OPINIÃO: Tecnologias para o Aprendizado de Processos Químicos



nº 26

2019

REVIST Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange Ano 13 Jul/Dez www.rpqsenai.org.br

> Potencial de Adsorção de Metais Tóxicos pelo CaMoO,



ISSN 1981-8521



Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.13, n.26, ano13, jul/dez 2019.

Processos Químicos

Ano 13 nº 26 Jul/Dez 2019

Sandro Mabel Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas Diretor Regional do SENAI

João Ricardo Santa Rosa Diretor de Educação e Tecnologia

Weysller Matuzinhos de Moura Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira Supervisor Técnico

Kenia Francisca Barboza de Carvalho Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo Andre Luiz Simoes Anselmo Eucana de Oliveira Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior Gilberto Lúcio Benedito Aquino Guilherme Roberto de Oliveira Hamilton Barbosa Napolitano Kleber Carlos Mundim Marcia Cibele Martins Castoldi Maria Assima Bittar Gonçalves Roberta Signini Solemar Silva Oliveira Valter Henrique Carvalho Silva



Revista Processos Químicos / SENAI. Departamento Regional de Goiás - v.13, n.26 (jul/dez 2019). Goiânia: SENAI/DR/ GO. Gerência de Educação Profissional / Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, 2019. v.: il.

Semestral Núcleo de Material Didático da Gerência de Educação Profissional do SENAI/DR/GO Capa e Diagramação: José Lázaro Cad Neto Revisão Linguística: Fernanda Marques

ISSN 1981-8521

 Educação Profissional - Periódicos. 2.
 Processos Químicos.

 I. SENAI. Departamento Regional de Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange Av. Engenheiro Roberto Mange, n° 239 Bairro Jundiaí - CEP 75113-630 - Anápolis-GO Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226 e-mail: revistapq.senai@sistemafieg.org.br



ARTIGOS CONVIDADOS

- Biosorption of Cr (III) from Aqueous Solution Using Banana Peel Powder Renieidy F. C. Dias, Regina Felisberto, Adriana F. Ramos, Roberto R. Faria, Francisco M. F. Dias & Derli R. C. Dantzger
- Estudo do Potencial de Adsorção de Metais Tóxicos pelo CaMoO₄
 Sandra de C. Pereira, Jordana de A. N. de Oliveira, Alêssa G. Siqueira, Marina
 M. Ferreira & Vanessa N. Alves

ARTIGOS GERAIS

11

29

- Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CoFe₂O₄@SiO₂:phen:Eu⁺³ com Propriedades Magnéticas e Luminescentes Amanda das G. Barbosa, Sandra de C. Pereira, Alberthmeiry T. de Figueiredo & Elson Longo
- Evolução dos Biomateriais na Ortopedia e Cardiologia
 Marcos H. Faleiros-Santos, Alline M. Ribeiro, Weber D. Mesquita & Maria
 F. C. Gurgel
- **43** Síntese e Caracterização de Material Híbrido Luminescente à Base de Sílica para Revelação de Impressões Digitais Latentes Ana C. B. Freitas & Cristiano M. Barrado
- 51 *Aproveitamento dos Resíduos de Madeira para Geração de Bioenergia* Angelica M. dos Santos, Alisson A. Melo, Alex Queiroz, Leonardo Guimarães, Helder N. Consolaro & Antover P. Sarmento
- 57 Avaliação da Produção de Biometano da Geração de Biogás a partir de Dejetos Bovinos com Diferentes Diluições Angelica M. dos Santos, Geiza P. Assunção, Alberthmeiry T. de Figueiredo & Cristiano M. Barrado

- 65 *Estudo das Propriedades Fotocatalíticas do BiPO*⁴ Dopado com Zinco para Eliminação de Resíduos de Corante Proveniente de Indústrias Têxteis Lucas G. Rodrigues, Ana L. M. de Sousa, Kellen C. M. Borges, Murillo H. M. Rodrigues, Mário G. Júnior, Maria R. C. Santos & Rosana de F. Gonçalves
- 73

