplicabilidade como atividade catalítica, tornar maleáveis os materiais magnéticos rígidos, produzir alterações no índice de refração, produzir super paramagnetismo e outros fenômenos eletromagnéticos, entre outros. Devido às propriedades únicas dos nanocompósitos estuda-se a síntese desses materiais, e a sua grande variabilidade de combinações resultam em elevada otimização da sua aplicabilidade e especificidade. Eles estão divididos em 3 grandes grupos: Metálicos, Poliméricos e Cerâmicos (CAMARGO *et al.*, 2009).

Nanocompósitos cerâmicos são conhecidos por apresentarem boa resistência ao desgaste e alta estabilidade térmica e química (CAMARGO *et al.*, 2009). Neste trabalho o objetivo principal foi sintetizar o nanocompósito cerâmico de Zeólita-TiO₂, visando unir as propriedades de capacidade adsortiva das zeólitas fotocatalítico do TiO₂ frente o corante azul de metileno.

1.2 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos formados por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO₄ e SiO₄ ligados entre si por átomos de oxigênio (FREITAS *et al.*, 2011). A *Structure Commission of the International Zeolite Association* (SC-IZA, 2019) classifica as zeólitas segundo um código de três letras maiúsculas para cada tipo de estrutura, exemplos: *estilbita* - STI, *mordenita* - MOR, *faujazitita* - FAU, *sodalita* - SOD (PAZ *et al.*, 2010).

O mineral zeólita do tipo Sodalita pode ser descrito pela fórmula geral M₈[ABO₄]₆X₂, onde M é um cátion monovalente, como Na⁺, Li⁺ e Ag⁺ (FREITAS *et al.*, 2011). A e B são espécies capazes de formar tetraedros (Al e Si) e X pode ser uma variedade de ânions *mono* e *di* valentes. A estrutura está baseada em uma cadeia octaédrica truncada formada pela união de átomos de Al e Si ligado tridimensionalmente (Figura 1) (FREITAS *et al.*, 2011). Sodalitas que possuem ânions hidróxido para estabilizar cargas estruturais são denominadas de hidroxisodalitas, Na₆(AlSiO₄)₆.8H₂O, mas possuem a mesma estrutura da sodalita com ordenamento de cadeias β e tamanho de poros de 0,28 nm (SC-IZA, 2019; FREITAS, 2011).

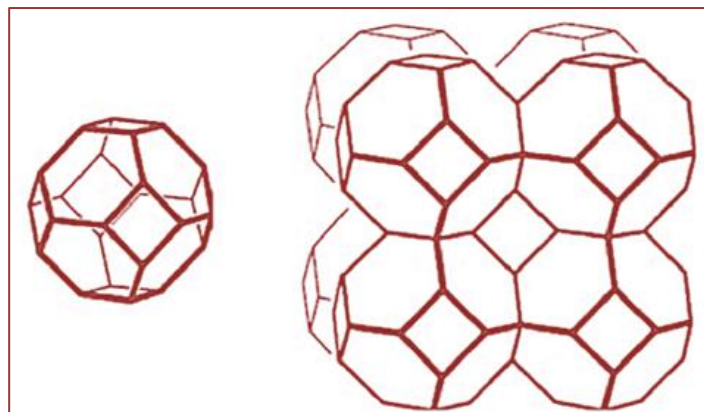


Figura 1. Cadeia β (esquerda) e estrutura tridimensional da Sodalita (direita) (FREITAS *et al.*, 2011).

Materiais microporosos e com canais ou cavidades, como as zeólitas, têm sido utilizados há muito tempo para diversas aplicações. Em particular, materiais porosos podem atuar como hospedeiros e encapsular materiais funcionais prendendo-os dentro de seus poros (SC-IZA, 2019; PAZ *et al.*, 2010). O encapsulamento de materiais funcionais usando materiais porosos pode fortalecer a estabilidade térmica, controlar a administração de medicamentos para aumentar sua eficácia, proteger os elementos encapsulados da oxidação, melhorar a condutividade de materiais não condutores, aumentar a absorção de fármacos com baixa solubilidade em água, melhorando assim sua compatibilidade e em aplicações catalíticas (PAZ *et al.*, 2010).

1.3 Fotocatálise

A fotocatálise heterogênea usando dióxido de titânio (TiO_2) é conhecida como processo de oxidação avançado (POA) para o tratamento de águas residuais, especialmente para a degradação de poluentes não biodegradáveis, como uma classe de corantes orgânicos (PAZ *et al.*, 2010). Segundo a literatura, o TiO_2 degrada eficientemente vários poluentes orgânicos em produtos inofensivos como H_2O e CO_2 (NAJM *et al.*, 2019). Entre as três principais fases cristalinas de TiO_2 , ou seja, anatásio, brooquita e rutilo, a fase anatásio exibe atividade fotocatalítica comparativamente mais alta para a fotodegradação de poluentes. O *band gap* do fotocatalisador de TiO_2 (3,2 eV para a fase anatásio) limita sua aplicação apenas a luz UV ($\lambda < 387\text{nm}$) (Figura 2) (NAJM *et al.*, 2019).

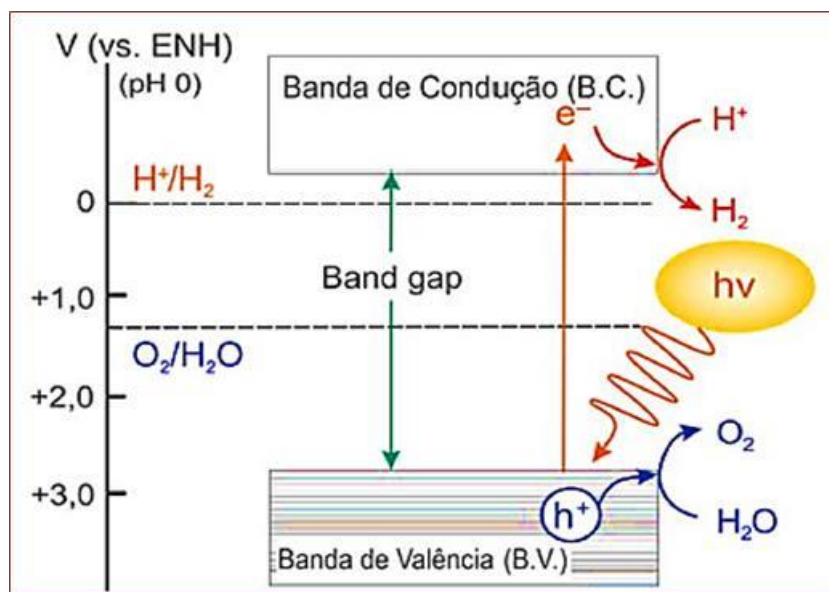


Figura 2. Princípio básico da fotocatalise através de um semicondutor (MARQUES *et al.*, 2017).

Os semicondutores de interesse em fotocatalise são sólidos em que os átomos constituem uma rede tridimensional infinita. A sobreposição dos orbitais atômicos vai além da vizinhança, estendendo-se por toda a rede (N orbitais); resulta, então, numa configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si, que formam a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia. Entre as bandas há intervalos de energia nos quais não há estados eletrônicos “permitidos”, sendo que cada um destes intervalos é chamado de banda de energia proibida ou *gap* (NAJM *et al.*, 2019).

No caso da fotocatalise, a forma de gerar o par lacuna/elétron é via irradiação por luz com comprimento de onda dado por: $\lambda_g = E_g/hc$, em que h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz (constante). A absorção de fótons de energia maior que E_g (fotoexcitação) promove elétrons da banda de valência para a banda de condução (e_{BC}^-), e para cada elétron promovido, produz-se uma lacuna na banda de valência (h_{BV}^+). Como a maioria dos semicondutores é constituída por sólidos nanocristalinos, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores (NAJM *et al.*, 2019; MARQUES *et al.*, 2017).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de óxido de titânio foram sintetizadas pelo método sol-gel (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O método consistiu na mistura de 25 mL da solução de isopropóxido de titânio em 25 mL de álcool isopropílico proporção 1:1, V/V. Em seguida, na solução obtida foram transferidos 100 mL de água destilada em pH ácido, sob agitação magnética constante, em temperatura de 60 °C por 5 horas. Após o tempo de síntese, a suspensão resultante foi centrifugada, lavada com água destilada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas.

A Zeólita Sodalita foi sintetizada pelo método hidrotermal adaptado de SC-IZA (2019). Utilizando uma mistura homogênea de Aluminato de Sódio e Metassilicato de Sódio na razão 1:1. A síntese foi realizada em autoclave de aço inox com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 80 mL. O ensaio foi realizado na temperatura de 140 °C e pressão autógena, por 24 horas. Após período reacional o material foi lavado com água destilada e seco a 80 °C por 12 h.

A preparação do nanocompósito de Zeólita Sodalita/TiO₂ foi adaptada de Lima e colaboradores (2015). Duas soluções foram preparadas previamente, sendo: (A) 30 mL de álcool etílico e 1,0 g de Zeólita e (B) 30 ml de álcool etílico e 1,0 g de TiO₂. As soluções foram mantidas sob agitação separadamente por 1 hora. Em seguida, misturou-se as soluções A e B, e acrescentou-se 10 mL de ácido acético e manteve-se por mais 1h de agitação. Após o material foi seco a 80 °C por 12 h.

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro convencional BRUKER, modelo D2 PHASER, fenda de 0,6 mm, utilizando fonte de radiação de CuK α ($\lambda = 0,154184$ nm), sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV, sob velocidade de varredura 2^o min⁻¹ e passo de 0,02^o, no intervalo 2 θ entre 5 e 80^o. O sílcio foi usado como padrão interno.

O espectro de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi obtido através de um espectrometro Bruker, modelo Vertex FTIR 70 V, com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) utilizando um cristal de diamante (C). O espectro foi registrado no intervalo número de onda de 4.000 a 650 cm⁻¹, utilizando 32 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em microscópio eletrônico Fei Company, modelo QUANTA 250. As amostras foram metalizadas com ouro.

A eficiência catalítica foi monitorada utilizando 5 mg do material sintetizado em 50 mL de solução do corante azul de metileno na concentração de 10 mg L⁻¹. Para tal foi utilizada uma câmara fotocatalítica de construção própria (Figura 3) com fonte de radiação de 90 W (conjunto de 6 lâmpadas de 15 W, 253,7 nm, e germicida).

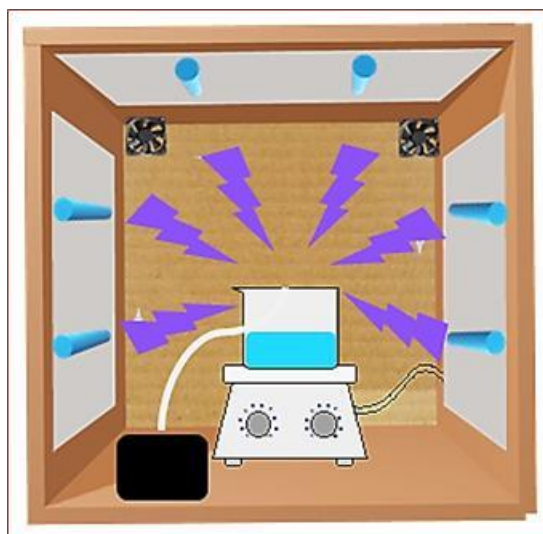


Figura 3. Ilustração da câmara fotocatalítica de construção própria.

O processo de degradação foi monitorado em intervalos de 10 min, consecutivos, durante 120 min, retirando-se alíquotas de 2 mL de solução, seguido de centrifugação, aferindo-se a concentração instantânea com auxílio de uma cubeta de quartzo acoplada em um espectrofotômetro Thermo Fisher Scientific, modelo GIOS UV-VIS, com varreduras no intervalo de 200 a 900 nm, abrangendo o comprimento de onda de interesse característicos do corante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão de difração de raios X das amostras dos percussores e do nanocompósito de Sodalita/TiO₂ são mostrados na Figura 4. Os valores de posições 2 θ e intensidades foram comparados como os dados cristalográficos da base de dados ICSD, sendo a ficha Nº 041437 para Sodalita e Nº 200392 para Anatásio, respectivamente, esses mesmos dados também foram comparados com os da amostra Sodalita/TiO₂ sendo altamente consonantes com essas fases cristalinas, ou melhor, misturas de fases característica de compósitos.

Os picos difratados para a fase de Sodalita do nanocompósito nas posições 14,04, 24,35, 31,63, 34,82, 43,02, 58,50 e 62,48° são correspondentes aos planos cristalográficos (110), (211), (310), (222), (330), (440) e (600), respectivamente. Para a fase de Anatásio, os picos difratados nas posições 25,55, 48,13 e 54,11° correspondem aos planos cristalográficos (101), (200) e (105), respectivamente.

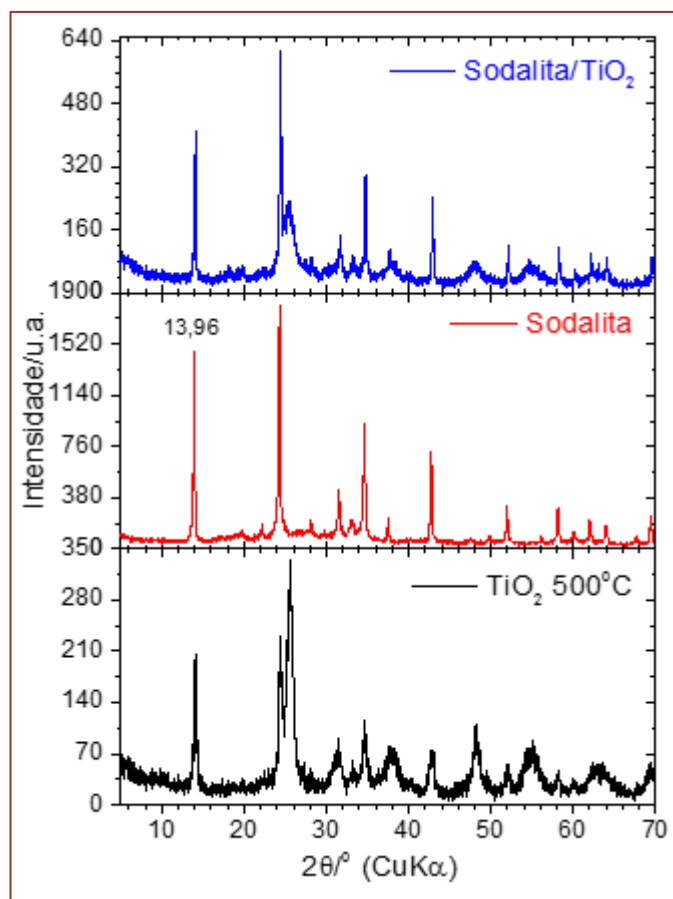


Figura 4. Difratogramas de DRX das amostras TiO₂ 500 C e Sodalita (precursores), e Sodalita/TiO₂ (nanocompósito), respectivamente.

No perfil do padrão dos picos difratados não revelou a formação de fases secundárias para o material sintetizado, indicando a formação do nanocompósito de Sodalita/TiO₂. O perfil dos picos de raios X intensos e bem definidos sugerem um elevado grau de periodicidade e ordenamento ao longo alcance.

A Figura 5 mostra o espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do composto Sodalita/TiO₂ plotado no intervalo de número de onda de 4000 a 640 cm⁻¹. O espectro mostra duas bandas intensas de absorção em 943 e 672 cm⁻¹, sendo na ordem atribuídas a estiramentos simétricos dos clusters tetraédricos de AlO₄ da rede de sodalita e a modo de vibração de Ti-O-Ti, respectivamente.

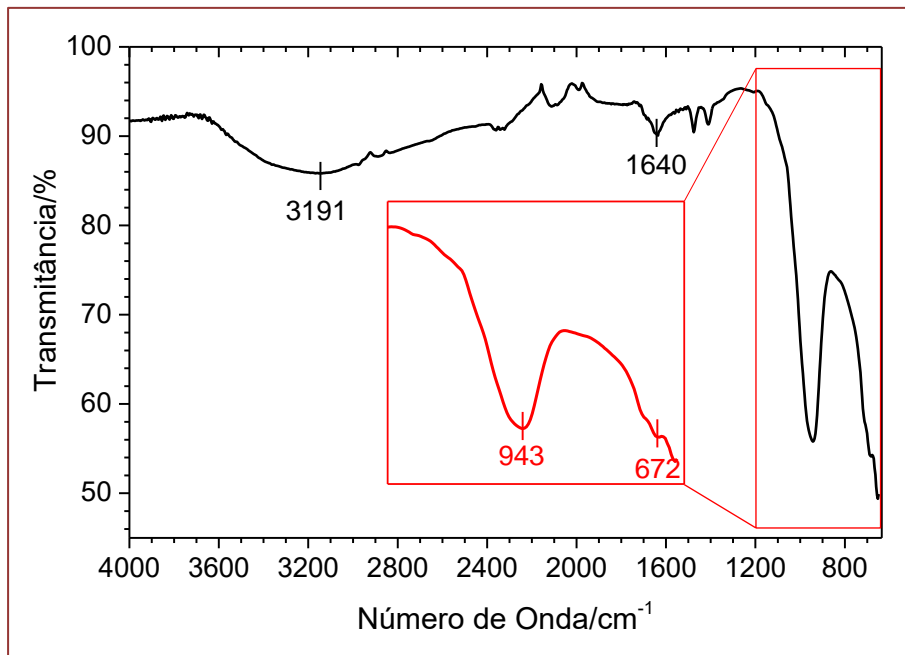


Figura 5. Espectro de absorção no FTIR do nanocompósito Zeólita Sodalita/TiO₂.

A amostra apresentou aspecto de umidade confirmada pelas bandas de vibração observada em 1640 e 3191 cm⁻¹ típico de vibração do grupo -OH de água (SAQIB *et al.*, 2019). Dessa forma, a análise do espectro no infravermelho infere-se que os modos de vibração identificados corroboram com a análise de DRX, na identificação das fases de anatásio e sodalita (zeólita), respectivamente, indicando a formação do compósito.

A Figura 6 apresenta as imagens de MEV das amostras de (a) TiO₂, (b) nanocompósito de Sodalita/TiO₂, (c) Sodalita (ampliação 1600×) e (d) Sodalita (ampliação 7444×).

A Figura 6(a) revela que amostra de TiO₂ tem forma de aglomerados de cristais muito pequeno, enquanto a Figura 6(b) apresenta fragmentos de cristais de tamanho muito variados e não geométricos. Por outro lado, a Figura 6(c) e a Figura 6(d) mostram morfologia geométrica, muitas vezes, com arestas e planos bem delimitados.

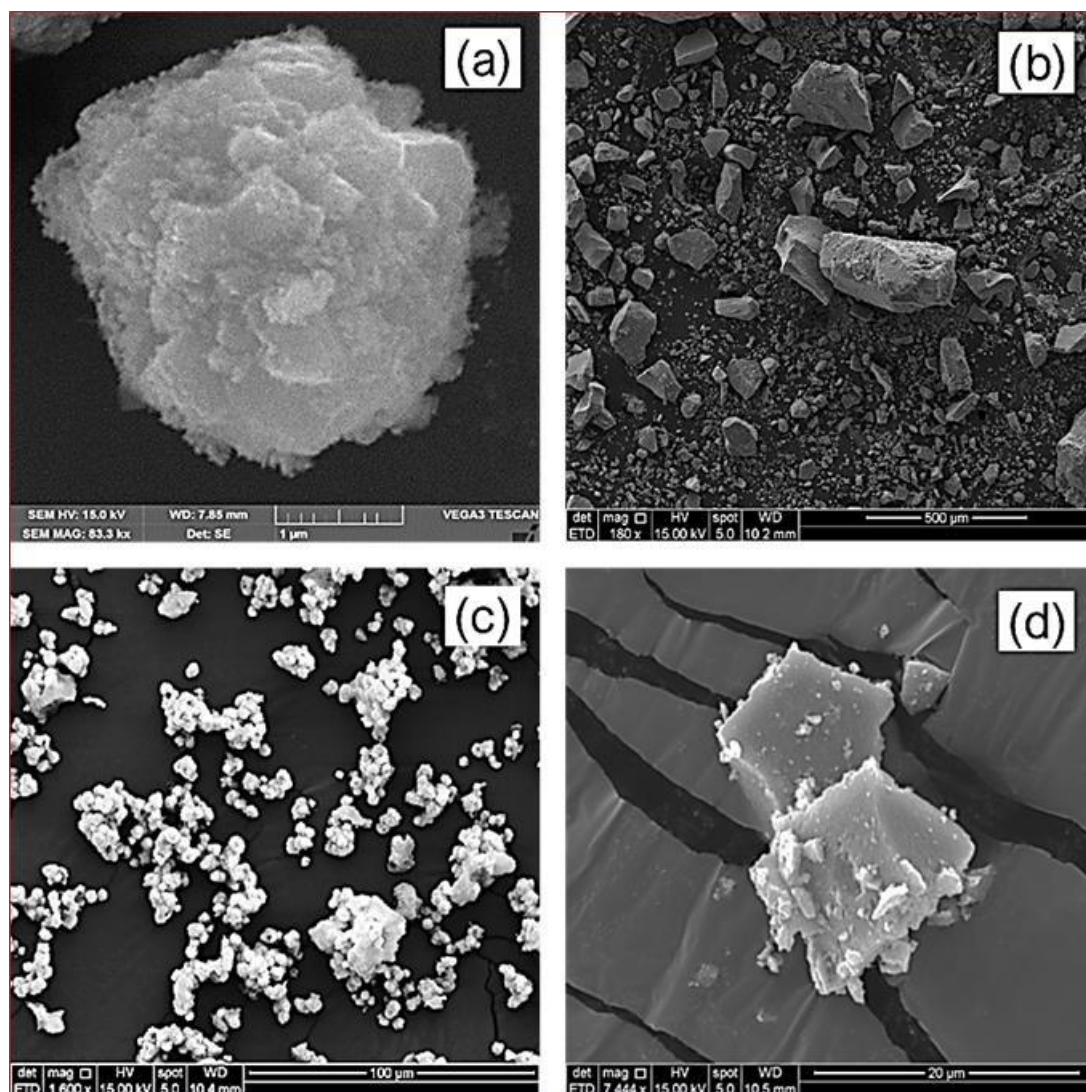


Figura 6. Imagens de MEV das amostras de **(a)** TiO_2 , **(b)** nanocompósito Sodalita/ TiO_2 , **(c)** Sodalita (ampliação 1600 \times) e **(d)** Sodalita (ampliação 7444 \times), respectivamente.

A Figura 7 mostra o resultado dos testes fotocatalíticos do nanocompósito Sodalita/ TiO_2 frente ao corante de azul de metileno durante a foto-irradiação UV. O resultado mostra o decaimento na absorbância dos espectros ao longo do tempo de reação de fotodegradação, no intervalo de tempo de 0 a 120 minutos.

Mudanças significativas nas bandas de absorção desse corante são notórias, pois a redução da intensidade das bandas em 675 nm sugere que ocorreu uma considerável degradação e/ou adsorção do corante de azul de metileno. A análise dos espectros de absorção no UV, evidencia um elevado decaimento no pico de absorbância máxima entre o intervalo de tempo de -30 a 0 min (ausência de luz UV). Este fenômeno pode ser atribuído ao elevado grau de adsorção das moléculas do corante de azul de metileno na

matriz da Sodalita, atingindo uma adsorção máxima de 62,20 % durante este intervalo de tempo.

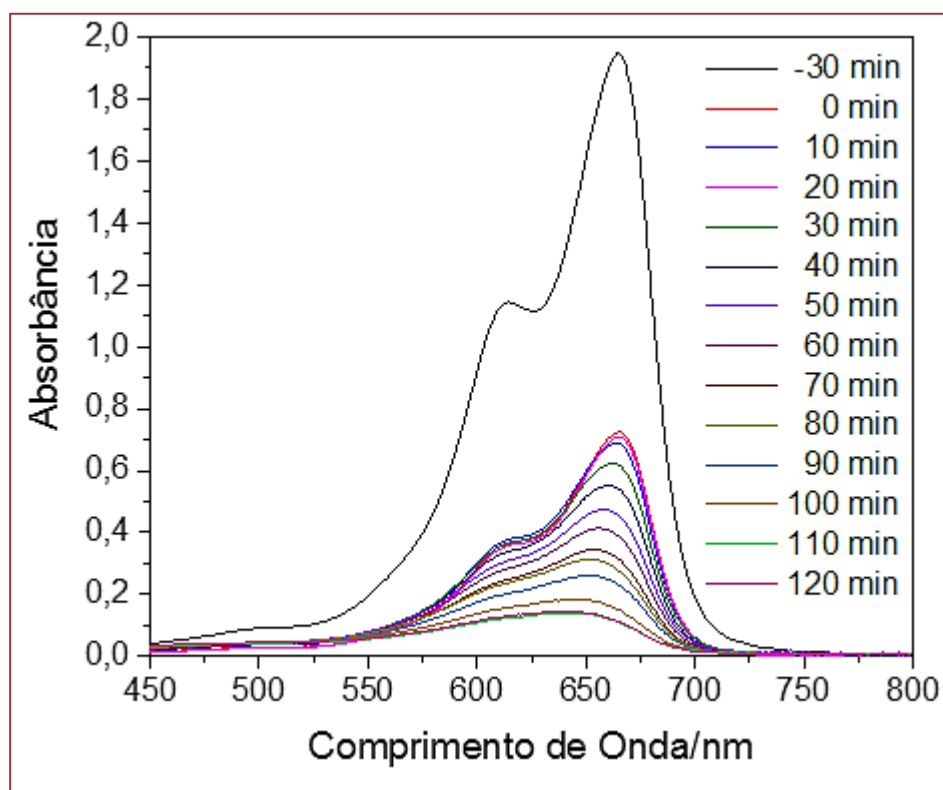


Figura 7. Adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno pelo nanocompósito de Sodalita/TiO₂.

A partir do tempo 0 min, é possível distinguir o efeito da fotocatalise na degradação do corante, ocorreu um decaimento gradativo dos picos de absorbância máxima até o tempo final de 120 min de exposição à luz UV. Essa queda gradativa nos picos de absorbância é referente à ação das partículas de TiO₂ que estão alocadas na matriz da Sodalita, indicando assim a degradação do corante de azul de metileno chegando a 30,21 % de degradação do corante.

Dessa forma, o compósito cerâmico demonstrou eficiência na remediação do corante em ambiente aquoso, somando suas propriedades de adsorção e degradação totalizando assim 92,41 %.

4. CONCLUSÃO

O método de síntese do nanocompósito de Sodalia/TiO₂, adaptado de Lima e colaboradores (2015), mostrou-se eficaz na formação do material.

Através dos padrões de DRX e FTIR experimentais, foi possível identificar a coexistência das fases de Sodalita e anatásio-TiO₂ indicando a formação do nanocompósito.

O espectro de absorção no FTIR foi possível identificar de ambos os materiais, os modos vibracionais referentes às bandas de ligações atribuídas à Sodalita e anatásio-TiO₂.

Por fim, constatou-se alta eficiência do nanocompósito na remediação do corante pela metodologia proposta, atingindo uma eficiência máxima de 92,41 % de degradação e absorção.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Geociências da UFAM pelas análises de DRX e MEV. Ao Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho – LABIV da Central Analítica da UFAM pela análise de FTIR.

REFERÊNCIAS

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties, and new application opportunities. *Materials Research*, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

ESKANDARIAN, M. R.; FAZLIA, M.; RASOULIFARD, M. H.; CHOI, H. Decomposition of organic chemicals by zeolite-TiO₂ nanocomposite supported onto low density polyethylene film under UV-LED powered by solar radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.183, p. 407–416, 2016.

FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, v. 57, p. 281-287, 2011.

KIM, Y. J.; CHOI, H. M.; JANG, S. H.; MIN, K. H.; NATHANAEL, A. J.; OH, T. H. Effect of encapsulation with zeolite and coating with TiO₂ on the thermal stability of caffeine during melt extrusion of a PET/TiO₂@ (zeolite/caffeine) nanocomposite. *Advanced Powder Technology*, *Advanced Powder Technology*, v.30, n. 4, p. 854–860, 2019.

KUWAHARA, Y.; YAMASHITA, H. Efficient photocatalytic degradation of organics diluted in water and air using TiO₂ designed with zeolites and mesoporous silica materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 2407–2416, 2011.

LIMA, L. V. C.; RODRIGUEZ, M.; FREITAS, V. A. A.; SOUZA, T. E.; MACHADO, A. E. H.; PATROCÍNIO, A. O. T.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, M. C. Synergism between n-type WO₃ and p-type δ-FeOOH semiconductors: High interfacial contacts and enhanced photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 579–588, 2015.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Química Nova*, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 18-21, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. v. 21, n. 1, 1998.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.

SAQIB, N. U.; ADNAN, R.; SHAH, I. Zeolite supported TiO₂ with enhanced degradation efficiency for organic dye under household compact fluorescent light. *Materials Research Express*, v. 6, p. 1-13, 2019.

STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (SC-IZA). Disponível em: <https://america.iza-structure.org/IZA-SC>. Acesso em: dezembro de 2019.

CAPÍTULO

04

Preparação e caracterização de peneira molecular do tipo MCM para aplicação ambiental em meio gasoso

Mateus Elias Soares Almeida

Paulo Rogério da Costa Couceiro

Dayane Izabelita Santos Lacerda

Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: mateuselias2155@gmail.com

RESUMO

As peneiras moleculares são materiais mesoporosos que atuam em nível molecular, geralmente utilizadas como catalisadores para conversão de gases. Existem diversos tipos de peneiras moleculares, com seu tamanho de poros, estrutura e composição diferentes. Em 1992 pesquisadores da empresa Mobil relataram a obtenção de novos materiais mesoporosos denominados M41S. Entre as peneiras relatadas aquela que tem mais destaque é a MCM-41, devido seus poros ordenados, uniformes e controláveis, grande área superficial, grande capacidade de adsorção, entre outros. As peneiras moleculares são compostas basicamente de quatro tipos de reagentes: uma fonte de sílica, um agente minerador, um solvente e um surfactante. Diante da potencialidade das peneiras moleculares, o presente teve como objetivo a preparação e caracterização de materiais mesoporosos, em específico a MCM-41. Tal material foi preparado a partir de sílica residual, com objetivo de ser usados como catalisador na conversão dos gases N_xO_y em N_2 . O material foi caracterizado pelas técnicas de DRX, IVTF, MEV, TG, RFX, ensaios catalíticos para verificar alguma conversão de gases e análise de acidez pelo método da piridina.

Palavra-chave: mesoporoso; catalisador; peneiras.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MCM TYPE MOLECULAR SIEVE FOR ENVIRONMENTAL APPLICATION IN GASEOUS MEDIUM

ABSTRACT

Molecular sieves are mesoporous materials that act at the molecular level, generally used as catalysts for gas conversion. There are different types of molecular sieves, with their different pore size, structure, and composition. In 1992 researchers from the Mobil company reported obtaining new mesoporous materials called M41S. Among the sieves reported, the one that stands out the most is MCM-41, due to its ordered, uniform, and controllable pores, large surface area, large adsorption capacity, among others. Molecular sieves are basically composed of four types of reagents: a silica source, a mining agent, a solvent, and a surfactant. Given the potential of molecular sieves, this project aimed to prepare and characterize mesoporous materials, specifically MCM-41. This material was prepared from residual silica, with the objective of being used as a catalyst in the conversion of N_xO_y gases into N_2 . The material was requested by the techniques of DRX, FTIR, MEV, TG, RFX, catalytic tests to verify some gas conversion and acidity analysis by the pyridine method.

Keyword: mesoporous; catalyst; sieves.

1. INTRODUÇÃO

Os gases $NxOy$, COx e SOx são produzidos não apenas pelos diversos meios de locomoção humana, mas também pela produção de energia, atividades industriais etc. (ARMOR, 1995). Esses gases são responsáveis pela formação das chuvas ácidas que tem destruído plantações, prejudicando animais e danificando monumentos históricos (ABREU, 2005). As chuvas ácidas são provocadas pela reação química que ocorre entre esses gases e a água presente na atmosfera (UGUÇIONE *et al.*, 2002).

Presente nos combustíveis, as moléculas orgânicas nitrogenadas ($NxOy$) são formadas pela queima e pela interação do nitrogênio e oxigênio atmosférico durante o processo de combustão nos motores. Os automóveis produzem gases que podem conter até 1.000 ppm de óxidos de nitrogênio. O $NxOy$ presente nos combustíveis pode ser transformado em N_2 , importante componente atmosférico e inerte (RAMOS, 2008).

Portanto, esta transformação tem sido objeto de várias pesquisas, em que são usadas peneiras moleculares para fins catalíticos de conversão. Em geral, as peneiras moleculares têm estrutura mesoporosa altamente ordenada com poros entre 2 – 30 nm. Elas são constituídas de uma estrutura de sílica quimicamente inerte que podem ser sintetizadas por diferentes técnicas e metodologias (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

O termo “peneira molecular” foi inserido por McBain em 1932 para classificar os sólidos que atuavam como peneiras a nível molecular, sendo capazes de dissociar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Dentre as pesquisas desenvolvidas nesse tema, os materiais mesoporosos comopeneiras moleculares do tipo MCM, que geralmente são aplicadas como catalisadores ácidos em processo de conversão de gases. O desenvolvimento de novos materiais mesoporosos está amplamente relacionado às diversidades de aplicações, como, degradação (PAULINO *et al.*, 2011), separação e adsorção (TABATA *et al.*, 1994), catálise e liberação controlada de fármacos (SLOWING *et al.*, 2007).

Pesquisadores da Mobil relataram, em 1992, a descoberta de uma nova família de materiais mesoporosos denominados M41S (BRAGA *et al.*, 2013). Essa família de materiais é constituída por três fases distintas. A primeira é uma fase hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6mm$, denominada MCM-41. A segunda é uma fase cúbica apresentando simetria $Ia3d$, denominada MCM-48 e a terceira é uma fase lamelar instável, denominada MCM-50 (ROTH e VARTULI, 2005).

Na preparação destes materiais são utilizados, basicamente, quatro tipos de reagentes: uma fonte de sílica, um agente mineralizador, um solvente e um surfactante. Dentre as peneiras moleculares mesoporosas, a MCM-41 destaca-se por apresentar poros ordenados, uniformes e controláveis, com poros variando de 2 a 10 nm; elevada

área superficial com valores superiores a $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, grande capacidade de adsorção, acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros, entre outros (CASTRO, 2009).

A superfície do material é constituída por sílica, esta não apresenta carga elétrica que é necessário para sua utilização como catalisador. Alta área superficial e a presença de mesoporos estão entre suas principais propriedades, que lhe proporcionam um grande potencial de uso em catálise. A peneira molecular do tipo MCM-41 tem despertado o interesse em catálise ambiental, podendo ser utilizadas como adsorvente para adsorção e separação de compostos biológicos (FASOLO, 2006).

Mudanças nas condições de síntese da MCM-41 contribuirão para obter um material com diferentes propriedades. Sendo essas mudanças ocasionadas pela mudança de pH; temperatura e tempo de síntese; a concentração e o comprimento da cadeia carbônica do direcionador; a razão molar entre o direcionador e a sílica; composição do gel e a natureza da sílica.

A sílica gel é um polímero inorgânico (PRADO *et al.*, 2005), assim como um dos principais adsorventes utilizados no isolamento e purificação de compostos em escala laboratorial. A produção de sílica residual é mais acentuada em laboratórios que trabalham com produtos naturais e síntese de novas moléculas, visto que estes geram resíduos de sílica obtidos de colunas cromatográficas após sua utilização em processos de separação de metabolitos secundários. Sua produção ocorre geralmente pela reação de silicato de sódio e ácido sulfúrico, e quando misturados formam uma estrutura sólida de sílica gel. A estrutura da sílica gel mais provável é mostrada na Figura 1, onde se observa grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) dispersos por toda sua superfície.

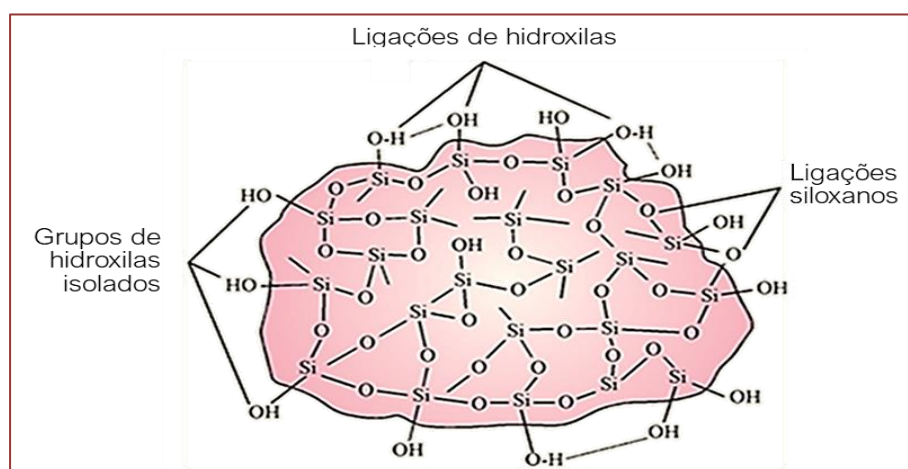


Figura 1. Estrutura da sílica residual adaptado de <http://www.expertsmind.com/>, Acessado em 23/05/2021.

O presente trabalho teve como finalidade, a preparação de peneira molecular do tipo MCM-41 a partir de sílica residual visando aplicação ambiental mediante conversão catalítica dos gases N_xO_y para N_2 .

2. METODOLOGIA

2.1 Reagentes

Para o desenvolvimento da pesquisa objeto deste trabalho foram usados os seguintes reagentes: ácido acético glacial (CH_3COOH ; 99,8 %) – Dinâmica; Brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}NBr$; CTABr; 99 %) – Sigma-Aldrich; Hidróxido de sódio ($NaOH$, 99 %) – Dinâmica; Piridina (C_5H_5N ; 99 %) – Vertec; Cu metálico; Ácido Nítrico (HNO_3 , 99%) – Dinâmica e solução de Griess-Saltzman.

2.2 Fonte de Silício (matéria-prima)

Foi utilizada amostra de sílica residual, como fonte de silício (Si), doada pela Coordenação de Pesquisas em Produtos Naturais – CPPN do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia - INPA, em Manaus/AM. No laboratório, a amostra foi aquecida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, com a finalidade de remover as impurezas (resíduos orgânicos), e codificada de SR (sílica residual).

2.3 Preparação da Peneira Molecular

Foram preparadas duas peneiras moleculares via processo hidrotermal adaptado de Kang e colaboradores (2005). Massas de sílica residual (SR), hidróxido de sódio ($NaOH$) e água destilada (H_2O), na proporção 2:1:20, foram misturadas e agitadas para homogeneização por 6 horas. A essa mistura foram adicionadas solução com 1,2g de brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}NBr$) e 15 mL de água destilada, e corrigido o $pH \approx 9$ com solução de ácido acético (CH_3COOH) a 30 %. A mistura resultante foi transferida para um reator a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 horas, em seguida foi filtrada e a fração sólida foi lavada com água destilada até $pH \sim 7$ e seca em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

O material seco foi fracionado em duas partes: uma parte do material foi armazenada em frasco e codificada de PMSN (peneira molecular de sílica não calcinada) e segunda parte do material foi calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas para remover o surfactante e liberação dos canais da peneira molecular, após arrefecimento foi armazenada em frasco e codificada de PMSC (peneira molecular de sílica calcinada).

2.4 Caracterização dos Materiais

Análise química das amostras SR, PMSC e PMSN foi realizada em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) Shimadzu, modelo RayNy EDX-700, com tensão de 50 kV, corrente de 3 mA. Aproximadamente 1 g da amostra foi prensada a 10 t por 15 min em disco.

Análise térmica da amostra PMSC foi realizada em um analisador térmico Ta Instrument, modelo SDT Q600, no intervalo de temperaturas de 25 a 900 °C com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, sob fluxo de gás N₂ de 30 mL min⁻¹. Aproximadamente 10 mg de amostra foram usados em cadinho de alumina, α -Al₂O₃.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras SR, PMSC e PMSN foram captadas em um microscópio eletrônico de varredura da FEI Company, modelo Quanta 250, com aceleração de 15 – 30 kV e 40 pA. Em cada amostra foi depositada por sublimação uma fina camada de ouro.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras SR, PMSN e PMSC foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Thermo Electron, modelo Nicoletti S10, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção em massa 1:100 e prensada em disco.

Os dados de difração de raios X (DRX, método do pó) das amostras SR, PMSC e PMSN foram registrados em um difratômetro convencional PANalytical, modelo EMPYREAN, com fonte de radiação de CuK α , $\lambda = 0,15418$ nm, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV, com intervalo de $1 < 2\theta/^\circ < 20$ e velocidade de varredura de 2 ° min⁻¹.

Para a análise de acidez da amostra pelo método da piridina via espectroscopia no infravermelho para caracterizar os sítios de Brønsted e Lewis (DEL REY-PEREZ-CABALLERO e PONCELET, 2000), conforme ilustrado na Figura 2.

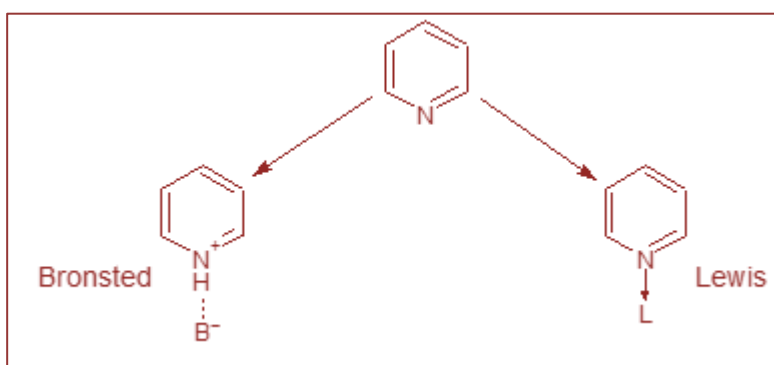


Figura 2. Interação da piridina com os sítios de Brønsted e Lewis.

Preliminarmente, foram preparadas pastilhas de KBr com a amostra (PMSC) saturada em piridina. Em seguida, as pastilhas ficaram em um ambiente de baixa pressão, sistema dessecador e bomba de vácuo portátil, por 15 min para eliminar o excesso de piridina. E então, cada pastilha foi calcinada consecutivamente a 100, 200 e 300 °C durante 20 min. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras na faixa de 1.700 a 1.400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

2.5 Teste Catalítico da Peneira Molecular Sintetizada

Para o teste catalítico foi utilizada uma aparelhagem conforme Figura 3. O processo de conversão dos N_xO_y a N_2 , ocorreu pela passagem dos gases N_xO_y produzidos a partir da reação do Cu metálico com HNO_3 concentrado através da peneira molecular (empacotada) e a quantidade de N_2 convertido e eluido na solução de Griess-Saltzman (Melchert e Carodoso, 2006) que foi monitorada em um espectrofotômetro UV-visível Thermo Scientific, modelo Genesys 10S, com $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ e cubeta de quartzo. A curva analítica de calibração foi feita em concentrações de nitrito de sódio diluído de 0,2 a 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

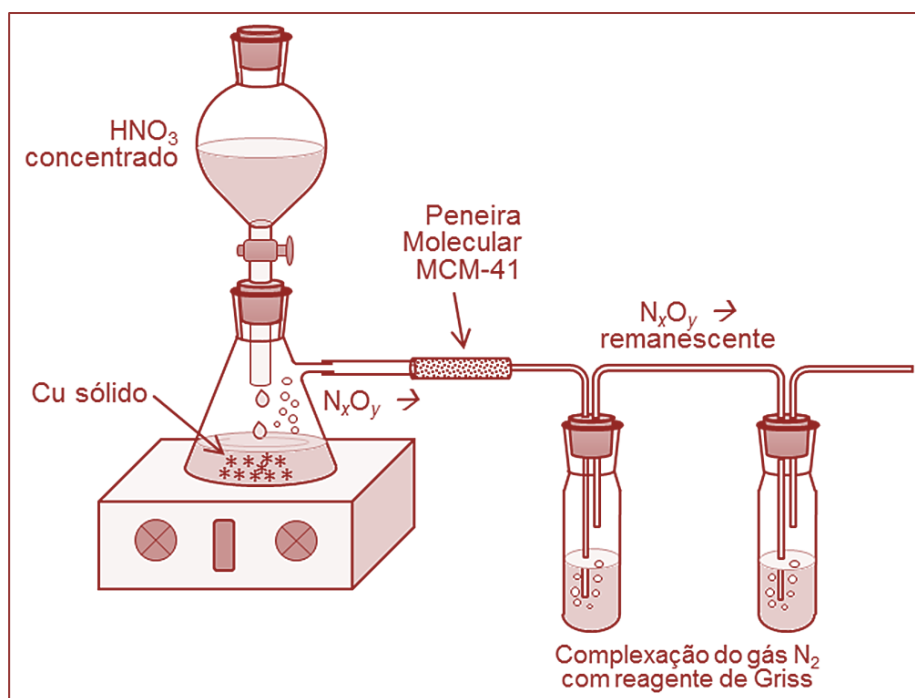


Figura 3. Aparelhagem utilizada para o ensaio de conversão catalítica dos gases N_xO_y a gás N_2 .

A Figura 4 mostra esquematicamente os procedimentos de preparação, caracterização e teste catalítico das peneiras.

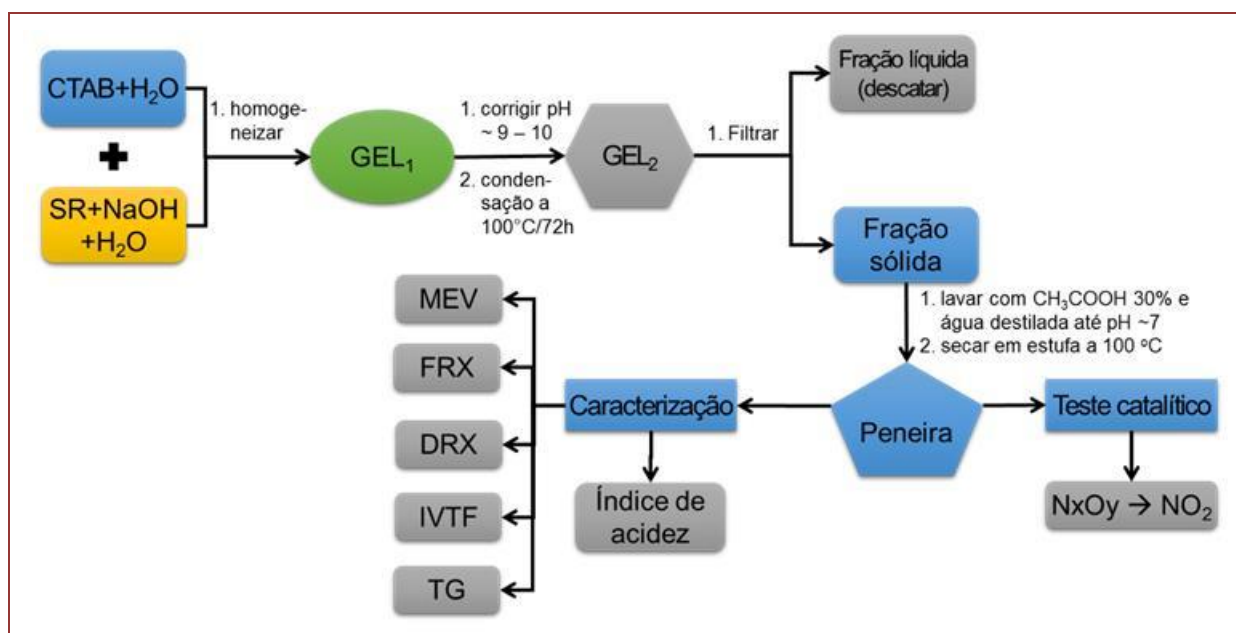


Figura 4. Fluxograma do desenvolvimento de preparação, caracterização e teste catalítico das peneiras moleculares.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a análise química das amostras SR, PMSC e PMSN, expressa em percentuais mássicos dos elementos, na forma de óxidos mais estáveis.

Tabela 1. Composição química os óxidos mais estáveis para as amostras SR, PMSC e PMSN.

Amostra	CaO	K ₂ O	RuO ₂	SiO ₂	Total
	-----%m/m-----				
SR	0,09	0,11	0,19	99,5	99,89
PMSC	0,20	nd	nd	98,6	98,80
PMSN	0,40	nd	nd	98,6	99,00

Legenda: nd – não detectado.

O teor de SiO₂ de 99,5 % para a amostra SR sugere que a calcinação foi eficiente para eliminar as impurezas orgânicas, e que essa informação permite estabelecer com boa aproximação as quantidades estequiométricas necessárias para a síntese de peneira molecular.

O teor de SiO₂ na amostra SR foi superior em comparação com as amostras de peneiras moleculares, essa aparente discrepância está relacionada com a adição de agentes mineralizante e surfactante no processo de síntese de peneira molecular.

A Figura 5 mostra as curvas de TG/DTG/DTA da amostra PMSN (peneira molecular não calcinada) no intervalo de temperaturas de 25 a 900 °C.

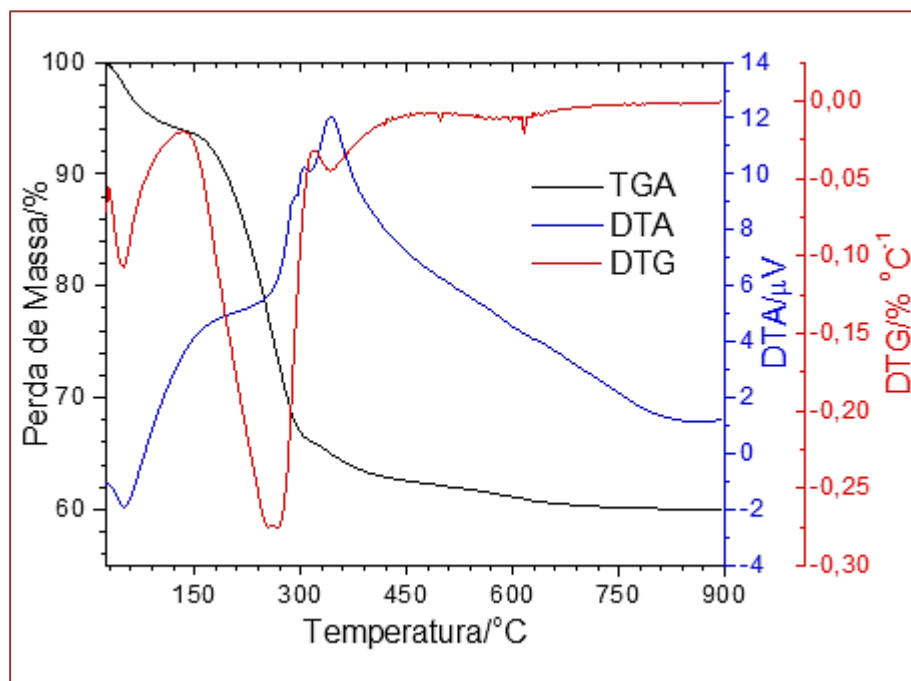


Figura 5. Curvas de TG/DTG/DTA simultâneas das amostras PMSN no intervalo de 25 a 900 °C.

A curva TG apresenta três perdas de massa que estão relacionadas à umidade, água associada e material orgânico. No intervalo de temperaturas de 33 a 132° C, perda de massa de 6,3 % devida à dessorção de água fisicamente adsorvida, 133 a 321° C perda de massa de 31,7 % devida à decomposição do surfactante CTABr () e 324 - 366° C perda de massa de 2,1% devida a desidroxilação dos grupos silanóis presentes na estrutura da peneira molecular. Essas perdas são confirmadas pela curva de DTA que mostram dois picos endotérmicos em 49 e 262° C, relacionados à saída de água e CTABr, respectivamente, e um pico exotérmico próximo a 343° C, devido ao grupo silanóis. Essas transformações também são confirmadas na curva de DTG. Após 450° C, não foi observado nenhum evento térmico demonstrando assim, que a amostra PMSN calcinada é estável, ou seja, trata-se da amostra PMSC.

A Figura 6 mostra as imagens de MEV das amostras SR, PMSN e PMSC, respectivamente. Na imagem da amostra SR (esquerda) observa-se partículas de superfícies lisas côncavas e convexas, morfologia irregular (quebradas) e de dimensões variadas. O seu tamanho médio de partículas foi estimado em 1,43(44) μm.

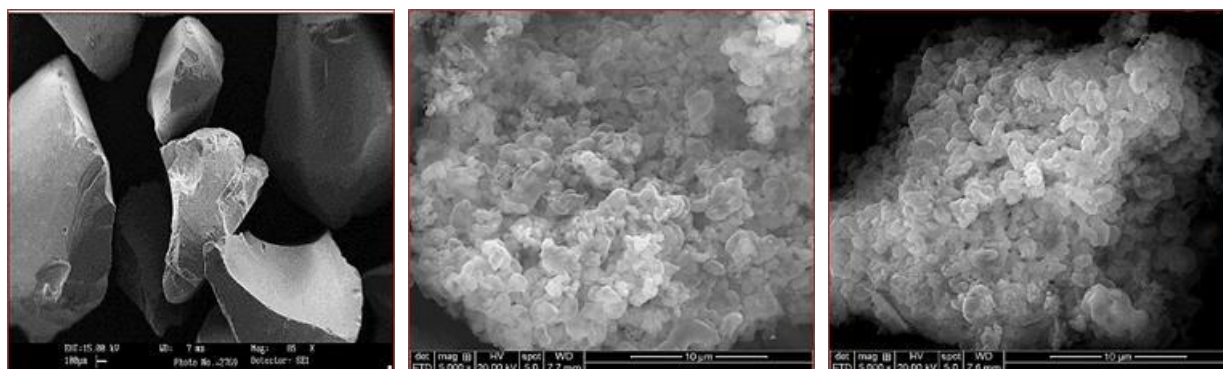


Figura 6. Imagens de MEV das amostras SR (esquerda), PMSN (centro) e PMSC (direita).

As imagens das amostras de PMSN (centro) e PMSC (direita) mostram superfícies rugosas, sem forma ou definições, de aglomerados de partículas de dimensões variadas, o que permite a ocorrência de poros com direções e volumes variados distribuídos aleatoriamente nessas amostras. Esses aspectos morfológicos para as peneiras moleculares também foram observados por Pereira e colaboradores (2015).

Os espectros de absorção no IVTF das amostras SR, PMSN e PMSC são mostrados na Figura 7. Nesses espectros as bandas largas de vibração em 3437 cm^{-1} são atribuídas ao grupo H-O-Si, enquanto as bandas sobrepostas em 3249 cm^{-1} correspondentes a vibração de O-H de água e que se confirma pela ocorrência de outra banda próxima a 1635 cm^{-1} referentes à deformação angular de moléculas de água (SILVA, 2009) que pode ser devido a umidade ambiental nas amostras (FASOLO, 2006).

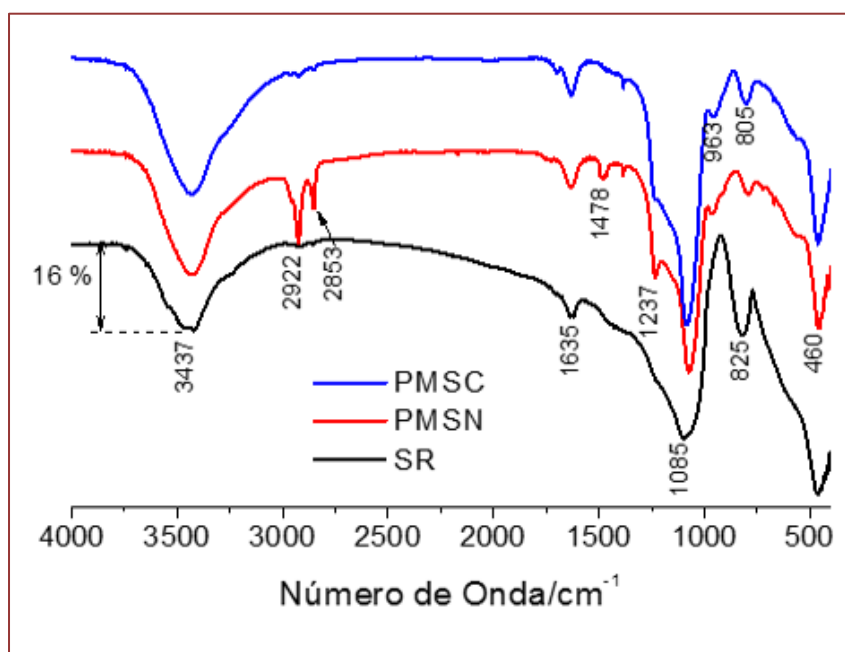


Figura 7. Espectros de vibração no IV-TF das amostras SR, PMSN e PMSC, no intervalo de 4.000 a 400 cm^{-1} .

Por outro lado, as bandas em 1085 cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento assimétrico Si-O-Si, em 825 e 805 cm^{-1} são relativas a estiramento simétrico Si-O-Si, ao passo que as bandas em 460 cm^{-1} se referem ao modo de vibração O-Si-O (ÁVILA *et al.*, 2010). As deformidades nos modos de vibração da ligação Si-O são evidenciadas nas bandas em torno de 963 cm^{-1} das amostras PMSC e PMSN, respectivamente (YANG *et al.*, 2014).

O espectro da amostra PMSN mostram bandas em torno de 2922 e 2853 cm^{-1} correspondentes às deformações assimétricas e simétricas, respectivamente, das ligações C-H presentes no direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr). No mesmo espectro, observou-se uma deformação assimétrica em $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do CTABr em torno de 1478 cm^{-1} . Essas bandas são ausentes no espectro da amostra PMSC, sugerindo que todo material orgânico foi removido pela calcinação (BRAGA *et al.*, 2013).

A Figura 8 mostra os perfis gráficos dos dados de DRX das amostras SR (esquerda), PMSC e PMSN (direita). A amostra SR apresenta uma reflexão alargada de intensidade em $2\theta/^\circ \approx 22$, característica de material amorfo, que de acordo com Rebelo e colaboradores (2015) é compatível com o padrão de sílica gel. Esse resultado está em consonância com os aspectos morfológicos observado nas análises de MEV e IVTF.

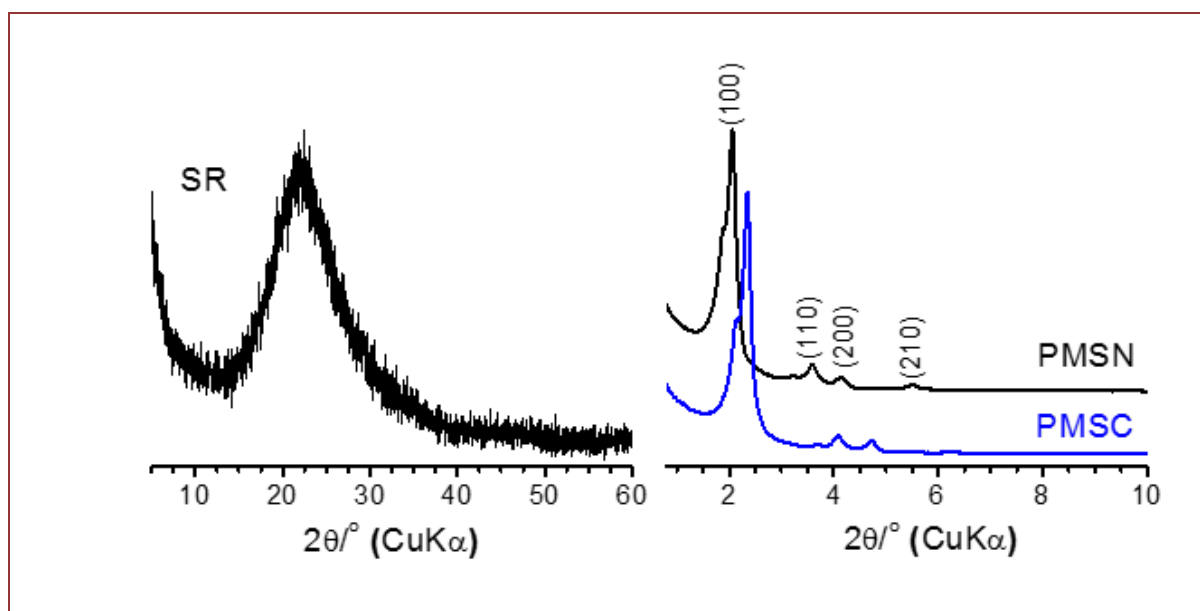


Figura 8. Difratomogramas de raios X das amostras SR, PMSC e PMSN

E para as amostras PMSC e PMSN, são observadas reflexões dos planos (100), (110) e (200), respectivamente, em que as reflexões são parcialmente alargadas, os valores em $2\theta/^\circ$ são apresentados na Tabela 2. Essas reflexões são típicas de sólido mesoporoso de sílica tipo MCM-41 (peneira molecular) de estrutura hexagonal, do grupo espacial $P6mm$, conforme ficha JCPDS 49-1712 (PEREIRA *et al.*, 2011).

Uma vez conhecido o valor de 2θ para a reflexão do plano (100) foi calculado o valor de espaçamento correspondente, d_{100} , pela Equação 1, lei de Bragg:

$$d_{100} = \frac{\lambda(\text{CuK}\alpha)}{2\text{sen } \theta_{100}} \quad (1)$$

e esse valor foi aplicado na Equação 2 (BECK *et al.*, 1992), o que permitiu estimar o parâmetro de rede, a :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (2)$$

onde $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0,15418$ nm, $\theta_{100} = 1,024$ e $1,174^\circ$ para PMSN e PMSC, respectivamente.

Assim, foram estimados os parâmetros de rede, $a = 4,98$ e $4,35$ nm para PMSN e PMSC, respectivamente, esses valores estão de próximos aos valores encontrados por Braga e colaboradores (2013), que foram de $4,81$ e $4,84$ nm.

Os tamanhos de cristalitos (diâmetro médio das partículas, D_{100}) das amostras PMSN e PMSC foram estimados pela equação de Scherrer (Equação 3):

$$D_{100} = \frac{K\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \quad (3)$$

onde K é a constante que depende da forma das partículas (nesse caso foi usado $0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética da fonte de $\text{CuK}\alpha$, θ_{100} é o ângulo de difração no plano (100) e β_{100} é a largura na metade da altura da reflexão de difração $2\theta_{100}$.

Os tamanhos de cristalitos são apresentados na Tabela 2, a amostra PMSC teve diâmetro médio de partículas 40 % maior que a amostra PMSN, esse resultado sugere que a PMSC é mais cristalina.

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos das amostras PMSN e PMSC, respectivamente.

Amostra	$2\theta/^\circ$				d_{100}/nm	a_0/nm	$\beta_{100}/^\circ$	D_{100}/nm
	(100)	(110)	(200)	(210)				
PMSN	2,048	3,595	4,132	5,533	4,314	4,98	0,2901	27,4
PMSC	2,347	4,072	4,723	6,243	3,763	3,35	0,2060	38,6

A peneira molécula do tipo MCM-41, segundo Pereira e colaboradores (2015) é um material inativo cataliticamente ou pode apresentar sítios ácidos muito fracos. Para elucidar a ocorrência ou não dos sítios ácidos nas amostras PMSN e PMSC, foi realizado o ensaio de adsorção de piridina monitorada por espectroscopia na região do infravermelho médio.

Pois segundo Chakraborty e Viswanathan (1999), a interação piridina e a peneira molecular apresentam bandas de absorções no infravermelho conforme detalhamento na Tabela 3.

Tabela 3. Relação das bandas vibracionais presentes nos espectros.

Banda vibracional/ cm^{-1}	Atribuição
1445 e 1596	Hidrogênio ligado à piridina
1455 e 1623	Sítios de Lewis forte ligado à piridina
1575	Sítios de Lewis fraco ligado à piridina
1546 e 1639	Anel de íon piridínio devido a piridina ligada a centros ácidos de Brønsted
1492	Piridina associada aos sítios de Brønsted e Lewis

A Figura 9 apresenta os espectros de absorções no IVTF das amostras de PMSC sem (PMSC_IN) e saturadas com piridina nas temperaturas de 100, 200 e 300 °C. O espectro da amostra saturada com piridina (PMSC_EX) mostra as bandas de baixas intensidades em 1492 e 1445 cm^{-1} , respectivamente, que são atribuídas à piridina interagindo por ligação de hidrogênio com a peneira molecular, típicas de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Por outro lado, uma banda fraca em 1598 cm^{-1} é atribuída à piridina interagindo por ligação coordenada na amostra.

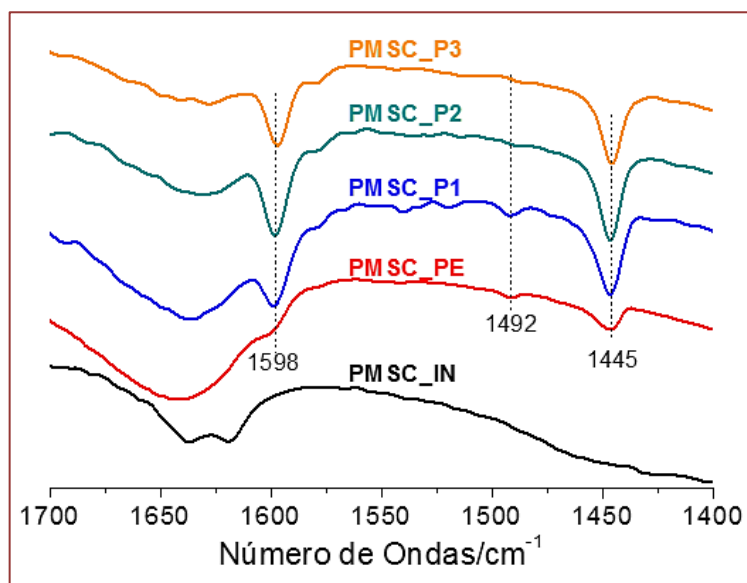


Figura 9. Espectros de vibração no IV-TF das amostras PMSC usadas no monitoramento ensaio de adsorção de piridina. PMSC_IN – peneira molecular calcinada isenta de piridina, PMSC_PE - com piridina; PMSC_P1, PMSC_P2 e PMSC_P3 - com piridina e aquecida a 100, 200 e 300 °C, respectivamente.

As amostras PMSC_P1, PMSC_P2 e PMSC_P3 mostram comportamento semelhante da amostra saturada com piridina (PMSC_PE), mais devido ao aumento da temperatura ocorreu redução dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis com a piridina.

Uma vez confirmada a presença dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis na amostra PMSC, foi feito o ensaio visando a conversão catalítica dos gases N_xO_y a N_2 conforme aparelhagem mostrada na Figura 2. Para fins de quantificação do gás N_2 convertido foi aplicado a metodologia utilizada por Ugucione e colaboradores (2002).

O processo de conversão catalítica foi confirmado pela coloração rosa do reagente de Griss nos dois frascos coletores de gases (o primeiro frasco com cor mais intensa que o segundo frasco). E o resultado preliminar desse processo mostrou uma concentração média de $1,32 \mu\text{g mL}^{-1}$ de N_2 .

4. CONCLUSÃO

A sílica gel (sílica residual) pode ser utilizadas como fonte alternativa de sílica na síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41.

As técnicas analíticas confirmam a formação de um material mesoporoso (amostra PMSC) com estrutura hexagonal típica de peneira molecular MCM-41, bem ordenada e com tamanho de cristalito de 38,6 nm.

O método da piridina monitorada pela espectroscopia no IV-TF confirmou a ocorrência de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na amostra PMSC, propriedade necessária para aplicação catalítica.

O ensaio preliminar confirmou que a amostra PMSC promoveu parcialmente a conversão catalítica dos gases N_xO_y a gás N_2 . Mas, para ser conclusiva a quantificação e eficiência da peneira molecular (PMSC) faz-se necessário a realização de outros ensaios.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Pesquisas em Produtos Naturais - CPPN/INPA pela doação de amostra de sílica residual, ao Laboratório CPPN-LAPAAM/INPA pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos - LAMAC/FT/UFAM pela análise de Fluorescência de Raios X (FRX), ao Laboratório de Materiais - LabMat /DF/ICE/UFAM pela análise de Difração de Raios X (DRX) e ao Laboratório de Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho - LABIV/CA/UFAM pela análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. L. Ocorrência de chuva ácida em unidades de conservação da natureza urbanas – estudo de caso no Parque Estadual da Pedra Branca. Rio de Janeiro – RJ. 2005. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- ARMOR, J. N.; Catalytic removal of nitrogen oxide where are the opportunities? *Catalysis Today*, v. 26, p. 99-105, 1995.
- ÁVILA, T. C.; SEGATELLI, M. G.; BEIJO, L. A.; TARLEY, C. R. T. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 301-308, 2010.
- BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *Journal American Chemical Society*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- BRAGA, R. M.; TEORODO, N. M.; AQUINO, F. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. *HOLOS*, v. 5, p. 40-49, 2013.
- CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. 2009. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- CHAKRABORTY, B.; VISWANATHAN, B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. *Catalysis Today*, v. 49, n. 1-3, p. 253-260, 1999.
- DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F. J.; PONCELET, G. Microporous 18Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 37, p. 313-327, 2000.
- FASOLO, W. V. Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas. 2006. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.
- KANG, F.; WANG, Q.; XIANG, S. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters*, v. 5, p. 1426-1429, 2005.
- LUNA, J. F.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeolitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885 - 892, 2001.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: Selecionando as Moléculas por seu tamanho. *Química Nova*, v. Edição especial (maio), p. 25-34, 2001.
- MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A. Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 365-367, 2006.

PAULINO, A. A.D.; CASTRO, K. V. V.; SILVA, E. F. B.; CHELLAPPA, T.; LAGO, M.B.D.L.; FERNANDES, V. J.; ARAUJO, A. S. Effect of the Al-MCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue (ATR). *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, v. 106, n. 3, p. 759-762, 2011.

PEREIRA, A. L. C.; GONZALEZ-CARBALLO, J. M.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; ROJAS, S.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Effect of the mesostructuration of beta zeolite support on te properties of cobalt catalysts for Fischer-tropsch synthesis. *Topics in Catalysis*, v. 54, p. 179-189, 2011.

PEREIRA, K. R. O.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; CARVALHO, M. W. N. C.; SILVA, A. S. Síntese e caracterização de materiais do tipo MCM-41 sulfatada. *Blucher Chemistry Proceedings*, v. 3, n. 1, p. 1-10, 2015.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova*, v. 28, p. 544-547, 2005.

RAMOS, J. S. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas para reações de hidrodessulfurização. 34 f. Monografia Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, RJ, 2008.

REBELO, M. M.; NASCIMENTO, L. D.; CORREA, J. A. M. Sílica gel obtida de escória de alto forno. *Cerâmica*, v. 61 p. 359-366, 2015.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 157, p. 91, 2005.

SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. 2009. 82 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SLOWING, I. I.; TREWYN, B. G.; GIRI, S.; LIN V. S. Y. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. *Advanced Functional Materials*, v. 17, p. 1225-1236, 2007.

TABATA, T.; KOKITSU, M.; OKADA, O. Study on patent literature of catalysts for anew NOx removal process. *Catalysis Today*, v. 22, p. 147-169, 1994.

UGUCIONE, C.; FELIX, E. P.; ROCHA, G. O.; CARDOSO, A. A. Processos diurnos e noturnos de remoção de NO₂ e NH₃ atmosféricos na região de Araraquara-SP. *Eclética Química*, v. 27, n. Especial, p. 103-112, 2002.

YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. *Ceramics International*, v. 40, p. 7401-7406, 2014.

CAPÍTULO

05 Produção e caracterização de carvão ativado de sementes de melão (*Cucumis melo*)

Rosangela Viana de Lima Duarte

Ariadne Pimentel Machado

Ygor Geann dos Santos Leite

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - PPGCEM, Instituto de Tecnologia - FT, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.
E-mail: vianaa.rosa@gmail.com

Giovana L Souza

Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia - FT, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

Dayane Izabelita dos Santos Lacerda

Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente por parte dos ambientalistas e das industriais, existe a busca de materiais de baixo custo que possam ser usados para mediação de contaminantes em efluentes aquosos. Os carvões ativados (CA's) produzidos de resíduos agroindustriais e/ou do extrativismo têm sido o foco de inúmeras pesquisas na remediação de ambientes aquáticos poluídos, por serem oriundo de materiais renováveis. Com objetivo de pesquisar o potencial das sementes de melão (SM) do tipo amarelo, como precursor para produção de carvão ativado (CA), foram produzidos CA's pôr pirólise em mufla, impregnados na proporção 1:1 com $ZnCl_2$ a 400 e 500°C, e com o ativante K_2CO_3 . Todos os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras de CA's apresentaram difratogramas com reflexões semelhantes de material amorfo próximos a 25,0 e 44,5 (2θ). Os espectros dos CA's mostram vibrações 3400, 2900, 1640 e 1050, características de O-H, C-H, C=C e C-O respectivamente. A morfologia da amostra do SM *in natura* não apresenta poros, no entanto quando carbonizados apresenta possíveis

poro do carvão, quantidade superior nos ativados com $ZnCl_2$ em comparação aos ativados com K_2CO_3 . No geral, as sementes de melão apresentam-se como um material propício na produção de CA's e para mediação de corantes de sistemas aquosos poluídos.

Palavras-chave: Carvão Ativado; Semente de Melão; Adsorvente.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM MELON SEEDS (Cucumis Melo)

ABSTRACT

The growing concern for the environment on the part of environmentalists and industrialists, there is a search for low-cost materials that can be used to mediate contaminants in aqueous effluents. Activated carbons (CA's) produced from agro-industrial and/or extractivism residues have been the focus of numerous researches on the remediation of polluted aquatic environments, as they come from renewable materials. order to investigate the potential of yellow melon (SM) seeds as a precursor for the production of activated carbon, CA's were produced by pyrolysis in a muffle, impregnated in a 1:1 ratio with $ZnCl_2$ at 400 and 500°C, and with the activator K_2CO_3 . All materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (IR-TF), Scanning Electron Microscopy (SEM). The CA's samples showed diffractograms with similar reflections of amorphous material close to 25.0 and 44.5 (2θ). CA's spectra show vibrations 3400, 2900, 1640 and 1050, characteristics of O-H, C-H, C=C and C-O respectively. The morphology of the SM sample in natura does not present pores, however when carbonized it presents possible carbon pores, a higher quantity in those activated with $ZnCl_2$ compared to those activated with K_2CO_3 . In general, melon seeds are a suitable material for the production of CA's and for mediation of dyes in polluted aqueous systems.

Keywords: Activated carbon; melon seed; adsorbent.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional e ao aumento nas atividades industriais que geram um grande volume de resíduos que não podem ser descartados no meio ambiente, têm se desenvolvido métodos que possibilitam a diminuição da poluição (PEREIRO, 2016). Os corantes que são contaminantes/poluentes em efluentes não tratados causam danos aos recursos hídricos e podem promover alterações biológicas nos organismos além de afeta o processo de fotossíntese, na biota aquática em diferentes níveis tróficos, pois se acumulam no ambiente visto que são resistentes a degradação biológica (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016).

O processo de adsorção é um procedimento alternativo no tratamento de poluente da indústria têxtil, como os corantes em meio aquático. Os carvões ativados são excelentes adsorventes utilizados na remoção de impurezas em gases e líquidos, por apresentarem estruturas porosas com grande área superficial (DE COSTA *et al.*, 2015; MARIANO e COUCEIRO, 2015).

Nesse contexto, na literatura científica são encontrados registros de diversos resíduos agroindustriais utilizados na produção de CA's, como por exemplo, bambu (CHEUNG *et al.*, 2012), buriti (PINTO *et al.*, 2012), sementes de uva (AL BAHRI *et al.*, 2012), casca de banana (BUGIERECK *et al.*, 2013), casca de avelã (KARAÇETIN *et al.*, 2014), sementes de seriguela (PEREIRA *et al.*, 2014), casca de arroz (SILVA, 2015), casca de nozes (DE COSTA *et al.*, 2015), e ouriço da castanha do Brasil (DUARTE, 2017). Esses têm muitas aplicações na indústria de alimentos, farmacêutico, químico e de petróleo para a remoção, recuperação, separação e modificação de vários compostos nas fases líquida e gasosa (ABDOLLAHI *et al.*, 2017).

O melão (*Cucumis melo*) é o fruto de uma planta rasteira, cultivado nas regiões tropicais. O seu fruto, do melão amarelo é uma variedade híbrida, desenvolvida contra a investida do fungo *Fusarium* (MELO *et al.*, 2000). Conforme Rolim e Macedo (2015), o melão é um fruto bastante consumido no nordeste do Brasil normalmente na forma *in natura*, bem como, ingrediente em sucos, iogurtes e sorvetes industrialmente, gera resíduos provenientes do seu processamento. Em estudo realizado por FOO e HAMEED (2012) prepararam carvão ativado da casca de semente de melão (MS), utilizada como precursor para preparar de CA por ativação química com NaOH assistida por micro-ondas.

No Brasil, a produção de carvão ativado não é suficiente frente à demanda do país, que importa o produto para atender às empresas de abastecimento de água potável, fármacos, transportes de gases, alimentos, entre outras (BORGES *et al.*, 2015). Portanto, agregar mais valor econômico a estes resíduos na produção de materiais tecnológico é uma solução, não só para reduzir os impactos ambientais do descarte inadequado, mas, de uso na indústria para efluentes contaminados (DUARTE, 2017).

A ativação química acontece com a impregnação de agentes desidratantes, sendo os mais usados: cloreto de zinco (ZnCl_2) (THUE *et al.*, 2016), hidróxido de sódio (NaOH), ácido fosfórico (H_3PO_4) (ZHU *et al.*, 2016), hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou carbonato de potássio K_2CO_3 , comumente misturado ao precursor pirolisado, com posterior ativação (MESTRE *et al.*, 2011) ou através de impregnação do agente ativante sobre a matéria-prima (resíduo) seguida da pirólise e ativação (BARBOSA *et al.*, 2014; DE CASTO *et al.*, 2015). Por meio de ativação química que apresenta vantagem de ativação em temperaturas mais baixas (SAWANT *et al.*, 2017). O presente trabalho consistiu na preparação e caracterização de CA's a partir de sementes de melão como promissor agente adsorptivo para remoção de corante azul de metileno.

2. METODOLOGIA

2.1 Coleta e Preparação de Amostra de Sementes de Melão

As amostras de sementes de melão, tipo amarelo (*Cucumis melo*) Figura 1(A), foram doadas pelo Restaurante Universitário da UFAM.

As sementes [Figura 1(B)] foram lavadas com água destilada para retirada da polpa residual, secas a temperatura ambiente por 24 h, trituradas em moinho de facas e deixada em estufa para secar a 100 °C por 12 h.

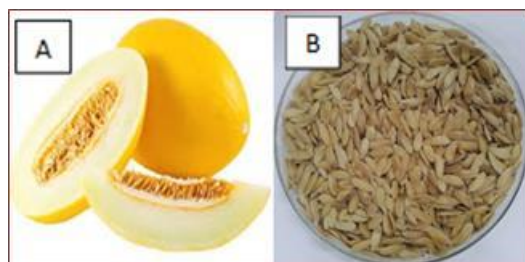


Figura 1. (A) Fruto melão amarelo e (B) sementes de melão secas (SM).

2.2 Preparação do Carvão Ativado

Em um cadinho de porcelana foi adicionado 30 g do material SM e pirolisado com taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200 °C por 1 h, em seguida aumentou-se a temperatura para 300 e 400 °C, respectivamente, com a mesma taxa de aquecimento. Após resfriamento no dessecador por 12 h foi pesado e lavado em papel filtro com água destilada para remoção de impurezas e seco em estufa a 110 °C por 24 h e armazenado em frasco de vidro, codificado como C-4. Em um béquer foram adicionadas massas de C-

4 e o agente ativante $ZnCl_2$ na razão 1:1, e água destilada, mantido em agitação mecânica durante 3 h para impregnação dos precursores. A mistura foi colocada em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h até secar para acentuar a impregnação. Em seguida, o material foi colocado em forno mufla, em atmosfera de oxigênio, a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Após o arrefecimento, o material foi lavado com solução de ácido clorídrico (HCl) 50 % sob agitação por 30 min (PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016) e seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. O CA ativado resultante foi armazenado em frasco e codificado como CAZn-4. Repetiu-se o procedimento a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ obtendo-se o material codificado como CAZn-5.

Esse procedimento foi repetido com agente ativante K_2CO_3 nas temperaturas de 400 e $500\text{ }^\circ\text{C}$. Em atenção a etapa de lavagem, a solução de HCl foi K_2CO_3 lavado só com água destilada até pH neutro do filtrado. Os materiais CA's ativados foram codificados como CAK-4 e CAK-5, respectivamente.

2.3 Caracterização dos Materiais

A técnica de Difração de Raios X (DRX), método do pó, permite informar sobre a estrutura do material, sendo possível identificar os arranjos e as fases cristalinas da amostra. O método em materiais sólidos (única fase ou múltiplas fases cristalinas e/ou não cristalinas), é rápido, confiável nos resultados e quantificação das fases (TILLEY, 2014). Os dados de DRX das amostras foram registrados em um difratômetro PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), equipado com um monocromador de grafite e com radiação de fonte $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$), com corrente de 40 mA e tensão de 40 kV, no intervalo ângulo 2θ de 10 a 90° e avanço de 2 min^{-1} . O Si foi usado como padrão interno.

A espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica para estimar qualitativamente os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais (TUCUREANU *et al.*, 2016). Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Thermo Electron, modelo Nicolet iS10, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} . Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a obtenção de imagens, quando um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, uma parte desse feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de alta resolução (DUARTE *et al.*, 2013). As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta 250, operando a 20 kV e 60 pA . Cada amostra foi colocada em um suporte metálico (stub) com auxílio de fita de carbono, e então metalizadas em um equipamento

Quorum Technologies, modelo Q150 RES; deposição de íons de ouro (Au) sobre as amostras (LACERDA e COUCEIO, 2019).

A área superficial específica (ASE) foi estimada pela Equação 1 utilizando os valores de capacidade de adsorção máxima dos adsorventes (CA) com o modelo de Langmuir com o uso de azul de metileno como adsorbato (STAVROPOULOS e ZABANIOTOU, 2005).

$$ASE(m^2 g^{-1}) = ASE_{MB} \times Q_m \quad (1)$$

onde ASE_{MB} é a área superficial do azul de metileno ($1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$) e Q_m é a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes (mg g^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pirólise das sementes de melão conduziu a formação de carvão [Figura 2(A)], que igualmente a todos os CA's obtidos apresentaram aspecto seco, cor preta, partículas de pequenos tamanhos e irregulares. Na Figura 2(B) é possível ver estas características típicas de CA na amostra CAZ-4. No processo de pirólise ocorre a retirada de alcatrão e outros resquícios orgânicos que pode obstruir os poros do material adsorvente (SCHMIDT, 2011).

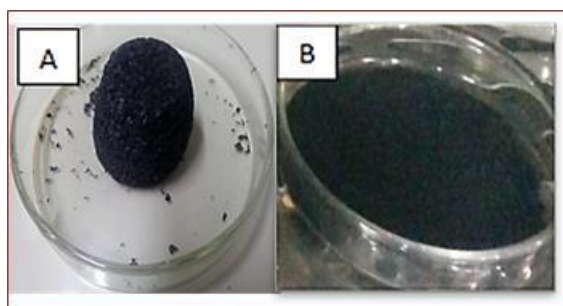


Figura 2. Aspecto organoléptico do carvão de **(A)** SM e **(B)** do CAZ-4.

3.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 3 mostra os DRX dos CA's nas temperaturas de 400 e 500 °C e dos agentes ativantes $ZnCl_2$ e K_2CO_3 .

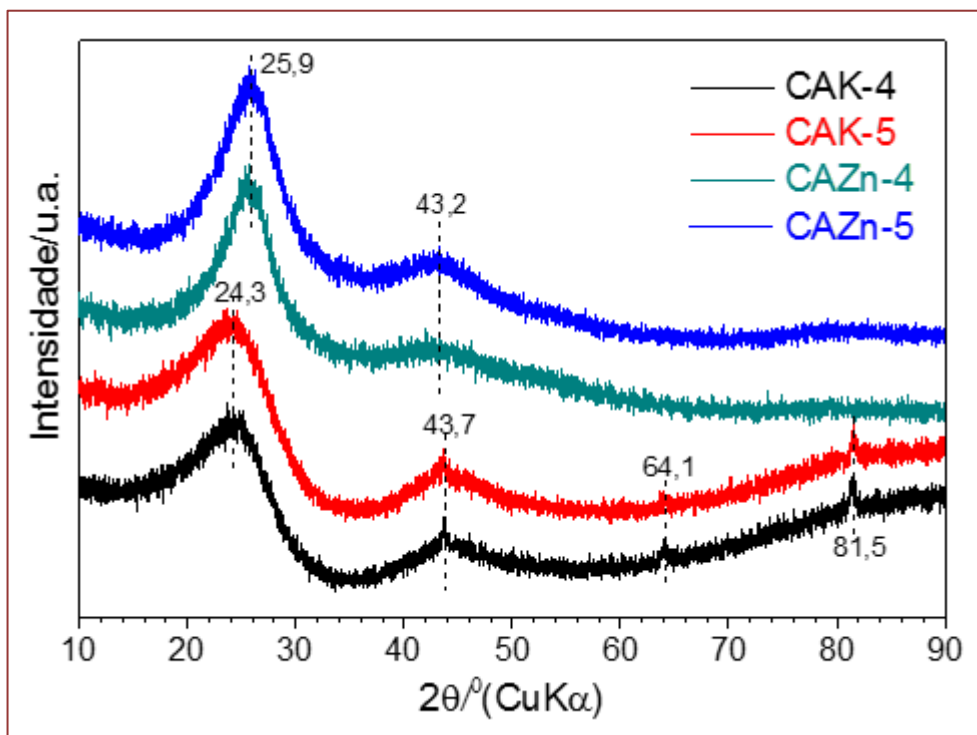


Figura 3. Difratomogramas de raios X dos carvões ativados CAZ-4, CAZ-5, CAK-4 e CAK-5.

Todas as amostras apresentam perfis gráficos semelhantes entre si com formação de halos alargados próximos a $24,3 - 25,9$ e $43,7 - 43,2^\circ$ em 2θ correspondentes aos planos hkl (002) e (101), respectivamente, que sugere estrutura amorfa predominantemente que nesse caso são compatíveis com carvão (SILVA, 2020). Esses dados condizem com o fato de as amostras serem dos CA's. Os carvões CAK-4 e CAK-5 apresentaram algumas reflexões de fase cristalina $64,1$ e $81,5^\circ$ em 2θ dispersas na fase amorfa que são características de impurezas adquiridas na preparação do carvão.

3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorções no infravermelho dos CA's são mostrados na Figura 4. Os espectros apresentam perfis gráficos muito semelhantes entre si, de material lignocelulósico. As bandas em 3432 , 2927 , 1625 e 1107 cm^{-1} , são típicas dos modos de vibrações de O-H, C-H, C=C e C-O, respectivamente, que sugere ser característicos de material carbonáceo (SOKOLOVIC *et al.*, 2012). Como visto em 3432 cm^{-1} observa-se uma banda larga de absorção típica de estiramento vibracional de O-H de grupos fenóis e álcoois. A banda de absorção na região de 2927 cm^{-1} é característica de vibração simétricas e assimétricas de grupo C-H. Enquanto a presença da banda em 1625 cm^{-1} é atribuída a vibrações de grupo C=C de anéis aromáticos típicos de materiais

carbonáceos. A presença de banda em 1107 cm^{-1} estiramento C-O típico de anidrido carboxílico, éter, lactona ou fenol.

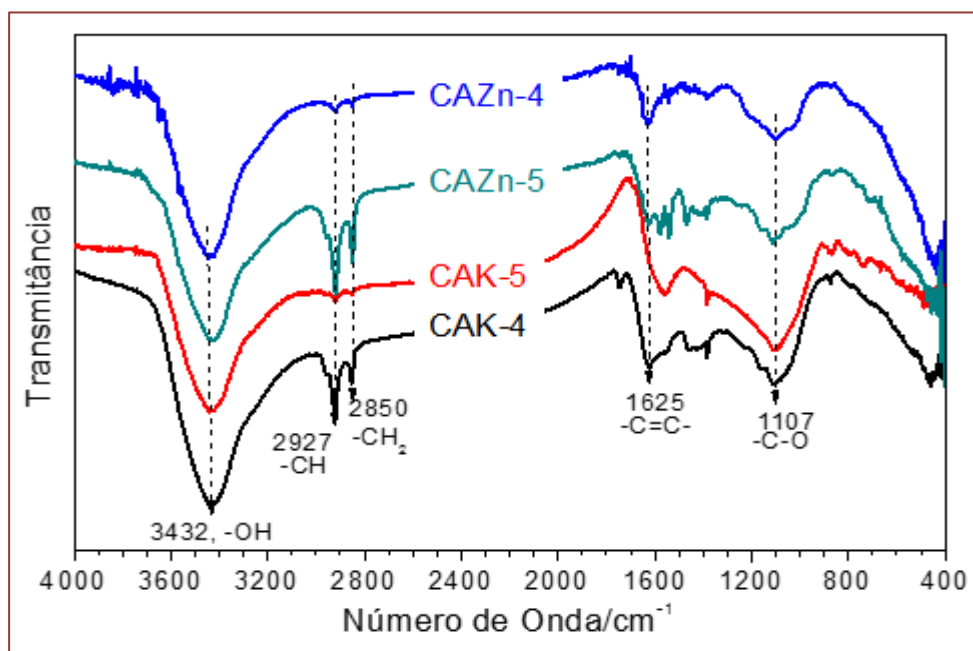


Figura 4. Espectros no infravermelho das amostras de CAZn-4, CAZn-5, CAK-4 e CAK-5 no intervalo de 4.000 a 400 cm^{-1} .

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras em estudo do SM *in natura*, do carvão de SM e dos carvões ativados preparados com diferentes agentes ativados e temperaturas de ativação (CAZ-4, CAZ-5, CAK-4 e CAK-5).

Ao comparar a imagem da amostra SM *in natura* [Figura 5(A)] e o carvão de SM [Figura 5(B)] observa-se mudança na morfologia, que de acordo com Duarte (2017) é consequência do tratamento no processo de pirólise do material orgânico em que o grau de desordem das camadas e espaços ou poros já existentes na matéria-prima aumentam no material carbonáceo. Por outro lado, a amostra SM *in natura*, não possuem poros, mas mostra superfícies irregulares; no entanto, quando carbonizados deixar manifestar possíveis poros de diversos tamanhos e formas.