81

- *Efeito do Substituinte Sr na Transição de Fase do PT: Correlação Teórica e Experimental das Propriedades Eletrônicas e Estruturais* Weber D. Mesquita, Maria R. C. Santos, Mario G. Junior, Sérgio H. B. S. Leal, José W. M. Espinosa, Elson Longo & Maria F. C. Gurgel
- Influência do Método de Síntese e do Tratamento Térmico na Fotoluminescência de Nanocompósitos de Céria Dopada com Gadolínio/Zircônia Aline M. Bernardes, Ariadne C. Eduardo, Yagly G. S. Gomes, Lidianne D. de Alvarenga, Rosana de F. Gonçalves & Mario G. Junior
- Produção de Componentes de Células Fotovoltaicas Sensibilizadas de Baixo Custo de 3^a Geração Camila dos S. de Jesus, Kellen C. M. Borges, Nicole C. S. da Silva, Murillo H. de M. Rodrigues, Maria R. de C. Santos, Rosana de F. Gonçalves & Mário G. Júnior
 - 97 Síntese de Condutores Protônicos de Cerato de Estrôncio (SrCeO₃) pelo Método dos Precursores Poliméricos para Uso em Células a Combustíveis Dayane A. de Castro, Yagly G. dos S. Gomes, Ariadne C. Eduardo, Nara L. de Oliveira, Kellen C. M. Borges, Rosana de F. Gonçalves, Maria R. de C. Santos & Mario G. Junior
- 105 Uma Revisão do Uso de Processos Oxidativos Avançados para Descoloração de Águas Residuais de Efluentes
 Letícia G. Oliveira, Fabrício H. Fernandes, Weber D. Mesquita, Mario G. Junior, Maria R. de C. Santos & Maria F. do C. Gurgel
- Aplicabilidade dos Aptâmeros de Oligonucleotídeos Amanda G. da Silva & Adriana F. Neves
 - Fotocatálise do Corante Azul de Metileno por Sistemas como SrSnO₃, BaSrSnO₃ e CaSrSnO₃ Letícia G. Oliveira, Murillo H. M. Rodrigues, Ariadne C. Eduardo, Mario J. Godinho & Maria R. de C. Santos



Testes Industriais para Limpeza Química de Telas de Peneiras de Alta Frequência

Alex C. Silva, André C. Silva, Franciolli da S. D. de Araújo & Elenice M. S. Silva

OPINIÃO



Mapeamento Sistemático Sobre o Uso de Tecnologias para o Aprendizado de Processos Químicos Flávia G. Fernandes & Marcos N. Rabelo

Apresentação

O Programa de Pós-graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas (PPGCET) da Universidade Federal de Goiás (UFG), Regional Catalão, teve seu primeiro ingresso de discentes no ano de 2016. após ter sido aprovado para funcionamento pela CAPES, integrando a área de Materiais (área 47). O programa foi fundamentado no compromisso da UFG regional Catalão em expandir a pós-graduação dentro da instituição para atender à demanda regional por cursos de pós-graduação stricto sensu. Em nível de doutorado, o PPGCET foi o primeiro programa da UFG Regional Catalão, tendo sido proposto por docentes que já compunham os corpos docentes de programas de pós-graduação, nível mestrado, da instituição. Biólogos, engenheiros, físicos, matemáticos e químicos foram o corpo docente de 14 pesquisadores, e são responsáveis pelas pesquisas e investigações realizadas pelo programa. Devido à grande diversidade na formação do corpo docente, o PPGCET possui 30 discentes com as mais diversas formações acadêmicas. Com a formação diversificada, há o favorecimento para formação de pesquisadores com perfil inovador que estejam aptos a atuarem de forma competente tanto na interface das áreas envolvidas como em inovações tecnológicas, as quais são consideradas de extrema importância para o desenvolvimento tanto no âmbito regional quanto nacional. A Revista Processos Químicos, com sua proposta de divulgar a ciência e promover a difusão do conhecimento, apresenta nesta edição artigos científicos de pesquisadores, discentes e docentes, do PPGCET com resultados relevantes de suas pesquisas aplicadas na área de materiais.