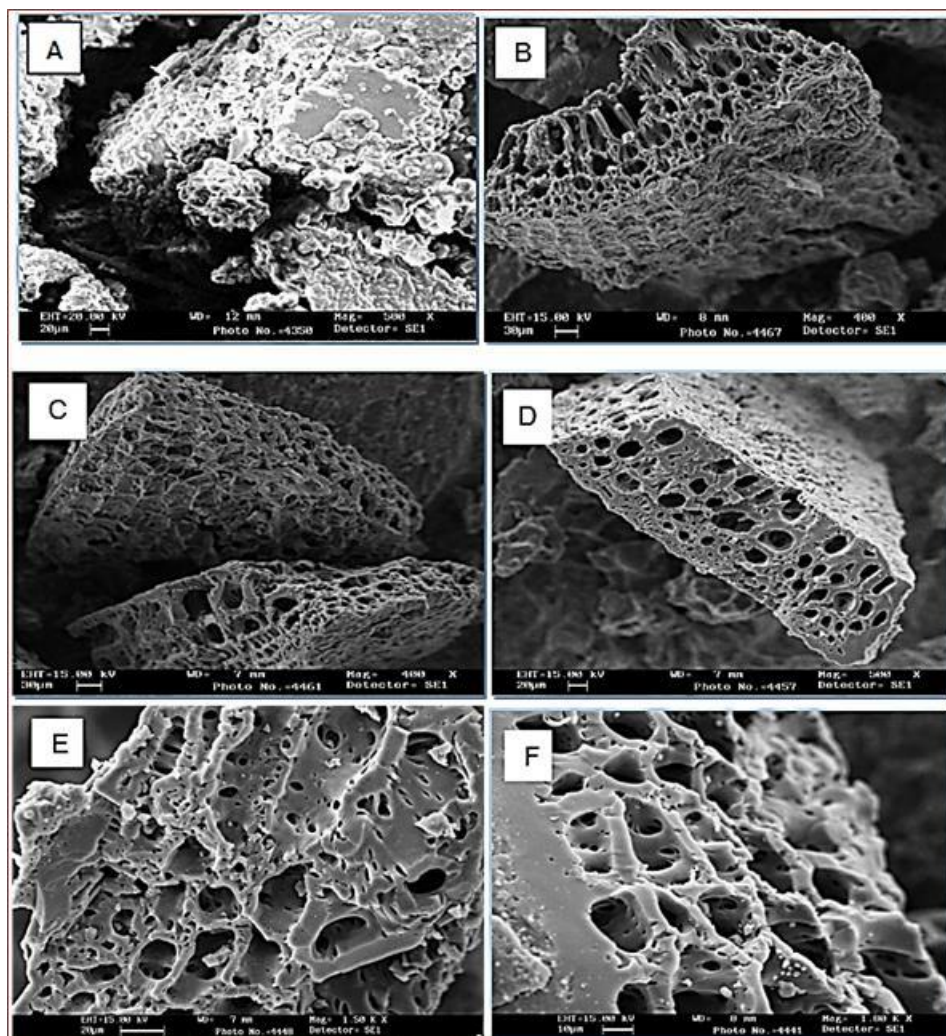


Figura 5. Imagens de MEV das amostras **(A)** SM *in natura*, **(B)** Carvão de SM, **(C)** CAK-4, **(D)** CAK-5, **(E)** CAZn-4 e **(F)** CAZn-5.

Contudo, quando os carvões foram ativados pelos agentes ativantes ocorreu um aumento de poros na superfície por causa da desobstrução de poros (PRAUCHNER *et al.*, 2016). Nas Figuras 5(E) e (F), é observado uma quantidade de poros superior nos CA's ativados com $ZnCl_2$ em comparação aos ativados com K_2CO_3 [Figuras 5(C) e (D)]. As imagens dos CA's mostra que o aumento na temperatura de pirólise para $500\text{ }^\circ\text{C}$ favoreceu o desbloqueio dos poros e a formação de outros observados, ver as Figuras 5E e 5F (DE SALES *et al.*, 2015; DIZBAY-ONATA *et al.*, 2017).

Esses aspectos morfológicos sugerem o aumento significativo na capacidade de adsorção do CA devido ao surgimento de poros, que podem servir de canais de deslocamento para fluidos, levando assim com maior facilidade gases ou líquidos aos poros mais internos, promovendo adsorção de maior quantidade de adsorvato (NOBRE *et al.*, 2015).

3.4. Área Superficial Específica (ASE)

A Tabela 1 mostra os valores de área superficial específica estimada pelo método do azul de metileno (STAVROPOULOS e ZABANIOTOU, 2005).

Tabela 1. Área superficial especificados carvões ativados CAZn-4, CAZn-5, CAK-4 e CAK-5.

Amostra	Q_m (mg g ⁻¹)	ASE (m ² g ⁻¹)
CAZn-4	89,3	172,3
CAZn-5	95,2	183,7
CAK-4	6,1	11,7
CAK-5	9,3	17,9

A ASE do CAZn-5 apresentou melhor resultado de 183,7 m² g⁻¹, o que pode fornecer melhores locais de superfície ativa no carvão corroborando com os resultados observados na literatura (AMODE *et al.*, 2016).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As sementes de melão usadas na obtenção de CA, após o processo de pirólise que potencializou a estrutura porosa mostrou-se uma excelente característica qualitativas para produção de CA e potencial para sua utilização como adsorvente de baixo custo.

As caracterizações como a Difração de Raios X demonstraram que os carvões de semente de melão não apresentam cristalinidade. Por meio das análises do MEV, foi possível notar uma estrutura porosa para o CA com ZnCl₂ e K₂CO₃ e os espectros de infravermelho apresentaram bandas dos grupos funcionais característicos em carvão.

A estimativa da área superficial específica pelo método do azul de metileno sugere que o cloreto de zinco (ZnCl₂) sugere uma maior capacidade de adsorção em relação a K₂CO₃.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Materiais – LABMAT/UFAM pelas análises de DRX e ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica – LTMOE/INPA pelas análises de MEV. Ao Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho – LABIV da Central Analítica da UFAM pela análise de FTIR.

REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, M.; LAY, E. N.; SANJARI, E. Experimental analysis on effects of cycling operation of methane adsorption and desorption on monolithic activated carbon. *Energy Procedia*, v. 141, p. 332-338, 2017.

AL BAHRI, M.; CALVO, L.; LEMUS, J.; GILARRANZ, M. A.; PALOMAR, J.; RODRIGUEZ, J. J. Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 198, p. 346-354, 2012.

AMODE, J. O.; SANTOS, J. H.; ALAM, Z. Md.; MIRZA, A. H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (*Metroxylon spp.*) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, v. 7, p. 333-345, 2016.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana. *Acta Ambiental Catarinense*, v. 10, n. 1, p. 2, 2013.

CHEUNG, W. H.; LAU, S. S. Y.; LEUNG, S. Y.; IP, A. W. M.; MCKAY, G. Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 3, p. 515-523, 2012.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DE SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

DIZBAY-ONATA, M.; VAIDYAB, U. K.; LUNGUC, C. T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. *Industrial Crops and Products*, v. 95, p. 583-590, 2017.

DUARTE, F. V.; MORAIS, F. J.; M-HÓDAR; MADEIRA, L. M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 232, p. 4-41, 2013.

DUARTE, R. V. L. Preparação de compósitos de óxido de ferro e carvão ativado do ouriço (mesocarpo) da castanha-do-Brasil para remoção de corante azul de metileno em meio aquoso. 2017. 110 f. Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, 2017.

FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from melon (*Citrullus vulgaris*) seed hull by microwave-induced NaOH activation. *Desalination and Water Treatment*, v. 47: 1-3, p. 130-138, 2012.

KARAÇETIN, G.; SI RIKAYA, S.; ĞLU, I. A. Adsorption of ethylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, p. 270-276, 2014.

LACERDA, D. I. S., COUCEIRO, P. R. C. MCM-41 derivada de sílica de esponja de água doce como suporte para HPW aplicado na esterificação de ácido oleico. *Revista Virtual Química*. v. 11, n. 4, p. 1106-1121. 2019.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

MARIANO, F. A. F.; COUCEIRO, P. R. C. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 7, p. 2202-2220, 2015.

MELO, M. L. S.; NARAIN, N.; BORA, P. S. Characterisation of some nutritional constituents of melon (*Cucumis melo hybrid AF-522*) seeds. *Food Chemistry*, v. 68, p. 411-414, 2000.

MESTRE, A. D.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. S.; CARVALHO, A. P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8253-8260, 2011.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M. S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. *Scientia Forestalis*, v. 43, n. 107, p. 693-702, 2015.

PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; SILVA, N. M.; SOUSA, L. F.; BONOMO, R. C., SOUZA, A. O. SOUZA, M. O. G.; FONTAN, R. C. I., Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 476-486, 2014.

PEREIRO, R. J. S. Carvões ativados como catalisadores em reações de produção de aromas. 2016. Tese de Doutorado. Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Caparica, 98 f. 2016.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amazonica*, v. 42, n. 4, p. 541-548, 2012.

PRAUCHNER, M. J.; KARIM SAPAG, FRANCISCO RODRÍGUEZ-REINOSO, TAILORING. Biomass-based activated carbon for CH_4 storage by combining chemical activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$ and physical activation with CO_2 . *Carbon*, v. 110, p. 138-147, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M.J.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; MACHADO, F. M.; THUE, P. S.; VAGHETTI, J. C. P.; UMPIERRES, C. S.; GUTTERRES, M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 504, p. 105-115, 2016.

ROLIM, P.; MACEDO, de G. R. Potencial de utilização de resíduo de melão como ingrediente probiótico. In: Anais do simpósio nacional de bioprocessos e simpósio de hidrólise enzimática de biomassas (SHEB), 2015. Anais eletrônicos Campinas, Galoá, 2015. Disponível em: <<https://proceedings.science/sinaferm/sinaferm-2015/papers/potencial-de-utilizacao-de-residuo-de-melao-como-ingrediente-prebiotico?lang=pt-br>> Acesso em: 25 abr. 2021.

SAWANT, S. Y.; MUNUSAMY, K.; SOMANI, R. S.; JOHN, M.; NEWALKAR, B. L.; BAJAJ, H. C. Precursor suitability and pilot scale production of super activated carbon for greenhouse gas adsorption and fuel gas storage. *Chemical Engineering Journal*, v. 315, p. 415-425, 2017.

SCHMIDT, C. G. Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do cloro da água potável. 2011. 77 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS, 2011.

SILVA, R. S. R. Processamento e caracterização do carbono vítreo reticulado modificado com grafite expandida. 2020. 79 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. São José dos Campos, 2020.

SILVA, W. J. Produção de filtrantes ativados a partir do aproveitamento de resíduo: uma proposta para a proteção respiratória ocupacional. 149 f. 2015. Tese de Doutorado. Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2015.

SOKOLOVIC, M. J.; RODOLJUB, D. S.; MARKOVIC, S. Z. Activation of oxidized surface of anthracite waste coal by attrition. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 48, n. 1, p. 5-18, 2012.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A.; Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, 2005.

THUE, P. S.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; SIELIECHI, J. M.; MACHADO, F. M.; DOTTO, G. L.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P. Preparation, characterization, and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 223, p. 1067-1080, 2016.

ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR Spectroscopy for carbon family study, critical. *Reviews in Analytical Chemistry*, v. 46, n. 6, p. 502-520, 2016.

ZHU, G. Z.; DENG, X. L.; HOU, M.; SUN, K.; ZHANG, Y. P.; LI, P.; LIANG, F. M. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. *Fuel Processing Technology*, v. 144, p. 255-261, 2016.

CAPÍTULO

06

Modificação de argila por ativação térmica para adsorção de antocianinas do de açaí (*Euterpe precatoria Mart.*)

Alexandra Lizandra Gomes Rosas

Ana paula Miléo Guerra de Carvalho

Ygor geann dos Santos Leite

Silma de Sá Barros

Ariadne Pimentel Machado

Pedro Henrique Campelo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.
E-mail: lizandra.rosas2015@gmail.com

RESUMO

O desenvolvimento de novos corantes naturais utilizando pigmentos de origem vegetais beneficiados em argila e podem ser uma alternativa para substituir o uso de corantes artificiais. Este estudo basear-se na análise da eficiência da argila comestível e o efeito da ativação térmica nas propriedades de adsorção, visando avaliar a capacidade de purificação das antocianinas extraídos do açaí (*Euterpe precatoria Mart.*), tendo em vista que a ativação térmica possibilita algumas mudanças ou deformações na estrutura cristalina dos argilominerais modificadas pelo aquecimento (desidratação, desidroxilação, decomposição e formação de novas fases, vitrificação). Este estudo foi conduzido a partir da obtenção do suco de açaí clarificado, obtido através de ultracentrifugação a 10.000 rpm durante 10 minutos a 4°C, a argila passou por um tratamento térmico na temperatura de 300°C por 1 h. Para a sorção das antocianinas em argila foi adicionada os teores de 2, 4, 6 e 8% m/m (base seca) de argila ativada termicamente em 100 mL de suco de açaí clarificado. A mistura obtida (antocianinas/argila) foi agitada em um agitador magnético a 50 rpm durante 1 h, homogeneizada em um Ultra-Turrax a 30.000 rpm durante 5 min, centrifugado por 3.000 rpm durante 10 min e liofilizada a -55°C. Os complexos beneficiados foram analisados por meio de FRX, DRX e FTIR. Onde os valores encontrados em porcentagens dos elementos presentes na amostra de argila foram: Silício (majoritário); Alumínio; Cálcio e outros. Através da análise de DRX foi possível identificar os principais picos característicos da argila contendo fases, como a montmorilonita que é referente ao plano

cristalográfico (0 0 1) equivalente a 6,774 °, e o Quartzo no intervalo 26,612° que é característico dos grupos da argila. A análise de FTIR revelou uma banda em cm-1 atribuídos à formação do beneficiamento de antocianinas/Argila. Conclui-se que as antocianinas do suco clarificado estão intercaladas entre as lamelas da argila podendo tornasse um potencial de um corante natural.

Palavras-chave: Argila Montmorilonita; Adsorção de pigmentos; Corante natural; Ativação térmica.

MODIFICATION OF CLAY BY THERMAL ACTIVATION FOR ADSORPTION OF ANTHOCYANINS FROM AÇAÍ

ABSTRACT

The development of new natural dyes using plant-based pigments processed in clay and can be an alternative to replace the use of artificial dyes. This study is based on the analysis of the efficiency of edible clay and the effect of thermal activation on the adsorption properties, aiming to evaluate the purification capacity of anthocyanins extracted from açaí (*Euterpe precatoria* Mart.), considering that thermal activation enables some changes or deformations in the crystal structure of clay minerals modified by heating (dehydration, dehydroxylation, decomposition and formation of new phases, vitrification). This study was conducted from the obtainment of clarified açaí juice, obtained through ultracentrifugation at 10,000 rpm for 10 minutes at 4°C, the clay underwent a thermal treatment at a temperature of 300°C for 1 h. For the sorption of anthocyanins in clay, the contents of 2, 4, 6 and 8% m/m (dry basis) of thermally activated clay were added in 100 mL of clarified açaí juice. The mixture obtained (anthocyanins/clay) was stirred in a magnetic stirrer at 50 rpm for 1 h, homogenized in an Ultra-Turrax at 30,000 rpm for 5 min, centrifuged at 3,000 rpm for 10 min and lyophilized at -55°C. The benefited complexes were analyzed using FRX, DRX and FTIR. Where the values found in percentages of elements present in the clay sample were: Silicon (majority); Aluminum; Calcium and others. Through XRD analysis it was possible to identify the main characteristic peaks of clay containing phases, such as montmorillonite which is related to the crystallographic plane (0 0 1) equivalent to 6.774°, and Quartz in the 26.612° interval which is characteristic of clay groups . FTIR analysis revealed a band in cm-1 attributed to the formation of anthocyanins/clay processing. It is concluded that the anthocyanins of the clarified juice are intercalated between the clay lamellae and could become a potential for a natural dye.

Keywords: Montmorillonite clay; Pigment adsorption; Natural dye; Thermal activation.

1. INTRODUÇÃO

As argilas são matérias-primas provenientes de material natural, terroso, com granulometria inferior a 2 μ m, que geralmente adquire plasticidade ao adicionar-se água (MERCIER *et al.*, 2019). São provenientes de rochas sedimentares que contém materiais argilosos (argilominerais) (SCHWEIZER *et al.*, 2019). As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas quase bidimensionais, empilhadas como “flocos de aveia” (LAZARATOU *et al.*, 2019). O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita e a montmorilonita (DOI *et al.*, 2019).

Argilas em seu estado natural ou após ativação térmica, química ou ácida, tem a capacidade de adsorver pigmentos (ASUHA *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2019). Argila bentonita pode ser definida como um mineral constituído essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico) (TEMRAZ *et al.*, 2016), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (CHULKOV *et al.*, 2012; UDDIN, 2017).

As montmorilonitas apresentaram um conjunto de características estruturais que as tornam atraentes para o desenvolvimento de catalisadores e material adsorvente tais como, área superficial elevada, capacidade de troca catiônica, abundância na natureza e baixo custo (CHAHARDAHMASOUMI *et al.*, 2019). As formas mais comuns de modificar argilominerais são: ativação ácida, intercalação e pilarização (TZOU *et al.*, 2019), imobilização de molécula com grupos funcionais pela formação de ligação covalente nas bordas dos cristais e/ou região interlamelar – funcionalização e organofuncionalização e tratamento térmico (MARSH *et al.*, 2018; RANGEL *et al.*, 2018).

O processo adsorvente das argilas é um processo de purificação ou separação de um componente específico (adsorbato) de uma fase líquida sendo transferida para a superfície de um sólido (adsorvente) (LAWAL *et al.*, 2019). Após a interação entre eles, podem ser empregadas como peneiras moleculares como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais (SHAMSUDIN *et al.*, 2019). Suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos, metais e corantes, remoção de impurezas, entre outros (ISLAM *et al.*, 2019).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho consistiu na avaliação do potencial de argila ativada termicamente (300°C) como protetor de antocianinas de sucos de açaí analisado pela técnica de difração de raios X (DRX).

2. METODOLOGIA

Extração da Polpa e Produção do Suco Clarificado de Açaí.

A matéria-prima utilizada nesta pesquisa consistiu no suco clarificado dos frutos do açaí in natura coletados no Instituto Federal do Amazonas (IFAM – CMZL). No laboratório, os frutos foram pesados, em seguida foi feita a seleção do produto, em que os frutos verdes foram excluídos. Os frutos selecionados foram pré-lavados em água corrente, flotados, sanitizados em água clorada por 20 min, utilizando uma solução de água sanitária de 2 % de cloro ativo. Após lavados e branqueados por imersão em água quente a 100 °C por 5 min, passaram por imersão em água com gelo por 2 min, sendo, posteriormente, despulpados em uma despulpadeira de frutas (DES-10 aço Bivolt).

As sementes foram pesadas para o cálculo de rendimento chegando a 40 %*m/m*. Para medir a quantidade aproximada de açúcares da polpa fora utilizado um Refratômetro Digital Brix (Ma871), previamente calibrado com água destilada, e cuja análise, realizada em triplicata, apontou para 0,40 kg de polpa Tipo A (brix), obtida de acordo com as normas padrões (BRASIL, 2018; ZENEBON *et al.*, 2008). O suco de açaí clarificado (diluição de 1/1) foi obtido através de ultracentrifugação a 10.000 rpm durante 10 min a 4 °C em centrífuga Hitachi (CR21GIII) (RIBEIRO *et al.*, 2018a). O suco clarificado foi armazenado para a produção dos complexos antocianinas/argila, permitindo avaliar o teor de umidade para determinar a quantidade de argila em cada concentração.

Teor de Umidade

Este método avalia o teor total de água eliminada do suco e determina sua base seca. Nesse processo fora utilizada uma estufa, inicialmente aquecida na temperatura de 105°C. Pesou-se em uma balança analítica, 2 mL de suco da amostra em cadinhos de porcelana secos, já pesados e registrados anteriormente. O transporte desses cadinhos foi realizado com o auxílio da pinça, para que não fossem contaminados com a umidade das mãos. Posteriormente, foram colocados na estufa a 105 °C por 30 min, e em seguida transferidos para o dessecador de sílica gel até atingir a temperatura ambiente. Após esse procedimento, os cadinhos foram pesados, e levados novamente à estufa por mais 30 min (ZENEBON *et al.*, 2008a). Esse processo foi repetido, até que sua massa permanecesse constante. A massa dos cadinhos foi descontada para a obtenção do teor de umidade e o fator de correção de umidade. Por este motivo os resultados deste trabalho foram expressos em base seca. O fator de correção de umidade encontrada foi de 98,55 % de água é 1,45 % de sólidos.

Preparo da Argila Ativada Termicamente

A argila clarificante Custom (ACC) fornecida pela empresa BENTONISA do Nordeste S.A. (João Pessoa, Brasil). Foi submetida ao tratamento térmico em um forno tubular horizontal, modelo FT - 1200/H, sem atmosfera controlada, na temperatura de 300 °C durante 1 h.

Sorção de Antocianinas em Argila

A argila ativada termicamente (300 °C) foi adicionada nos teores de 2, 4, 6 e 8% *m/m* (base seca), em 100 mL de suco de açaí clarificado, cada. A mistura dos complexos antocianinas/argila foi agitada em um agitador magnético MARTE - MAG6 a 50000 rpm durante 1 h, homogeneizada em um Ultra-Turrax (Gehaka HU-15/5 220V) a 30000 rpm durante 5 min, centrifugar por 3000 rpm durante 10 min e liofilizada a -55 °C (RIBEIRO *et al.*, 2018).

Fluorescência de Raios X (FRX)

Para quantificar os elementos constituintes da argila comercial foi realizada análise de espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), em espectrômetro FRX Panalytical, modelo Epsilon 3-X, com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e gás hélio (pressão 10 atm).

Difração de Raios X (DRX)

Os complexos em pó foram analisados por DRX, em um difratômetro de raios X convencional Panalytical, modelo Empyrem, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os dados de DRX das amostras foram registrados no intervalo angular 2θ de 3 a 60°. Os dados da amostra foram normalizados e plotados gerando gráficos de difratometria com a ficha CIF-GLOBAL obtido na base de dados American Mineralogist Crystal Structure Data base (AMCSD, sítio: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A determinação das interações eletrostáticas e possíveis interações entre o suco de açaí liofilizado e a argila. Foram obtidos usando um Espectrofotômetro de Luz Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Shimadzu IR Prestige-21 com software IRsolution versão 1.6 no intervalo de 800 a 4000 cm^{-1} , com 64 scans e resolução de 1,0 cm^{-1} . A amostra foi misturada com KBr na proporção de 1:100 e prensada em forma de pastilha ou disco

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de Raios X (FRX)

As porcentagens dos elementos presentes na amostra foram as seguintes: Silício (Si) = 56,06 %, Ferro (Fe) = 20,48 %, Alumínio (Al) = 12,84 % e Cálcio (Ca) = 2,96 %. Os valores percentuais foram muito próximos do esperado para os elementos característicos da montmorilonita (PLATA *et al.*, 2021).

Com a ativação, pode ocorrer diminuição do espaço interlamelar, pois ocorre troca dos cátions de compensação por H⁺. O que está dentro do normal para argila que têm como principal cátion de compensação o cálcio (LI *et al.*, 2018; TOURNASSAT *et al.*, 2011).

Difração de raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta os perfis das amostras de argila pura (ACC_PURA), argila ativada termicamente (300^o_PURA) e os complexos de argila ativada termicamente incorporadas com antocianinas. Através da análise de DRX é possível observar o deslocamento dos picos para ângulo menores. Identificado desta forma as fases cristalinas segundo as posições dos picos e pelas distâncias interplanares.

Ao analisar os difratogramas podemos observar que em todos os padrões de difração, os picos de difração observados em valores 2θ de 6,574, 12,088, 19,866, 20,829, 23,532, 26,597, 27,493, 28,543, 35,141, 36,501, 39,534, 41,141, 42,424, 45,721, 50,090, 54,879, 55,229 e 59,905°, correspondendo a (001), (002), (020), (111), (004), (113), (005), (114), (025), (13-2), (133), (116), (007), (13-5), (045), (151), (046) e (047) planos cristalográficos, respectivamente, em consonância com o registro CIF-GLOBAL.

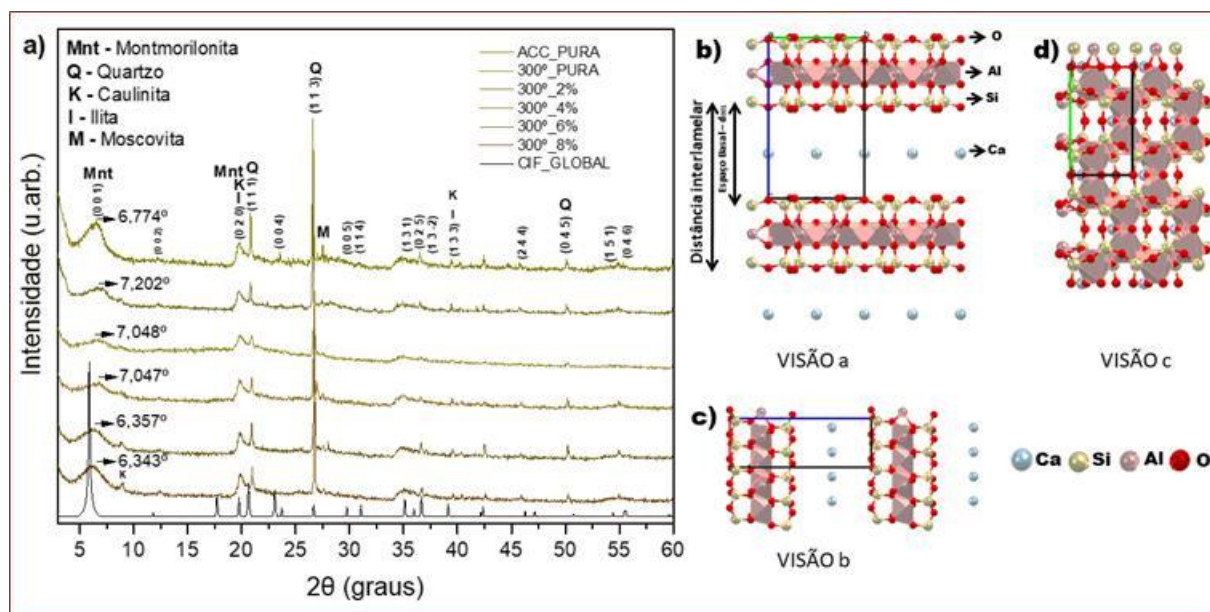


Figura 1. Padrão de DRX e o parâmetro de rede célula da unitária da argila. a) perfil de DRX da ACC_PURA sobrepondo o perfil ACC tratada termicamente (300 °C); b) padrão do parâmetro de rede teórico da estrutura cristalina da montmorilonita do CIF-GLOBAL; Visão a; c) Visão b d)

Visão c.

A argila apresentou picos contendo fases de montmorilonita (Mnt) de plano cristalográfico (001) em $2\theta = 6,574^\circ$, de Illita em $2\theta = 19,866^\circ$ referente ao plano que é característico das bentonitas sódicas, o Quartzo (Q) em $2\theta = 26,597^\circ$. Ao analisar os difratogramas podemos observar o deslocamento da fase de (Mnt) para ângulos menores a fase do Quartzo no plano cristalográfico (113) se mantém estável.

A modificação por ativação térmica pode levar a uma grande dispersão das folhas de argila. As montmorilonitas que têm como principal cátion de compensação o Ca^+ . Dessa forma, a maior distância interlamelar pode ser explicada pelo maior grau de adsorção da argila, ou seja, quanto maior o número de moléculas de antocianinas adsorvidas maior a distância interlamelar (LIMA *et al.*, 2020). O aumento do espaçamento interlamelar da Mnt ocorreu devido a uma reação entre algum grupo molecular de antocianinas, que possui caráter positivo e a hidroxila interna da camada octaédrica da Mnt, que possui caráter negativo (FOX *et al.*, 2020; LIMA *et al.*, 2020).

Para melhor representação da montmorilonita, um modelo de moléculas no padrão 3X3X3 foi gerado. Neste modelo da Figura 1b, c, d é possível observar um espaço de vacância da camada que está fracamente conectadas entre si por ligações de van der Walls possibilitando (YAMAGUCHI *et al.*, 2019). O que faz com que as suas moléculas tenham a tendência de se orientar em folhas paralelas empilhadas, para aumentar ao máximo a força atrativa entre elas pela aproximação de seus átomos (FONSECA *et al.*, 2019). Esta orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais confere uma estrutura laminada à bentonita o que faz com que o seu reticulado cristalino apresente uma fácil clivagem basal (GRIM; KULBICKI, 1961; KRUTPIJIT *et al.*, 2019).

O pico da fase em 2θ do Quartzo no intervalo $26,597^\circ$ não se deslocou para ângulos menores este resultado confirma que as antocianinas se intercalaram apenas nas lamelas da Mnt. O deslocamento em relação ao padrão teórico pode estar relacionado ao aumento do volume do parâmetro de rede, durante a incorporação de antocianinas as partículas são sucessivamente plasticidade e ampliadas, a diminuição do fator de multiplicidade e com fator de orientação preferencial indo para um estado amorfo (BOURG *et al.*, 2007; FONSECA *et al.*, 2016; FONSECA *et al.*, 2017). Confirmando a intercalação das antocianinas entre as camadas de Mnt. Os resultados corroboram com a capacidade de adsorção da argila e com o outros outores (RIBEIRO *et al.*, 2018a; RIBEIRO *et al.*, 2018b).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformação de Fourier (FTIR)

Os resultados são mostrados na Figura 2, apresentam as bandas observadas na região entre 3625 cm^{-1} que são correspondentes aos modos vibracionais de estiramento do grupo das hidroxilas, -OH, da superfície interlamelar da Mnt. As vibrações do grupo

OH podem ser afetadas pelo ambiente catiônico. Essa região do espectro mostra os grupos hidroxilas coordenada a cátions octaédricos.

Podemos observar as bandas de 2914 e 2853 cm^{-1} característica de CH_3 e CH_2 do suco clarificado (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Vibração de alongamento de $\text{C}=\text{O}$ e de $\text{C}=\text{C}$, vibração de flexão assimétrica de $\text{N}-\text{H}$, devido ao alongamento $\text{C}=\text{O}$ vibração do ácido caféico e seus derivados e devido ao alongamento da vibração de $\text{C}=\text{O}$ de lipídios e flavonóides (GARCIA-HERNANDEZ *et al.*, 2020). A banda em 1458 cm^{-1} pode estar relacionado a CH_3 , CH_2 , flavonoides e anéis aromáticos, onde o vibrações seriam a vibração de flexão de $\text{C}-\text{H}$ e a vibração de alongamento de aromáticos (PATLE *et al.*, 2020).

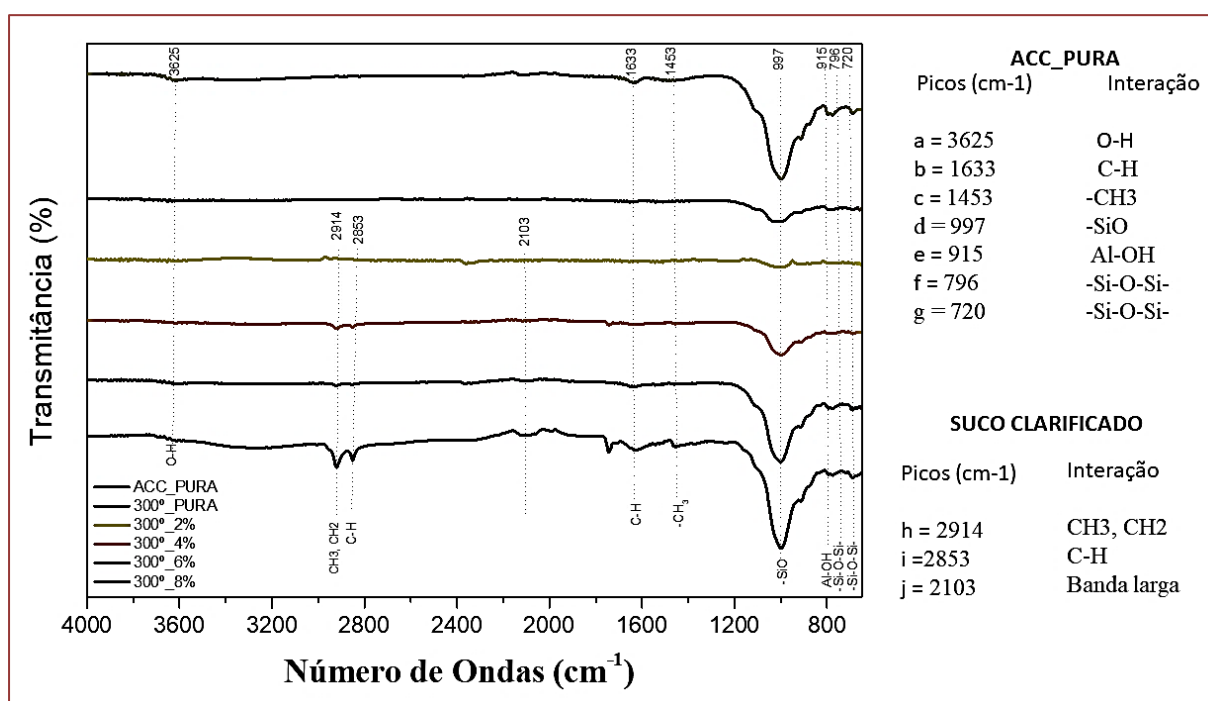


Figura 2. Espectros de FTIR de ACC_PURA sobreposto os complexos.

A banda em 1633 e 1453 cm^{-1} pode ser atribuído ao grupo $\text{C}=\text{O}$ de aldeídos adsorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo. Provavelmente, essas bandas são provenientes das moléculas de água que se ligaram tanto na superfície quanto entre as lamelas da Mnt. A banda intensa em 997 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) no plano, localizado dentro da estrutura cristalina. As bandas 796 e 720 cm^{-1} podem ser referentes ao grupo $\text{O}-\text{Al}-\text{OH}$ da superfície da estrutura interna.

As bandas do suco clarificado, conforme apareceram no espectro, as banda em 2914 e 2853 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\text{C}-\text{H}$ dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente, típicas de materiais com altos teores de carbono (ARAUJO *et al.*, 2019).

A banda de absorção 2103 cm^{-1} e larga e intensa trecho, que é considerada a principal banda característica das antocianinas, todas estas bandas observadas coincidem com as relatadas por outros autores para diferentes extratos contendo antocianinas (QIN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020).

Os espectros FTIR em conjunto com padrões de DRX são geralmente aplicados para ilustrar a configuração do modificador. Os números de ondas e as posições das bandas de vibrações principais significam que os danos estruturais na argila bentonita após o processo de incorporação ocorreram.

4. CONCLUSÃO

A preocupação do brasileiro com o consumo sustentável cresce a cada ano e está evidenciada em significativas mudanças em seu comportamento, na busca por alimentos saudáveis e por qualidade de vida. A buscar alimentos sem corantes artificiais e cada vez maiores. A pesquisa surge da necessidade de restaurar a cor do suco de açaí pasteurizado. Adicionado à argila intercalada com as antocianinas do suco de açaí a fim de assegurar a preservação de cor. Assim foi criado um complexo contendo antocianinas.

Para produzir um material com a intenção de restaurar a cor foi analisado métodos de incorporação de suco de açaí em ACC. Com modificação por tratamento térmico $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para avaliar os complexos fora feito análises a primeira foi o teor de umidade do suco clarificado para determinar a quantidade de argila necessária para ser usada em cada concentração $8\text{ }\%m/m$ em base seca para 100 mL de suco. A polpa de açaí apresentou sólidos totais de $16,3\text{ }\%^{\circ}\text{Brix}$ (tipo A) e o rendimento de polpa de $40\text{ }\%$ o suco correspondem ao que diz nas normas para obter um produto adequado ao consumo.

A ACC pura foi levada a análise de FRX para determinar seus elementos característicos o resultado corrobora com encontrado na literatura. Os complexos antocianinas/argila foram analisadas por DRX onde as antocianinas se fizeram presente entre o plano cristalográficos da Mnt. O deslocamento de picos 2θ para a esquerda confirmou a presença de bioativos na argila possivelmente as antocianinas.

As análises de FTIR demonstraram que as antocianinas foram intercaladas nas lamelas da argila em todos os sistemas, uma vez que as bandas, porém algumas bandas específicas como a da caulinita não foram observadas em nenhum dos espectros de transmissão avaliados.

As bandas obtidas no complexo possuem um perfil intensidade sem deslocamento de bandas características. Podem estar relacionados com a variação de

concentração da argila, densidade e empacotamento sendo atribuído à condição de reação intensiva através da combinação da ativação térmica.

A argila possui capacidades de adsorção podem ser melhorados por meio de certas modificações como do tratamento térmico. As antocianinas presentes no suco de açaí (*Euterpe precatoria* Mart) podem ser úteis para a estabilização de cor de uma variedade de alimentos processados ricos em antocianinas, bem como corantes alimentares estáveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação. O grupo de pesquisa gIBA, aos Laboratórios de Agroindústria (IFAM Campus Manaus Zona Leste); LABMAT; NANOPOL; LaMAC e Purificação de Biomoléculas e Síntese e Caracterização de Nanomateriais.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, R. O., SILVA Char, J., QUEIROZ, L. S., ROCHA Filho, G. N., COSTA, C. E. F., SILVA, G. C., ... & SOUZA, L. K. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, n. June, p. 821–830, 2019.

ASUHA, S., FEI, F., WURENDAODI, W., ZHAO, S., Wu, H., & ZHUANG, X. Activation of kaolinite by a low-temperature chemical method and its effect on methylene blue adsorption. *Powder Technology*, v. 361, p. 624-632, 2020.

BOURG, I. C.; SPOSITO, G.; BOURG, A. C. M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 312, n. 2, p. 297–310, 2007.

CHAHARDAHMASOUMI, S.; SARVI, M. N.; JALALI, S. A. H. Modified montmorillonite nanosheets as a nanocarrier with smart pH-responsive control on the antimicrobial activity of tetracycline upon release. *Applied Clay Science*, v. 178, n. January, p. 105135, 2019.

CHULKOV, A. N. DEINEKA, V. I., TIKHOVA, A. A., VESENTZEV, A. I., & DEINEKA, L. A. The influence of clay surface modification with berberine on the sorption of anthocyanins. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, v. 86, n. 3, p. 429–431, 2012.

DOI, A.; EJTEMAEI, M.; NGUYEN, A. V. Effects of ion specificity on the surface electrical properties of kaolinite and montmorillonite. *Minerals Engineering*, v. 143, n. August, p. 105929, 2019.

FONSECA, C. G.; SILVA, B. N. N.; HADDAD, J. F. S.; LIMA, L. L.; MORAES, P. I. R.; VAISS, V. S.; ANTUNES, F. P. N.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. DFT simulations of dissociative chemisorption of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing molecules on mixed oxides with Mg, Al and Zn. *Applied Surface Science*, v. 484, n. April, p. 524–533, 2019.

FONSECA, C. G.; CARVALHO, G. S. G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 132–140, 2016.

FONSECA, C. G.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na⁺-Montmorillonite using DFT calculations. *Applied Clay Science*, v. 143, n. December 2016, p. 212–219, 2017.

FOX, L.; MATTHEWS, L.; STOCKDALE, H.; PICHAIA, S.; SNOW, T.; RICHARDSON, R. M.; BRISCO, W. H. Structural changes in lipid mesophases due to intercalation of dendritic polymer nanoparticles: Swollen lamellae, suppressed curvature, and augmented structural disorder. *Acta Biomaterialia*, v. 104, p. 198–209, 2020.

GARCIA-HERNANDEZ, C.; SALVO-COMINO, C.; MARTIN-PEDROSA, F.; GARCIA-CABEZON, C.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. Analysis of red wines using an electronic tongue and infrared spectroscopy. Correlations with phenolic content and color parameters. *LWT*, v. 118, n. April, p. 108785, 2020.

GRIM, R. E.; KULBICKI, G. Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 46, n. 11-12, p. 1329-1369, 1961.

ISLAM, M. A.; ALI I.; KARIMB, S. M. A.; FIROZ, M. S. H.; CHOWDHURY, A.-N.; MORTON, D. W.; ANGOVE, M. J. Removal of dye from polluted water using novel nano manganese oxide-based materials. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, n. July, p. 100911, 2019.

KRUTPIJIT, C.; KRUTPIJIT, C.; TIAN, W.; JONGSOMJIT, B.; PJONTEK, D.; HERRERA, J. E. Lithium promotion in ethanol oxidative dehydrogenation over Al- modified Ag/Montmorillonite clays. *Molecular Catalysis*, n. November, p. 110717, 2019.

LAWAL, I. A.; KLINK, M.; NDUNGU, P.; MOODLEY, B. Brief bibliometric analysis of “ionic liquid” applications and its review as a substitute for common adsorbent modifier for the adsorption of organic pollutants. *Environmental Research*, v. 175, n. January, p. 34–51, 2019.

LAZARATOU, C. V.; VAYENAS, D. V.; PAPOULIS, D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. *Applied Clay Science*, n. February, p. 105377, 2020.

LEE, H.; YANG, S.; WI, S.; KIM, S. Thermal transfer behavior of biochar-natural inorganic clay composite for building envelope insulation. *Construction and Building Materials*, v. 223, p. 668–678, 2019.

LI, Y.; TIAN, G.; DONG, G.; BAI, S.; HAN, X.; LIANG, J.; MENG, J.; ZHANG, H. Research progress on the raw and modified montmorillonites as adsorbents for mycotoxins: A review. *Applied Clay Science*, v. 163, n. April, p. 299–311, 2018.

LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C.; SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; ZHUANG, G.; JABERA, M. Saponite-anthocyanin derivatives: The role of organoclays in pigment photostability. *Applied Clay Science*, v. 191, n. April, p. 105604, 2020.

MARSH, A.; ANDREW, H.; PASCALINE, P.; MARK, E.; PETE, W. Alkali activation behavior of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 166, n. February, p. 250–261, 2018.

MERCIER, P. H. J.; TYO, D. D.; ZBOROWSKI, A.; KUNG, J.; PATARACHAO, B.; KINGSTON, D. M.; COUILLARD, M.; ROBERTSON, G.; MCCracken, T.; NG, S. First quantification of <2 μm clay, <0.2 μm ultrafines and solids wettability in process streams from naphthenic froth treatment plant at commercial mined oil sands operations. *Fuel*, v. 237, n. April 2018, p. 961–976, 2019.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (Org.) *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020 p.

OLIVEIRA, R. N.; MANCINI, M. C.; OLIVEIRA, F. C. S.; PASSOS, T. M.; QUILTY, B.; THIRÉ, R. M. S. M.; MCGUINNESS, G. B. FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, n. 3, p. 767–779, 2016.

PATLE, T. K.; SHRIVAS, K.; KURREY, R.; UPADHYAY, S.; JANGDE, R.; CHAUHAND, R. Phytochemical screening and determination of phenolics and flavonoids in *Dilleniapentagyna* using UV-vis and FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 242, p. 118717, 2020.

PLATA, L. G.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. S. Release kinetics of multi-nutrients from volcanic rock mining by-products: Evidences for their use as a soil remineralizer. *Journal of Cleaner Production*, v. 279, p. 123668, 2021.

QIN, Y.; QIN, Y.; XU, F.; YUAN, L.; HU, H.; YAO, X.; LIU, J. Comparison of the physical and functional properties of starch/polyvinyl alcohol films containing anthocyanins and/or betacyanins. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 163, p. 898–909, 2020.

RABAT; C. M.; TOMÁS, R. Effect of water saturation on strength and deformability of building calcarenite stones: Correlations with their physical properties. *Construction and Building Materials*, v. 232, p. 117259, 2020.

RANGEL-RIVERA, P.; RANGEL-RIVERA, P.; BACHILLER-BAEZA, M. B.; GALINDO-ESQUIVEL, I.; RANGEL-PORRAS, G. Inclusion of Ti and Zr species on clay surfaces and their effect on the interaction with organic molecules. *Applied Surface Science*, v. 445, p. 229–241, 2018.

RIBEIRO, H. L.; Brito, E. S.; Souza Filho, M. D. S. M.; Azeredo, H. M. C. Montmorillonite as a reinforcement and color stabilizer of gelatin films containing acerola juice. *Applied Clay Science*, v. 165, n. April, p. 1–7, 2018b.

RIBEIRO, H. L.; OLIVEIRA, A. V.; BRITO, E. S.; RIBEIRO, P. R. V.; SOUZA FILHO, M. S. M.; AZEREDO, H. M. C. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. *Food Chemistry*, v. 245, n. July 2017, p. 966–973, 2018a.

SCHWEIZER, S. A.; BUCKA, F. B.; GRAF-ROSENFELLNER, M.; KÖGEL-KNABNER, I. Soil microaggregate size composition and organic matter distribution as affected by clay content. *Geoderma*, v. 355, n. August, p. 113901, 2019.

SHAMSUDIN, M. S.; AZHA, S. F.; SHAHADAT, M.; ISMAILA, S. Cellulose/bentonite-zeolite composite adsorbent material coating for treatment of N-based antiseptic cationic dye from water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 29, n. January, p. 100764, 2019.

TEMRAZ, M. G.; HASSANIEN, I. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluids. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 31, p. 791–799, 2016.

TOURNASSAT, C.; BIZI, M.; BRAIBANT, G.; CROUZET, C. Influence of montmorillonite tactoid size on Na–Ca cation exchange reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 364, n. 2, p. 443–454, 2011.

TZOU, Y.-M.; CHAN, Y.-T.; CHEN, S.-E.; WANG, C.-C., CHIANG, P.-N.; TEAH, H. Y.; HUNG, J.-T., WU, J.-J., LIU, Y.-T. Use 3-D tomography to reveal structural modification of bentonite-enriched clay by nonionic surfactants: Application of organo-clay composites to detoxify aflatoxin B1 in chickens. *Journal of Hazardous Materials*, v. 375, n. October 2018, p. 312–319, 2019.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 438–462, 2017.

YAMAGUCHI, S.; IHAR, D.; YAMASHITA, Y.; UEMOTO, Y.; YAHIRO, H. Catalytic oxidation of cyclic hydrocarbons with hydrogen peroxide using Fe complexes immobilized into montmorillonite. *Catalysis Today*, n. December, p. 0–1, 2019.

ZHANG, C.; SUN, G.; CAO, L.; WANG, L. Accurately intelligent film made from sodium carboxymethyl starch/ κ -carrageenan reinforced by mulberry anthocyanins as an indicator. *Food Hydrocolloids*, v. 108, n. February, p. 106012, 2020.

CAPÍTULO

07 Caracterização da zeólita NaP pelo método Rietveld sintetizada por meio da metacaulinita e sílica residual

Ygor Geann dos Santos Leite

Ariadne Pimentel Machado

Rosângela Viana de Lima Duarte

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: ygor.leite@fametro.edu.br

RESUMO

As zeólitas são materiais de estrutura altamente porosa de origens naturais e sintéticas, muito aplicadas em processos de adsorção, seleção molecular e catálise. Em específico as zeólitas do tipo NaP, devido as especificações de espessuras dos diâmetros dos poros passa ser de grande interesse industrial, principalmente como material catalisador. O presente trabalho apresentar os procedimentos de síntese do material zeólito em evidência via hidrotermal, utilizando como fonte silício os precursores: a metacaulinita obtida do tratamento térmico do solo caulínico e a sílica residual obtida de descartes de processos de cromatografia em coluna e camada delgada. A caracterização dos materiais precursores e a zeólita sintética foi realizada por Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X (DRX). A análises demonstraram um número significativo de reflexões relacionadas ao quartzo (SiO_2), sendo esta fase qualitativamente observada pelo FRX, condição que não interferiu na conversão da caulinita em metacaulinita. Os dados de DRX foram refinados pelo método Rietveld, demonstrando que a rota de síntese hidrotermal foi ideal para obtenção da zeólita NaP, atestando que o material obtido possuía significativos índices de cristalinidade, bastante similares a outros resultados obtidos na literatura.

Palavras-chave: Zeólita NaP. Hidrotermal. DRX. Refinamento Rietveld.

CHARACTERIZATION OF NaP ZEOLITE BY THE RIETVELD METHOD SYNTHESIZED THROUGH METACAULINITE AND RESIDUAL SILIC

ABSTRACT

Zeolites are materials with a highly porous structure of natural and synthetic origins, widely applied in adsorption, molecular selection and catalysis processes. In particular, the NaP-type zeolites, due to the specifications of the thickness of the pore diameters, are of great industrial interest, mainly as a catalyst material. The present work presents the synthesis procedures of the zeolite material in evidence via hydrothermal, using as silicon source the precursors: metakaolinite obtained from the thermal treatment of kaolinitic soil and the residual silica obtained from the disposal of column and thin layer chromatography processes. The characterization of the precursor materials and the synthetic zeolite was performed by X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction (XRD). The analyzes showed a significant number of reflections related to quartz (SiO_2), and this phase was qualitatively observed by FRX, a condition that did not interfere in the conversion of kaolinite into metakaolinite. The XRD data were refined by the Rietveld method, showing that the hydrothermal synthesis route was ideal for obtaining the NaP zeolite, attesting that the material obtained had significant crystallinity indices, very similar to other results obtained in the literature.

Keywords: Zeolite NaP. Hydrothermal. XRD. Rietveld Refinement.

1. INTRODUÇÃO

As peneiras moleculares são classificadas como materiais porosos, com espaços de tamanhos e espessuras variadas podendo em alguns apresentar certa uniformidade ao longo da estrutura do material. Por conta dessa condição, esses materiais são amplamente aplicados em procedimentos de adsorção, principalmente no que se refere a remediação de determinadas moléculas que possuem dimensões similares com os poros da peneira molecular.

Em relação a classe de materiais que abrangem as peneiras moleculares, Lima e colaboradores (2020) evidenciam que as zeólitas possuem certo destaque, principalmente pela variedade de estruturas, aumentando significativamente sua aplicação no meio científico e industrial. As zeólitas podem ser de origens natural e sintética, em que no segundo caso, se faz necessário a utilização de matérias-primas precursoras que possam atender as razões de Si/Al relativo ao tipo específico.

Sayago e colaboradores (2019) destacam que as zeólitas apresentam estrutura formadas por canais e cavidades que contém cátions compensadores de carga (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) geralmente, denominados de sítios ativos. De acordo com Zendejdel e colaboradores (2019), as zeólitas do tipo NaP são sintéticas, possuindo uma grande aplicabilidade, principalmente nas industriais petroquímica, farmacêutica e processos de remediação relacionados ao meio ambiente. Sua razão Si/Al, varia de 3,6 até 5, onde os poros do material podem ter as seguintes dimensões: microporos (0,29 nm), mesoporos (2,0 nm) e macroporos (90 nm).

Quanto aos métodos de síntese, Abdullahi e colaboradores (2017) destacam a rota hidrotermal como uma das mais efetivas para produzir materiais zeolíticos, principalmente devido a eficiente cristalização dos materiais precursores, quando em reação direta com agentes mineralizantes, geralmente hidróxido de sódio (NaOH) e água.

Mas segundo Maia e colaboradores (2018), o processo de síntese de zeólitas ocorre sob pressão e temperatura controladas, habitualmente > 100 °C e > 1 bar, respectivamente. Sendo que após a conclusão do processo de síntese, se faz necessário caracterizar os materiais para confirmação do tipo de zeólita.

A Difração de Raios X (DRX) é uma das técnicas de caracterização que melhor descrever o tipo de zeólita, essencialmente pelas informações microestruturais sobre o arranjo e a fase cristalina, em que no caso de materiais obtidos após a síntese hidrotermal, geralmente trata-se de mistura de fases cristalinas (BESSA *et al.*, 2017). Como complemento da técnica de DRX, podemos contar com o método de refinamento estrutural de Rietveld dos dados de amostras de pó. Esse método usa uma abordagem de mínimos quadrados para refinar um perfil de linha teórico até que corresponda ao perfil

medido, considerando os parâmetros de fator de escala, fator de estrutura, função das reflexões, linha de base (background), parâmetros de rede, posições atômicas e ocupação dos átomos (AIMI e FUJIMOTO, 2019). A intensidade calculada para passo i no padrão de difração tem a seguinte expressão:

$$y_{ci} = s \sum_k L_K |L_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K + y_{bi} \quad (1)$$

na qual s é o fator de escala, K representa os índices de Miller hkl para cada reflexão Bragg, L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, F_K é o fator de estrutura para a K -ésima reflexão Bragg, $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função perfil da reflexão, P_K é a função orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade do “background” para o i -ésimo passo.

Os parâmetros incluídos no modelo são refinados pelos mínimos quadrados visando à minimização do resíduo S_y (função residual; Equação 2) dado por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

onde w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$; y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração, e y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração (FREITAS *et al.*, 2011).

Diante do exposto, no presente trabalho foi realizado a síntese da zeólita NaP pelo método hidrotermal, usando materiais precursores majoritários em sílica, SiO_2 , como: metacaulinita obtida da calcinação de solo caulinítico e a sílica residual obtida de descartes de processos de cromatografia em coluna e camada delgada. E, caracterizar os materiais precursores e zeólita sintética por Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX), esta última complementada pelo refinamento de Rietveld.

1.1 Zeólitas NaP

As zeólitas NaP são variantes da zeólita natural da família Gismondina (GIS). De acordo com a base de dados mineralógicos *Mindat* (www.mindat.org), a GIS é um mineral poroso aluminossilicato hidratado, com cristais geralmente incolores e de simetria ortorrômbica, sendo inicialmente nomeada pelo mineralogista italiano Carlos

Giuseppe Gismondi. Estima-se que a GIS foi um dos primeiros materiais zeólitos a serem produzidos em laboratório, nos anos 1940. Sintetizada, a zeólita gismondina passa ser denominada de zeólita P, possuindo diversas fases tetragonais, variando de acordo com a razão molar de Si/A⁺ presentes na rede.

Geralmente as fases são obtidas por meio de processos hidrotermais, sendo resultados da quantidade de Si e A⁺ provenientes dos materiais de partida, além dos percentuais de NaOH e níveis de hidratação, que por sua vez flexibilizam as ligações de Si-A⁺ existentes na estrutura. Na Tabela 1 é apresentada as fases obtidas no processo de obtenção da zeólita P.

Tabela 1. Fases tetragonais resultantes da síntese da zeólita P, adaptado de Rodrigues e colaboradores (2016)

Fase	Nomenclatura	Fórmula	Grupo Espacial
1	P	Na ₈ Al ₈ Si ₈ O ₃₂ •15H ₂ O	<i>I4₁/amd</i>
2	NaP	Na _{3,6} Al _{3,6} Si _{12,4} O ₃₂ •14H ₂ O	<i>I4₁/amd</i>
3	NaP1	Na ₆ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ •12H ₂ O	<i>I4</i>
4	NaP2	Na ₄ Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂ •14H ₂ O	<i>Pnma</i>

Conforme descreveu Chaves (2010), em condições experimentais alguns procedimentos de síntese das zeólitas da série P, são tratadas como fases transitórias, ou seja, passam a ser aplicadas como materiais precursores para obtenção de outros materiais zeólitos como por exemplo: analcima, faujasita e clinoptilolita. Contudo, o autor ainda destaca que se faz necessário cautela em relação a cristalização, pois, excesso de agente mineralizante e água, tendem a comprometer diretamente o processo de síntese.

Naser e colaboradores (2015) descrevem que a razão Si/A⁺ da zeólita NaP pode variar de 3,6 até 5, contudo, quanto mais próximo estiver do máximo, o material tende a estar em processo transição, geralmente para zeólita analcima. Segundo Rodrigues e colaboradores (2016) a NaP, devido ao seu arranjo estrutural, geralmente apresenta a maior capacidade de troca iônica entre as fases destacadas.

Segundo Hildebrando e colaboradores (2014), a zeólita NaP possui célula unitária monoclinica com um sistema de canais tridimensionais, formado por 8 tetraedros. Nessas condições, as espessuras dos poros podem apresentar variações de dimensões de microporos (0,29 nm), mesoporos (2,0 nm) a macroporos (90 nm). Devido as características das dimensões dos poros, esse tipo de zeólita é continuamente aplicada em procedimentos de adsorção, bem como material catalisador.

Yemelyanova e colaboradores (2019) relataram que além da estabilidade térmica, as zeólitas NaP possuem uma excelente uniformidade dos seus poros e canais, o

que em alguns procedimentos de catálise que exigem certa continuidade das reações, os resultados tendem a apresentar efeitos bastante significativos. Devido ao processo constante de troca iônica, é possível que utilizando essa zeólita como catalisador, não ocorram reações indesejáveis, como obtenção de produtos não programados.

1.2 Síntese Hidrotermal

A literatura apresenta uma grande variedade de trabalhos que visam o desenvolvimento de materiais zeólitos, onde parte significativa apresenta a síntese via hidrotermal. De acordo com Andrade (2018), a síntese hidrotermal consiste basicamente em uma mistura estequiométrica de precursores com teores suficientes de Si e Al, agente mineralizante (uma tendência maior em usar o NaOH) e água.

Segundo Borel e colaboradores (2017), todos os componentes dos processos de síntese são acondicionados em um copo de teflon, e em seguida, vedado em um reator hidrotermal sendo posteriormente subido a altas temperaturas e pressão específicas até que possam atingir a cristalinidade característica do tipo de material zeólito de interesse. Na Figura 1 ilustra resumidamente o processo de síntese via hidrotermal.

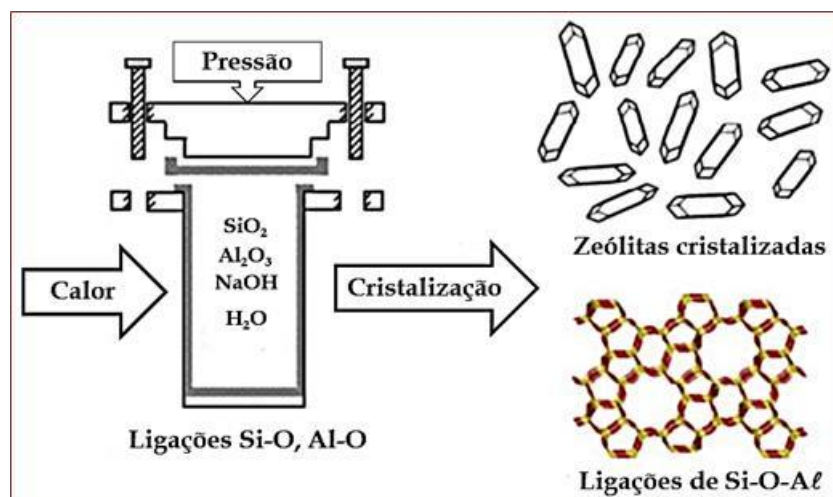


Figura 1. Esquema de reação e formação das zeólitas, adaptado de Cundy e Cox (2005).

Conforme descrevem Gobald e colaboradores (2016), no reator hidrotermal os materiais precursores majoritários em Si e Al, geralmente amorfos, são os responsáveis pela formação da estrutura porosa da zeólita, que entram em processos de cristalização pela ação do NaOH, formando dessa maneira um material zeolítico altamente cristalino. Contudo, com ligações similares as dos materiais escolhidos para a síntese.

1.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) basicamente consiste em incidir radiações em amostras, para que dessa maneira possa ser possível identificar feixes de fótons característicos com o tipo de estrutura e formação do material analisado (FUENTES *et al.*, 2016). E Magini (2018) descreve como sendo a técnica que fornece informações microestruturais dos materiais, identificando os arranjos e as fases cristalinas presentes na amostra, nesse caso quando se tratar de mistura.

Assim sendo, pode-se definir a ordenação dos átomos e a identificação de grupos espaciais. O princípio básico de DRX é representado pela Figura 2, em que um feixe de luz monocromática incide sobre uma amostra a um ângulo (θ) com comprimento de onda específico (λ) e os planos cristalográficos (d) obedecendo a lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, em que n indica a ordem de difração (SILVA E RODRIGUES, 2019).

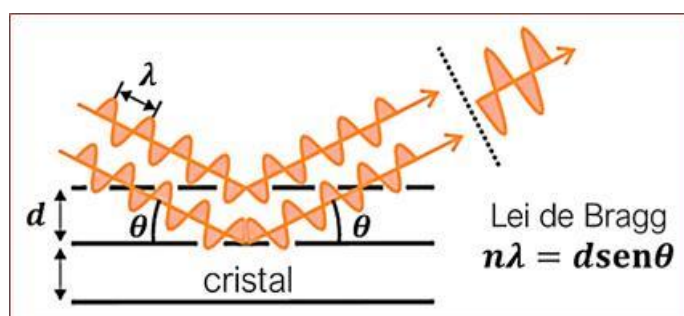


Figura 2. Esquema ilustrativo da lei de Bragg, adaptado de Silva e Rodrigues (2019).

1.4 Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld é uma técnica descrita por Hugo Rietveld, na sua tese de doutorado em 1969, para uso na caracterização de materiais cristalinos. A difração de nêutrons e raios X de amostras de pó resulta em um padrão caracterizado por reflexões (picos de intensidade) em certas posições. A altura, largura e posição dessas reflexões podem ser usadas para determinar muitos aspectos da estrutura do material.

O método de Rietveld usa uma abordagem de mínimos quadrados para refinar um perfil de linha teórico até que corresponda ao perfil medido. A introdução desta técnica foi um passo significativo na análise de difração de amostras de pó, pois, ao contrário de outras técnicas da época, era capaz de lidar de forma confiável com reflexos fortemente sobrepostos.

Aimi e Fujimoto (2019) descrevem que o método de refinamento Rietveld consiste fundamentalmente da construção de um padrão de difração calculado, com

base nas reflexões difratadas. Por sua vez o padrão calculado é obtido considerando informações como: simetria do grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas e ocupação dos átomos. Assim, o padrão calculado se ajusta as reflexões obtidas, fornecendo dados de parâmetros estruturais do material, bem como os perfis de difração. Dessa maneira, é possível apresentar parâmetros calculados e de difração significativamente próximos do observado conforme expresso na Equação 2.

O programa de computador *Fullprof* é uma ferramenta de refinamento estrutural, dentre as vantagens deste em relação aos demais programas utilizados nesse processo, está na possibilidade de duas funções na orientação preferencial, refinamento de múltiplas fases e ainda a possibilidade de correção considerando a absorção atômica.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação da Metacaulinita

A amostra de solo caulínítico foi coletada no km 42 na BR-147, no sentido Manaus – Presidente Figueiredo, na localidade denominada Morro Branco (coordenadas geográficas: 2° 35' 8,3" S e 60° 1' 5,4" O), e armazenada em saco plástico.

No laboratório, ~ 500 g da amostra de solo foi desagregada manualmente e seca a temperatura ambiente por 48 h. A amostra seca foi peneirada com auxílio de uma peneira de malha de $\phi = 0,063$ mm e a fração retida foi descartada. A fração passante foi tratada com solução de HCl a 10 %V/V, sob agitação e aquecimento, em seguida filtrada, lavada sucessivamente com água destilada até pH~7 e seca em estufa a 100 °C por 24 h, codificada SCA Solo Caulínítico da Amazônia).

Em seguida, a amostra SCA (~ 10 g) foi calcinada em forno mufla a 700 °C por 4 h, e após arrefecimento em um dessecador foi armazenada em frasco e codificado de SCC (Solo Caulínítico Calcinada).

2.2 Purificação da Sílica Residual

Amostra de sílica residual foi obtida de amostras de sílica gel de descartes de processos de cromatografia cedida pelo Laboratório de Cromatografia Gasosa (LABCG) da Central Analítica – CA do Centro de Apoio Multidisciplinar – CAM da Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

Aproximadamente 300 g da sílica residual (contendo impurezas) e 500 mL de água destilada foram transferidos para um béquer, e então colocado na lavadora ultrassônica por 60 min para desagregar o máximo de impurezas, principalmente solventes, contidos na sílica. Esse procedimento foi repetido sucessivamente até não observar partículas

suspensas na superfície líquida. Em seguida, a mistura foi filtrada e o material sólido foi calcinado em forno mufla a 800 °C por 2 h, após o arrefecimento o material foi armazenado em frasco e codificado de SRP (Sílica Residual Purificada).

2.3 Síntese da Zeólita NaP

Para o procedimento de síntese da zeólita NaP, primeiramente foi estabelecido as quantidades em massas de NaOH, SCC (considerando a fórmula teórica $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), SRP (sílica, SiO_2) e H_2O , estimadas estequiometricamente para as seguintes soluções:

A - 1,5 g de NaOH + 3 g de SCC + 12 g de H_2O ;

B - 1,5 g de NaOH + 6,91 g de SRP + 12 g de H_2O .

Cada solução preparada permaneceu sob agitação em temperatura ambiente por 1 h. Em seguida, a **solução A** foi adicionada a **solução B** e essa mistura permaneceu sob agitação mecânica por 30 min para homogeneização. O gel formado ficou em repouso por 24 h, em seguida o material foi transferido para um copo de teflon com tampa com capacidade de 35 mL e inserido em um cilindro de aço e hermeticamente fechado, esse conjunto reator foi colocado em estufa a temperatura de 180 °C por 24 h.

Após o arrefecimento, o material sólido resultante foi lavado sucessivamente com água destilada até $pH \sim 8$, em seguida o material foi colocado em estufa a temperatura de 80 °C por 24 h. O material arrefecido foi armazenado em frasco e codificado ZNPS (Zeólita NaP Sintética).

2.4 Fluorescência de Raios X (FRX) com Detector de Energia Dispersiva

Para quantificar a composição química elementar das amostras de precursores e zeólita sintética, tendo como principais vantagens a rapidez e não é destrutiva, essas foram analisadas em um espectrômetro FRX PANalytical, modelo EPSILON 3X, operando com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e gás He. A análise semiquantitativa de cada Cada amostra foi pulverizada (forma de pó).

2.5 Difração de Raios X (DRX), método do pó

Os dados de DRX das amostras dos percussores e zeólita sintética foram registrados em um difratômetro convencional Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), tensão 40 kV, corrente 30 mA, no intervalo de leitura 2θ de 5 a 100° e varredura 0,1° por segundo. O silício foi usado como padrão interno.

Os dados de DRX foram refinados pelo método Rietveld com auxílio de programa de computador FULLPROF (versão abril, 2019), de domínio público, disponível no sítio www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os exemplares das amostras SCC, SRP, ZNPS e ZNPSS. Visualmente a amostra de SCC apresenta uma coloração levemente amarelada, sugerindo que ainda tem resquício de óxido de ferro, característico de solo encontrado na região amazônica, conforme descrito por Rebêlo e colaboradores (2020), condição que também pode ser notada na amostra de ZNPS, contudo, em menor intensidade. O aspecto físico natural da caulinita correspondente a massa de pó deslizante, é outra característica que pode ser notada nas amostras. Sendo esta condição de grande interesse industrial principalmente em procedimentos de pigmentação.

A amostra de SRP apresenta um aspecto granular muito fino de coloração branca, límpido o que sugere a completa remoção dos resíduos devido ao processo de cromatografia.



Figura 1. Exemplares das amostras objeto de estudo.

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química das amostras (SCA, SCC, SRP e ZNPS, expressos em porcentagem de massas de óxidos mais estáveis, realizada por FRX.

A amostra SCA rica em caulinita apresentou razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,44$, com valor relativamente maior, uma vez que o valor desejável é próximo de 1. Esse fato sugere a existência de grande quantidade de quartzo na amostra analisada.

Tabela 1. Resultados da análise química de FRX das amostras SCA, SCC, SRP e ZNPS expressos em porcentagem de massa.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
-----%m/m-----							
SCA	49,9	34,6	1,6	1,5	0,4	-	-
SCC	58,4	37,6	1,9	1,7	0,4	-	-
SRP	99,1	0,5	0,2	0,1	0,1	-	-
ZNPS	59,4	12,2	0,7	0,6	0,2	8,3	18,7

Os teores de SiO₂ e Al₂O₃ da amostra SCC reflete na razão molar SiO₂/Al₂O₃ ≈ 1,55, é o resultado esperado na conversão do mineral caulinita em metacaulinita, contudo, indica que existe um pequeno excesso de SiO₂ na amostra. Moraes (2014) relata que esse valor de razão molar também é considerado adequado na síntese de algumas zeólitas, mas no caso da síntese da zeólita NaP faz-se a necessidade de adição de sílica. Por outro lado, os teores de SiO₂ de 49,9 % e 34,06 % para Al₂O₃, são valores aproximados aos obtidos por Silva e colaboradores (2012): SiO₂ de 47,19 % e Al₂O₃ 38,05 %. Já o teor de 1,6 % de Fe₂O₃ está em consonância com a observação visual de cor levemente amarelada.

A amostra SRP precursora de sílica residual de cromatografia, o teor de 99,1 % sugere que a purificação ocorreu de maneira eficaz, resultando em um material de pureza bastante significativa. A amostra ZNPS apresentou a razão Si/Al ~ 4 sugere que a formação da zeólita NaP conforme descrito por Bessa (2016).

A Figura 2 mostra os resultados gráficos do refinamento Rietveld dos dados de padrões de DRX das amostras SCA, SCC, SRP e ZNPS, respectivamente. Por comparação dos dados de DRX experimentais e teóricos da base de dados cristalográficos AMCSD (do inglês: American Mineralogist Crystal Structure Database) e ICSD (do inglês: Inorganic Crystal Structure Database) foram identificadas as seguintes fases cristalinas: Anatásio, TiO₂ (Ficha AMCSD N° 0010735) – ocorrências nas amostras CTA e CLCL; Caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄ (9009230) - amostra CTA; Quartzo, SiO₂ (0006362) – amostras CTA, CLC, SRP e ZNPS; Zeólita NaP, Na_{3,6}Al_{3,6}Si_{12,4}O₃₂•14H₂O (Ficha ICSD N° 68503) – ocorrência na amostra ZNPS.

Na amostra SCA apresenta perfil gráficos bem definidos e de estreita largura de linha que sugere boa cristalinidade, a caulinita é a fase majoritária com as principais reflexões 2θ em 12,38 (001), 24,73 (002) e 37,73° (003), a segunda fase em menor quantidade é quartzo observado nas principais reflexões 2θ em 20,86 (100) e 26,64 (011), e a terceira fase é resquício de anatásio identificada pelas reflexões 2θ em 25,30 (101) e 37,91° (004), respectivamente, resultado que corrobora com análise de FRX.

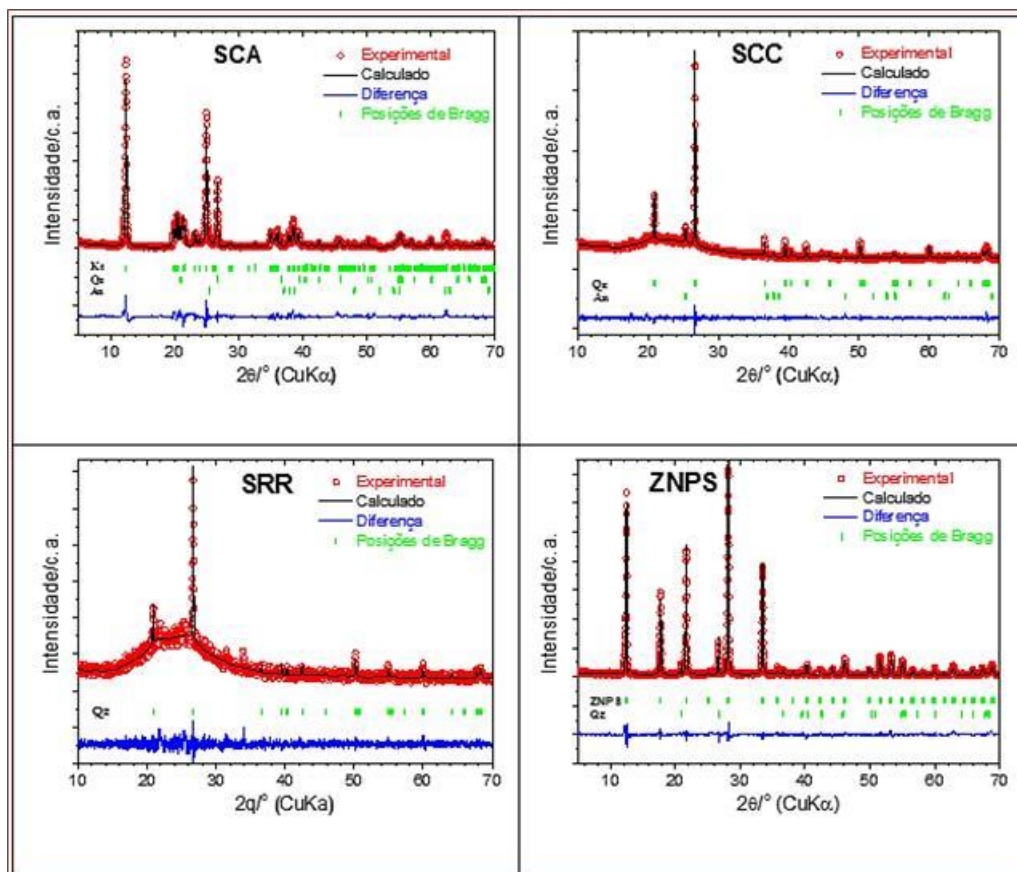


Figura 2. Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras SCA, SCC, SRP e ZNPS, respectivamente.

A amostra SCC apresenta uma evidente amorfização do material no intervalo 2θ de 18 a 32 e desaparecimento total das reflexões de caulinita. Esse fato confirma a completa conversão da fase cristalina de caulinita em metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) devido ao tratamento térmico a 700 °C, mediante a perda de moléculas de água e desestruturamento das camadas de Al_2O_3 e SiO_2 da caulinita (MORSY *et al.*, 2018). Contudo, as fases resistentes a altas temperaturas, como o anatásio e quartzo foram mantidas (ver Figura 2 – SCC). A fase cristalina de quartzo é majoritária e confirmada pelas principais reflexões 2θ em 20,85 (100) e 26,63 (011), e a segunda fase é de anatásio identificada pelas reflexões 2θ em 25,28 (101) e 37,79° (004), respectivamente.

O difratograma da amostra SRP apresenta fases cristalina e amorfa de SiO_2 . A fase amorfa majoritária é devido ao halo alargado observado no intervalo 2θ de 15 a 36, sendo esta condição esperada para a sílica gel. Tahari e colaboradores (2017) relatam que fases polimorfos de SiO_2 estão presentes na sílica, contudo, fica mais evidente quando esse material é submetido a tratamento térmico que visa a remoção de outros subprodutos presentes. E a fase cristalina é típica de quartzo confirmada pelas principais reflexões 2θ em 20,85 (100) e 26,64 (011), respectivamente.

O padrão de DRX da amostra ZNPS apresenta picos estreitos e bem definidos o sugere ser de materiais de boa cristalinidade. A fase majoritária foi caracterizada como sendo da zeólita NaP com as principais reflexões 2θ de 12,47 (101), 17,71 (200), 21,67 (112), 28,06 (103), 28,16 (301) e 32,43° (312). Também foi identificada resquício de fase de quartzo pelas principais reflexões 2θ de 20,87 (100), 26,65 (011), respectivamente.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados do refinamento Rietveld das amostras dos precursores e zeólita sintética, como o critério qualidade do refinamento (função residual, S), parâmetros de rede, volume de célula e quantificação das fases.

Tabela 2. Resultados do refinamento Rietveld para as amostras SCA, SCC, SRP e ZNPS, respectivamente.

Parâmetro	Referência	SCA	SCC	SRP	ZNPS
S	-	2,20	3,12	1,12	1,64
Anatásio - TiO_2 – Ficha AMCSD Nº 0010735 – Tetragonal - $I4_1/amd$					
$a = b/\text{nm}$	0,37842	0,37881	0,37881	-	-
c/nm	0,95146	0,94849	0,95157	-	-
V/nm^3	0,1363	0,1361	0,1365	-	-
$F/\%$	-	1,7	1,7	-	-
Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – Ficha AMCSD Nº 9009230 – Triclínico – C1					
a/nm	0,51554	0,51571	-	-	-
b/nm	0,89448	0,89350	-	-	-
c/nm	0,74048	0,73906	-	-	-
$\alpha/^\circ$	91,7	91,7345	-	-	-
$\beta/^\circ$	104,862	104,651	-	-	-
$\gamma/^\circ$	89,822	89,858	-	-	-
V/nm^3	0,3299	0,3293	-	-	-
$F/\%$	-	89,1	-	-	-
Quartzo - SiO_2 – Ficha AMCSD Nº 0006362 – Trigonal - $P3_221$					
$a = b/\text{nm}$	0,49137	0,49129	0,49149	0,4915	0,49118
c/nm	0,54047	0,54046	0,54057	0,54026	0,5404
$\gamma/^\circ$	120	120	120	120	120
V/nm^3	0,113	0,113	0,1131	0,113	0,1129
$F/\%$	-	9,3	16,4	19,1	4,2
Zeólita NaP - $\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ – Ficha ICSD Nº 68503 – Tetragonal - $I4_1/amd$					
$a = b/\text{nm}$	0,99989	-	-	-	1,00094
c/nm	1,00697	-	-	-	1,00537
V/nm^3	1,0068	-	-	-	1,0073
%	-	-	-	-	95,8
Fase Amorfa					
Fórmula	-	-	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	SiO_2	-
%	-	-	81,9	80,9	-

Os dados da Tabela 8, mostram que as amostras SCA e ZNPS não apresentaram fases amorfas, confirmando que ambos os materiais são altamente cristalinos. A amostra SCA contendo 89% de fase de caulinita e a amostra ZNPS contendo aproximadamente

96% de fase de zeólita NaP. Por outro lado, as amostras SCC e SRP apresentaram aproximadamente 82 e 81 %, respectivamente, de fases amorfas.

Resquício de quartzo (~4,2%) na amostra ZNPS sugere que houve interferência na síntese hidrotermal do material zeólito puro. A luz desse fato para obter o material zeólito puro faz-se necessário conhecer com precisão as composições química e mineral dos constituintes dos materiais precursores.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tratamento térmico 700 °C da amostra SCA (solo rico em caulinita) mostrou ser eficiente na conversação de caulinita a metacaulinita (razão Si/A_T ≈ 1) e revelou as fases minerais residuais como anatásio e quartzo.

A amostra SCC revelou fases cristalina e amorfa de SiO₂ sugerindo que a purificação da sílica residual de cromatografia em coluna e camada delgada foi adequada.

A síntese do material zeólito de interesse, NaP, prever uma razão molar Si/A_T ~ 4, para obter essa razão para o processo de síntese foi necessário preparar uma mistura das amostras SCA e SCC (fonte de sílica), NaOH e H₂O, em quantidades estequiométricas.

A análise de DRX sugere o processo hidrotermal de síntese da zeólita NaP, amostra ZNPS, foi satisfatório em que obteve ~96% de fase de zeólita NaP e uma fase residual de quartzo cristalino. Assim, ações e resultados obtidos indicam a necessidade de trabalhos futuros que possam atestar a observação destacada, podendo assim preparar um material zeólito mais puro, e assim, com condições de explorar mais as potencialidades da zeólita NaP.

Este trabalho mostra de forma simples o uso de material natural facilmente encontrado na região amazônica (solo caulínítico), bem como o aproveitamento de material residual de laboratório (sílica residual utilizada em cromatografia) para produzir um novo material, que pode agregar valor e é de grande interesse na indústria e outras atividades experimentais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro disponibilizado pela CAPES. A convivência e todo suporte no desenvolvimento da pesquisa no Laboratório de Físico-Química - UFAM, na pessoa do professor Paulo Couceiro e demais colegas. Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) - UFAM Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas – IFAM.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAHI, T.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. F. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, v. 28, n. 1, p. 1827-1840, 2017.
- AIMI, A.; FUJIMOTO, K. Development of an automatic, high-throughput structural refinement method using Rietveld analysis. *ACS Combinatorial Science*, v. 22, n. 1, p. 35-41, 2020.
- ANDRADE, R. C. Síntese em Zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados. 2018. 116 f. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2018.
- BESSA, R. A.; COSTA, L. S.; OLIVEIRA, C. P.; BOHN, F.; NASCIMENTO, R. F.; SASAKI, J. M.; LOIOLA, A. R. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 245, n. 560, p. 64-72, 2017.
- BOREL, M.; DODIN, M.; DAOU, J.; BATS, N.; HARBUZARU, B.; PATARIN, J. SDA-free hydrothermal synthesis of high-silica ultra-nanosized Zeolite Y. *Crystal Growth & Design*, v. 17, n. 3, p. 1173-1179, 2017.
- CHAVES, T. H. Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais manométricos. 2010. 126 f. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2010.
- CUNDY, C. S.; COX, C. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n.1, p. 1-78, 2005.
- FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, v. 57, p. 281-287, 2011.
- FUENTE, D.; DÍAZ, A.; MORCILLO, A. Characterization of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques. *Corrosion Science*, v. 10, n. 5, p. 253-264, 2016.
- GOLBAD, S.; KHOSHNOUD, P.; ZAHRA, A. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite from fly ash for the removal of lead ions from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 14, n. 1, p. 135-142, 2017.
- HILDEBRANDO, E. A.; ANDRADE, C. G.; ROCHA, C. A.; ANGÉLICA, R. S.; DIAZ, F. B.; NEVES, R. F. Synthesis and characterization of Zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Materials Research*, v.17, n.1, p. 174-179, 2014.
- LIMA, R. C.; OLIVEIRA, D. S.; PERGHER, S. B. Caracterização de zeólitas naturais clinoptilolita. *Revista Perspectiva*, v. 44, n. 167, p. 25-34, 2020.
- MAGINI, M. X-ray diffraction of ions in aqueous solutions: Hydration and complex formation. 1th ed., Boca Raton: Editora CRC Press, 2018.

MAIA, A. A.; ALVES, M. S.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Efeito do envelhecimento da mistura reacional constituída por resíduo de caulim da Amazônia na síntese da zeólita faujasita. *Cerâmica*, v. 63, n. 368, p. 485-489, 2018.

MINDAT. Gismondie. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-10315.html>>. Acesso: em 12 de abril de 2021.

MORSY, M. S.; SHOUKRY, H.; MOKHTAR, M. M.; ALI, A. M.; KHODARYA, E. A. Facile production of nano-scale metakaolin: An investigation into its effect on compressive strength, pore structure and microstructural characteristics of mortar. *Construction and Building Materials*, v. 172, n. 1, p. 243-250, 2018.

NASER, S.; DAGHIGH, A.; ABRISHAMKAR, A. Phase transformation of Zeolite P to Y and Analcime Zeolites due to changing the time and temperature. *Journal of Spectroscopy*, v. 27, n.1, p.1-5, 2015.

RODRIGUES, M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. Brazilian kaolin wastes: Synthesis of Zeolite P at low-temperature. *American Chemical Science Journal*, v. 12, n.4, p.1-11, 2016.

SAYAGO, C. M.; BINGRE, R.; HUANG, L.; LUTZWEILER, G.; WANG, G.; LOUIS, B. CO₂ Adsorption capacities in zeolites and layered double hydroxide materials. *Frontiers in Chemistry*, v. 7, n. 551, p. 1-10, 2019.

SILVA, I. P. P.; RODRIGUES, C. P. Caracterização de catalisadores por difração de raios X: análises em alta temperatura, baixo ângulo e ângulo rasante. *Anais do 20º Congresso Brasileiro de Catálise*, São Paulo, v. 20, n. 1, 2019.

TAHARI, M. N.; HAKIM1, A. A.; MARLIZA, T. S.; MOHD, N. H.; YARMO, M. A. XRD and CO₂ adsorption studies of modified silica gel with octadecylamine. *Materials Science Forum*, v. 888, n. 1, p. 529-533, 2017.

YEMELYANOVA, V. S.; DOSSUMOVA, B. T.; SHAKIYEVA, T. V.; SASSYKOVA, L. R.; SENDILVELAN, S. Modified aluminosilicate catalysts based on cenospheres of power plants for processing fuel oil into light fractions. *International Journal of Mechanical and Production*, v. 9, n. 4, p. 1079-1086, 2019.

ZENDEHDEL, M.; RAMEZANI, M.; YEGANEH, B.; CRUCIANI, G.; SALMANI, A. Simultaneous removal of Pb (II), Cd (II) and bacteria from aqueous solution using amino functionalized Fe₃O₄/NaP zeolite nanocomposite. *Environmental Technology*, v. 40, n. 28, p. 1-16, 2019.

CAPÍTULO

08

Aplicação de nanotubos de carbono modificados com anti-*Pf*HRP2 no desenvolvimento de imunossensor eletroquímico para a detecção da malária

Ariamna M. Dip Gandarilla

Jacqueline M. Orellana

Carlos Walter Ricardo Brito

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: ariamna@ufam.edu.br

Carla Santana Santos

Gabriel Negrão Meloni

Mauro Bertotti

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, 05508-000 São Paulo, SP, Brasil.

Juliane Corrêa Glória

Luis André Morais Mariúba

Instituto Leonidas e Maria Deanne, Fundação Oswaldo Cruz, 69057-070 Manaus, AM, Brasil.

RESUMO

As infecções por malária afetam a população de muitos países do mundo, entre eles o Brasil, em que a doença representa um grave problema de saúde pública, especialmente na região amazônica. Atualmente, a procura por métodos simples, eficientes e de baixo custo para o diagnóstico da doença tem se intensificado, e o desenvolvimento de sistemas de detecção bioanalítica (biossensores) representa uma alternativa promissora. Alguns materiais, como os nanotubos de carbono (NTC), são aplicados na fabricação destes dispositivos, com objetivo de melhorar seu desempenho. No presente capítulo, é proposto o desenvolvimento de um imunossensor eletroquímico para a detecção da malária, o qual foi preparado por meio da imobilização de anticorpos (Anti-*Pf*HRP2) ancorados a NTC na superfície de um eletrodo impresso de ouro (SPGE), usando uma matriz polimérica de fosfato de dihexadecil (DHP). As diferentes etapas de fabricação do imunossensor foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletroquímica de varredura). As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram

claras mudanças nas características morfológicas dos eletrodos limpos e modificados, confirmando a imobilização do material DHP/NTC na superfície do SPGE. Os resultados dos experimentos eletroquímicos revelaram que o eletrodo SPGE/DHP/Anti-*Pf*HRP2-NTC apresentou variação significativa e satisfatória nas propriedades de interface, como maiores valores de corrente e menor resistência à transferência de carga (R_{ct}). O imunossensor eletroquímico foi aplicado para a detecção de *Pf*HRP2 (biomarcador específico da malária) e observou-se a esperada passivação do eletrodo (diminuição de corrente e incremento da R_{ct}) após o período de incubação em solução de antígeno.

Palavras chave: Imunossensor eletroquímico; Malária; Anticorpos-Nanotubos de carbono.

APPLICATION OF CARBON NANOTUBES-ANTI-*Pf*HRP2 IN THE DEVELOPMENT OF AN ELECTROCHEMICAL IMMUNOSENSOR FOR MALARIA DETECTION

ABSTRACT

Malaria is one of the most important infectious diseases that affect many countries globally, including Brazil, where it represents a serious public health problem, especially in the Amazon region. There is an increasing effort towards the development of simple, efficient, and low-cost methods for malaria diagnosis and a promising alternative is the development of bioanalytical detection systems (biosensors). Some materials, such as carbon nanotubes (CNT), are commonly used to manufacture these devices and improve their performance. In the present chapter, we propose the development of an electrochemical immunosensor for malaria detection, which was prepared by immobilizing *Pf*HRP2 antibodies coupled to CNT onto the surface of screen-printed gold electrodes (SPGE), using dihexadecyl phosphate (DHP) as a polymeric matrix. The different stages of the immunosensor fabrication were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical techniques (cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electrochemical microscopy). The SEM images confirm the DHP/CNT immobilization onto the SPGE surface, which is evidenced by clear changes in the morphological features of bare and modified electrodes. The results of the electrochemical experiments revealed significant and satisfactory changes in the interface properties of the SPGE/DHP/Anti-*Pf*HRP2-CNT sensor, such as higher current values and lower charge transfer resistance (R_{ct}). The electrochemical immunosensor was used to detect *Pf*HRP2 (malaria biomarker), and, as expected, electrode passivation (current decrease and increase in R_{ct}) was observed after incubation in an antigen solution.

Keywords: Electrochemical immunosensor, Malaria, Antibodies, Carbon nanotubes.

1. INTRODUÇÃO

A malária é uma doença infecciosa grave, provocada por parasitas do gênero *Plasmodium* e transmitida aos seres humanos pela fêmea do mosquito *Anopheles*. Atualmente, a malária está distribuída em seis regiões do mundo, afetando fundamentalmente muitos países tropicais e subtropicais. Estima-se que no ano de 2019 foram reportados no mundo 229 milhões de casos e cerca de 409 mil mortes (94 % ocorrendo no continente africano) foram registradas. A exposição à infecção em mulheres grávidas e crianças prevalece em muitas regiões e tem consequências fatais, afetando a saúde da mãe e do feto, ocasionando partos prematuros e dando lugar a uma elevada mortalidade infantil (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2020).

Na América Latina, o Brasil é um dos países mais afetados pela doença desde a década de 1930, sendo 99 % dos casos concentrados na região amazônica. (DEANE, 1992; SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, 2019). Na última década, a transmissão da doença vem se modificando, sendo influenciada significativamente por fatores socioeconômicos (migrações, densidade populacional, atividades humanas desorganizadas, desmatamento e cuidado inadequado do ambiente), ambientais (hidrologia, clima, topografia e vegetação), biológicos (ciclo de vida dos vetores, agentes patológicos e imunidade da população) e médico-sanitários (atividades e efetividade do sistema de saúde) (DA SILVA *et al.*, 2010; OLIVEIRA-FERREIRA *et al.*, 2010).

Cinco espécies de parasitas provocam a infecção da malária nos humanos: *Plasmodium falciparum* (*Pf*), *Plasmodium vivax*, *Plasmodium ovale*, *Plasmodium malariae* e *Plasmodium knowlesi*, sendo atualmente *Pf* o principal foco da doença. Infecções graves por *Pf* podem provocar lesões de órgãos sistêmicos e defeitos nos mecanismos imunorreguladores da resposta do paciente, causando a recorrência da doença e o desenvolvimento de um estado portador parasitário assintomático (BLAIR TRUJILLO *et al.*, 2003; KHODZHAEVA *et al.*, 2019). O *Pf* sintetiza um conjunto de proteínas solúveis formadas no desenvolvimento eritrocítico assexual sendo que, uma delas, consiste em uma proteína rica em histidina 2 encontrada fundamentalmente no citoplasma do parasita e liberada em abundância na corrente sanguínea do hospedeiro, a HRP2. Esta proteína constitui um biomarcador da doença por ser detectada nos glóbulos vermelhos, soro, plasma, fluído cerebrospinal e urina dos indivíduos infectados (MOUATCHO e DEAN GOLDRING, 2013).