Alberthmeiry T. de Figueiredo

Artigo Convidado 1

Biosorption of Cr (III) from Aqueous Solution Using Banana Peel Powder

Renieidy F. C. Dias, Regina Felisberto, Adriana F. Ramos, Roberto R. Faria, Francisco M. F. Dias & Derli R. C. Dantzger

O uso de cascas de banana moídas foi avaliado como biossorvente para a remoção de resíduos de Cr (III) em efluentes aquosos. O efluente aquoso utilizado foi gerado em aulas experimentais de química analítica quantitativa no Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS). Técnicas alternativas foram empregadas no presente trabalho, os ensaios combinaram duas metodologias para o tratamento deste resíduo. O primeiro explora a capacidade de cascas de banana como biossorvente na remoção de Cr (III), enquanto o segundo emprega a complexação de Cr (III) usando EDTA, sob irradiação de microondas, para fins de quantificação. A remoção máxima de 60% do conteúdo de Cr (III) foi alcançada em 40 minutos de tratamento, em escala de batelada.

Palavras-chave: casca de banana; remoção de íons cr (III); irradiação por microondas.

The use of milled banana peels was evaluated such as biosorbent for the removal of Cr(III) residues in aqueous effluents. The aqueous effluent used was generated in experimental classes of quantitative analytical chemistry at the Federal Institute of Rio Grande do Sul (IFRS). Alternative techniques were employed in the present work, the assays combined two methodologies for the treatment of this residue. The first, explores the capability of banana peels as biosorbent in the removal of Cr(III), while the second employs the complexation of Cr(III) using EDTA, under microwave irradiation, for quantification purposes. A maximum removal of 60% of the content of Cr(III) was reached in 40 minutes of treatment, in batch scale.

Keywords: banana peel; removal of cr (III) ions; microwave irradiation.

Introdution

Heavy metals pollution is of great concern due to the severe consequences it imposes to human health and to the environment integrity.¹ Industrial effluents from many industrial processes contain toxic metals such as chromium (Cr), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), arsenic (As), lead (Pb), among others. Once accumulated in the human body, such metals cause irreparable damage to organisms due to their non-biodegradable nature.² Chromium exists in trivalent and hexavalent forms in aqueous systems, but the hexavalent form is mutagenic and carcinogenic to animals and humans. When the contamination by such metal goes over safe limits, it becomes an environmental problem.³ The permissible concentration of hexavalent chromium according to CONAMA's resolution Nº.397/2008 in effluents must be at most 0.1 mg L⁻¹, and the maximum amount of allowed trivalent chromium is $1.0 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ Therefore, there is a large number of strategies investigated for removal of heavy metals from wastewaters (Table 1).⁴

According to (FAO, 2004) banana is the fourth most important fruit for consumption in the world. The banana peel, which constitutes 30–40% of the fruit, can be used for diverse purposes such as biomethane production, 6in animal food additives, and also as adsorbent for removal of metals (Fig.1). However, a good biosorbent material



should meet several requirements like high adsorption capacity, high selectivity, low cost, easy desorption, and regeneration. ⁵⁻⁷

Methods	Advantages	Disadvantages
Chemical Precipitation	Easy operation, Inexpensive	Large amounts of sludge Extra operational cost for sludge disposal
Chemical coagulation	Sludge settling, dewatering	Costly, High consumption of chemicals
Ion-exchange	Selective for metal ions, regeneration of materials	Costly, number of metal ions removed is lower
Electrochemical methods	Selective for metal ions, No consumption of chemicals	High capital and running cost, current density
Photo catalysis	Removal of metals and organic pollutant, simultaneously, less harmful by-products	Long duration time, limited applications
Adsorption using activated carbon	orption activated arbon High efficiency (>99%) Costly, no regeneration, Performance depend upon adsorbent	
Membrane filtration	Low space requirement, low pressure, high separation selectivity	High operation cost

Table 1. Commom methods to remove heavy metals from wastewater



Figure 1. Various adsorbents used for removal of Cr(III) and Cr(VI)

Fig. 1 lists several of the studies carried out to quantify adsorption capacity. Some of these work pieces in the literature emphasize only the effectiveness of removal of metal ions by biosorbents, while others highlight the adsorption capacity of biosorbent materials for heavy metal ions. For instance, (Memon, Bhanger and Khuhawar, 2005) reported that sawdust from Cedrus deodera removed more than 99% of chromium ions from 100 mL environmental and industrial water samples, but the reported maximum adsorption capacity of Cr (VI) and Cr (III) are 0.122 mg g⁻¹ and 0.094 mg g⁻¹, respectively, which is insignificant.¹⁴ Also, a report by (Sumathi, Mahimairaja and Naidu, 2005) shows that sawdust from Teclona grandis Linn. f exhibited a higher adsorption capacity (1.5 mg g⁻¹) for adsorbing Cr (VI). This means that different species of sawdust may influence the adsorption capacity.19

Another important result is reported by Souza et *al.* 2016 — besides showing highly adsorption capacity (85 mg g⁻¹), it can also reduce metals, which is a great advantage because no reduction reagent is necessary.⁹ Although their sorption capacity is usually significant, banana peels exhibited higher capacity than sargassum cymosum, and this is an interesting evidence to study.¹⁷ Furthermore, different factors affecting biosorption such as temperature, pH, sorbent particle size, biosorbent dose, contact time, concentration, ionic strength, among others, influence the sorption process. ²⁰⁻²¹.

The aim of the present work is to fix some parameters, as in the methodology described in reference (20), not to perform batch sorption tests on different conditions (pH, biosorbent dose or contact time). We used banana peels for adsorbing trivalent chromium in argentometric residue because its biomass is plentiful, easily obtained, and there is a broad interest in their use due to their sorption capabilities.

Materials and Methods

EQUIPMENT AND APPARATUS

A Walita Food Processor was used for the first trituration of the samples. A Herzog disk mill was used for reducing the particles size. A Gehaka Model 380G UV- Visible spectrophotometer was used in the quantifications). A microwave oven model Consul 700W was used in the formation of the chromium-EDTA complex under microwave irradiation. A Drying oven (Model SL 100/40, Solab) was used to dry the banana peels. A medium porosity filter paper (C40 Unifil) was used in the filtrations

REAGENTS

All reagents were of analytical grade and obtained from Synth PA (sodium acetate hydrate, glacial acetic acid, L-ascorbic acid, ethylenediaminetetracetic acid disodium salt and potassium chromate). All laboratory glassware were previously washed in a HNO_3 solution (30% m/m) for decontamination.

ADSORBENT PREPARATION

Samples of banana peel were collected from the daily consumption of the fruit. The powder used as biosorbent was obtained from the banana peels oven-dried at 44 (\pm 2) °C for 48 hours. The dryed peels were then milled in a food processor and stored in a desiccator until the second milling, using an oscillating disk mill, was performed. Residual moisture in the milled material was removed by oven-drying the fine powder.

Fig. 2 shows the different stages of the preparation of the powder from the banana peels.

ADSORPTION EXPERIMENTS

Batch experiments of biosorption were performed at constant temperature 25.5 (\pm 2.1)°C in beaker flaks. In all sets of experiments, it was added 30.00 (\pm 0.05) mL of the argentometric Cr(VI) residue, 2 mL of an ascorbic acid solution (0.6 mol L⁻¹), and 1.26 g of the banana peel powder. The mixture was stirred for 40 minutes. After shaking the flasks, the solids filtered by simple filtration. The filtrates (CR solution) were analyzed by an UV-Vis spectrophotometer, for determinate the concentration of chromium (III) species, using methodology (22).







Figure 2. Dehydrated banana peels before the first milling (a); Dehydrated banana peels after first milling in a food processor (b); Dehydrated banana peels after second milling in an oscillating disk mill (c)

STANDARDS, STOCK SOLUTIONS AND DETERMINATION OF CR(III) CALIBRATION CURVE

A stock solution containing 1000 mg L⁻¹ of Cr(VI) was prepared using potassium chromate. In order to prepare the calibration curve, aliquots of the stock solution were transferred to 250 mL erlenmeyers flaks, using volumetric pipettes, in order to prepare solutions at different concentrations (10 to 150 mg L⁻¹) of Cr (VI). Additionally, were added 2 mL ascorbic acid (0.6 mol L⁻¹), 5 mL acetate buffer (acetic acid/sodium acetate/1 mol L⁻¹; pH = 4.75) and 20 mL EDTA (0.1 mol L⁻¹) to erlenmeyers. Also, after filtration, CR solution was placed in a 250 mL erlenmmeyer and treated with the same reagents which stock solutions.