Atualmente, o diagnóstico da malária é realizado fundamentalmente por duas técnicas laboratoriais: por meio de microscopia (técnica padrão ouro) e mediante o uso de testes de diagnóstico rápido (TDR). Outras técnicas avançadas também podem ser utilizadas, como a reação em cadeia da polimerase e ensaios de imunoabsorção ligado a enzimas (*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*, ELISA), as quais são maiormente aplicadas na realização de pesquisas. As abordagens anteriormente mencionadas

requerem profissionais treinados, instalações especializadas, tempos de análise relativamente longos ou equipamentos e reagentes caros, e no caso dos TDR os resultados podem ser influenciados por fatores como temperatura, umidade, armazenamento e execução (MOODY, 2002; RAGAVAN *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, os avanços na nanotecnologia permitiram a integração de novos materiais em sistemas de detecção bioanalíticos (biossensores) baseados em elementos de reconhecimento como enzimas, anticorpos ou ácidos nucleicos. Nesse sentido, os imunossensores eletroquímicos são uma classe especial de biossensores baseados na transdução de sinais elétricos (corrente ou potencial) como resposta a eventos que ocorrem na superfície desses sensores como, por exemplo, a interação antígeno-anticorpo. Nesses casos, a superfície do eletrodo é o componente chave do sistema, sendo empregado como suporte para a imobilização das biomoléculas (FRADEN, 2010; LIM e AHMED, 2016). Devido à interação seletiva e sensível entre os biorreagentes e os analitos alvo, a aplicação desses dispositivos resulta na obtenção de resultados rápidos e precisos. Nas últimas décadas, o uso tem sido estendido a diferentes áreas de pesquisa, incluindo monitoramento de processos químicos, diagnóstico clínico, análise de águas e avaliação da segurança ambiental e alimentar (SONG *et al.*, 2006; FELIXA e ANGNES, 2018; HASSANI *et al.*, 2018; GUERRERO *et al.*, 2019).

A resposta destes dispositivos é determinada por vários fatores, entre eles a difusão do analito, produtos de reação, correagentes, espécies interferentes e cinética do processo de reconhecimento. Para favorecer esses processos, muitos materiais com grande área superficial são utilizados para aumentar a sensibilidade analítica (CHO *et al.*, 2020). Dentre os possíveis materiais, encontram-se os nanotubos de carbono (NTC), que são estruturas formadas por átomos de carbono organizados de forma cilíndrica com tamanho nanométrico como fibras rígidas. Os NTC possuem alta área superficial, excelentes propriedades elétricas, mecânicas e óticas e são amplamente aplicados no desenvolvimento de dispositivos biomédicos (LI *et al.*, 2009; SIREESHA *et al.*, 2018).

Vários autores têm desenvolvido diferentes metodologias de acoplamento deste tipo de nanomaterial a anticorpos, incluindo funcionalização mediante oxidação, e ligação não covalente ou covalente. Uma das estratégias de modificação reportadas na literatura com maior eficiência consiste no uso dos agentes de acoplamento cloridrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC) e N-hidroxissuccinimida (NHS) para a conjugação covalente (ligação amida) entre as proteínas e os NTC (ZHU; XU, 2010; NAGARAJU; REDDY; REDDY, 2015). Em trabalhos prévios, foi reportado por alguns autores do presente capítulo um método simples e barato para a solubilização de NTC usando-se o polímero surfactante polivinilpirrolidona e a técnica de sonicação. Em seguida, foram acoplados covalentemente anticorpos da malária (tipo imunoglobulinas G) aos NTC solubilizados usando EDC/NHS. As etapas de solubilização e acoplamento

foram seguidas por análises espectroscópicas e por microscopias, confirmando que o método foi desenvolvido satisfatoriamente (GLORIA *et al.*, 2020).

A imobilização de biomoléculas sobre suportes metálicos tem sido feita por diferentes métodos, sendo que um dos mais usados é o encapsulamento, com o qual as moléculas são incorporadas em um gel ou polímero, formando uma matriz tridimensional (SASSOLAS *et al.*, 2012; MOHAMAD *et al.*, 2015). A utilização do fosfato de dihexadecil (*dihexadecyl phosphate*, DHP) como matriz polimérica no desenvolvimento desta metodologia de imobilização é uma interessante alternativa para a modificação de superfícies eletródicas com filmes estáveis, e tem sido amplamente usada na produção de sensores e biossensores, nos quais geralmente o DHP é misturado com nanomateriais como nanotubos de carbono, óxido de grafeno, nanopartículas de ouro, platina, NiO ou MnO₂, entre outros, com o objetivo de melhorar as propriedades elétricas (ZHANG *et al.*, 2012; WANG e WEI, 2013; LI *et al.*, 2015; DIP GANDARILLA *et al.*, 2020).

Neste estudo, propõe-se aplicar os Anti-PfHRP2 previamente acoplados a NTC no desenvolvimento de um imunossensor eletroquímico para a detecção de Ag-PfHRP2 (biomarcador da malária). Eletrodos impressos de ouro foram usados como plataforma de suporte e o DHP foi empregado como matriz polimérica no processo de imobilização dos anticorpos. O objetivo concentra-se na avaliação de eventuais mudanças em propriedades interfaciais do imunossensor eletroquímico como resultado da interação específica com o analito-alvo (Ag-PfHRP2).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Procedimento de Fabricação do Imunossensor

Foram utilizados eletrodos impressos de ouro (*screen-printed gold electrodes*, SPGE, 4 mm de diâmetro, Metrohm DropSens, 220AT), contendo um eletrodo de trabalho de ouro, pseudo-eletrodo de referência de prata e contra eletrodo de ouro. Primeiramente, os SPGE foram lavados com água *Milli-Q* e álcool isopropílico. Em seguida, os eletrodos impressos foram submetidos a uma etapa de limpeza eletroquímica no qual registrou-se voltamogramas cíclicos (VC) em solução de H₂SO₄ 0,5 Mol L⁻¹. Nessa etapa, o potencial foi varrido de 0,0 a 1,2 V por 10 ciclos e em velocidade de 100 mV s⁻¹. Finalmente, os eletrodos foram lavados com água e secos com gás nitrogênio. A eficiência do procedimento de limpeza foi confirmada por meio do registro de VC em solução contendo o par redox K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] que possui um comportamento eletroquímico conhecido. A solução foi preparada com concentração iguais de ambas das espécies eletroativas (5 mmol L⁻¹) e eletrólito de suporte KCl 0,1 mol L⁻¹ em solução de tampão fosfato salino (*phosphate buffer saline*, PBS) 0,1 mol L⁻¹ em pH 7.

Para a fabricação do imunossensor, o polímero DHP (2 mg mL^{-1}) foi preparado em PBS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7) sob ação ultrassônica (banho ultrassônico Quimis Q335D, Brasil) durante 2 horas, resultando na formação de uma suspensão de aparência turva (ARDILA *et al.*, 2014). As concentrações finais da mistura foram de DHP 1 mg mL^{-1} e Anti-*Pf*HRP2-NTC $0,01 \text{ } \mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$. O imunossensor foi preparado por meio de metodologia *drop casting*, no qual $5 \text{ } \mu\text{L}$ da mistura DHP/anticorpo-NTC foram depositadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho SPGE. Após evaporação do solvente, o eletrodo foi armazenado a $4 \text{ } ^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Para a detecção do analito alvo (biomarcador da malária), foram depositados $5 \text{ } \mu\text{L}$ da solução de Ag-*Pf*HRP2 (100 ng mL^{-1}) sobre o eletrodo de trabalho durante 1h. Finalmente o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água *Milli-Q*. A representação do procedimento de fabricação e funcionamento do imunossensor encontra-se representado na Figura 1.

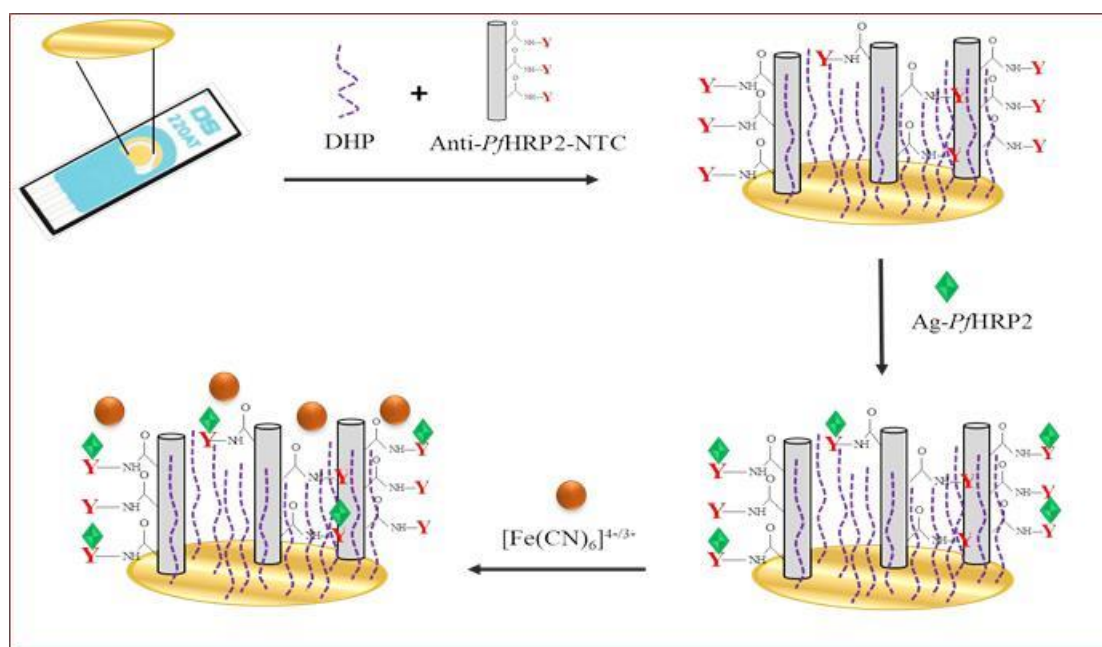


Figura 1. Representação esquemática das etapas de fabricação do imunossensor SPGE/DHP/Anti-*Pf*HRP2-NTC e o funcionamento da passivação da superfície do eletrodo devido à interação antígeno-anticorpo monitorada pelos processos eletroquímicos do par redox $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2.2 Caracterização Morfológica e Eletroquímica do Imunossensor

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos limpos e modificados foram adquiridas utilizando um microscópio eletrônico FESEM JSM-7401F (JEOL, Japão). As amostras foram colocadas em suportes de alumínio com o auxílio de fita adesiva condutora de carbono dupla face.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura controlada (22 ± 1 °C), usando um potenciostato PGSTAT204 da Metrohm Autolab (Países Baixos), equipado com módulo de impedância eletroquímica e controlado pelo *software* Nova, versão 2.1.5. A caracterização eletroquímica foi realizada a cada etapa de preparação do imunossensor (SPGE/DHP/Anti-PfHRP2- NTC), através das técnicas: voltametria de pulso diferencial (*differential pulse voltammetry*, DPV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS). As medidas foram registradas em uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (5 mmol L^{-1}) + KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) preparada em PBS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), para o qual foi depositada uma gota ($100 \mu\text{L}$) sobre o SPGE, cobrindo a área dos três eletrodos. Experimentos por DPV foram realizados na faixa de potencial de $-0,1$ a $0,4 \text{ V}$, com velocidade de 25 mV s^{-1} e amplitude de 50 mV . Os experimentos de EIS foram realizados no potencial de $0,12 \text{ V}$ no intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz , sendo realizadas 10 leituras por década, com amplitude de $0,01 V_{\text{RMS}}$.

Estudos com a microscopia eletroquímica de varredura (*scanning electrochemical microscopy*, SECM) foram realizados empregando-se um microscópio eletroquímico Sensolytics GmbH Bochum (Alemanha). Um ultramicroeletrodo de disco de platina (UME, raio de $1,4 \mu\text{m}$) foi utilizado como ponta de prova nas medidas SECM para investigar a reatividade eletroquímica da superfície de um SPGE modificado por diferentes estratégias, representando as etapas de fabricação do imunossensor. Devido à resolução espacial da SECM, os 4 materiais foram imobilizados por *drop casting* em um mesmo SPGE. O UME foi posicionado a uma distância de $20 \mu\text{m}$ da superfície investigada e a ferramenta *tilt correction* do *software* foi utilizada para garantir que a separação entre o UME e a superfície fosse mantida constante. As imagens SECM foram realizadas no modo *feedback*, com o UME polarizado em $-0,2 \text{ V vs AgO}$ em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L^{-1} + KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em etapa seguinte, os diferentes materiais (DHP, DHP/NTC, DHP/Anti-PfHRP2 e DHP/Anti-PfHRP2-NTC) foram expostos ao biomarcador (antígeno) durante 30 e 60 minutos, respectivamente. Finalmente, a célula eletroquímica foi lavada cuidadosamente, preenchida com a solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 mmol L^{-1} + KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e a atividade eletroquímica foi investigada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características morfológicas dos SPGE foram analisadas por MEV e as imagens a diferentes magnificações [Figura 2(A) e (B)] revelam uma superfície heterogênea e irregular, com formação de grãos do metal de diferentes tamanhos. Ondulações e orifícios atribuem porosidade à superfície. Características similares foram reportadas por outros autores para eletrodos de ouro impressos, e tal fato pode estar relacionado ao processo de

deposição de tinta do metal utilizada na fabricação (VERHEYEN *et al.*, 2011; SAHA *et al.*, 2017).

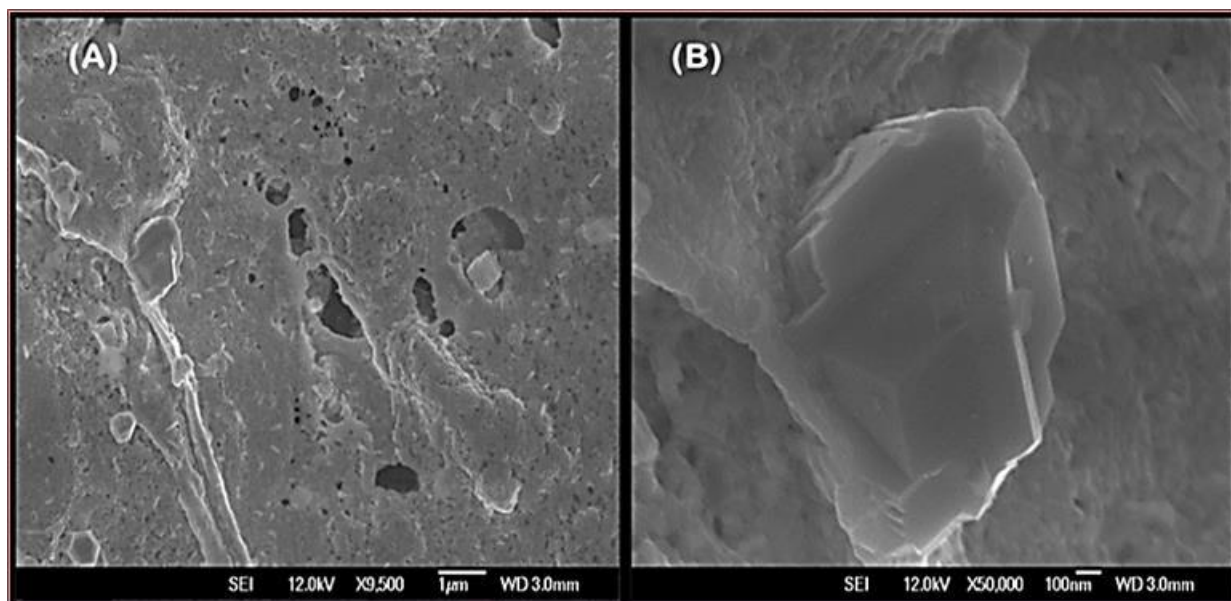


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do SPGE limpo a diferentes magnificações, **(A)** 9,5 k \times e **(B)** 50 k \times .

A limpeza eficiente dos eletrodos constitui uma etapa importante no processo de fabricação dos imunossensores. A polarização anódica da superfície de ouro em meio ácido leva à formação de óxidos de ouro e à oxidação de possíveis contaminantes orgânicos na superfície. A redeposição do ouro (redução do óxido) gera uma superfície limpa, livre de contaminantes. O efeito do procedimento de limpeza foi avaliado por meio do registro de VC e EIS, antes e após a realização da limpeza eletroquímica. Os voltamogramas obtidos em meio de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ com o eletrodo antes do processo [Figura 3(A)] mostram um perfil quase-reversível com variação de potencial de pico (ΔE_p) de 139 mV. Após a etapa de limpeza eletroquímica, observa-se um aumento das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}). A redução no valor de ΔE_p , de 139 mV para 83 mV, sugere que o processo de transferência de elétrons é facilitado após a etapa de limpeza.

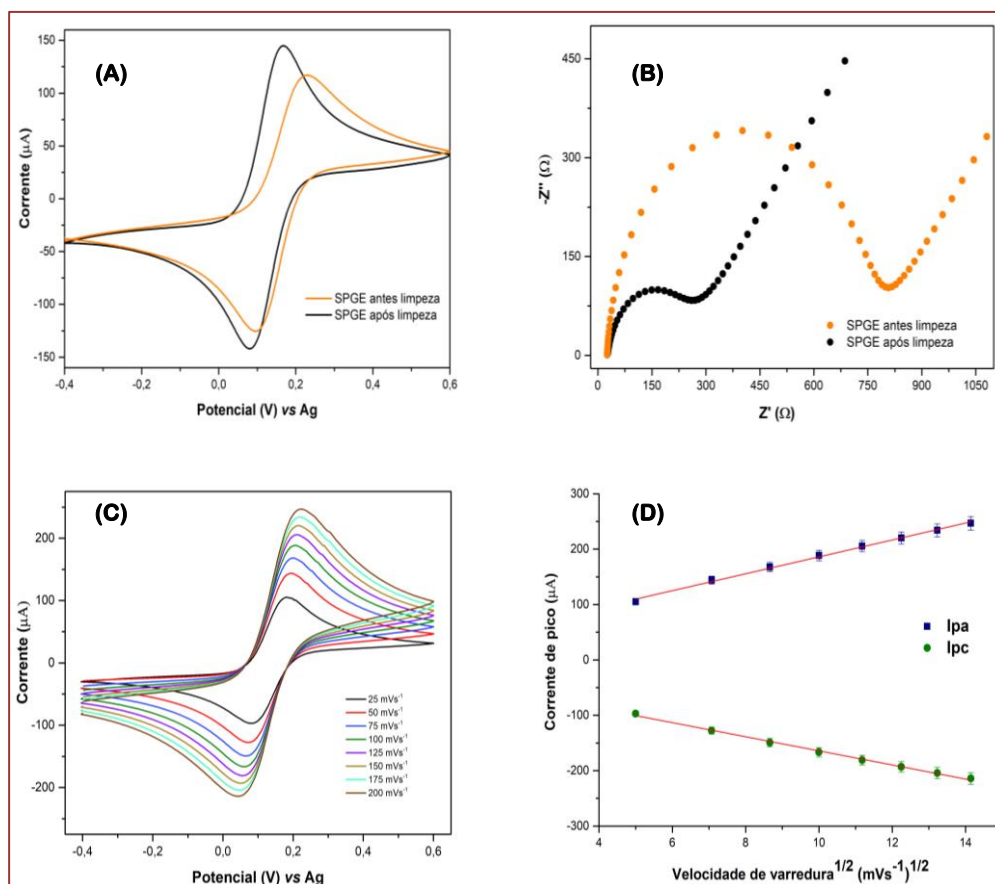


Figura 3. (A) VC e (B) EIS do SPGE registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (5 mmol L^{-1}) + KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) antes e após a realização do procedimento de limpeza em. (C) VC do SPGE limpo realizada a diferentes velocidades de varredura, e (D) relação entre corrente de pico e raiz quadrada da velocidade de varredura ($R^2 = 0,996$)

Os EIS obtidos em solução de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ foram utilizados para calcular os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}), resistência da solução dos contatos externos e das conexões (R_s), a impedância descrita por Warburg (Z_w), que corresponde à impedância causada pela transferência de massa das espécies redox ao eletrodo, e os valores de elemento de fase constante (CPE), associado à formação da dupla camada elétrica na interface de uma superfície heterogênea (RANDVIIR; BANKS, 2013; GROSSI; RICCÒ, 2017). Os valores foram calculados por meio de ajustes dos dados experimentais para um circuito físico equivalente de Randles [inserido na Figura 3(B)] utilizando o *software* NOVA (versão 2.1.5). Como se espera, a etapa de limpeza eletroquímica tem pouca influência nos valores de Z_w e R_s , portanto os valores de R_{ct} foram usados como o principal indicador das propriedades interfaciais dos imunossensores. O EIS registrado com o eletrodo antes da limpeza apresentou maior semicírculo e o valor da resistência calculada foi mais alto ($R_{ct} = 728 \Omega$) em comparação com os dados obtidos com o eletrodo após a limpeza ($R_{ct} = 223 \Omega$). Estes resultados

evidenciam que o procedimento de limpeza melhora as propriedades da superfície do eletrodo (maior condutividade e menor R_{ct}), possivelmente pelo desprendimento de partículas ou sujeira.

Como experimento controle adicional, o comportamento eletroquímico do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ no eletrodo após a etapa de limpeza foi verificado pela realização de experimentos de VC a diferentes velocidades de varredura, na faixa de 25 a 200 mV s^{-1} , de acordo com os resultados apresentados na Figura 3(C). A Figura 3(D) mostra que I_{pa} e I_{pc} variam linearmente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, confirmando que o processo de eletrodo é controlado por transporte de massa (BARD e FAULKNER, 2005), sendo as equações de regressão das duas linhas retas: $I_{pa} (\mu\text{A}) = 15,25v^{1/2} (\text{mV s}^{-1}) + 33,54$ ($R^2 = 0,996$), e $I_{pc} (\mu\text{A}) = -12,73v^{1/2} (\text{mV s}^{-1}) - 36,81$ ($R^2 = 0,996$).

Uma vez demonstrada a eficácia da etapa de limpeza eletroquímica da superfície do SPGE, caracterizou-se a superfície do eletrodo obtida após cada etapa da fabricação do imunossensor. A superfície do SPGE foi primeiramente modificada com a matriz polimérica DHP na presença de NTC. Imagens MEV permitiram visualizar diretamente o tamanho, formas, estruturas e distribuição dos NTC sobre a superfície do SPGE. As imagens da Figura 4 mostram a superfície de SPGE modificada com DHP/NTC, enquanto a Figura 2 corresponde ao eletrodo SPGE sem modificação. Pela comparação destas imagens, evidencia-se uma distribuição uniforme do material DHP/NTC sobre a superfície de ouro, sem formação de aglomerados do agente modificador. É possível observar também que a morfologia da superfície do SPGE é preservada, com estruturas similares e heterogêneas às observadas na Figura 2 (cristais de tamanho micrométrico). Sendo assim, a modificação DHP/NTC pouco afeta a morfologia do substrato de ouro do SPGE.

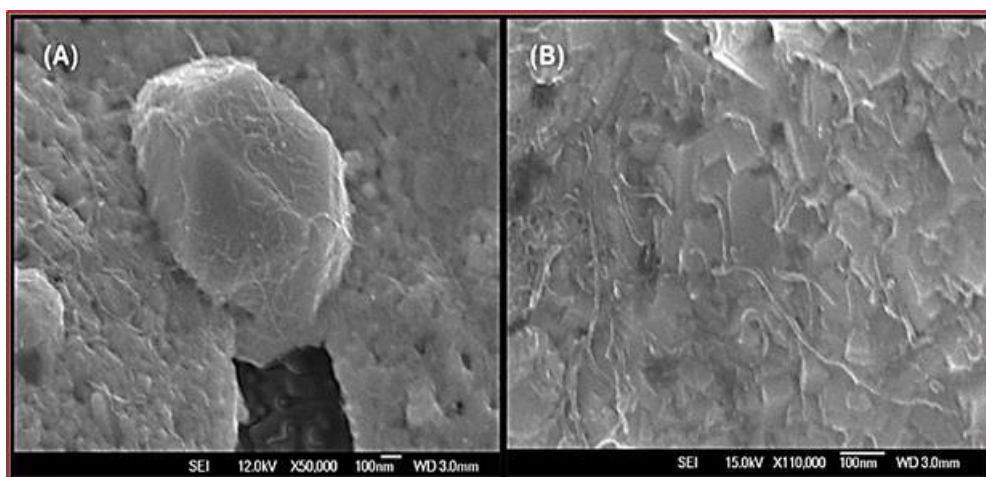


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da superfície do SPGE modificada com DHP e NTC ((A) 50 k \times e (B) 110 k \times).

A caracterização eletroquímica do SPGE/DHP/Anti-PfHRP2-NTC foi realizada por experimentos de DPV e EIS (Figura 5) em meio de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] + KCl$. Nestes experimentos, foram observadas mudanças no perfil voltamétrico dos eletrodos modificados em comparação com o SPGE sem modificação, que apresenta valores mais alto para I_{pa} e menores valores de R_{ct} (223Ω). O eletrodo modificado com DHP/Anti-PfHRP2 (ausência de nanotubos de carbono) apresentou valores mais baixos para I_{pa} e um incremento no semicírculo ($R_{ct} = 584 \Omega$).

O espectro de impedância indica a resistência de transferência de elétrons, evidenciando o comportamento de bloqueio da superfície do eletrodo SPGE modificado em relação à sonda redox, e uma parte linear em frequências mais baixas que representa o processo de difusão (RANDVIIR e BANKS, 2013). Esses resultados indicam que houve o bloqueio parcial da superfície SPGE devido ao polímero e aos anticorpos, que agem como passivadores da superfície (IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018; DIP GANDARILLA *et al.*, 2020).

O eletrodo SPGE/DHP/Anti-PfHRP2-NTC (dados em vermelho, Figura 5) conduziu a maiores valores de I_{pa} e menores valores na resistência calculada (370Ω) em comparação ao eletrodo modificado sem nanotubos (dados em rosa, Figura 5).

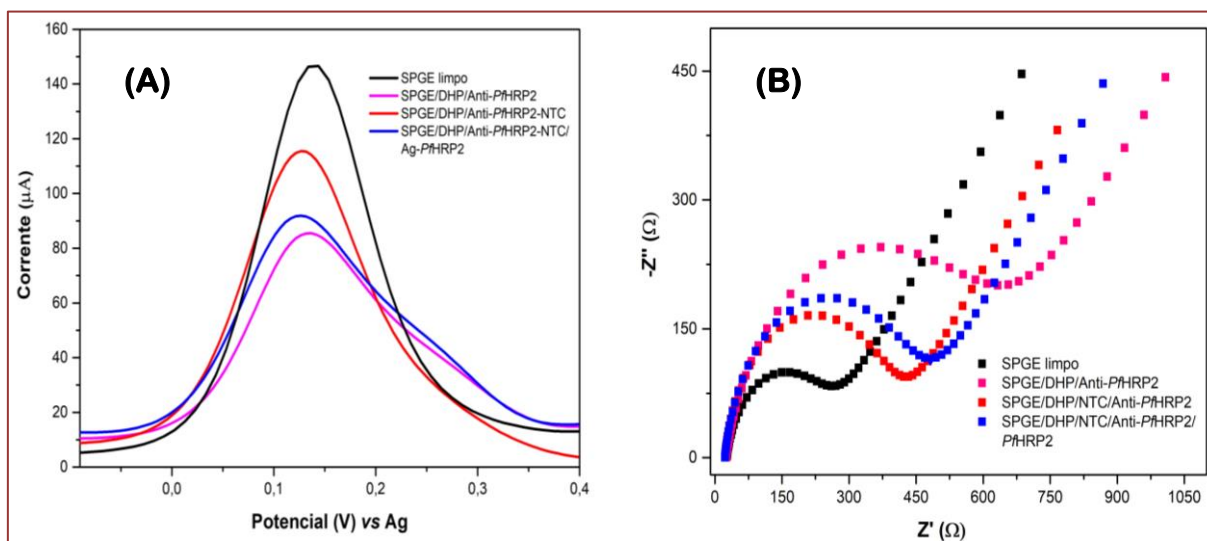


Figura 5. (A) DPV e (B) EIS registrados com diferentes superfícies eletródicas e posterior detecção do antígeno em solução de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (5 mmol L^{-1}) + KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Esse comportamento mais condutor é atribuído à presença dos nanotubos, que são estruturas com elevada condutividade elétrica e grande área superficial, o que facilita a transferência de elétrons na superfície do eletrodo modificado. A exposição do eletrodo SPGE/DHP/Anti-PfHRP2-NTC a uma solução contendo o biomarcador específico da malária, o antígeno Ag-PfHRP2 (100 ng mL^{-1}), resultou em nova superfície modificada denominada SPGE/DHP/Anti-PfHRP2-NTC/Ag-PfHRP2 (dados em azul, Figura 5). Com esse eletrodo, observou-se uma redução no valor de I_{pa} e aumento na resistência calculada ($R_{ct} = 471 \Omega$) em comparação com o eletrodo SPGE/DHP/Anti-PfHRP2-NTC. Tais resultados são explicados pelo bloqueio da superfície eletródica por conta da interação dos antígenos com os anticorpos ancorados ao eletrodo.

Os experimentos de SECM foram realizados no modo *feedback*, com o UME polarizado em potencial apropriado para a redução limitada por difusão da espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ presente em solução. Nestes experimentos, o SPGE contendo regiões modificadas com os diferentes materiais não foi polarizado. Ao posicionar o UME próximo à superfície da amostra (cerca de alguns μm), a espécie gerada no microeletrodo ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) difunde até a superfície da amostra, onde é oxidada a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ devido ao potencial gerado na superfície no SPGE pelo gradiente de concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nesse microambiente (KWAK; BARD, 1989). A regeneração da espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na superfície do SPGE leva a um aumento da corrente medida pelo UME, sendo este aumento tanto maior quanto maior for a velocidade de transferência de elétrons na superfície do SPGE. A Figura 6 (A) mostra a imagem óptica do eletrodo SPGE contendo 4 diferentes materiais: anticorpos ancorados aos nanotubos (1) e na ausência dos NTC (2), matriz polimérica na presença de NTC (3) e na ausência de NTC (4). Menores valores de corrente foram obtidos quando a sonda SECM estava posicionada acima de regiões modificadas com anticorpos (regiões 1 e 2, Figura 6 (B)), e o maior valor de corrente foi registrado para a região contendo apenas DHP/NTC (Figura 6 (B), região 4). Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por VC e EIS, e indicam que a presença do anticorpo contribui para a passivação local da superfície de ouro modificada.

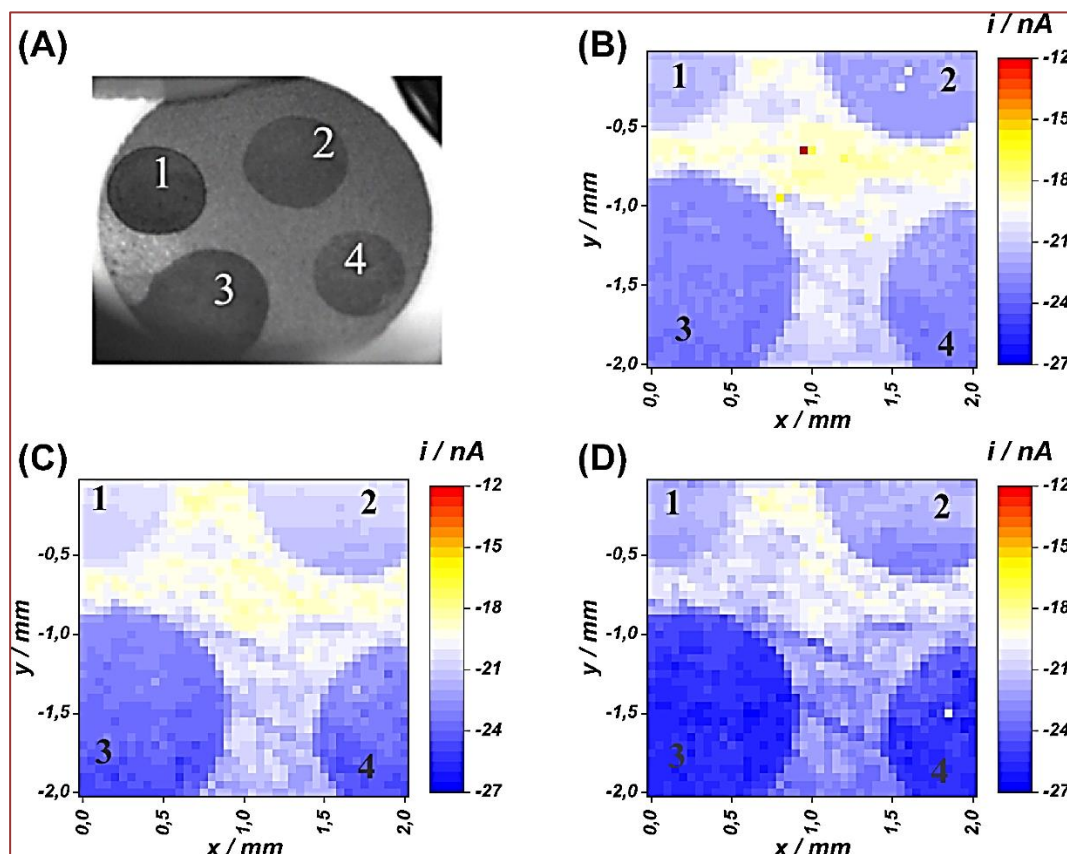


Figura 6. (A) Imagem óptica do eletrodo de ouro modificado com diferentes materiais: (1) DHP/Anti-*Pf*HRP2-NTC, (2) DHP/Anti-*Pf*HRP2, (3) DHP/NTC e (4) DHP. Imagens SECM obtidas em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10 mM + KCl 0,1M, (B) antes da exposição ao antígeno e após (C) 30 minutos e (D) 60 minutos em contato com antígeno *Ag-Pf*HRP2. Tamanho do pixel: 50 μm .

As imagens SECM foram repetidas na mesma região, porém após a exposição dos materiais à solução contendo *Ag-Pf*HRP2 (biomarcador). A solução contendo antígeno foi adicionada à célula eletroquímica e a superfície com as 4 regiões modificadas ficou incubada por 30 e 60 minutos, respectivamente. Após a incubação, a solução foi removida e a célula eletroquímica foi lavada e preenchida com solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Os resultados obtidos para o período de incubação de 30 minutos (Figura 6 (C)) indicam correntes menores para as regiões contendo anticorpos (1 e 2) (tonalidade mais escura) em comparação com regiões sem anticorpo (3 e 4). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por EIS e confirmam a passivação seletiva e local da superfície do eletrodo produzida pela interação anticorpo-antígeno. Após 60 minutos de exposição ao antígeno [Figura 6 (D)], nenhuma diferença significativa foi observada nas imagens SECM, podendo-se concluir que 30 minutos são suficientes para a interação anticorpo-antígeno.

Devido à resolução espacial da técnica SECM, é possível avaliar também nas imagens [Figura 6] a distribuição dos agentes modificadores na superfície do SPGE. A corrente registrada nos locais modificados é em sua maioria homogênea, indicando que a modificação afeta a superfície como um todo, sem formação de aglomerados, conforme demonstrado pelas imagens MEV [Figura 4]. As pequenas variações de corrente são atribuídas à superfície não homogênea do SPGE [Figura 3], que possui resposta eletroquímica heterogênea (MARTÍN-YERGA; COSTA-GARCÍA; UNWIN, 2019).

Para uma melhor visualização, os valores de corrente obtidos após a exposição do antígeno (30 minutos) foram normalizados pelos valores obtidos antes da exposição ao biomarcador [Figura 7]. O mapa normalizado evidencia variações da corrente devido à exposição ao antígeno. As correntes da sonda SECM sobre o ouro, DHP e DHP/NTC praticamente não tiveram alterações, enquanto os valores de corrente para os materiais contendo o anticorpo na ausência e presença de nanotubos (DHP/Anti-PfHRP2 e DHP/Anti-PfHRP2-NTC) tiveram variação de aproximadamente 10%. Desta forma, demonstra-se o funcionamento do imunossensor para a detecção do antígeno devido à passivação da superfície eletroativa de maneira seletiva e local.

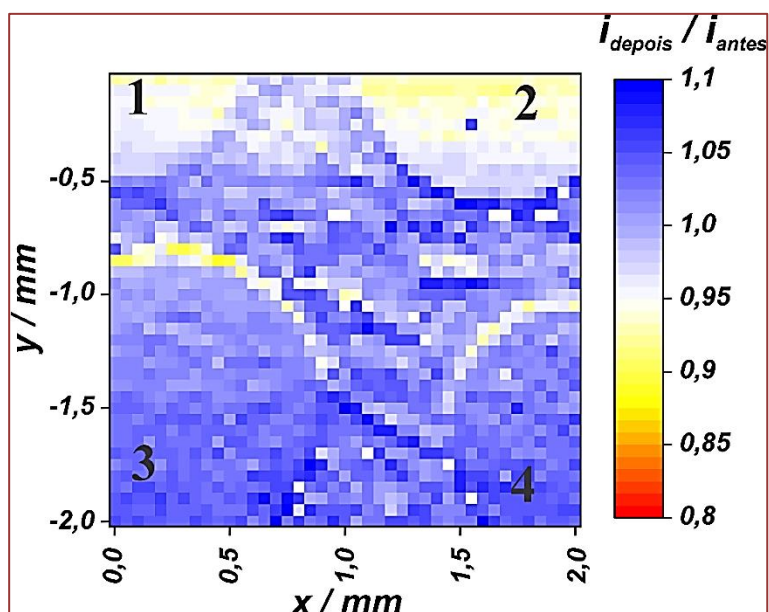


Figura 7. Imagem de corrente normalizada para os 4 diferentes eletrodos modificados. As correntes após exposição ao antígeno foram normalizadas pelo valor obtido antes da exposição ao biomarcador para cada ponto xy. Eletrodos: (1) DHP/Anti-PfHRP2-NTC, (2) DHP/Anti-PfHRP2, (3) DHP/NTC e (4) DHP. Imagens SECM da região em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10 mM + KCl 0,1M. Tamanho do pixel: 50 μm .

4. CONSIDERAÇÃO PARCIAL

Neste estudo, o material NTC-Anti-PfHRP2 foi utilizado como elemento de reconhecimento na fabricação de um imunossensor eletroquímico para a detecção do Ag-PfHRP2. Os anticorpos foram imobilizados satisfatoriamente sobre a superfície de eletrodos impressos de ouro, usando o DHP como matriz polimérica. A caracterização (morfológica e eletroquímica) durante as etapas de fabricação permitiu estudar a morfologia dos materiais e observou-se que o dispositivo apresentou boas propriedades elétricas. A interação anticorpo-antígeno foi confirmada pela diminuição dos valores de corrente em experimentos realizados com a técnica SECM. O estudo demonstrou que o uso de DHP/AntiPfHRP2-NTC na funcionalização de eletrodos impressos de ouro constitui uma alternativa promissora para o desenvolvimento de uma técnica analítica sensível (imunossensor), com possível aplicação para o diagnóstico da malária.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas, à Fundação Oswaldo Cruz, à Universidade Federal do Amazonas, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Central Analítica do Instituto de Química da USP.

REFERÊNCIAS

- ARDILA, J. A.; OLIVEIRA, G. G.; ANTIGO MEDEIROS, R.; FATIBELLO-FILHO, O. Square-wave adsorptive stripping voltametric determination of nanomolar levels of bezafibrate using a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl hydrogen phosphate film. *Analyst*, v. 139, n. 7, p. 1762–1768, 2014. DOI: 10.1039/c3an02016a.
- BARD, A.; FAULKNER, L. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Beijing, China: Chemical Industry Press, 2005.
- BLAIR TRUJILLO, S.; ÁLVAREZ SÁNCHEZ, G.; VILLA RESTREPO, A.; CARMONA FONSECA, J.; RÍOS OSORIO, L. Nutritional status and immunoglobulin and cytokine concentrations in children with malaria. *Anales de Pediatría*, v. 58, n. 5, p. 418–424, 2003. DOI: 10.1016/S1695-4033(03)78087-4.
- CHO, I. H.; KIM, D. H.; PARK, S. Electrochemical biosensors: Perspective on functional nanomaterials for on-site analysis. *Biomaterials Research*, v. 24, n. 1, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1186/s40824-019-0181-y.

DA SILVA, N. S.; DA SILVA-NUNES, M.; MALAFRONTTE, R. S.; MENEZES, M. J.; D'ARCADIA, R. R.; KOMATSU, N. T.; SCOPEL, K. K. G.; BRAGA, É. M.; CAVASINI, C. E.; CORDEIRO, J. A.; FERREIRA, M. U. Epidemiology, and control of frontier malaria in Brazil: Lessons from community-based studies in rural Amazonia. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, v. 104, n. 5, p. 343–350, 2010. DOI: 10.1016/j.trstmh.2009.12.010.

DEANE, L. Os grandes marcos na história do controle da malária. *Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v. 25, n. Suppl II, p. 12–22, 1992.

DIP GANDARILLA, A. M.; REGIART, M.; BERTOTTI, M.; CORREA GLÓRIA, J.; MORAIS MARIUBA, L. A.; RICARDO BRITO, W. One-step enzyme-free dual electrochemical immunosensor for histidine-rich protein 2 determination. *RSC Advances*, v. 11, p. 408–415, 2020. DOI: 10.1039/d0ra08729g.

FELIXA, F. S.; ANGNES, L. Electrochemical immunosensors – A powerful tool for analytical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 102, p. 470–478, 2018. DOI: 10.1016/j.bios.2017.11.029.

FRADEN, J. *Handbook of modern sensors. Physics, designs, and applications*. 4th ed., New York: Springer, 2010. DOI: 10.1007/978-1-4419-6466-3.

GLORIA, J.; BRITO, W.; GANDARILLA, A.; LARRUDE, D.; CARLOS, J.; ARAUJO, F.; ALMEIDA, M. E.; MANZATO, L.; MARIUBA, L. A. Solubilization, characterization, and protein coupling analysis to multiwalled carbon nanotubes. *High Performance Polymers*, v. 33, n. 3, p. 1–7, 2020. DOI: 10.1177/0954008320958035.

GROSSI, M.; RICCÒ, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, v. 6, p. 303–325, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.08.049.

GUERRERO, S.; AGÜÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Oxidative grafting vs. monolayers self-assembling on gold surface for the preparation of electrochemical immunosensors. Application to the determination of peptide YY. *Talanta*, v. 193, n. July 2018, p. 139–145, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.089.

HASSANI, S.; REZAEI AKMAL, M.; SALEK-MAGHSOUDI, A.; RAHMANI, S.; REZA GANJALI, M.; NOROUZI, P.; ABDOLLAHI, M. Novel label-free electrochemical aptasensor for determination of Diazinon using gold nanoparticles-modified screen-printed gold electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 120, n. July, p. 122–128, 2018. DOI: 10.1016/j.bios.2018.08.041.

IBÁÑEZ-REDÍN, G.; ALMEIDA SILVA, T.; CAMPANHÃ VICENTINI, F.; FATIBELLO-FILHO, O. Effect of carbon black functionalization on the analytical performance of a tyrosinase biosensor based on glassy carbon electrode modified with dihexadecylphosphate film. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 116, n. May, p. 41–47, 2018. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2018.05.007.

KHODZHAEVA, N. M.; BARANOVA, A. M.; TOKMALAEV, A. K. The immunological plasmodium falciparum malaria characteristics of children in Tajikistan Republic. *Journal of Tropical Medicine*, v. 2019, p. 1-6, 2019. DOI: 10.1155/2019/5147252.

KWAK, J.; BARD, A. J. Scanning Electrochemical Microscopy. Apparatus and Two-Dimensional Scans of Conductive and Insulating Substrates. *Analytical Chemistry*, v. 61, n. 17, p. 1794-1799, 1989. <http://bard.cm.utexas.edu/resources/Bard-Reprint/445.pdf>

LI, C.; BAI, H.; SHI, G. Conducting polymer nanomaterials: Electrosynthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 2397-2409, 2009. DOI: 10.1039/b816681c.

LI, X.; ZHOU, J.; TIAN, L.; LI, W.; ZHANG, B.; ZHANG, H.; ZHANG, Q. Bovine serum albumin surface imprinted polymer fabricated by surface grafting copolymerization on zinc oxide rods and its application for protein recognition. *Journal of Separation Science*, v. 38, n. 19, p. 3477-3486, 2015. DOI: 10.1002/jssc.201500594.

LIM, S. A.; AHMED, M. U. Electrochemical immunosensors and their recent nanomaterial-based signal amplification strategies: A review. *RSC Advances*, v. 6, n. 30, p. 1-51, 2016. DOI: 10.1039/c6ra00333h.

MARTÍN-YERGA, D.; COSTA-GARCÍA, A.; UNWIN, P. R. Correlative Voltammetric Microscopy: Structure-Activity Relationships in the Microscopic Electrochemical Behavior of Screen Printed Carbon Electrodes. *ACS Sensors*, v. 4, n. 8, p. 2173-2180, 2019. DOI: 10.1021/acssensors.9b01021.

MOHAMAD, R.; MARZUKI, H.; BUANG, A.; HUYOP, F.; WAHAB, R. A. An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, v. 29, n. 2, p. 205-220, 2015. DOI: 10.1080/13102818.2015.1008192.

MOODY, A. Rapid diagnostic tests for malaria. *CLINICAL MICROBIOLOGY REVIEWS*, v. 15, n. 1, p. 66-78, 2002. DOI: 10.1128/CMR.15.1.66-78.2002.

MOUATCHO, J. C.; DEAN GOLDRING, J. P. Malaria rapid diagnostic tests: Challenges and prospects. *Journal of Medical Microbiology*, v. 62, n. PART10, p. 1491-1505, 2013. DOI: 10.1099/jmm.0.052506-0.

NAGARAJU, K.; REDDY, R.; REDDY, N. A review on protein functionalized carbon nanotubes. *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, v. 13, n. 4, p. e301-e312, 2015. DOI: 10.5301/jabfm.5000231.