All the erlenmeyers was then capped with a short stem glass funnel, to avoid the projection of the solution during its heating, and the system was transferred to the microwave oven for 3 minutes, at approximately 700W to accelerate the formation of the extremely stable Cr(III)-EDTA colored complex. After exposition to the microwave irradiation, the solution was cooled to the ambient temperature and transferred to a 100.00 mL volumetric flask, being the volume completed with deionized water. In Fig. 3c the chromium (III) samples already complexed with EDTA are shown.

A blank test was prepared to monitor each repetition of the biosorption process. The readings were performed using the UV-Vis spectrophotometer and a previous wavelength scan was performed in the range of 400 to 550 nm to define the maximum wavelenght related to the absorption.

Results and Discussion

Fig. 4 presents the graph with the results of the scan performed with the standard concentration of 150 mg.L⁻¹, from which was determined the wavelength to do the readings. In Fig. 5 the experimental values for the calibration curve are shown as well as the equation of the line obtained. The chromium contents are presented in Table 2. The calculation of the amount of metal bound by the biosorbent, in terms of percentage of the Cr(III) removed, was obtained from the mass balance for the biosorbent in the system, using Eq. (1).



Figure 3. Cr (III) complexed inside the microwave oven (a); Cr (III) complexed after irradiation of microwave radiation (b); Solutions containing different concentrations of complexed Cr (III); ready for UV-vis reading (c)

$$R(\%) = (ci - cf)/ci \tag{1}$$

where ci is the concentration of Cr(III) in the CT solution sample, and cf is the concentration of chromium in the CR solution sample.



Figure 4. Wavelength with maximum absorption in 540 nm.

According to the data exhibited in Table 2, the Cr(VI) standard solution of known concentration was quantitatively reduced to Cr (III). The reference (22) was used for reducing Cr (VI) into Cr (III), accelerating the formation of the Cr (III)-EDTA complex by microwave radiation, and finally determine trivalent chromium using a UV-Vis spectrophotometer. Other works prove this methodology for obtaining of the product in a relatively short time.²³ The

conversion of hexavalent chromium to trivalent chromium using ascorbic acid was very satisfactory with 99.8% yield.



Figure 5. Calibration curve for the chromium(III)-EDTA complex. Equation of the curve: $y = 0.01168 + 0.0036^*x$; $R^2 = 0.9928$

The use of the milled banana peels as biosorbent resulted in the decrease of the chromium concentration from 39.8 to 15.8 mg. L⁻¹ (Table 2), corresponding to a removal of 60% of the Cr (III) present in the solution. The results described show that it is possible to use banana peels to remove trivalent chromium, but according to several pieces of work in the literature, the biomass may present low adsorption capacity due to other factors, for instance, pH levels.

Sample	Cr(III) concentration (mg. L ⁻¹)
Standard solution ^a	49.90
Control solution ^b	39.80
Residual solution ^c	15.80 (±0.01)

 Table 2. Experimental results obtained for standard, control, and residual solutions containing Cr(III).

^a Chromium(VI) standard solution of concentration 50 mg.L⁻¹, used for validation of the reduction process; ^b Model wastewater (argentometric chromium residue) not submitted to the biosorption process; ^c Argentometric chromium residue solution submitted to the biosorption process (average value exhibited)

In the present work, during the addition of an ascorbic acid solution, the pH value was 2.2 for ascorbic acid concentration at 0.6 mol/L (pKa = 4.25).²⁴ According to numerous authors, the removal efficiency of Cr (III) increases at the pH range between 3 and 5. Above a pH of 6 it starts precipitating as Cr(OH)₃, thus becoming less useful for adsorption. Upon decreasing pH to lower values, it is seen that H⁺ ions compete with Cr³⁺ for binding sites in the adsorbent or the protonate.