OLIVEIRA-FERREIRA, J.; LACERDA, M. V. G.; BRASIL, P.; LADISLAU, J. L. B.; TAUIL, P. L.; DANIEL-RIBEIRO, C. T. Malaria in Brazil: An overview. *Malaria Journal*, v. 9, n. 1, p. 1-15, 2010. DOI: 10.1186/1475-2875-9-115.

RAGAVAN, K.; KUMAR, S.; SWARAJ, S.; NEETHIRAJAN, S. Advances in biosensors and optical assays for diagnosis and detection of malaria. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 105, n. November 2017, p. 188-210, 2018. DOI: 10.1016/j.bios.2018.01.037.

- RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: An overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*, v. 5, p. 1098–1115, 2013. DOI: 10.1039/c3ay26476a.
- SAHA, B.; SONGE, P.; EVERS, T. H.; PRINS, M. W. J. The influence of covalent immobilization conditions on antibody accessibility on nanoparticles. *Analyst*, v. 142, p. 4247–4256, 2017. DOI: 10.1039/c7an01424d.
- SASSOLAS, A.; BLUM, L. J.; LECA-BOUVIER, B. D. Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 3, p. 489–511, 2012. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.09.003.
- SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. Boletim Epidemiológico. [S. l.: s. n.], 2019. portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2019/setembro/25/boletim-especial-21ago19-web.pdf.
- SIREESHA, M.; BABU, V. J.; KIRAN, A. S. K. A review on carbon nanotubes in biosensor devices and their applications in medicine. *Nanocomposites*, v. 4, n. 2, p. 36–57, 2018. DOI: 10.1080/20550324.2018.1478765.
- SONG, S.; XU, H.; FAN, C. Potential diagnostic applications of biosensors: Current and future directions. *International Journal of Nanomedicine*, v. 1, n. 4, p. 433–440, 2006. DOI: 10.2147/nano.2006.1.4.433.
- VERHEYEN, E.; SCHILLEMANS, J. P.; WIJK, M. Van; DEMENIEX, M.; HENNINK, W. E.; NOSTRUM, C. F. Van. Challenges for the effective molecular imprinting of proteins. *Biomaterials*, v. 32, n. 11, p. 3008–3020, 2011. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.01.007.
- WANG, Y.; WEI, T. X. Surface plasmon resonance sensor chips for the recognition of bovine serum albumin via electropolymerized molecularly imprinted polymers. *Chinese Chemical Letters*, v. 24, n. 9, p. 813–816, 2013. DOI: 10.1016/j.ccllet.2013.05.004.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. World Malaria Report 2020. 2020. www.who.int/publications/i/item/9789240015791.
- ZHANG, W.; HE, X. W.; CHEN, Y.; LI, W. Y.; ZHANG, Y. K. Molecularly imprinted polymer anchored on the surface of denatured bovine serum albumin modified CdTe quantum dots as fluorescent artificial receptor for recognition of target protein. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 31, n. 1, p. 84–89, 2012. DOI: 10.1016/j.bios.2011.09.042.
- ZHU, S.; XU, G. Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale*, v. 2, n. 12, p. 2538–2549, 2010. DOI: 10.1039/c0nr00387e.

CAPÍTULO

09 Estudo morfológico de membranas poliméricas eletrofiadas contendo dermocalmante como fármaco modelo

Jéssica Feitosa Cunha

Marla Karolyne dos Santos Horta

Departamento de Engenharia de Química, Centro Universitário Luterano de Manaus - CEULM/ULBRA, 69077-730 Manaus, AM, Brasil.

Taisa Lorene Sampaio Farias

Karen Segala

Walter Ricardo Brito

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: jessica.feitosa.cunha58@gmail.com

RESUMO

Existe uma diversidade de técnicas de processamento de fibras poliméricas, entretanto uma das mais utilizadas é a eletrofição, inicialmente investigada por físicos, devido propriedades físicas intrigantes das soluções poliméricas, que podem ser expostas a grandes potenciais elétricos. O desenvolvimento de nanofibras gerou um interesse no processo de eletrofição devido às suas aplicações em diversas áreas da indústria, inclusive na indústria farmacêutica, como por exemplo, na liberação controlada de fármacos. O objetivo deste estudo é obter uma membrana de poli (ϵ - Caprolactona) – PCL contendo dermocalmante – DC como fármaco modelo por meio da técnica de eletrofição. Para tanto, parâmetros de eletrofição foram determinados para a obtenção das membranas poliméricas, ângulos de contato foram obtidos para o estudo da molhabilidade dos materiais e suas morfologias foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, e os diâmetros das fibras foram estudados estatisticamente. A membrana eletrofiada de PCL/DC foi obtida com êxito, utilizando-se as quantidades de 0,15 g, 0,25 g e 0,50 g de DC para 1 g de PCL, observou-se que o aumento da concentração de DC é inversamente proporcional ao diâmetro das fibras e que esta diminuição de diâmetro se mostrou significativa de acordo com o estudo estatístico de diâmetro das fibras. Além disso, a uniformidade de diâmetro das fibras obtidas mostrou-se maior à medida que se aumentou a concentração de DC. Observou-

se também que a adição de DC interferiu no ângulo de contato da membrana, causando o decaimento da hidrofobicidade do material, uma vez que o DC é solúvel em água, e, portanto, possui uma interação com a água maior que a interação do polímero utilizado no estudo.

Palavras-Chave: PCL; dermocalmante; eletrofição; polímeros; membranas.

MORPHOLOGICAL STUDY OF ELECTROPHIC POLYMERIC MEMBRANES CONTAINING DERMOCALMANTE AS MODEL DRUG

ABSTRACT

There are a variety of polymeric fiber processing techniques, however one of the most used is electrospinning, initially investigated by physicists, due to the intriguing physical properties of polymeric solutions, which can be exposed to large electrical potentials. The development of nanofibers generated an interest in the electrospinning process due to its applications in several areas of industry, including the pharmaceutical industry, such as, for example, in the controlled release of drugs. The aim of this study is to obtain a poly (ϵ -Caprolactone) – PCL containing dermocalcifying – DC membrane as a model drug through the electrospinning technique. Therefore, electrospinning parameters were determined to obtain polymeric membranes, contact angles were obtained to study the wettability of materials and their morphologies were analyzed by Scanning Electron Microscopy, and fiber diameters were studied statistically. The electrospun membrane of PCL/DC was successfully obtained, using the amounts of 0.15 g, 0.25 g and 0.50 g of DC for 1 g of PCL, it was observed that the increase in the concentration of DC is inversely proportional to the diameter of the fibers and that this decrease in diameter was shown to be significant according to the statistical study of fiber diameter. In addition, the diameter uniformity of the fibers obtained was greater as the concentration of DC increased. It was also observed that the addition of DC interfered with the contact angle of the membrane, causing the decay of the hydrophobicity of the material, since DC is soluble in water, and therefore has an interaction with water greater than the interaction of the polymer used in the study.

Keywords: PCL; dermocalcant; electrospinning; polymers; membranes.

1. INTRODUÇÃO

Existe uma variedade de técnicas que podem ser utilizadas para a criação de membranas poliméricas, dentre as quais a eletrofiação (*electrospinning*) é uma das mais utilizadas, pois é um processo de fabricação de fibras nanométricas contínuas. Uma de muitas aplicações de membranas poliméricas é sua utilização na indústria farmacêutica em sistemas de liberação controlada de fármacos. Estes sistemas têm como objetivo principal o controle temporal e espacial de sua concentração para que o benefício clínico da administração destes fármacos seja maximizado e os efeitos adversos minimizados (COIMBRA, 2010; GARG e BOWLIN, 2011).

Segundo Garg e Bowlin (2011), o interesse nesta técnica cresceu nos últimos anos, pois permite a fabricação de fibras com potencial nas áreas biomédicas, como *scaffolds* (suportes porosos tridimensionais), sistemas de liberação controlada de fármacos, em processos industriais, como meios filtrantes de alta eficiência, vestuários de proteção, catalisadores, materiais adsorventes e sensores. A técnica de eletrofiação tem sido muito explorada por ser facilmente aplicada, além de obter resultados melhores: maior uniformidade nas fibras, maior área-volume de fibra e maior porosidade (HAIDER *et al*, 2018).

Diante disso, o avanço da Engenharia em sua interface com a indústria farmacêutica, faz-se necessário destacar o desenvolvimento de materiais com novas propriedades para aplicações que vão desde a eletrônica até a área médica. Os polímeros destacam-se como um dos mais promissores materiais e um dos principais para a nanotecnologia (SANTOS, 2015).

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo a obtenção por eletrofiação e caracterização morfológica de membranas de Poli(ϵ -Caprolactona)-PCL contendo dermocalmante-DC como fármaco modelo. Para isto, determinaram-se os parâmetros de eletrofiação para obtenção das membranas de PCL/DC, foram obtidos os ângulos de contato para determinação da molhabilidade do material e ainda se analisaram suas superfícies através de microscópio eletrônica de varredura com estudo estatístico de diâmetro das fibras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com massa molar de 50.000 g/mol, os solventes utilizados foram Clorofórmio (99% de pureza) e Acetona (99,8% de pureza) fornecidos pela Biotec Reagentes Analíticos. Água deionizada e dermocalmante.

Preparo das Soluções

Para a solução da PCL, os solventes foram pesados em uma balança analítica (Mettler Toledo, modelo AB204) com proporção de 1:1 em massa. Em seguida foram solubilizados em um agitador magnético (Nova Ética, modelo 113) durante um período de 15 minutos. Adicionou-se 13,6 % de PCL sob agitação mecânica durante um período de 16 horas. Foram utilizadas as quantidades em massa de 0,15, 0,25 e 0,50 g de dermocalmante ao incorporar o dermocalmante na solução de PCL, foram solubilizados durante 2 horas.

Parâmetros de Eletrofiação

O sistema de eletrofiação é composto por uma fonte de alta tensão (3AS Engenharias) com capacidade de 30 kV, bomba de infusão altamente sensível com capacidade de vazão entre 0,1 e 450 mL h⁻¹ (Samtronic, modelo ST670), utilizou-se a vazão de 0,8 mL/h e coletor rotativo de alumínio com rotação de 450 rpm, distância de trabalho 18 cm e diâmetro da agulha de 0,8 mm.

Ângulo de Contato: Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado utilizando um microscópio digital (Dino, modelo Lite Plus) com capacidade de ampliação de até 1000×. Colocou-se cuidadosamente sobre a superfície da membrana uma gota de água deionizada de 10 µL à temperatura ambiente e o comportamento desta gota foi observado por um período de 120 segundos. As medidas de ângulo de contato foram obtidas com o auxílio do software Image J.

Microscopia de Varredura Eletrônica

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, modelo Vega3) para produzir as micrografias as membranas foram metalizadas com ouro utilizando um metalizador (Bal Tec, modelo CPD 050). As medidas dos diâmetros das fibras foram obtidas com o auxílio do software ImageJ a partir das imagens de obtidas para um estudo estatístico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ângulo de contato

Na Figura 1 é possível observar a alteração dos ângulos de contato das membranas de acordo com o aumento da concentração de DC incorporado nas membranas.

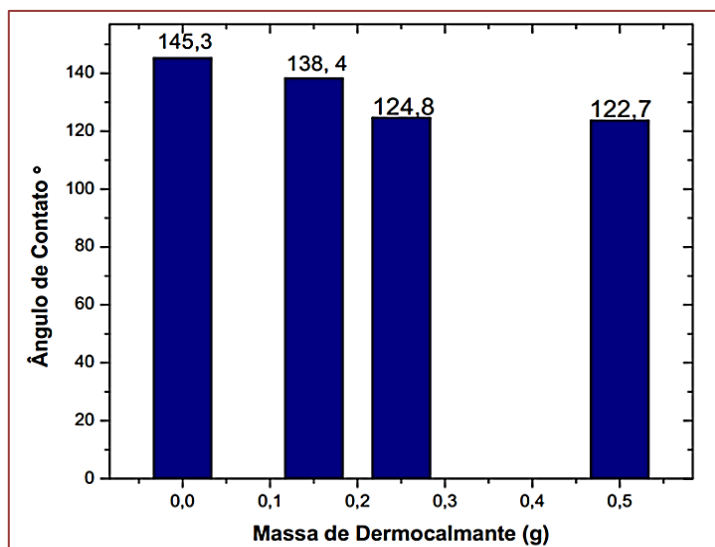


Figura 1. Ângulos de contato das membranas.

Nota-se que a adição de DC interfere no ângulo de contato das membranas, e, portanto, é caracterizada como uma substância hidrofílica. A PCL pura possui um ângulo de 145,3°, e observou-se que a adição de 0,15, 0,25 e 0,50 g de DC houve um decaimento no ângulo de contato para 138,4, 124,8 e 122,7°, respectivamente. Deste modo, podemos afirmar que a presença de DC na membrana influencia diretamente na molhabilidade das membranas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV das fibras de PCL Pura e de PCL contendo variações da quantidade de DC mostraram que as membranas apresentaram fibras bem formadas, aleatoriamente distribuídas. É possível observar que a membrana de PCL Pura, Figura 2 a), não apresenta de pérolas. E para produzir fibras livres de defeitos e sem falhas depende da regulação da tensão superficial e taxa de evaporação do solvente, permitindo assim a interação entre polímero e solvente (GONÇALVES, 2015).

Entretanto, nas membranas de PCL contendo DC, apesar de apresentar fibras bem formadas e aleatoriamente distribuídas, observa-se que a membrana contendo 0,25 g de DC, Figura 2 c), apresenta fibras descontínuas, observa-se ainda, a presença de pérolas na membrana contendo 0,5g de DC, Figura 2 d). Ressalta-se ainda que este comportamento era esperado, pois o polímero em estudo, PCL e o DC possuem hidrofobicidade oposta, onde a PCL e DC é hidrofóbica e hidrofílica, respectivamente, conforme discutido no estudo da molhabilidade.

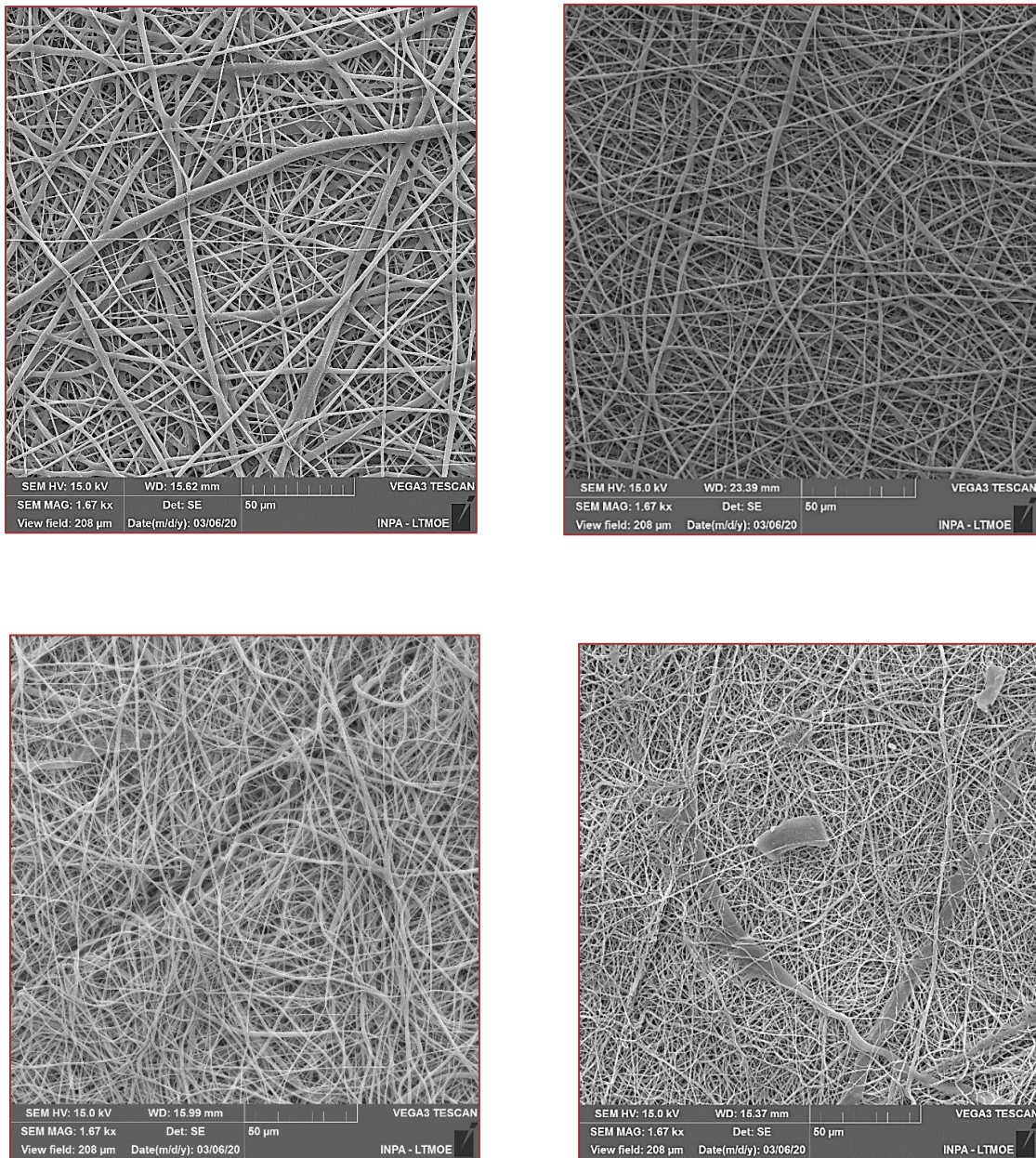


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras de: **a)** PCL Pura; **b)** PCL+0,15g de DC; **c)** PCL+0,25g de DC; **d)** PCL+0,50 g de DC.

Luna e colaboradores (2015) afirmam que algumas blendas poliméricas são imiscíveis, podendo ainda apresentar incompatibilidade, o que resulta no aparecimento de *beads* devido à baixa dispersão de uma das fases.

Estudo Estatístico

As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram as micrografias com escalas de 5 μm e seus respectivos histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras poliméricas obtidas por eletrofiação. Os histogramas apresentam a distribuição e a frequência, diâmetro médio, desvio padrão, medida máximas e mínimas dos tamanhos das fibras e a gaussiana mostra como ocorreu à distribuição normal dos diâmetros próximos ao valor médio.

Na Figura 3 pode-se observar que na figura os diâmetros das fibras de PCL Pura apresentam pico no intervalo de 1-2 μm com diâmetro médio, $DM = 1,160 \mu\text{m}$, e possui uma variação significativa do diâmetro das fibras, como se pode observar pelo desvio padrão, $SD = 0,9992 \mu\text{m}$, o diâmetro máximo encontrado foi de 4,849 μm e o mínimo foi de 0,198 μm .

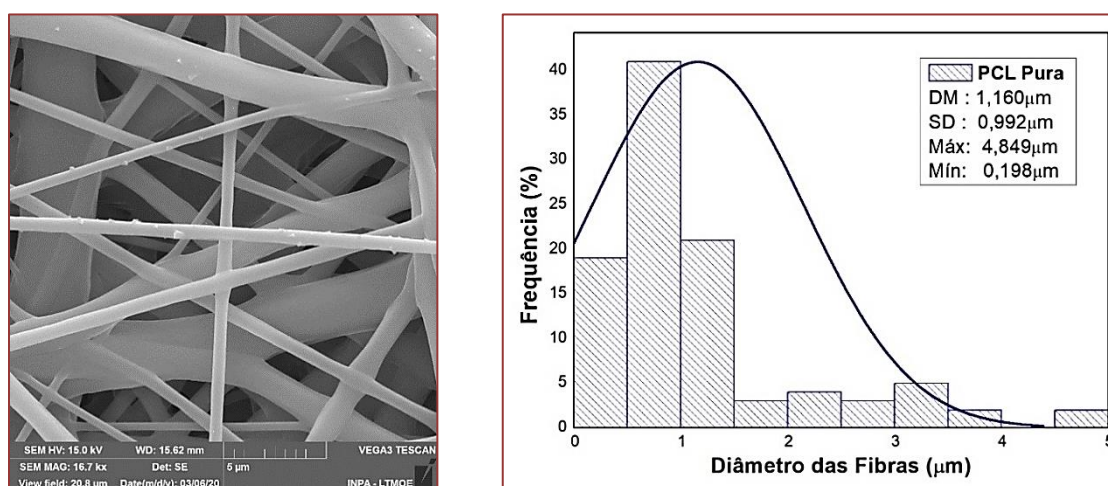


Figura 3. Micrografia (5 μm) e histogramas de distribuição de diâmetros das fibras de PCL.

A Figura 4 mostra que os diâmetros das fibras de PCL + 0,15 g de DC apresentam pico no intervalo de 0,6 – 8 μm com diâmetro médio, $DM = 0,693 \mu\text{m}$, e possui uma variação relativamente baixa do diâmetro das fibras, como se pode observar pelo desvio padrão, $SD = 0,346 \mu\text{m}$, o diâmetro máximo encontrado foi de 1,585 μm e o mínimo foi de 0,248 μm .

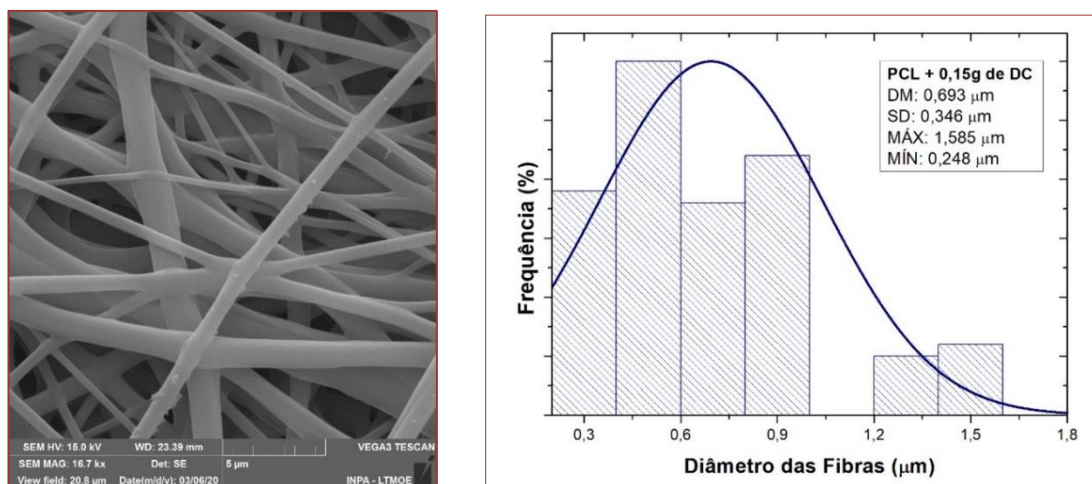


Figura 4. Micrografia (5 μm) e histogramas de distribuição de diâmetros das fibras de PCL + 0,15 g de dermocalmante – DC.

Já na Figura 5 observa-se que os diâmetros das fibras de PCL + 0,25 g de DC apresentam pico no intervalo de 0,5 – 0,7 μm com diâmetro médio, DM = 0,594 μm, e possui um desvio padrão SD = 0,237 μm, o diâmetro máximo encontrado foi de 1,118 μm e o mínimo foi de 0,343 μm.

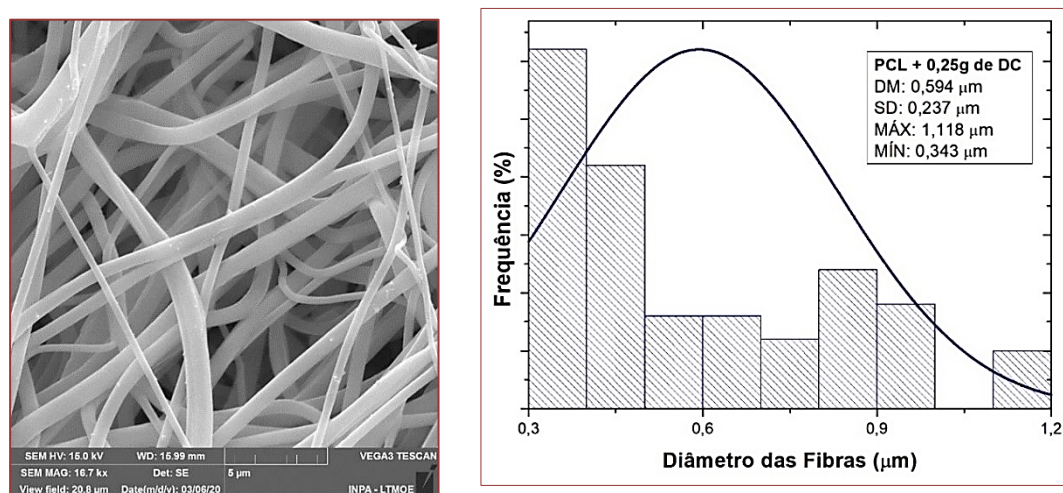


Figura 5. Micrografia (5 μm) e histogramas de distribuição de diâmetros das fibras de PCL + 0,15g de dermocalmante – DC.

A Figura 6 demonstra que os diâmetros das fibras de PCL + 0,5 g de DC apresentam pico no intervalo de 0,3 - 0,5 μm com diâmetro médio, DM = 0,403 μm, e possui o menor desvio padrão, SD = 0,100 μm, o diâmetro máximo encontrado foi de 0,633 μm e o mínimo foi de 0,391 μm.

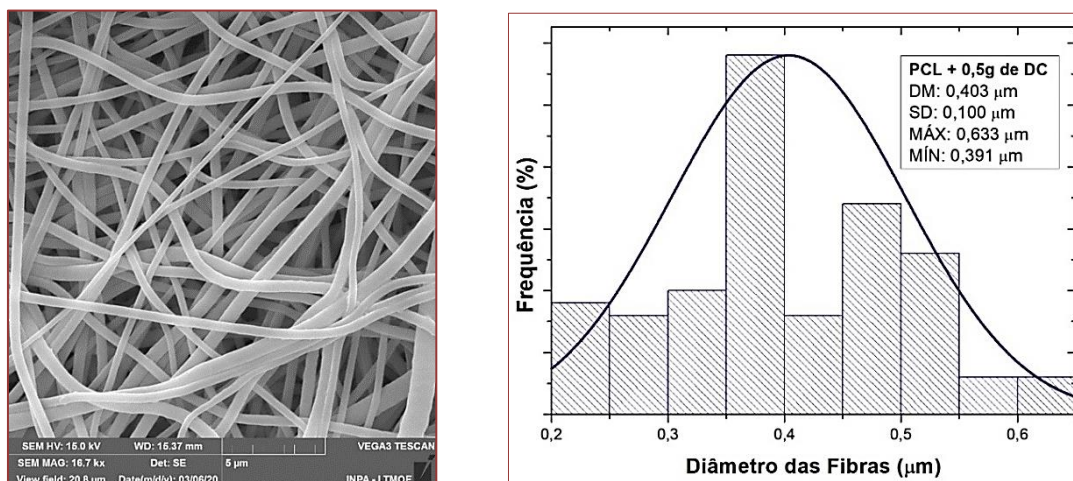


Figura 6. Micrografia (5 μm) e histogramas de distribuição de diâmetros das fibras de PCL + 0,15 g de dermocalmante – DC.

Diante do exposto, é possível afirmar que com o aumento da quantidade de dermocalmante nas membranas, houve uma diminuição relativamente significativa no diâmetro das fibras, bem como uma maior homogeneidade de diâmetros, ou seja, quanto maior a quantidade de DC, menor variação de diâmetros de fibras.

4. CONCLUSÃO

A membrana de PCL contendo DC como fármaco modelo foi obtido com êxito por meio da técnica de eletrofiação. Foi possível obter membranas de PCL incorporando as quantidades de 0,15, 0,25 e 0,50 g. Entretanto, destaca-se que a membrana de PCL contendo 0,15 g de DC apresentou fibras bem formadas e distribuídas aleatoriamente, sem formação de defeitos, porém obteve uma variação de diâmetro maior em relação a membranas contendo maior quantidade de fármacos.

A adição deste fármaco alterou significativamente a molhabilidade do material, diminuindo a sua hidrofobicidade. O ângulo de contato da PCL pura com a superfície da membrana foi de 145,3°. Foi observado que ao adicionar as quantidades de 0,15, 0,25 e 0,50g de DC fez com que ocorresse a diminuição no ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do material para 138,4, 124,8 e 122,7°, respectivamente.

A análise morfológica, as membranas apresentaram variações nos diâmetros das fibras, e notou-se uma relação inversamente proporcional entre a concentração de DC e o diâmetro das fibras. Este estudo mostrou-se de grande valia na área de liberação de fármacos e evidenciou o potencial do uso da técnica de eletrofiação para produção de fibras micrométricas e do uso da PCL como matriz polimérica carreadora.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia – INPA pelas micrografias eletrônicas e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado Amazonas - FAPEAM pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AULTON, M. E. Delineamento de formas farmacêuticas. 2ª ed., Artmed, Porto Alegre, 2005, 677 p.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.

COIMBRA, P. M. A. - Preparação e caracterização de sistemas de libertação controlada de fármacos com base em polímeros de origem natural. 2010. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2010.

GARG, K., BOWLIN, G. Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*. v. 5, n. 1, p. 13403, 2011. DOI:10.1063/1.3567097.

GOETZ, L. A.; JALVO, B.; ROSAL, R.; MATHEW, A. P. Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration. *Journal of Membrane Science*, v. 510, p. 238-248. 2016. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.02.069.

GONÇALVES, N. A. - Nanofibras de poli(ϵ -caprolactona) e oli(óxido de etileno): Fabricação pela técnica de eletrofiação e efeitos radiolíticos. 2015. 132 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, Pernambuco, 2015.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. A Comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, n. 8, p. 1165-1188, 2018. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015.

HUANG, Z.-M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNAB, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 2223–2253, 2003.

KIM, C. Controlled release dosage form desing. 1st ed., Lancaster: Technominc, 2000. 310 p.

KIM, S.; KIM, J.-H.; JEON, O.; KWON, I. C.; PARK, K., Engineered polymers for advanced drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 71, n. 3, p. 420-30, 2009. DOI: 10.1016/j.ejpb.2008.09.021.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. - Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015. DOI: 10.5433/1679-0375.2015v36n1p67.

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, v. 39, n. August, p. 19-26, 2014. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.12.022.

SALTZMAN, W. *Drug delivery - Engineering principles for drug therapy*. Oxford University Press: NY, 2001.

VILLANOVA, J. C. O., ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações Farmacêuticas De Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010.

CAPÍTULO

10 Desenvolvimento de células solares baseadas em filmes de Perovskita de haleto organometálico

Moisés do Amaral Amâncio

Walter Ricardo Brito

Laboratório de Bioeletrônica e Eletroanalítica - LABEL, Central Analítica -CA, Centro de Apoio Multidisciplinar – CAM, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: marancio13@gmail.com

Yonny Romaguera Barcelay

Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brasil.

RESUMO

As células fotovoltaicas de tecnologia emergentes representam a geração de novos dispositivos fotovoltaicos na forma de filmes finos mais pesquisados no meio científico, atualmente. Neste contexto, as células de perovskita, sobretudo as de haleto organometálica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), vem se consolidando como uma das mais promissoras, apresentando rápidos avanços e elevadas eficiência de conversão energética em curtos espaços de tempo, chegando a superar os 25 % em eficiência de conversão energética em menos de uma década de estudo. Neste estudo, propusermos o desenvolvimento de células fotovoltaicas baseada em perovskita de haleto organometálica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), bem como suas caracterizações estruturais (DRX), morfológica (MEV) e fotoeletroquímica (simulador solar). As caracterizações propostas revelaram a formação de um filme de fase cristalina mista e uma morfologia comprometida, mostrando a formação de um revestimento recheado de falhas. A célula fotovoltaica exibiu uma eficiência de conversão energética de 0,66 %, valor um tanto modesto, no entanto muito relacionado a instabilidade ambiental da perovskita. As células de perovskitas são modelos bastante promissores, no entanto, necessitam de mais estudos para melhorar a estabilidade dos dispositivos e outros problemas ainda enfrentados.

Palavras-chave: células solares; perovskita; MAPbI_3

DEVELOPMENT OF SOLAR CELLS BASED ON ORGANOMETALLIC HALIDE PEROVSKITE FILMS

ABSTRACT

Emerging technology cells represent the generation of new thin-film photovoltaic devices most researched in scientific today. In this context, perovskite cells, especially organometallic halide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) cells, have been consolidating as one of the most promising, showing rapid advances and high energy conversion efficiencies in short periods of time, reaching over 25 % in energy conversion efficiency in less than a decade of study. In this study, we proposed the development of a photovoltaic cell based on organometallic halide perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), as well as its structural (XRD), morphological (SEM) and photoelectrochemical (solar simulator) characterizations. The proposed characterizations revealed the formation of a mixed crystalline phase film and a compromised morphology, showing the formation of a fault-filled coating. The photovoltaic cell exhibited an energy conversion efficiency of 0.66%, a rather modest value, however very much related to the environmental instability of the perovskite. Perovskite cells are very promising models, however, they need further studies to improve the stability of the devices and other problems still faced.

Keywords: solar cells; perovskite; MAPbI_3

1. INTRODUÇÃO

As células solares de tecnologias emergentes desde a sua introdução no meio científico até o momento atual as células solares fotossensibilizadas têm passado por diversas modificações, sobretudo com relação ao material fotoativo. Classificadas como células de tecnologias emergentes, estes promissores dispositivos fotovoltaicos surgiram, precisamente, no início da década de 90, desenvolvido inicialmente pelo grupo Grätzel, os quais, na época, reportaram uma eficiência de 7,1 % (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991). Desde então, no decorrer das décadas, estas células passaram a ser alvo de intensos estudos nos mais diversos laboratórios de pesquisa do mundo e, hoje, as eficiências de conversão energética já se comparam à tecnologia do silício.

As células fotovoltaicas de tecnologia emergente (células da terceira geração) compõe uma classe de dispositivos fotovoltaicos de características bastante atraente. O baixo custo na confecção destes dispositivos é um dos pontos mais positivo dessa tecnologia. Além disso, estas células fotovoltaicas envolvem a geração de múltiplos éxcitons, o que possibilita o alcance de uma elevada eficiência de conversão energética (RAPHAELA *et al.*, 2018). Em função disso, estas células são potencialmente capazes de superar o limite teórico de eficiência de Shockley–Queisser (33,7 %), estabelecido através de cálculos para células solares de *bandgap* único, como é o caso das células de silício (*m*-Si e *p*-Si), baseada numa união *p-n* (SHOCKLEY e QUEISSER¹⁹⁶¹). Em suma, compõe essa classe de células as: *Dye-Sensitized cell (DSSC)*, *Perovskite cells (PSC)*, *Perovskite/Si tandem (monolithic)* e as *Perovskite/CIGS tandem (monolithic)*, *Organic cells*, *Organic tandem cells*, *Inorganic cells (CZTSSe)*, *Quantum dot cells (QDSSC)*, todas com eficiência certificada pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, do inglês *National Renewable Energy Laboratory*) (NREL, 2020).

Desta classe de células fotovoltaicas emergente uma tem chamado bastante atenção da comunidade científica, as células solares de perovskita, sobretudo as baseadas em haleto organometálica. As *PSC's* têm atraído o favoritismo da comunidade por desempenhar uma excelente eficiência de conversão energética em um curto intervalo de tempo, comparado com os outros modelos de células. A mais recente certificação de eficiência, realizada em 2020 pelo NREL, reporta uma eficiência que já supera os 25%. A primeira certificação para estas células, realizada pelo referido laboratório, foi em 2013, cuja eficiência reportada foi de 14%, e em menos de uma década de estudos as *PSC's* já superaram as eficiências das células anteriormente lançadas, que serviram de base para as de perovskita, como as *DSSC's*, *DQSSC's* e as *Organic cells* (Células Orgânicas) (NREL, 2020).

O primeiro registro não certificado de eficiência de células solares baseadas em perovskita de haleto organometálico é marcado pelo ano de 2009, relatado por Miyasaka *et al.*, cuja eficiência reportada foi 3,8%, projetada com estrutura similar à de

uma *DSSC* (KOJIMA *et al.*, 2009). Devido a aplicação de eletrólito líquido na célula, atuando como regenerador do material fotoativo (a perovskita), sua estabilidade foi bastante comprometida, no entanto já se tinha uma possibilidade da aplicação desse material em células fotovoltaicas (KOJIMA *et al.*, 2009; IM *et al.*, 2011). A significativa melhora na eficiência de conversão energética veio quando o eletrólito líquido foi substituído por um sólido, neste caso uma camada transportadora de buracos (*HTL*, do inglês *Hole Transport Layer*), composta pelo composto Spiro-OMeTAD, sendo este um dos mais utilizados como camada *HTL* na atualidade, juntamente com o PEDOT:PSS (LEE *et al.*, 2012; ANSARI *et al.*, 2018; LAI *et al.*, 2020).

O termo perovskita é usado para se referir a um grande grupo de compostos com uma estrutura cristalina que se assemelha à estrutura da perovskita mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). A estrutura cristalina da perovskita foi descoberta pelo mineralogista alemão Gustav Rose em 1839. O nome é uma homenagem ao também mineralogista russo Lev Perovski. No decorrer dos anos, em virtude de suas propriedades, as perovskitas têm se revelado favoráveis a aplicações em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos, os que a fizeram ganhar todo esse destaque atual (ZHANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018; LAI *et al.*, 2020).

A estrutura cristalina da perovskita é representada pela fórmula geral ABX_3 , onde A e B representam os cátions e X o ânion. O cátion A ocupa um sítio cubo-octaédrico compartilhado com doze ânions X, localizado entre oito unidades octaédricas BX_6 , enquanto o menor cátion, o cátion B, está estabilizado em um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions X (ROGHABADI *et al.*, 2019), os detalhes genéricos dessa estrutura cristalina podem ser conferidos na Figura 3.

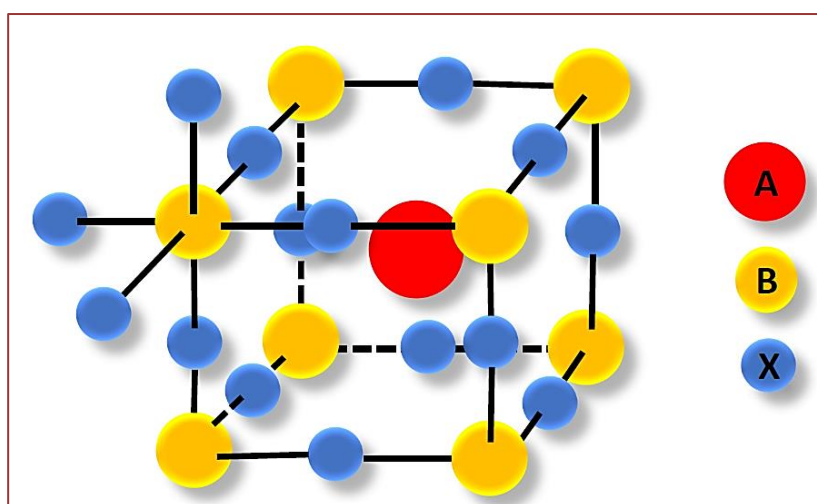


Figura 3. Estrutura da perovskita ABX_3 mostrando o sítio octaédrico BX_6 , com o maior cátion “A” ocupando o sítio cubo-octaédrico.

As perovskitas mais comuns aplicadas em células solares são as preparadas por haletos organometálicas, as quais incluem um cátion orgânico (A), podendo ser o metilamônio (CH_3NH_3^+), o etilamônio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), ou formamidínio ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$), um cátion metálico bivalente (B) da família do carbono (geralmente o Ge^{2+} , Sn^{2+} ou Pb^{2+}), e um ânion (X) frequentemente os íons haleto (F^- , Cl^- , Br^- e I^-). O cátion bivalente mais comum universalmente utilizado é o Pb^{2+} por apresentar uma maior resistência a oxidação, garantido ao filme fino de perovskita uma maior estabilidade (SUN et al, 2016; ZUO e DING, 2017; ZITOUNI *et al.*, 2020). Por outro lado, o chumbo é considerado tóxico e prejudicial ao meio ambiente, o que limita sua utilização e eleva os esforços da comunidade científica na tentativa de substituí-lo por outros íons metálicos compatíveis e que garantam uma melhor estabilidade dos filmes, consequentemente da célula também.

A instabilidade cristalográfica da perovskita organometálica é um dos pontos negativo desse material, sendo extremamente sensível ao oxigênio e umidade (REMSING e KLEIN, 2020). Além destes DOIs fatores, a variação da temperatura também é um dos pontos a ser levado em consideração, haja vista que sua alteração modifica a estrutural do cristal (mudança de fase), afetando a estabilidade desse material (DIMESSO *et al.*, 2014). Nesse contexto sua instabilidade é discutida por meio de DOIs fatores: o octaédrico, μ ($\mu = r_B/r_X$), e o fator de tolerância (τ), definido por Goldschmidt (1927) ($\tau = \frac{r_A+r_B}{\sqrt{2(r_B+r_X)}}$), em que r_A , r_B e r_X são os raios iônicos de A, B e X, respectivamente. A estrutura cúbica ideal obedece ao fator de tolerância igual a um ($\tau = 1$), n. entanto a estrutura cúbica da perovskita organometálica ocorre geralmente em $0,81 < \tau < ,11$ e $0,44 < \mu < 0,90$ (POGLITSCH e WEBER, 1987). Se $\tau < 1$ temos aqui um cátion A pequeno demais, que por consequência distorce o octaédrico, resultando em uma estrutura menos simétrica (tetragonal ou ortorrômbica) e provocando um efeito negativo nas propriedades optoeletrônicas do material. Por outro lado, $\tau > 1$ indica um cátion A grande demais para caber nas cavidades entre as unidades octaédricas BX_6 (POGLITSCH e WEBER, 1987; AMAT *et al.*, 2014; GREEN *et al.*, 2014). Portanto, para que se garanta uma estrutura mais estável, é preciso que os filmes de perovskita satisfaçam o fator tolerância ideal, ficando entre $0,8 < \tau < 1$ (AMAT *et al.*, 2014).

Apesar das limitações, às PSC's têm se destacado bastante nos últimos anos devido aos empolgantes resultados apresentados em um curto espaço de tempo. A consolidação da célula de perovskita híbrida de haleto organometálica se deu precisamente em 2012, quando eficiência de até 10% passaram a ser reportadas (POGLITSCH e WEBER, 1987; KIM *et al.*, 2012). O alto desempenho fotovoltaico das PSC's deve-se precisamente as intrínsecas propriedades da perovskita, como alto coeficiente de absorção óptica, amplo espectro de absorção, tolerância a defeitos benignos, tunelável (em que elétrons podem escapar de regiões cercadas por barreiras de potencial, mesmo quando sua energia

cinética é menor que a energia potencial da barreira), comprimento de difusão de portador longo, alta mobilidade do portador elétron-buraco, além de um *bandgap* direto (devido ao alinhamento das bandas de valência e condução) e apropriado de cerca de 1,6 eV (CORREA-BAENA *et al.*, 2017; ALI *et al.*, 2018; CHATTERJEE e PAL, 2018; RAPHAELA *et al.*, 2018). A certificação mais recente das PSC's expõe uma eficiência que já supera os 25 % (NREL, 2020).

Uma típica célula de perovskita possui a seguinte conformação, sequenciada por: substrato condutor transparente (normalmente ITO ou FTO); camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transport Layer*), geralmente TiO_2 ou fulereno; camada ativa (composta pela perovskita) responsável por absorver a radiação; camada transportadora de buracos (HTL), geralmente SPIRO-OMeTAD ou PEDOT:PSS e, por último, para compor um dos polos da célula, um filme metálico sobre a camada superior, geralmente utilizando Au (ouro), Ag (prata) ou Al (alumínio) permitindo assim o contato elétrico (ROGHABADI *et al.*, 2019).

O mais interessante desse modelo de célula é a possibilidade da sua projeção tanto na configuração regular quanto na invertida. A configuração regular se caracteriza pelas camadas na ordem ITO/ETL/perovskita/HTL/metálico. Por sua vez, a invertida é preparada realizando a inversão das camadas ETL com a HTL, nesta configuração o eletrodo de trabalho passa a ser conectada a parte metalizada do dispositivo e a iluminação da célula se dar pelo lado do substrato condutor transparente. As conformações de uma célula de perovskita híbrida podem ser conferidas na Figura 4.

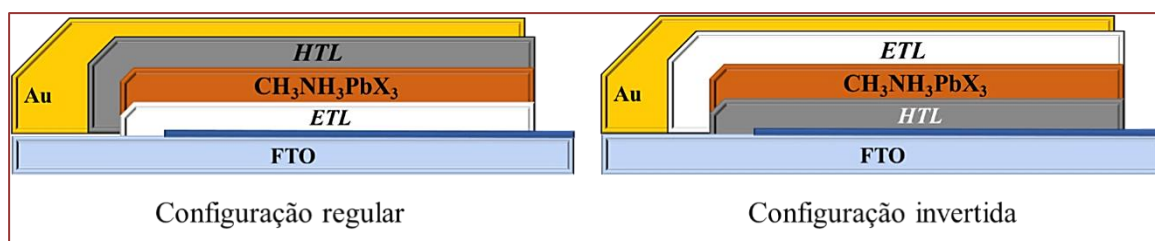


Figura 4. Projeção de células solares de perovskita híbrida na configuração regular e invertida.