Therefore, the pH is an important parameter to be monitored during biosorption process of heavy metal from liquid laboratory chemical waste. For instance, Rearte et al., 2013 revealed that the pH can influence metal biosorption in three ways: first, it affects the configuration of the active ion-exchange sites; second, it affects the ionic state of the sorbate in the solution; and third, extreme pH values may damage the structure of the biosorbent material.²⁵

Also, another important factor that may have been crucial for causing the lower removal of chromium (III) was the competition of the silver ions in the solution for the binding sites in the adsorbent. Silver was present in the form Ag_2CrO_4 in the solution, and for a pH lower than 6.5, the silver chromate becomes excessively soluble (Eq. 2).²⁶ Consequently, because of balance, the silver ions are also soluble in the solution.

 $2Ag_2CrO_4 \checkmark + 2H^+ \checkmark 4Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad (2)$

Therefore, we believe the following two factors were very important to reduce the removal of Cr (III) from the residue: very low acid pH and silver ions as interferers in the solution. The result was a low capacity for banana peels adsorption for these condition.

Conclusions

In conclusion, Costa et al. showed that formation of the Cr(III)-EDTA complex under microwave irradiation was possible be employed with successfully and satisfactory, because this method allows the determination of total chromium in a fast, practical, accurate, selective and with low cost, avoiding prolongated heating.

Moreover, from the examples in this paper, it is clear that the banana peel should will be more explored such as biosorbent. The results demonstrated are promising to treat wastewaters, because had a removal of 60% of Cr^{+3} ions from samples, and this result is better than others results described in the literature, which was unfavourable to obtain better adsorption capacity by banana peel was pH and silver ions present in the solution. Thus, more attention will be paid to improving the treatment methods and descontamination of the biosorbent in future.

Interesting possible applications of banana peel as biosorbent was discussed, but, of course, further studies in this field are recommended, thus such as study using microwave radiation with EDTA complex formation also it is necessary, already that is not fully explored.

Acknowledgements

The authors would like to thank Professor A. E. H. Machado, The Institute of Chemistry (UFU), R. A. Thomaz (CIENTEC-RS).

References

- Ibrahim, W. M.; Hassan, A. F.; Azab, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by Ulva lactuca activated carbon. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences 2016, 3, 241. [CrossRef]
- Azimi, A.; Azari, A.; Rezakazemi, M.; Ansarpour, M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters : A Review. ChemBioEng Reviews 2006, 4, 37. [CrossRef]
- De Ferreira, A. D. Q. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. Quimica Nova 2002, 25, 572. [CrossRef]

- Brasil, resolução CONAMA N° 397, 03 de abril de 2008. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. n° 66. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563. Acesso em: 25 janeiro 2019.
- FAO. The global Musa genomic consortium: A boost for banana improvement. Disponível em: http://www.fao.org/docrep/007/ae216e/ae216e/0.htm>. Acesso em: 25 janeiro 2019.
- Pisutpaisal, N.; Boonyawanich, S.; Saowaluck, H. Feasibility of biomethane production from banana peel. Energy Procedia 2014, 50, 782. [CrossRef]
- Lumu, R.; Katongole, C.B.; Nambi-Kasozi, J.; Bareeba, F.; Presto, M.; Ivarsson, E.; Lindberg, J. E. Indigenous knowledge on the nutritional quality of urban and peri-urban livestock feed resources in Kampala, Uganda. Tropical Animal Health and Production 2013, 45, 1571. [CrossRef]
- Nguyen, T.A.H.; Ngo, H.H.; Guo, W.S.; Zhang, J.; Liang, S.; Yue, Q.Y.; Li, Q.; Nguyen, T.V. Applicability of agricultural waste and byproducts for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. Bioresource Technology **2013**, 148, 574. [CrossRef] [PubMed]
- De Souza, F.B; Brandão, H. L.; Hackbarth, F.V.; De Souza, A. A.U.; Boaventura, R.A.R.; De Souza, S.M.A.G.U.; Villar, V.J. P. Marine macro-alga Sargassum cymosum as electron donor for hexavalent chromium reduction to trivalent state in aqueous solutions. Chemical Engineering Journal 2016. 283, 903. [CrossRef]
- Bernardo, G-R. R.; Rene, R-M. J.; Catalina, A.-D. T. M. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. Journal of Hazardous Materials 2009, 170, 845. [CrossRef] [PubMed]
- Romero-Gonzalez, J.; Peralta-videa, J. R.; Rodríguez, E.; Delgado, M. Gardea-Torresdey J. L. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. Bioresource Technology 2006, 97, 178. [CrossRef]
- Salman, M.; Athar, M.; Farooq, U.; Nazir, H.; Noor, A.; Nazir, S. Microwave-assisted urea-modified sorghum biomass for Cr (III) elimination from aqueous solutions. Korean Journal of Chemical Engineering **2013**, 30, 1257. [CrossRef]
- Calero, M.; Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Martin-Lara, M. A; Tenorio, G. Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb (II) in aqueous solutions by olive stone. Brazilian Journal of Chemical Engineering 2009, 26, 265. [CrossRef]
- Memon, S. Q.; Bhanger, M. I; Khuhawar, M. Y. Preconcentration and separation of Cr(III) and Cr(VI) using sawdust as a sorbent. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2005, 383, 619. [CrossRef]
- Kaya, K.; Pehlivan, E.; Schidt, C.; Bahadir, M. Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. Food Chemistry 2014, 158, 112. [Crossref]