As células de perovskita híbrida de haleto de chumbo podem ser preparadas com materiais e técnicas de baixo custo, tornando-se extremamente interessantes para comercialização em larga escala. Entre outros fatores, essas perovskitas podem ser processadas em solução sem a necessidade de tratamento térmico em altas temperaturas, o que as torna um excelente material para aplicações em células solares emergentes (BI *et al.*, 2017/ LAU *et al.*, 2017). Não somente isso, a não exigência de um tratamento térmico em elevadas temperaturas amplia as possibilidades de projeção destas células, permitindo a utilização de substratos mais sensíveis a altas temperatura,

como é o caso dos substratos condutores poliméricos flexíveis (ROLDÁN-CARMONA *et al.*, 2014; HEO *et al.*, 2019).

2. METODOLOGIA

A síntese da perovskita de haleto organometálica é uma etapa um tanto rigorosa, pois necessita de uma atmosfera controlada (inerte) devido sua sensibilidade a exposição atmosférica (oxigênio e umidade). Todavia, neste estudo, a perovskita experimental foi sintetizada em uma capela sob atmosfera ambiente. A síntese foi realizada pelo método de duas etapas (*two-step*). Este método consiste no preparo inicial (primeira parte) de um filme de haleto de chumbo depositado por meio de uma solução do sal em DMF ou DMSO utilizando *spin coating* e tratamento térmico prévio. Na segunda etapa, a solução de iodeto de metilamônio é adicionada sobre o filme de PbI_2 , seguido de tratamento térmico para a completa cristalização da perovskita (LI *et al.*, 2019).

Tendo em vista o método adotado, inicialmente foi realizado a síntese do iodeto de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), misturando (reação) gota a gota e sob agitação magnética e banho gelado adicionando 20 mL ácido iodídrico (HI) (32,5 %*m/m* em H_2O) em 30 mL metilamina (CH_3NH_2) (15 %*m/m* em H_2O). A mistura permaneceu sob agitação por 2 h. Após esse período a solução foi levada ao rota-evaporador para a remoção do subproduto (água) e obtenção do precipitado ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{MAI}$). O precipitado foi lavado com dietil éter e deixado secar em um dessecador para posterior uso. O procedimento ilustrativo de síntese do MAI é mostrado na Figura 5.

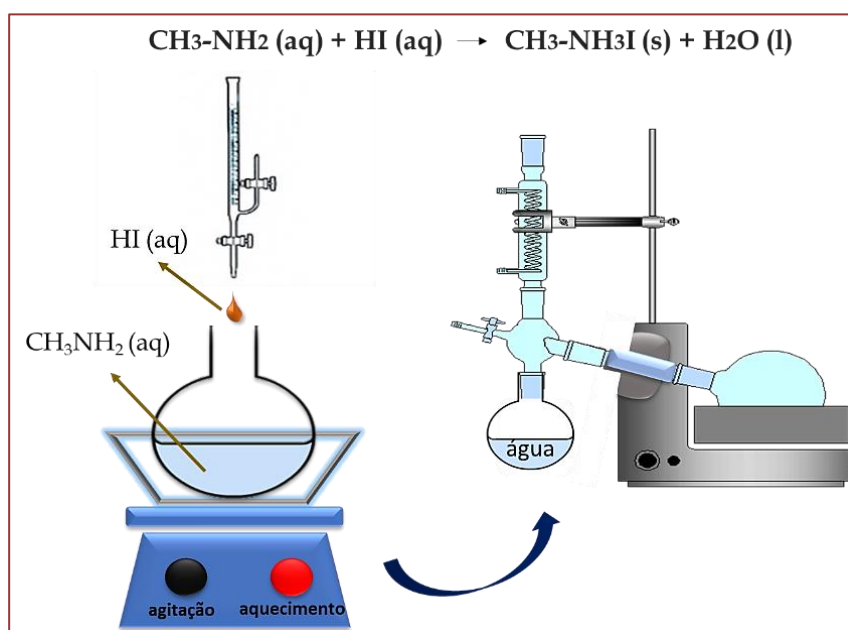


Figura 5. Representação do processo de síntese do iodeto de metilamônio (MAI).

A síntese da perovskita envolveu inicialmente o preparo das soluções precursoras ($1:1 \text{ mol L}^{-1}$). Assim, preparou-se uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de PbI_2 (461 mg em 1,0 mL de DMSO), e uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de MAI (0,6 g em 1,0 mL de isopropanol). Antes do procedimento de síntese, foi realizado a decapagem do substrato (FTO) para evitar curto-circuito na célula. Para isso, adotou-se o método “*etching*” mediante a utilização de uma pasta de zinco (preparada com pó de Zn e água) e ácido clorídrico ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Neste método a pasta de zinco (Zn) é espalhada sobre a área a ser decapada seguido de algumas gotas da solução do ácido, deixando reagir até a total remoção do revestimento condutor.

Finalizado os procedimentos preliminares, partiu-se então para a síntese da perovskita. Assim, sobre uma área pré-delimitada ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), envolvendo parte da área decapada e parte da condutora, preparou-se a camada transportadora de buracos (*HTL*) utilizando PEDOT:PSS. A síntese da perovskita de haleto de chumbo foi realizada gotejando $20 \mu\text{L}$ de solução de PbI_2 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) sobre a camada *HTL* em rotação (*spin coating*), seguido de tratamento térmico prévio, submetendo o filme a uma temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ (estufa). Para converter PbI_2 em perovskita de haleto organometálica (MAPbI_3), $300 \mu\text{L}$ da solução de MAI ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foram gotejadas sobre a camada de PbI_2 , seguido de tratamento térmico, $100 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ min}$. O procedimento ilustrativo da síntese da MAPbI_3 pode ser conferido na Figura 6.

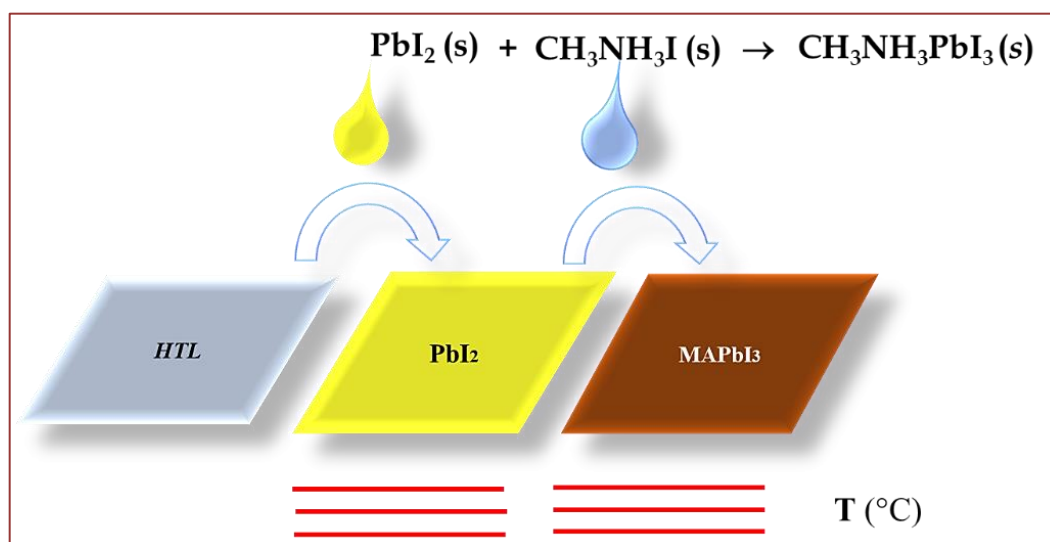


Figura 6. Procedimento de síntese da perovskita de MAPbI_3 .

O filme de perovskita de MAPbI_3 passou por análises morfológicas mediante o emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e estrutural mediante análise por Difração de Raios X (DRX). Os ensaios fotoeletroquímico da célula, pós caracterizações (morfológica e estrutural), foram procedidos após fechamento da célula. Para isso, foi preparada a camada transportadora de elétrons (ETL), revertendo o filme de MAPbI_3 com pasta de TiO_2 (Solaronix), seguido de tratamento térmico (300 C/10 min). Para o fechamento da célula preparou-se um filme de ouro (Au) de 50 nm, depositado mediante *sputtering* sobre a camada de TiO_2 para promover o contato elétrico no fotoânodo. A Figura 7 exhibe a imagem ilustrativa da célula projetada na configuração invertida.

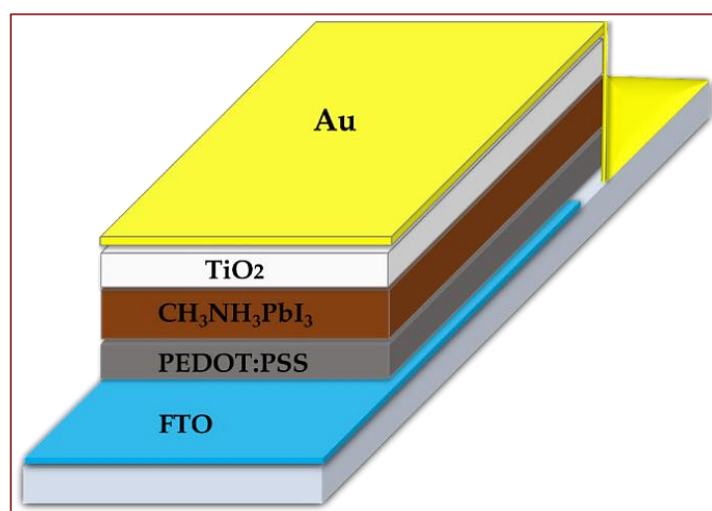


Figura 7. Projeção ilustrativa de uma célula de MAPbI_3 na configuração invertida.

A caracterização fotoeletroquímica da célula foi realizada mediante uso de um simulador solar (LSC 100™ ORIEL) juntamente a um sistema apropriado de medição dos parâmetros elétricos, composto por um potenciostato galvanostato com módulo de impedância (Autolab modelo PGSTAT 204N). A célula foi conectada em uma configuração de dois eletrodos, sendo o fotoânodo conectado como eletrodo de trabalho. Dessa forma, foram obtidos os parâmetros de eficiência da célula certificada pelo potencial de circuito aberto (V_{oc} – *open circuit potential*), corrente de curto-circuito (J_{sc} – *short circuit current*), fator de preenchimento da curva (FF; Equação 1) e a eficiência da célula (η ; Equação 2).

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{A(\text{área}) \times P_{in}} \quad (2)$$

O fator de preenchimento da curva (FF) foi obtido utilizando a equação 1. Este parâmetro relaciona a potência máxima da célula com a potência teórica, sendo obtido a partir da razão entre estas potências. O valor do FF varia de 0 a 1 e mostra a resistividade do sistema fotoeletroquímico por meio das curvas, sendo que quanto mais próximo de 1 menor a resistividade do sistema.

A eficiência de conversão de energia (η) foi obtida através da razão entre a potência máxima (P_{max}) e o produto entre a área da célula e a densidade de luz incidente (P_{in}), conforme equação 2. Incidência de luz foi padronizada a 100 mW cm^{-2} (AM 1.5 G) com o auxílio de um luxímetro digital (AK310).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios X da Camada de MAPbI₃

A análise por difração de raios X revelou a formação de fase mista para a perovskita sintetizada [Figura 8 (a)-(c)]. Os picos observados encontram-se próximos aos indexados para as estruturas cristalinas cúbica (grupo espacial $Im\bar{3}$), hexagonal ($P63/mmc$) e tetragonal ($I4/mcm$) da perovskita de MAPbI₃ de acordo com os dados das fichas ICSD n^{os} 241481, 239884 e 241477, respectivamente. Os picos observados nesta análise encontram-se indexados nas posições e planos correspondentes 2θ (hkl): 14,60 (200); 26,20 (021), 27,41 (220); 29,34 (213); 32,72 (222); 34,59 (112); 40,45 (224); 41,44 (314); 44,08 (424); 52,35 (150); 55,32 (246); 62,37 (060); 66,25 (228) e 79,01° (036). O pico (#), normalmente em 12,0° ou próximo a esta posição, pertence a fase residual do PbI₂ que não foi completamente convertido em MAPbI₃, possivelmente por excesso de PbI₂ em relação a solução de MAI, ou até mesmo em virtude de degradação devido a exposição a umidade do ambiente (HAQUE *et al.*, 2018).

No difratograma, também foram notados picos característicos do substrato revestido (vidro/FTO/TiO₂), identificado pelo símbolo asterisco (*).

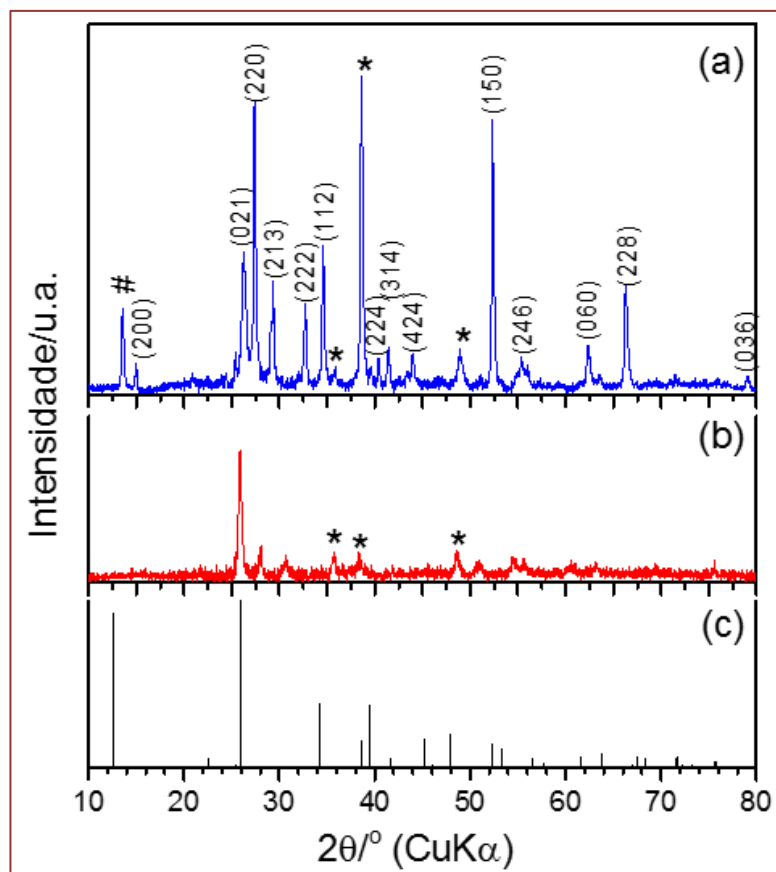


Figura 8. Difratomogramas das amostras de (a) perovskita de MAPbI_3 , (b) espectro de difração de TiO_2 e (c) ficha ICSD n° 68819 da fase cristalográfica PbI_2 .

3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do filme de perovskita de MAPbI_3 foi analisada pela técnica de MEV, conforme mostrado na Figura 8. A referida análise revela um revestimento não homogêneo em praticamente toda área do filme, apresentando inúmeras falhas de cobertura.

Na literatura, essa não uniformidade do filme de perovskita de MAPbI_3 são comumente reportadas, atribuídas a fatores relacionados principalmente com as condições ambientais, haja vista que esse material é sensível a ação do oxigênio do ar e umidade local (BURKITT *et al.*, 2018). Com isso, um dos pontos negativo, relacionado a não homogeneidade de cobertura do filme, é a possível baixa densidade de corrente elétrica gerada pela célula em virtude das recombinações de cargas (elétron-buraco) favorecidas por conta da má cobertura do filme de MAPbI_3 (STÜMMLER *et al.*, 2019).

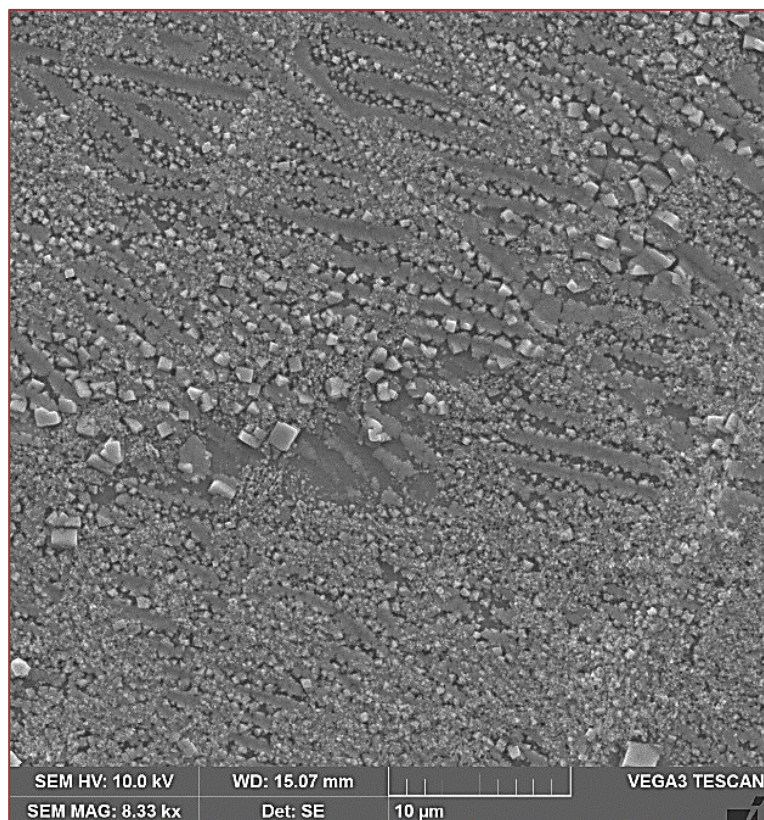


Figura 8. Imagens de MEV do filme de perovskita de MAPbI₃ sintetizado pelo método de duas etapas em condições ambientais não controladas

Diante a estas questões pontuais, pesquisas anteriores têm relatado estratégias para melhorar a morfologia dos filmes de MAPbI₃, entre estas estar o uso de aditivos, como por exemplo o 1,8-diiodo-octano, e métodos de cristalização rápida, induzida por solvente orgânico, como exemplo a utilização do clorobenzeno (LIU *et al.*, 2013; ADHIKARI *et al.*, 2016; ALSALLOUM *et al.*, 2020).

3.3 Parâmetros Fotoeletroquímico da Célula de Perovskita de MAPbI₃

O desempenho fotovoltaico (curva I-V) da célula de perovskita de MAPbI₃ é exibido na Figura 9. A célula fotovoltaica apresentou um potencial de circuito aberto (V_{oc}) máximo de 5,5 volts aproximadamente, e uma densidade de corrente máxima em torno de 0,35 mA cm⁻². Com isso, a eficiência (%) máxima de conversão energético desempenhada, calculada por meio da Equação 2, ficou em 0,66 %. Os modestos parâmetros de eficiência se devem precisamente a má qualidade do revestimento da perovskita de MAPbI₃. Como já relatado, filmes não homogêneos acabam por contribuir com as recombinações de cargas elétron-buracos, diminuindo a densidade de corrente elétrica no circuito, afetando assim a eficiência da célula (AZPIROZ *et al.*; 2015; ADHIKARI *et al.*, 2016).

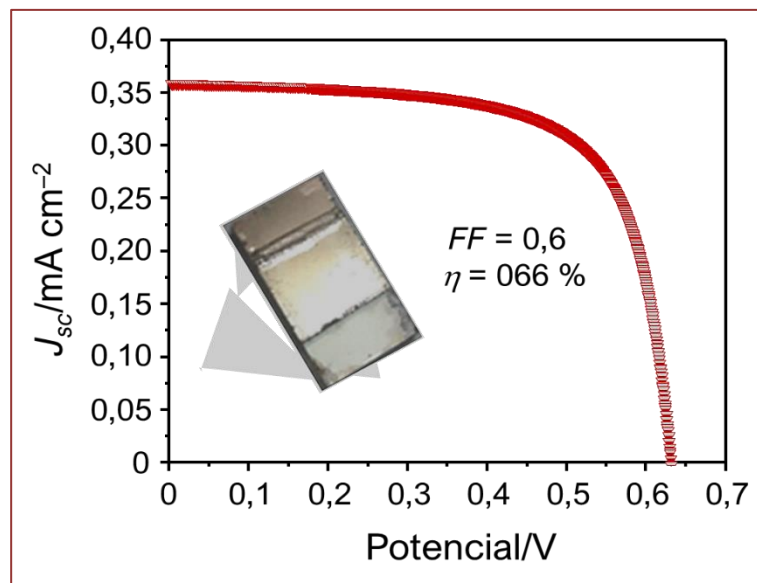


Figura 9. Curva de corrente vs potencial da célula de MAPbI₃.

Como observados por meio das análises de DRX a perovskita de MAPbI₃ apresentou fase mista Figura 8. A fase mais estável da perovskita de haleto de chumbo é a cúbica, segundo os cálculos que levam em consideração o fator tolerância (τ). As demais fases (tetragonal, hexagonal e ortorrômbica) apresentam desvio desse fator ideal, deixando o filme ainda mais instável, e isso acaba por desencadear uma série de consequências que limitam o desempenho final do dispositivo (GENG *et al.*, 2015; TOLOUEINIA *et al.*, 2020).

As questões relacionadas aos baixos desempenhos fotoeletroquímicos das células de perovskita de haleto de chumbo, desenvolvida sob condições ambientais não controlada, não são casos isolados. Diversos trabalhos relatam a dificuldade para conseguir resultados expressivos para estas células quando o material fotoativo é sintetizado sem o controle da atmosfera ambiente. No entanto, mesmo diante das adversidades empostas, as células de MAPbI₃ vem se destacando no meio científico por conta de sua simples rota sintética além de seu elevado potencial fotoativo.

Apesar dos desafios naturais que envolve a preparação de células de perovskita de MAPbI₃ de elevada eficiência de conversão energética, como já mostrado, existe a possibilidade de conseguir bons resultados com este material, mesmo sintetizando-as em condições ambientais não controlada, como atesta Wang e colaboradores (2016), que desenvolveram células de perovskita de MAPbI₃ em condições ambientais de laboratório cuja eficiência superou os 11% (WANG *et al.*, 2016).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A perovskita de MAPbI_3 foi sintetizada com sucesso em condições ambientais não controlada. As análises de DRX revelaram a formação de fase mista para a perovskita sintetizada nas condições experimentais determinadas, apresentando picos de difração característicos dos sistemas cristalinos cúbico, hexagonal e tetragonal conforme identificados a partir dos dados das fichas ISCD nº 241481, 239884 e 241477, respectivamente. O estudo morfológico (MEV) revelou a formação de um filme repleto falhas de cobertura (não homogêneo). A obtenção de filmes com boa propriedade de cobertura é um dos principais desafios enfrentados atualmente para este tipo célula. As imperfeições na morfologia do filme favorecem as recombinações de cargas e desfavorecem a eficiência de conversão energética (BALOCH *et al.*, 2018). Com isso, os parâmetros fotoeletroquímicos exibidos mostraram-se modestos, no entanto sem a adesão de um rigoroso processo de síntese (controle atmosférico do ambiente), estes parâmetros não tendem a valores elevados. Contudo, em decorrência de suas propriedades óptica e eletrônica, este material vem se apresentando como uma das melhores e mais eficiente alternativa em células solares de perovskita. Para estas células, é esperado um futuro promissor, com significativos progressos e altas eficiências de conversão de energia, mesmo para as sintetizadas em condições ambientais não controlada. Entretanto, para isso, são necessários mais estudos para melhorar a estabilidade dos dispositivos e outros problemas ainda enfrentados, para que assim, seja possível alcançar uma comercialização nos próximos anos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pelo apoio financeiro, e à Universidade Federal do Amazonas (UFAM), onde está pesquisa foi desenvolvida.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, N.; DUBEY, A.; GAML, E. A.; VAAGENSMITH, B.; MAMUN REZA, K.; MABROUK, S. A. A.; GU, S.; ZAI, J.; QIAN, X.; QIAO, Q. crystallization of perovskite film for higher performance solar cells by controlling water concentration in methyl ammonium iodide precursor solution. *Nanoscale*, v. 8, p. 2693-2703, 2016. DOI: 10.1039/C5NR06687E.

ALI, R.; HOU, G. J.; ZHU, Z. G.; YAN, Q. B.; ZHENG, Q. R.; SU, G. Predicted Lead-free perovskites for solar cells. *Chemistry of Materials*, v. 30, n. 3, p. 718-728, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04036.

ALSALLOUM, A. Y.; TUREDI, B.; ZHENG, X.; MITRA, S.; ZHUMEKENOV, A. A.; LEE, K. J.; MAITY, P.; GEREIGE, I.; ALSAGGAF, A.; ROQAN, I. S.; MOHAMMED, O. F.; BAKR, O. M. Low-temperature crystallization enables 21.9% efficient single-crystal MAPbI₃ inverted perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, v. 5, n. 2, p. 657-662, 2020. DOI: 10.1021/acsenerylett.9b02787.

AMAT, A.; MOSCONI, E.; RONCA, E.; QUARTI, C.; UMARI, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; ANGELIS, F. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting. *Nano Letters*, v. 14, n. 6, p. 3608-3616, 2014. DOI: 10.1021/nl5012992.

ANSARI, M. I. H.; QURASHI, A.; NAZEERUDDIN, E. M. K. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 35, p. 1-24, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002.

AZPIROZ; J. M.; MOSCONI, E.; BISQUERT; J.; ANGELISA, F. Defects migration in methylammonium lead iodide and their role in perovskite solar cells operation. *Energy and Environmental Science*, v. 8, p. 2118-2127, 2015. DOI: 10.1039/C5EE01265A.

LEE, M. M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T. N.; SNAITH, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, v. 338, p. 643-647, 2012.

BALOCH, A. A. B.; HOSSAIN, M. I.; TABET, N.; ALHARBI, F. H. Practical efficiency limit of methylammonium lead iodide perovskite (CH₃NH₃PbI₃) solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 2, p. 426-434, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b03343.

BI, F.; MARKOV, S. WANG, R.; KWOK, Y.; ZHOU, W.; LIU, L.; ZHENG, X.; CHEN, G. YAM, C. Enhanced photovoltaic properties induced by ferroelectric domain structures in organometallic halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 21, p. 11151-11158, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03091.

BURKITT, D.; SEARLE, J.; WORSLEY, D. A.; WATSON, T. Sequential slot-die deposition of perovskite solar cells using dimethylsulfoxide lead iodide ink. *Materials (Basel)*, v. 11, n. 11, p. 1-19, 2018. DOI: 10.3390/ma11112106.

CHATTERJEE, S.; PAL, A. J. Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: Towards lead-free perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 9, p.

3793–3823, 2018. DOI: 10.1039/c7ta09943f.

CORREA-BAENA, J.-P.; ABATE, A.; SALIBA, M.; TRESS, W.; JACOBSSON, T. J.; GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 3, p. 710–727, 2017. DOI: 10.1039/c6ee03397k.

DIMESSO, L.; DIMAMAY, M.; HAMBURGER, M.; JAEGERMANN, W. Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = I, Br, Cl). Powders as precursors for organic/inorganic solar cells. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 23, p. 6762–6770, 2014.

GENG, W.; TONG, C.-J.; TANG, Z.-K.; YAM, C.-Y.; ZHANG, Y.-N.; LAU, W.-M.; LIU, L.-M. Effect of surface composition on electronic properties of methylammonium lead iodide perovskite. *Journal of Materiomics*, v. 1, n. 3, p. 213–220, 2015. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.07.005.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, v. 8, n. 7, p. 506–514, 2014. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134.

HAQUE, F.; WRIGHT, M.; MAHMUD, M. A.; YI, H.; WANG, D.; DUAN, L.; XU, C.; UPAMA, M. B.; UDDIN, A. Effects of hydroiodic acid concentration on the properties of CsPbI_3 perovskite solar cells. *ACS Omega*, v. 3, n. 9, p. 11937–11944, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b01589.

HEO, J. H.; LEE, D. S.; SHIN, D. H.; IM, S. H. Recent advancements in and perspectives on flexible hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 3, p. 888–900, 2019. DOI: 10.1039/c8ta09452g.

IM, J. H.; LEE, C. R.; LEE, J. W.; PARK, S. W.; PARK, N. G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, v. 3, n. 10, p. 4088–4093, 2011. DOI: 10.1039/c1nr10867k.

KIM, H.-S.; LEE, C.-R.; IM, J.-H.; LEE, K.-B.; MOEHL, T.; MARCHIORO, A.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; YUM, J.-H.; MOSER, J. E.; GRÄTZEL, M.; PARK, N.-G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Scientific Reports*, v. 2, p. 1–7, 2012. DOI: 10.1038/srep00591.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 17, p. 6050–1, 2009.

LAI, W. C.; HSIEH, W. M.; YU, H. C.; YANG, S. H.; GUO, T. F.; CHEN, P. Conversion efficiency enhancement of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells converted from thermally deposited lead iodide via thin methylammonium iodide interlayer, *Organic Electronics*, v. 82, n. March, p. 105713, 2020. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105713.

LAU, C. F. J.; ZHANG, M.; DENG, X.; ZHENG, J.; BING, J.; MA, Q.; KIM, J.; HU, L.; GREEN, M. A.; HUANG, S. HO-BAILLIE, A. Strontium-Doped Low-Temperature-Processed CsPbI_2Br Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, v. 2, n. 10, p. 2319–2325, 2017. DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00751.

LI, T.; ZEIDELL, A. M.; FINDIK, G.; DUNLAP-SHOHL, W. A.; EUVRARD, J.; GUNDOGDU, K.;

JURCHESCU, O. D.; MITZI, D. B. Phase-Pure Hybrid Layered Lead Iodide Perovskite Films Based on a Two-Step Melt-Processing Approach. *Chemistry of Materials*, v. 31, n. 11, p. 4267–4274, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01265.

LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, v. 501, n. 7467, p. 395–398, 2013. DOI: 10.1038/nature12509.

NREL, “National Renewable Energy Laboratory”, 2020. <www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> acesso 23 de março de 2021.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, v. 353, p. 737–740, 1991. DOI: 10.1038/353737a0.

POGLITSCH, A.; WEBER, D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6373–6378, 1987. DOI: 10.1063/1.453467.

RAPHAELA, E.; SILVA, M. N.; SZOSTAKB, R.; SCHIAVONA, M. A.; NOGUEIRAB, E. A. F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.

REMSING, R. C.; KLEIN, M. L. A new perspective on lone pair dynamics in halide perovskites. *APL Mater.*, v. 8, n. 5, 2020. DOI: 10.1063/5.0001908.

ROGHABADI, F. A.; ALIDAEI, M.; MOUSAVI, S. M.; ASHJARI, T.; TEHRANI, A. S.; AHMADI, V.; SADRAMELI, S. M. Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX₃ to 2D Ruddlesden-Popper perovskite absorbers. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 11, p. 5898–5933, 2019. DOI: 10.1039/c8ta10444a.

ROLDÁN-CARMONA, C.; MALINKIEWICZ, O.; SORIANO, A.; ESPALLARGAS, G. M.; GARCIA, A.; REINECKE, P.; KROYER, T.; DAR, M. I.; NAZEERUDDINE, M. K.; BOLINK, H. J. Flexible high efficiency perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, v. 7, n. 3, p. 994–997, 2014. DOI: 10.1039/c3ee43619e.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961. DOI: 10.1063/1.1736034.

STÜMMLER, D.; SANDERS, S.; GERSTENBERGER, F.; PFEIFFER, P.; SIMKUS, G.; BAUMANN, P. K.; HEUKEN, M.; VESCAN, A.; KALISCH, H. Reaction engineering of CVD methylammonium bismuth iodide layers for photovoltaic applications. *Journal of Materials Research*, v. 34, p. 608–615, 2019. DOI: 10.1557/jmr.2018.497.

SUN, Y.-Y.; SHI, J.; LIAN, J.; GAO, W.; AGIORGOUSIS, M. L.; ZHANGDE, P.; ZHANG, S. Discovering lead-free perovskite solar materials with a split-anion approach. *Nanoscale*, v. 8, n. 12, p. 6284–6289, 2016. DOI: 10.1039/c5nr04310g.

TOLOUEINIA, P.; KHASSAF, H.; AMIN, A. S.; TOBIN, Z. M.; ALPAY, S. P.; SUIB, S. L. Moisture-induced structural degradation in methylammonium lead iodide perovskite

thin films. *ACS Applied Energy Materials*, v. 3, n. 9, p. 8240–8248, 2020. DOI: 10.1021/acsaem.0c00638.

WANG, D.; WRIGHT, M.; ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 147, p. 255–275, 2016. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.12.025.

YANG, X.; WU, J.; LIU, T.; ZHU, R. Patterned perovskites for optoelectronic applications”, *Small Methods*, v. 2, n. 10, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1002/smtd.201800110.

ZHANG, Q.; SU, R.; DU, W.; LIU, X.; ZHAO, L.; HA, T. S.; XIONG, Q. Advances in small perovskite-based lasers. *Small Methods*, v. 1, n. 9, p. 1–12, 2017. DOI: 10.1002/smtd.201700163.

ZITOUNI, H.; TAHIRI, N.; BOUNAGUI, O. E.; EZ-ZAHRAOUY, H. How the strain effects decrease the band gap energy in the CsPbX₃ perovskite compounds? *Phase Transitions*, v. 93, n. 5, p. 455–469, 2020. DOI: 10.1080/01411594.2020.1746964.

ZUO C.; DING, L. Lead-free perovskite materials (NH₄)₃Sb₂I_xBr_{9-x}. *Angewandte Chemie International*, v. 56, n. 23, p. 6528–6532, 2017. DOI: 10.1002/anie.201702265.

CAPÍTULO

11

Análise de difração de raios X da membrana blendada de policaprolactona e ácido hialurônico obtida por eletrofiação

Taisa Lorene Sampaio Farias

Karen Segala

Walter Ricardo Brito

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.

E-mail: taisa.lsf@gmail.com

Jéssica Feitosa Cunha

Departamento de Engenharia de Química, Centro Universitário Luterano de Manaus - CEULM/ULBRA, 69077-730 Manaus, AM, Brasil.

Joelma Cavalcante Ricardo

Programa de Pós-Graduação em Cirurgia, PPGGRACI, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, 69020-160 Manaus, AM, Brasil.

Marcos Marques da Silva Paula

Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.

RESUMO

Existe um grande apelo no que diz respeito ao tratamento de feridas, principalmente no que se refere ao desenvolvimento de curativos ou substitutos de pele eficientes, que coliguem proteção e aceleração da cicatrização. Por isso, é de suma importância o desenvolvimento de novas técnicas para produção de curativos para o tratamento de lesões cutâneas, como por exemplo, queimaduras, lesões causadas por complicações de diabetes etc. Embora os recursos e tecnologias já existentes tragam benefícios na cicatrização, existe um movimento científico no sentido de aperfeiçoar os métodos já utilizados além de desenvolver novas tecnologias eficazes e de baixo custo. A utilização de membranas de policaprolactona (PCL) eletrofiada tem sido muito investigada nesse campo científico, pois as fibras aleatoriamente distribuídas e de diâmetros em escala nanométrica proporciona as células um ambiente favorável a ancoragem e proliferação, pois mimetiza o ambiente extracelular, possibilitando a aceleração da cicatrização além

de proporcionar um recobrimento eficaz contra infecções causadas por fatores externos. Este trabalho visa investigar as características estruturais de uma membrana de PCL e Ácido Hialurônico (AH), principalmente porque o AH possui apresenta características essenciais a qualquer cobertura de origem biológica, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, além de tomar destaque no contexto científico, que vai além de seu uso como preenchimento facial, mas como nova tecnologia para o tratamento de lesões cutâneas.

Palavras-Chave: Eletrofiação; PCL; Ácido Hialurônico; DRX.

ANALYSIS OF X-RAY DIFFRACTION OF POLYCAPROLACTON AND HYALURONIC ACID BENDED MEMBRANE OBTAINED BY ELECTROFIATION

ABSTRACT

There is great appeal about wound treatment, especially about the development of efficient dressings or skin substitutes, which combine protection and accelerated healing. Therefore, the development of new techniques to produce dressings for the treatment of skin lesions, such as burns, injuries caused by complications of diabetes, etc., is of paramount importance. Although the resources and technologies that already exist bring benefits to healing, there is a scientific movement towards improving the methods already used in addition to developing new effective and low-cost technologies. The use of electrospun polycaprolactone (PCL) membranes has been widely investigated in this scientific field, as randomly distributed fibers with diameters on a nanometric scale provide cells with a favorable environment for anchoring and proliferation, as it mimics the extracellular environment, enabling the acceleration of healing in addition to providing an effective covering against infections caused by external factors. This work aims to investigate the structural characteristics of a PCL and Hyaluronic Acid (HA) membrane, mainly because HA has essential characteristics to any covering of biological origin, such as biocompatibility, biodegradability, in addition to being highlighted in the scientific context, which goes beyond of its use as a facial filler, but as a new technology for the treatment of skin lesions.

Keywords: Electrospinning; PCL; Hyaluronic acid; DRX.

1. INTRODUÇÃO

Entende-se por polímeros macromoléculas compostas de cadeia carbônica formada por uma repetição de unidades estruturais chamadas de monômeros. Materiais poliméricos são alternativas leves e de baixo custo com propriedades mecânicas e térmicas atrativas. Estes materiais têm causado um impacto muito importante na vida cotidiana e na tecnologia da engenharia moderna (SHACKELFORD, 2008; COIMBRA 2010).

Os polímeros estão no foco dos pesquisadores que procuram aprimorar as técnicas para permitir o melhor conhecimento sobre suas propriedades e aplicações. São materiais muito versáteis, utilizados, por exemplo, em membranas para processos de separação e purificação de correntes de processo, em filmes para a embalagem de alimentos, na produção de elementos condutores para a fabricação de sensores e muitas outras aplicações (BARBOSA, 2010).

Entre tantas aplicações, destaca-se a utilização de polímeros na indústria farmacêutica em sistemas de liberação controlada de fármacos. Materiais de natureza lipídica, inorgânica e polimérica, têm sido utilizados como suportes em sistema de liberação controlada. Destes, os materiais poliméricos são, sem dúvida, os mais investigados (COIMBRA, 2010).

A PCL é hidrofóbica e solúvel em vários solventes orgânicos, dentre eles destacam-se: tetracloreto de carbono, clorofórmio, tolueno, benzeno, ciclohexano e 2-nitroporpano em temperatura ambiente. A pouca solubilidade ocorre nos seguintes solventes: acetona, 2-butanona, acetato de etila, dimetilformamida. É insolúvel em álcoois isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-propanol, e em éter de petróleo e dietílico (SINHA *et al.*, 2004; SANTOS, 2015). Apresenta ponto de fusão entre 59 e 64 °C e temperatura de transição vítrea por volta de -60 °C, tendo a capacidade de formar misturas miscíveis com uma grande variedade de polímeros. Sua cristalinidade elevada tende a diminuir com o aumento do peso molecular (MIDDLETON *et al.*, 2000).

Em função de inúmeros estudos realizados com a policaprolactona, incluindo testes de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, a Food and Drug Administration (FDA) aprovou o uso de PCL em aplicações exclusivas no corpo humano como, por exemplo, liberação controlada de medicamentos (KHOR *et al.*, 2002; WOODRUFF e HUTMACHER, 2010). Portanto, a policaprolactona é reconhecida por ser promissora como material de liberação controlada de fármacos (WILLIAMS, 2005).

Entretanto, polímeros utilizados em sistemas de liberação controlada de fármacos devem atender uma série de requisitos, os quais nem sempre são atendidos por um único polímero. Uma opção é a obtenção de blendas poliméricas, que segundo definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), é uma mistura

macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros, as quais exibem combinações de propriedades muitas vezes superior à de um único componente. Algumas características, como propriedades mecânicas e degradação podem ser modificadas através da escolha favorável do segundo componente.

As blendas podem ser classificadas de acordo com sua miscibilidade, podendo formar uma única fase ou quando forma mais de duas fases, miscíveis ou imiscíveis, respectivamente. Dentre os fatores que determinam esta classificação estão às características termodinâmicas entre duas macromoléculas que quando misturadas ao grau molecular, possuem contato próximo entre suas cadeias. Uma forma de estudar a miscibilidade é por meio da observação de apenas uma Temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária aos valores característicos e conhecidos de cada polímero (CANEVAROLO, 2006).

A miscibilidade depende também da presença e tipo de solvente usado para solubilizar os polímeros (ESMAEILZADEH *et al.*, 2017). Pode-se comprovar experimentalmente se as blendas são miscíveis ou não, a partir da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que conseguem detectar eventos térmicos nos polímeros (GOMES, 2017).

Alguns materiais com propriedades mecânicas e térmicas específicas podem ser obtidos pela preparação de blendas poliméricas sem que haja a necessidade de estudar uma nova rota sintética pois suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma ampla faixa de aplicações, proporcionando desempenho desejável para o produto final. O objetivo principal de produzir uma blenda é o ganho de propriedades, comparado aos materiais puros já existentes. As blendas poliméricas se destacam pela relação custo/benefício (PAUL, 1978; SILVA *et al.*, 2016).

Diante disso, escolheu-se para um segundo polímero para formação da membrana blendada o Ácido Hialurônico – AH. Trata-se de uma molécula constituída por unidades dissacarídeas repetidas, compostas de ácido D-glucurônico e N-acetilglicosamina, unidas por ligações β -glicosídicas, que contribui com a formação da matriz extracelular e reparação tecidual. O AH apresenta características essenciais a qualquer cobertura de origem biológica, como biocompatibilidade, biodegradabilidade e não imunogênicas, além de tomar destaque no contexto científico, que vai além de seu uso com preenchimento facial, mas como nova tecnologia para o tratamento de lesões dérmicas e epidérmicas (HEDÉN *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2011.; LONGINOTTI, 2014).

Diante dessas características atraentes, desde o século passado, estudos mostram o potencial de cicatrização do AH, como por exemplo Medeiros e colaboradores (1999), que apresentaram um estudo que evidenciou a ação tópica do AH em queimaduras de ratos adultos, até a epitelização completa das lesões e concluíram que o AH tópico

contribuiu para acelerar o tempo de cicatrização, a evolução histológica, além de melhorar o aspecto estético em queimaduras do dorso de ratos adultos.

Para tanto, destaca-se que existe uma variedade de técnicas que podem ser utilizadas para a criação de membranas poliméricas para tratamento de lesões cutâneas, dentre as quais se destaca a eletrofiação (*electrospinning*), termo derivado de “fiação eletrostática”, que é um processo de fabricação de fibras nanométricas contínuas (GARG e BOWLIN, 2011). A técnica de eletrofiação tem sido muito explorada por ser facilmente aplicada, além de obter resultados melhores: maior uniformidade nas fibras, maior área-volume de fibra e maior porosidade (HAIDER *et al.*, 2018).

Polímeros eletrofiados possuem várias características surpreendentes, como flexibilidade nas funcionalidades de superfície e desempenho mecânico superior, por exemplo, rigidez, resistência à tração força (HUANG *et al.*, 2003), alta porosidade, grande área superficial em relação a sua massa, grande permeabilidade a gases, flexibilidade, alto desempenho mecânico e pequeno espaço entre as fibras (OKUTAN *et al.*, 2014), em comparação com qualquer outra forma conhecida do material. Essas excelentes propriedades fazem das nanofibras poliméricas eletrofiadas um material ideal para muitas aplicações importantes (HUANG *et al.*, 2003).

Apesar da contínua e crescente utilização de polímeros na indústria farmacêutica. E ainda, de estudos que apontam um aspecto ainda pouco investigado que diz respeito da utilização de uma membrana blendada de PCL/AH. Diante disso, este trabalho visa investigar as características estruturais de uma membrana de PCL e Ácido Hialurônico (AH), principalmente porque o AH possui apresenta características essenciais a qualquer cobertura de origem biológica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A solução polimérica foi preparada utilizando uma proporção de solventes de 1:1 em massa, 3,16 g de clorofórmio e de acetona. Esta solução contém 1 g de PCL e 0,25g de ácido hialurônico. A PCL usada neste experimento possui massa molar de 50.000 g/mol. A membrana foi eletrofiada no Laboratório de Pesquisas Inorgânica – LPQI, utilizando os parâmetros de processo empregados por Moraes Segundo (2015).

A membrana foi caracterizada estruturalmente por difratometria de DRX, n. Laboratório de Materiais - LABMAT, da Universidade Federal do Amazonas - UFAM. Utilizou-se um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean (Figura 1), com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA, equipado com um sistema de espelho Bragg- Brentano HD, uma fenda de 0,02 rad soller, uma 1 fenda de espalhamento a 1/4 de divergência no feixe incidente. No difratante um feixe de uma

fenda de 0,04 rad soller e uma fenda de 9 mm de espalhamento. Ainda, um detector de área PIX-cel3D-Medipix3.



Figura 1. Difratorômetro Panalytical, modelo Epyrean. Esquerda – conjunto goniômetro angular, fonte de raios X e detector e Direita – painel de controle das condições operacionais.

Por não se tratar de um material granulado, a membrana polimérica foi dobrada e inserida no porta-amostra, o qual foi devidamente higienizado previamente com álcool etílico 70 %. Uma vez posicionada a amostra no centro em relação ao goniômetro do difratômetro, as medições foram realizadas em um intervalo angular de 10 a 100°. A partir dos dados obtidos, o difratograma foi plotado utilizando o *software* Origin Pro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o difratograma da blenda polimérica de PCL/AH eletrofiada. É possível observar a ocorrência de pelo menos duas fases, sendo uma fase cristalina atribuída aos picos estreitos e intensos entre $2\theta \sim 17^\circ$ e 30° e a fase amorfa. É possível observar a presença de picos de difração na amostra em $2\theta \sim 21,2^\circ$ e $26,7^\circ$. Campos e colaboradores (2011) observaram picos cristalinos característicos da PCL, bem desenvolvidos a $2\theta \sim 21,3, 21,8$ e $23,7^\circ$, atribuído aos planos de reflexão 110, 111 e 200. Estes picos os são mais frequentes na literatura (PAZ *et al.*, 2016; BEZERRA *et al.*, 2018).

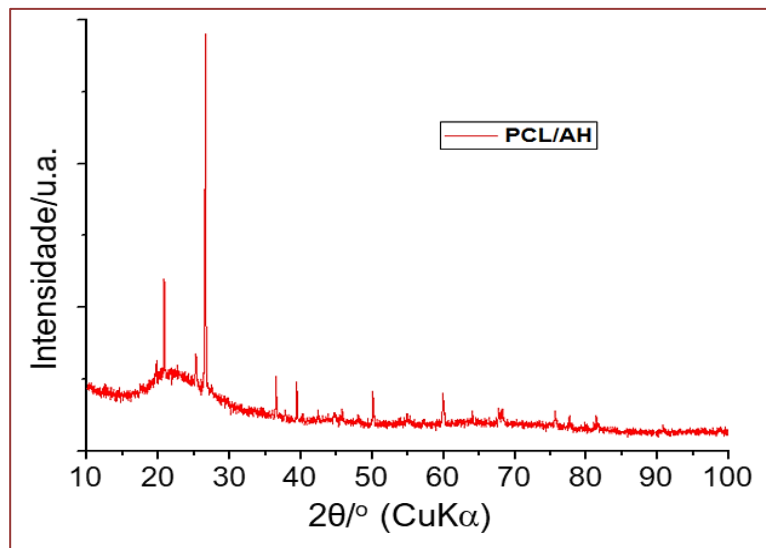


Figura 2. Difratograma da membrana de PCL/AH.

Entretanto, Cavalcante e colaboradores (2013) relatam o surgimento de dois picos cristalinos de reflexão centrados em $2\theta \sim 23,4$ e $26,8^\circ$, os quais correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (110) e (220) do cristal ortorrômbico (Figura 3), também observado por Miyata e Masuko (1997).

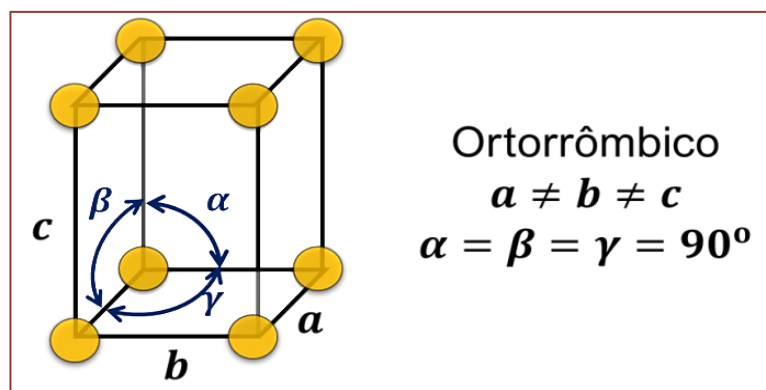


Figura 3. Estrutura da célula unitária ortorrômbica.

Picos centrados em $2\theta = 21-22$ e $23-24^\circ$, ângulos mais comuns, indicam que a PCL apresenta uma menor distância entre seus cristalitos, normalmente com massa molar de $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ (MITAYA e MASUKO, 1997; CAVALCANTE *et al.*, 2013).

Tais variâncias destes picos estão relacionadas à distribuição de massa molar do polímero em estudo, dando origem a cristais de tamanhos diferentes (MOLY *et al.*, 2005), o que corrobora os dados obtidos neste experimento, cujo polímero utilizado possui massa molar de $80.000 \text{ g mol}^{-1}$. Estudos de difratometria relatados na literatura para esse tipo de polímero empregaram PCL com massas molares que variam entre 10.000 e $30.000 \text{ g mol}^{-1}$.

A Figura 4 apresenta o difratograma do ácido hialurônico obtido por Hamad e colaboradores (2017). É possível observar que este polímero apresenta características de estrutura amorfa, confirmando, portanto, que o AH é o responsável pela fase amorfa presente no difratograma obtido neste experimento (Figura 2).

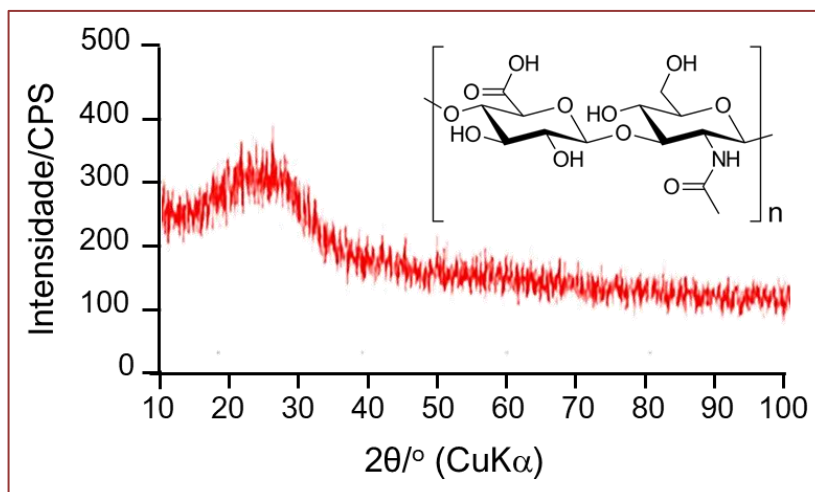


Figura 4. Padrão de difração de raios X do ácido hialurônico adaptado de Hamad (2017).

4. CONCLUSÃO

A análise de difração de raios X da amostra de membrana polimérica blendada de PCL/AH sugeriu ocorrência de cristais oriundos da estrutura semicristalina da PCL, bem como a ocorrência de fase amorfa proveniente do ácido hialurônico.

Os cristais presentes na membrana blendada foram definidos como ortorrômbico devido a fase cristalina da PCL com picos centrados em $2\theta = 21-22$ e $23-24^\circ$, ângulos mais comuns, indicam que este polímero apresenta uma menor distância entre seus cristalitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia – INPA pelas micrografias eletrônicas e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado Amazonas - FAPEAM pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, V. F. Caracterização do perfil da ação do ácido gálico e seus derivados sobre processos oxidativos *in vitro* e *ex vivo*. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Faculdade de Ciências Farmacêuticas Campus de Araraquara, 2010.
- BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C.; MORAES, D. D. S.; SIQUEIRA, D. D.; ARAUJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Caracterização de blendas ecologicamente amigáveis: biopolietileno/policaprolactona. 23^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Foz do Iguaçu, 2018.
- CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; FRANCHETTI, S. M. M.; MATTOSO, L. C. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de blendas de amido termoplástico (TPS) e policaprolactona (PCL). Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, 2011.
- CANEVAROLO, S. V. J. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2^a ed. São Paulo: Artliber, 2006, 277 p.
- CAVALCANTE, M. P.; RODRIGUES, E. J. R.; TAVARES, M. I. B. Avaliação da cristalinidade de blendas de polihidróxibutirato e policaprolactona. Anais do 13^o Congresso Brasileiro de Polímeros – Natal, Rio Grande do Norte, 2015.
- COIMBRA, P. M. A. Preparação e caracterização de sistemas de liberação controlada de fármacos com base em polímeros de origem natural. 2010. Doutorado (Tese) em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2010.
- ESMAEILZADEH, J.; HESARAKI, S.; HADAVI, S. M.-M.; ESFANDEH, M.; EBRAHIMZADEH, M. H. Microstructure and mechanical properties of biodegradable poly (D/L) lactic acid/polycaprolactone blends processed from the solvent-evaporation technique. *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Applications*, v. 71, p. 807-819, 2017. DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.070.
- GARG, K.; BOWLIN, G. Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, v. 5, n. 1, p. 13403, 2011. DOI: 10.1063/1.3567097.
- GOMES, A. C. D. Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas biodegradáveis de quitosana e policaprolactona. 2017. 56 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Lavras - UFLA, Lavras, 2017.
- HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. A Comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, n. 8, p. 1165-1188, 2018.
- HAMAD, G. M.; TAHA, T. H.; HAFEZ, E. E.; SOHAIMY, S. E. Physicochemical, molecular, and functional characteristics of hyaluronic acid as a functional food. *American Journal of Food Technology*, v. 12, p. 72-85, 2017. DOI: 10.3923/ajft.2017.72.85.

HEDÉN, P.; SELLMAN, G.; VON WACHENFELDT, M.; OLENIUS, M.; FAGRELL, D. Body shaping and volume restoration: the role of hyaluronic acid. *Aesthetic Plastic Surgery*, v. 33, n. 3, p. 274-282, 2009.

HUANG, Z-M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNAB, S. A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 2003, p. 2223-2253, 2003.

KHOR, H. L.; NG, K W.; SCHANTZ, J. T.; PHAN, T-T.; LIM, T. C.; TEOH, S. H.; HUTMACHER, D. W. Poly(ϵ -Caprolactone) films as a potential substrate for tissue engineering an epidermal equivalent. *Materials Science and Engineering*, v. 20, p. 71-75, 2002.

LONGINOTTI, C. The use of hyaluronic acid based dressings to treat burns: A review. *Burns Trauma*, v. 2, n. 4, p. 162-168, 2014.

MEDEIROS A. D. C, RAMOS A. M. O, DANTAS FILHO A. M., AZEVEDO R. C. F., ARAÚJO F. L. F. B. Tratamento tópico de queimaduras do dorso de ratos com ácido hialurônico. *Acta Cirúrgica Brasileira*, v. 14, n. 4, p. 203-207, 1999. DOI: 10.1590/S0102-86501999000400010.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, v. 21, n. 23, p. 2335-2346, 2000.

MIYATA, T., MASUKO, T. Morphology of poly(L-lactide) solution-grown crystals. *Polymer*, v. 38, n. 16, p. 4003-4009, 1997.

MOLY, K. A.; RADUSCH, H. J.; ANDROSH, R.; BHAGAWAN, S. S., THOMAS, S. Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 6, p. 1410-1419, 2005.

MORAES SEGUNDO, J. D. P. Influência da adição de surfactantes em fibras altamente alinhadas de poli (caprolactona) obtidas por eletrofição. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 2015.

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, v. 39, p.19-26, 2014.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. *Polymer Blends*. 1st ed., Elsevier: New York, 1978, 454 p.

PAZ, R. A.; ARAUJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; ROSAS, M. F. Obtenção e caracterização de microcompósitos de policaprolactona com nanocelulose. 22^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, 2016.

SANTOS, C. G.; ROGGIA, I.; FERNANDES, L. S.; RAFFIN, R. P. Uso de blendas poliméricas em nano e microencapsulação. *Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas*, Santa Maria, v. 16, n. 2, p. 311-323, 2015.

SHACKELFORD, J. F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. 6^a ed., São Paulo, SP, Pearson Prentice Hall, 2008, 556 p.

SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L. Blendas poliméricas: Conceitos, obtenção e aplicações. Revista de Engenharia e Tecnologia, v. 8, n. 1, 2016.

SINHA, V. R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA R.; TREHAN, A. Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: An overview. International Journal of Pharmaceutics, v. 278, n. 1, 1-23, 2004.

VIANA, G. A. P.; OSAKI, M. H.; CARIELLO, A. J., DAMASCENO, R. W. Treatment of tear trough deformity with hyaluronic acid gel filler. Arquivos Brasileiros de Oftalmologia, v. 74, n. 1, p. 44-47, 2011.

WILLIAMS, J. M.; ADEWUNMI, A.; SCHEK, R. M.; FLANAGAN, C. L.; KREBSBACH, P. H.; FEINBERG, S. E.; HOLLISTER, S. J.; DAS, S. Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering. Biomaterials. Biomaterials, v. 26, n. 23, p. 4817-27, 2005.

WOODRUFF, M.A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, 2010.

CAPÍTULO

12 Estrutura cristalina simultânea em filmes finos de YMnO_3 depositado pelo método de solução química

Yonny Romaguera Barcelay

Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.
Aliança em Inovações Tecnológicas e Ações Sociais (AITAS-AM), 69095-120 Manaus, AM, Brasil.
E-mail: yonnyroma@gmail.com

Aline dos Santos Pedraça

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.
Aliança em Inovações Tecnológicas e Ações Sociais (AITAS-AM), 69095-120 Manaus, AM, Brasil.

Claudenor de Souza Piedade

Biociência pelo Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia, Universidade do estado do Amazonas - UEA, Manaus, AM, Brasil.
Aliança em Inovações Tecnológicas e Ações Sociais (AITAS-AM), 69095-120 Manaus, AM, Brasil.

Walter Ricardo Brito

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, 69067-005 Manaus, AM, Brasil.

Javier Pérez de La Cruz

Instituto de Soldadura e Qualidade, Av. Prof. Dr. Cavaco Silva, 2740-120 Porto Salvo, Portugal.

RESUMO

Os filmes finos de YMnO_3 foram preparados com base em uma rota de deposição de solução química. Eles foram depositados por centrifugação (*spin coating*) e tratado termicamente desde 850 até 900°C, com base nas análises térmicas de termogravimétrica e diferenciais. A análise de raios - X revela uma fase amorfa a 850°C, enquanto uma fase hexagonal de YMnO_3 é alcançada nos filmes a 875 e 900 °C. Além disso, foram encontrados picos residuais da fase ortorrômbicas que estão associados a uma pequena região nas proximidades do substrato. A análise de raios - X expõe que os filmes finos de YMnO_3 , estão sob compressão ao longo do eixo *c*. A dinâmica da rede dos filmes realizada pela espectroscopia de Raman confirma a formação de uma estrutura

hexagonal $P6_3cm$ nos filmes cristalinos e sugerindo ter uma região ortorrômbicas na interface filme-substrato. As medições magnéticas realizadas nos filmes mostram comportamentos diferentes daqueles observados na cerâmica hexagonal e no cristal único, principalmente, na forma da curva e temperatura onde as transições estão ocorrendo. Eles revelam que está ocorrendo uma transição magnética em torno de 40K que poderiam ser associados a uma fase ortorrômbica nos filmes de $YMnO_3$, sendo paramagnéticos para temperatura acima de 100 K.

Palavras-chave: Filmes finos; $YMnO_3$; Método de sol-gel.

SIMULTANEOUS CRYSTALLINE STRUCTURE OF $YMnO_3$ THIN FILMS by CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION

ABSTRACT

The $YMnO_3$ thin films were prepared based on route chemical solution deposition. They were deposited by centrifugation (sping coating) and heat treated from 850 to 900°C, based on thermogravimetric and differential thermal analyzes. X-ray analysis reveals an amorphous phase at 850 ° C, while a hexagonal phase of $YMnO_3$ is achieved in films at 875 and 900 ° C. In addition, residual peaks of the orthorhombic phase have been found that are associated with a small region in the vicinity of the substrate. The X-ray analysis shows that the thin films of $YMnO_3$, are under compression along the c-axis. The dynamics of the film network performed by Raman spectroscopy confirms the formation of a hexagonal structure $P6_3cm$ in the crystalline films and suggesting an orthorhombic region at the film-substrate interface. The magnetic measurements made in the films show different behaviors from those observed in hexagonal ceramics and in the single crystal, mainly in the shape of the curve and temperature where the transitions are taking place. They reveal that there is a magnetic transition occurring around 40K that could be associated with an orthorhombic phase in $YMnO_3$ films, being paramagnetic for temperatures above 100 K.

Keywords: Thin films; $YMnO_3$; Sol-gel method; Structure Crystalline.

1. INTRODUÇÃO

As manganitas de terras raras com estrutura do tipo *Perovskite* (ABO_3 ou simplesmente $RMnO_3$) foram descobertas na década de 1950. Para esta vasta variedade de compostos, aqueles com pequeno raio iônico ($R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ e Sc) cristalizam na estrutura hexagonal com um grupo espacial $P6_3cm$, enquanto aqueles com raio iônico maior ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ou Dy) cristalizam numa estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente com um grupo espacial $Pnma$ (VAN AKEN *et al.*, 2001).

Recentemente, manganitas com estruturas hexagonais têm atraído muita atenção devido à coexistência das ordens ferroeletricidade e antiferromagnética (AFM) (KATSUFUJI *et al.*, 2001). A estrutura cristalina das manganitas hexagonais consiste em *polyhedra* (MnO_5), n. qual íon Mn^{3+} é cercado por três íons de oxigênio no plano e dois íons de oxigênio apical. Os íons Mn dentro do plano Mn-O formam uma rede triangular e são acoplados em termos de giros através da interação de super troca AFM. Devido ao acoplamento AFM incompleto entre vizinhos dos íons Mn^{3+} na rede triangular, o sistema forma um estado magnético geometricamente frustrado com um pequeno estado de polarização (KATSUFUJI *et al.*, 2002; SEKHAR, *et al.*, 2005).

Entre as manganitas hexagonais, $YMnO_3$ é um dos mais conhecidos experimentalmente devido ao seu simples processo de preparação, e suas características elétricas e magnéticas são únicas. Além disso, os filmes finos de $YMnO_3$ têm sido reportados como candidatos promissores para memórias não voláteis de acesso aleatório ferroelétrico (ZHOU *et al.*, 2004).

Neste trabalho, foram analisadas em detalhes as propriedades estruturais e magnéticas dos filmes finos de $YMnO_3$ depositados sobre os substratos metalizados de Si/SiO₂/Ti/Pt pelo método químico. Para isso, foi realizada a análise de difração de raios - X para estudo do estado de cristalização das filme e dados estruturais obtidos foram utilizados para avaliar qualquer distorção da rede nos filmes, que poderia ser induzida pelo substrato. A análise dinâmica da rede foi realizada pela espectroscopia de Raman para analisar as estruturas e comportamento da manganita procurando defeitos estruturais induzidos pela fixação filme-substrato. Além disso, são analisadas as respostas magnéticas dos filmes hexagonais $YMnO_3$ a 875 °C, na faixa de temperatura de 5 a 300 K, e os resultados são comparados com os reportados para cerâmica e cristal singles.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Detalhes do processamento das soluções precursoras, bem como, a metodologia de preparação do filme fino pode ser encontrada (BARCELAY *et al.*, 2011). Os padrões de difração de raios X dos filmes foram registrados por um difratorômetro convencional Phillips, com radiação de $\text{CuK}\alpha$. As medições foram realizadas na faixa de 20 a 80° (2 θ) nos modos contínuo (0,017°/s) e passo (0,017°/10s), respectivamente. Os espectros Raman não polarizados foram obtidos por um espectrômetro triplo T64000 Jobin-Yvon, acoplado a um dispositivo acoplado a CCD de nitrogênio líquido. A linha de excitação utilizada foi de 514,5 nm do laser Ar⁺. A potência do laser incidente foi selecionada a 10 mW, com a finalidade de evitar o aquecimento local da amostra, enquanto a largura da fenda espectral foi de ~1,5 cm⁻¹.

Os padrões de difração dispersa de elétrons (EBSD) foram adquiridos utilizando-se eDAX-TSL com amostras inclinadas para cerca de 70° a uma distância de trabalho de 12 mm, usando uma tensão acelerada de 10 kV. Os espectros de fotoemissão de raios X (XPS) foram registrados utilizando um ESCALAB 200A, VG *Scientific* (Reino Unido) com *software* PISCES para aquisição e análise de dados.

As propriedades magnéticas foram medidas usando um magnetômetro de interferência quântica supercondutora comercial no modo de opção de amostra recíproca. Após o resfriamento anterior de 5 K em 0 e 10 mT aplicado campo magnético, respectivamente, as medições foram realizadas em execução de aquecimento de 5 a 300 K utilizando um campo magnético de condução de 10 mT.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Estrutural

A Figura 1 mostra os padrões de difração de raios X dos ângulos rasantes dos filmes finos preparados a 850, 875 e 900 °C, respectivamente. O padrão de raios X do filme sinterizado a 850 °C exibem uma fase amorfa, juntamente com os picos de difração do substrato. Por outro lado, a análise de difração de raios X dos filmes YMnO_3 recozimentos acima de 875 e 900°C mostram uma fase cristalina predominante. Os picos de difração observados, excluindo os provenientes do substrato, foram atribuídos e indexados a uma estrutura hexagonal, com grupo espacial $P6_3cm$ (ABRAHAMS, 2001) e aqueles refratários que não pertencem à estrutura hexagonal atribuída (∇) foram associados à estrutura ortorrômbica da fase do filme de YMnO_3 . Sabe-se que as manganitas de alguns elementos de transição e terras raras podem cristalizar-se em dois tipos de estruturas básicas hexagonal e ortorrômbica dependendo das condições de preparação (GAO *et al.*, 2011) e do raio iônico do cátion (PRELLIER *et al.*, 2005).

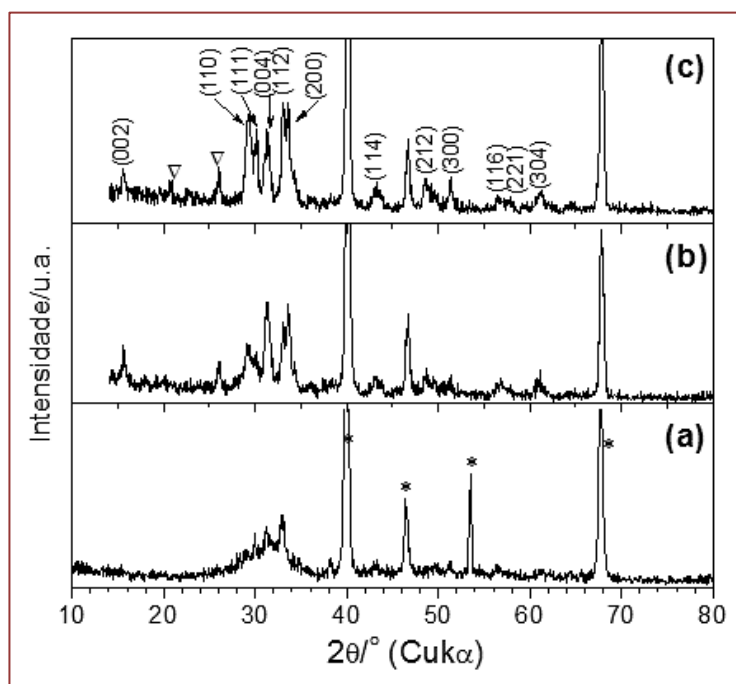


Figura 1. Padrões de difração de raios X de ângulo rasantes dos filmes YMnO_3 recozimentos a (a) 850 °C, (b) 875 °C e (c) 900 °C.

A formação da fase estrutural na amostra policristalina de YMnO_3 está no limite da fase da estrutura hexagonal e ortorrômbica (PRELLIER *et al.*, 2005). Assim, as reflexões ortorrômbicas residuais observadas nos espectros podem surgir por distorções adicionais dos filmes finos devido a uma deformação induzida pelo substrato platinizado, que pode ser interpretada como uma pequena capa com estrutura ortorrômbica, sendo uma interface entre filme e substrato.

Os parâmetros da rede e a tensão induzida nos filmes finos de YMnO_3 recozidos 875 e 900 °C, juntamente com os reportados para a cerâmica com estrutura hexagonal em YMnO_3 (ABRAHAMS, 2001) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de rede e tensão estrutural dos filmes de YMnO_3 recozimento a 875 e 900°C e reportado pelo sistema cerâmico de YMnO_3 .

Amostras	Parâmetro de rede		Fator de tensão	
	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\varepsilon(a)/\%$	$\varepsilon(c)/\%$
YMnO_3 (Abrahams, 2001)	6,139	11,407	0	0
YMnO_3 -875 C	6,14(5)	11,33(0)	0,29	-0,36
YMnO_3 -900°C	6,15(6)	11,36(6)	0,10	-0,68

É visível que há um aumento no parâmetro da rede, enquanto o parâmetro de rede no eixo c diminui à medida que a temperatura de sinterização é aumentada. Com base nisso, é possível concluir que a interface entre filme fino e substrato resulta em uma expansão no plano ab e a compressão na direção do eixo c , o que aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

A Figura 2 mostra o espectro de Raman não polarizada a temperatura ambiente dos filmes finos de YMnO_3 recozidos a 875 e 900 °C. Ambos os espectros Raman são semelhantes, porém a comprimento de onda da banda localizada a 680 cm^{-1} aumenta com o aumento da temperatura de recozimento. A partir do espectro, observa-se sete bandas principais, localizado a 398, 478, 498, 520, 540, 620 e 680 cm^{-1} , que foram associados com a estrutura hexagonal de YMnO_3 (680 e 520 cm^{-1}) enquanto as bandas de 620 e 498 cm^{-1} podem ser associadas ao modo Raman de uma estrutura ortorrômbica de YMnO_3 devido a uma pequena região na interface de filme-substrato com uma camada que cristaliza numa estrutura ortorrômbica (ILIEV *et al.*, 1998; LAVERDIÈRE *et al.*, 2006).

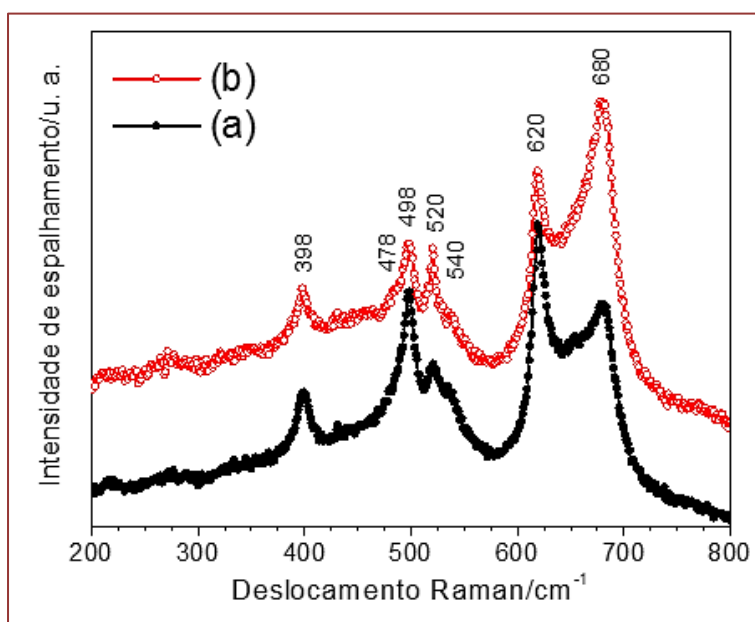


Figura 2. Espectros Raman dos filmes finos de YMnO_3 recozidos a **(a)** 875°C e **(b)** 900°C, medidos à temperatura ambiente.

Esses resultados obtidos pela análise dos espectros Raman coincidem com os reportados na análise da difração de raios X, o que sugere a formação de uma fase hexagonal com alguns picos relacionados ao YMnO_3 com estrutura ortorrômbica.

A Tabela 2 mostra as bandas Raman dos cristais e os reportados teoricamente (ILIEV *et al.*, 1997) para estrutura hexagonal de YMnO_3 e os obtido para o filme fino recozido a 900 °C. Os filmes têm uma boa correlação com os valores teóricos reportado

por Iliev e colaborador [12]. Se faz necessário esclarecer que alguns dos valores experimentais dessas bandas são consistentes com a presença de uma estrutura ortorrômbica de YMnO_3 residual neste sistema.

Tabela 2. Bandas Raman teóricas e experimentais reportadas para o sistema YMnO_3 .

Deslocamentos dos átomos	Modo ativo	Valor em cm^{-1}	
		Teórico ^(1, 2)	Experimental
+x,y(O2,Mn) -x,y (O1,O3)	A_1	~215	220
+x,y(O1,O2) -x,y(O3)	A_1	{280}	282
+x,y (O1,O2,O3) -x,y (O4,Mn)	A_1	{353}	350
+z(O3) -z(O4) +x,y(O2) -x,y(O1)	A_1	{398}	398
+x,y(O4,O3) -x,y (O2,O1,Mn)	A_1	{477}	478
+x,y(O1,O2) -x,y(Mn)	A_1	{496}	498
+x,y(O4,O3) +x,y(O1,O2)	E_2	{515}	520
-	-	-	540
+z(O1,O2) -z(Mn)	A_1	612	620
x,y(O3) -x,y(O4)	A_1	632	631
-	-	-	652
+z(O1) -z(O2)	A_1	681	680

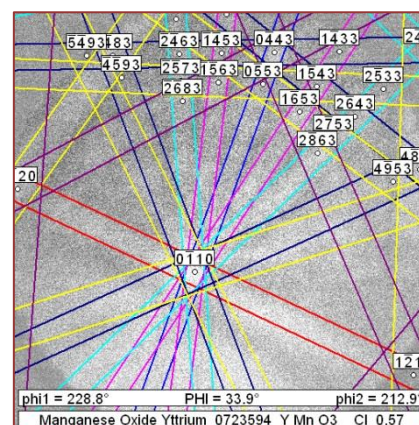
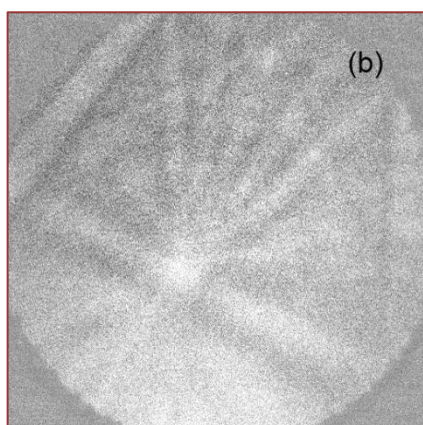
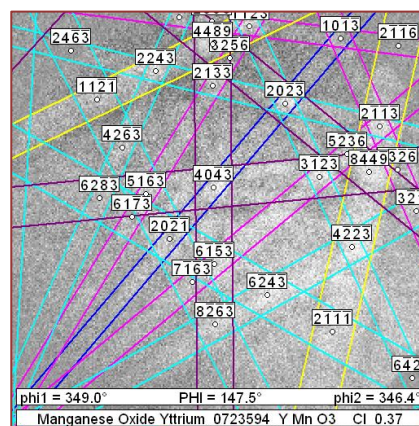
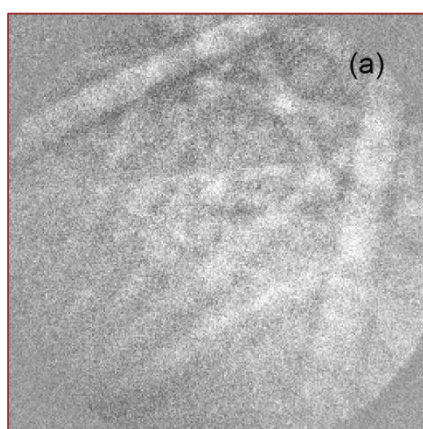
Legenda: 1 - ILIEV e colaboradores (1997) e 2 - GAO e colaboradores (2011).

Esses resultados são de fácil compreensão se for aceito que a maioria dos filmes de YMnO_3 sinterizados a 900°C , cristalizou em uma estrutura hexagonal e as principais simetrias observadas no espectro Raman são A_1 e E_1 , respectivamente. Assim, as bandas Raman localizadas a 620 e 680 cm^{-1} correspondem a vibrações, que envolvem manganês e oxigênios átomos (O1 e O2) deslocam-se ao longo da direção de eixo c , com modos simetria (A_1), enquanto, bandas Raman a 520 e 632 cm^{-1} com simetria E_2 e E_1 , correspondem a vibrações dos átomos de oxigênio O1, O2, O3 e O4 no plano ab (ILIEV *et al.*, 1997). As bandas localizadas em 540 e 652 cm^{-1} são consistentes com os modos de vibração da estrutura hexagonal no infravermelho sendo ativadas nas medições Raman devido à deformação mecânica experimentada pelo filme fino, principalmente na interface do filme-substrato. No entanto, algumas das bandas (620 e 498 cm^{-1}) também podem ser associadas ao modo Raman de uma estrutura ortorrômbica de YMnO_3 , devido a pequena região ortorrômbica entre filme e a interface de substrato (ILIEV *et al.*, 1998; LAVERDIÈRE *et al.*, 2006).

3.2 Análise Microestrutural

A técnica EBSD foi utilizada para a determinação do tipo de estrutura cristalina, assim, como a orientação do plano cristalino desses materiais utilizando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O EBSD permite a caracterização não destrutiva em nanoestruturas e filmes finos (FERNANDES *et al.*, 2010). Nesta abordagem, padrões resultantes da difração de elétrons dispersos em área selecionada são usados para identificar a estrutura cristalina. O EBSD foi realizado para sondar a estrutura cristalina da camada superior da superfície dos filmes finos. Como a técnica EBSD é mais localizada do que a técnica XRD, vários pontos foram analisados em amostra para identificação estrutural.

Foram obtidos padrões EBSD de diferentes regiões superficiais. Alguns dos padrões EBSD da superfície são mostrados nas Figuras 3 a) e b). Os padrões indexados correspondentes são mostrados à direita de cada imagem [Figuras 3 c) e d)]. Todos os padrões EBSD obtidos tem boa combinação com a referência do cartão JCPDS N° 0723-594, que está associado a uma estrutura hexagonal de $YMnO_3$ com simetria $P6_3cm$. Este resultado é consistente com a idéia de uma região ortorrômbica na interface filme-substrato, que não poderia ser observada na superfície dos filmes.



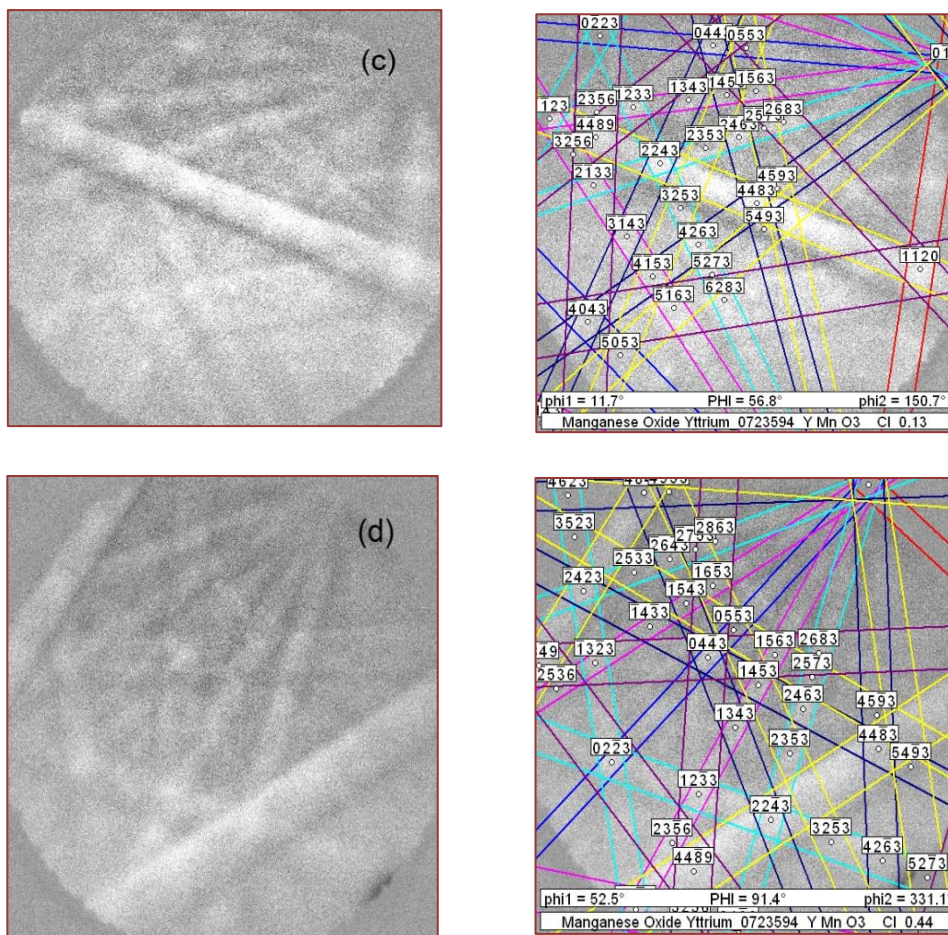


Figura 3. Padrões de EBSD de superfícies e padrões indexados esquerdos correspondem daqueles a diferentes regiões superficiais.

3.3 Caracterização de Filmes Magnéticos

A Figura 4 mostra a magnetização específica do filme de YMnO_3 recozido a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A dependência de temperatura da magnetização específica do filme de YMnO_3 exhibe duas mudanças na curva $M(T)$ para as temperaturas $T_1 \sim 40\text{ K}$ e $T_2 \sim 75\text{ K}$, respectivamente. A primeira anomalia foi reportada como uma transição *superspins-glass-like* (SSG) associada ao comportamento de reorientação de spin acoplado à desordem (SHARMA *et al.*, 2004), também foi observada uma temperatura na faixa mais baixa, que é chamada de temperatura de reorientação de spin. As segundas anomalias (T_2) podem estar associadas à transição de fase antiferromagnética-paramagnética da estrutura hexagonal do filme de YMnO_3 , reportada anteriormente por Tomuta e colaboradores (2001).

Alguns autores reportaram que o pequeno pico na magnetização a temperatura de 45 K pode estar associado à presença de porção de Mn_3O_4 nas amostras, o que poderia ser uma possibilidade (GEBHARDT *et al.*, 1999). No entanto, considerando que nenhuma

segunda fase foi observada pela análise de raios X nos filmes de YMnO_3 , ela pode estar associada a arranjos de domínios ferromagnéticos.

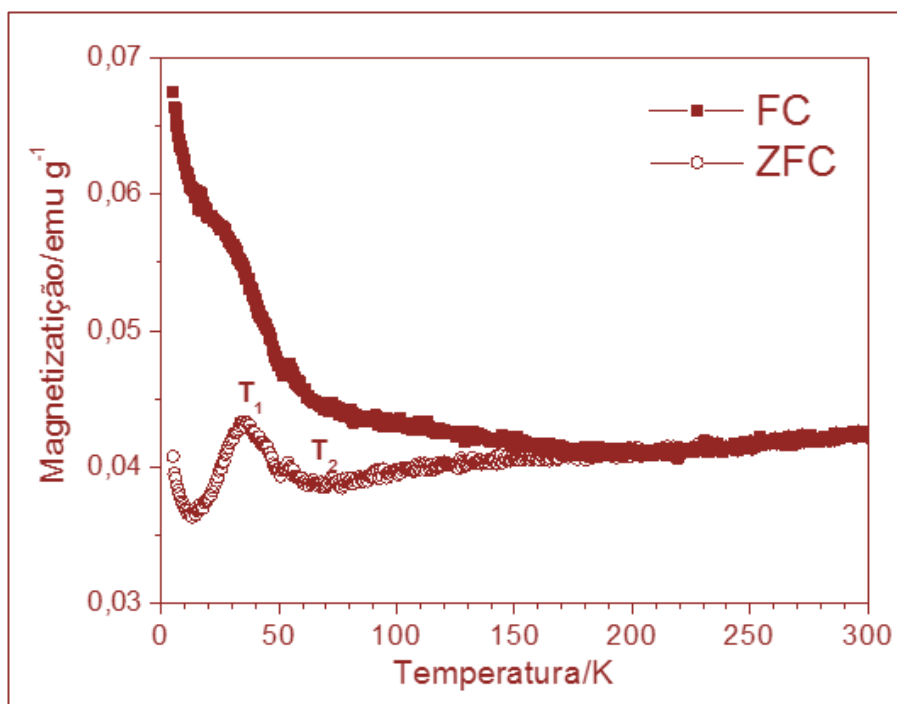


Figura 4. Dependência de temperatura da magnetização do filme de YMnO_3 , medida em condições de resfriamento de campo zero (círculos abertos) e resfriamento de campo (círculos fechados).

4. CONCLUSÃO

Em vista dos dados apresentados se considera que acima de $875\text{ }^\circ\text{C}$, os filmes de YMnO_3 preparados pelos métodos químicos cristalizados em uma estrutura hexagonal $P6_3cm$ com uma pequena região próxima à interface filme-substrato que poderia cristalizar em uma estrutura ortorrômbica. Em geral, os parâmetros de rede dos filmes estão na ordem daqueles reportados para a cerâmica de YMnO_3 e cristal, tendo em eixo c é comprimido devido à fixação do substrato. O estudo dinâmico dos filmes também revela que os filmes cristalizados em uma estrutura hexagonal $P6_3cm$, mas o comportamento de algumas bandas também pode estar relacionado com uma região ortorrômbica nas proximidades do substrato-filme. O comportamento magnético tem alguma semelhança com os reportados para cristal simples e cerâmica. No entanto, o comportamento magnético sob um campo magnético aplicado a baixa temperatura revela que são algumas transições magnéticas consistentes com estruturas hexagonais e ortorrômbica de YMnO_3 e pudemos ver que a forma da curva é altamente influenciada pelo comportamento magnético do substrato.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), à Fundação Portuguesa de Ciência e Tecnologia (FCT) e ao Ministério da Ciência e Inovação da Espanha pelo apoio financeiro aos projetos PTDC/CTM/099415/2008 e FEDER MAT2010-21342-C02-02, respectivamente. Especial agradecimento aos Professores Abílio de Jesus Monteiro Almeida e Joaquim Agostinho Moreira do IFIMUP e IN- Instituto de Nanociência e Nanotecnologia, Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal. E os doutores Javier Pérez de la Cruz e Yonny Romaguera-Barcelay também agradecem e ao programa de operação ON.2 pelo apoio financeiro (NORTE-07-0124-FEDER-000070 – Nano materiais multifuncionais).

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMS, S. C. Ferroelectricity and structure in the $YMnO_3$ family. *Acta Crystallographica Section B*, v. 57, n. 4, p. 485-490, 2001.
- BARCELAY, Y. R.; MOREIRA, J. A.; GA, G.; ALMEIDA, A.; ARAUJO, J. P.; DE LA CRUZ, J. P. Synthesis of orthorhombic rare-earth manganite thin films by a novel chemical solution route. *Journal of Electroceramics*, v. 26, p. 44-55, 2011. DOI:10.1007/s10832-010-9626-3.
- FERNANDES, P. A.; SALOMÉ, P. M. P.; CUNHA, A. F. A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, n. 21, p. 215403, 2010.
- GAO, P.; CHEN, Z.; TYSON, T. A.; WU, T.; AHN, K. H.; LIU, Z.; TAPPERO, R.; KIM, S. B.; CHEONG, S.-W. High-pressure structural stability of multiferroic hexagonal $RMnO_3$ (R = Y, Ho, Lu). *Physical Review B*, v. 83, p. 224113_1-9, 2011.
- GEBHARDT, J. R.; ROY, S.; ALI, N. Colossal magnetoresistance in Ce doped manganese oxides. *Journal of Applied Physics*, v. 85, p. 5390-5392, 1999. DOI: 10.1063/1.369987.
- ILIEV, M. N.; ABRASHEV, M. V.; LEE, H.-G.; POPOV, V. N.; SUN, Y. Y.; THOMSEN, C.; MENG, R. L.; CHU, C. W. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike $YMnO_3$ and $LaMnO_3$. *Physical Review B*, v. 57, p. 2872-2877, 1998.
- ILIEV, M. N.; LEE, H.-G.; POPOV, V. N.; ABRASHEV, M. V.; HAMED, A.; MENG, R. L.; CHU, C. W. Raman- and infrared-active phonons in hexagonal $YMnO_3$: Experiment and lattice-dynamical calculations. *Physical Review B*, v. 56, p. 2488-2494, 1997.
- KATSUFUJI, T.; MASAKI, M.; MACHIDA, A.; MORITOMO, M.; KATO, K.; NISHIBORI, E.; TAKATA, M.; SAKATA, M.; OHYAMA, K.; KITAZAWA, K.; TAKAGI, H. Crystal structure

and magnetic properties of hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Lu, and Sc}$) and the effect of doping. *Physical Review B*, v. 66, p. 134434, 2002.

KATSUFUJI, T.; MORI, S.; MASAKI, M.; MORITOMO, Y.; YAMAMOTO, N.; TAKAGI, H. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Yb, and Lu}$). *Physical Review B*, v.64, p. 104419, 2001.

LAVERDIÈRE, J.; JANDL, S.; MUKHIN, A. A.; IVANOV, V. Y.; IVANOV, V. G.; ILIEV, M. N. Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y}$): A Raman study. *Physical Review B*, v. 73, p. 214301_1-5, 2006.

PRELLIER, W.; SINGH, M. P.; MURUGAVEL, P. The single-phase multiferroic oxides— from bulk to thin film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, p. R803-R832, 2005. DOI: 10.1088/0953-8984/17/30/R01.

SEKHAR, M. C.; LEE, S.; CHOI, G.; LEE, C.; PARK, J.-G. Doping effects of hexagonal manganites $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ with triangular spin structure. *Physical Review B*, v. 72, p. 014402, 2005.

SHARMA, P. A.; AHN, J. S.; HUR, N.; PARK, S.; KIM, S. B.; LEE, S.; PARK, J.-G.; GUHA, S.; CHEONG, S.-W. Thermal conductivity of geometrically frustrated, ferroelectric YMnO_3 : Extraordinary spin-phonon interactions. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 177202, 2004.

TOMUTA, D. G.; RAMAKRISHNAN, S.; NIEUWENHUYS, G. J.; MYDOSH, J. A. The magnetic susceptibility, specific heat and dielectric constant of hexagonal YMnO_3 , LuMnO_3 and ScMnO_3 . *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 13, n. 20, p. 4543-4552, 2001.

VAN AKEN, B. B.; MEETSMA, A.; PALSTRA, T. T. M. Hexagonal YbMnO_3 revisited. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports*, v. 57, p. i87 - i89, 2001. DOI: 10.1107/S1600536801015094.

ZHOU, L.; WANG, Y. P.; LIU, Z. G.; ZOU, W. Q.; DU, Y. W. Structure and ferroelectric properties of ferroelectromagnetic YMnO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition. *Physica Status Solidi A*, v. 201, n. 3, p. 497-501, 2004.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson



<https://www.facebook.com/editorapoisson>