- Moussavi, G.; Barikin, B. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. Chemical Engineering Journal 2010, 162, 893. [CrossRef]
- Memon, J.R.; Memon, S.Q.; Bhanger, M. I.; El-turki, A.; Hallam, K.R.; Allen, G. C. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. Colloids Surfaces B Biointerfaces **2009**, 70, 232. [CrossRef]
- Garg, U. K.; Kaur, M.O.; Garg, V.K.; Sud, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials 2007, 140, 60. [Crossref]
- Sumathi, K.M.S.; Mahimairaja, S.; Naidu, R. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. Bioresource Technology 2005, 96, 309. [CrossRef]
- Boniolo, M. R.; Yamaura, M.; Monteiro, R. A. Biomassa Residual para Remoção de Íons Uranilo. Quimica Nova 2010, 33, 547. [CrossRef]
- Sahmoune, M. N.; Louhab, K.; Boukhiar, A. Advanced biosorbents materials for removal of chromium from water and wastewaters. Environmental Progress Sustainable Energy 2011, 30, 284. [CrossRef]
- Costa, A. C. S.; Assis, J.C.R.; Torres, A. L. C.; Ferreira, S. L. C.; Korn, M.G. A.; Teixeira, L. S. G. Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA. Química Nova 1999, 22, 194. [CrossRef]
- Liu, J.; Li, K.; Wang, H.; Zhu, M.; Yan, H. Rapid formation of hydroxyapatite nanostructures by microwave irradiation. Chemical Physics Letters 2004, 396, 429. [CrossRef]
- Davies, M.B.; Austin, J.; Partridge, D. A. VITAMIN C Its Chemistry and Biochemistry. Royal Society of Chemistry 2006, 30, 243. [CrossRef]
- Rearte, T.A; Bozzano, P. B.; Andrade, M. L.; Iorio, A. F. Biosorption of Cr (III) and Pb (II) by Schoenoplectus californicus and Insights into the Binding Mechanism. International Scholarly Research Notices Chemical Engineering **2013**, 2013, 1. [CrossRef]
- VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa, 5^a. ed., Mestre Jou: São Paulo, **1981**.

Renieidy F. C. Dias^{b*}, Regina Felisberto^a, Adriana F. Ramos^a, Roberto R. Faria^b, Francisco M. F. Dias^c & Derli R. C. Dantzger^d.

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Porto Alegre, Av. Coronel Vicente, 281 Sétimo Andar. Centro Histórico - Porto Alegre/RS.

^{b*} Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, Av. João Naves Avila 2121, Santa Mônica, 38408-100 Uberlândia-MG, Brasil.

^c Universidade Estadual Vale do Acaraú - Campus Cidao, Endereço: Av. Dr. Guarani, nº 317, Bloco da Química, Bairro: Derby Club, Sobral- CE- Brasil CEP: 62010-305.

^d Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE), R. José Bongiovani, 700 - Cidade Universitária, Pres. Prudente - SP, Brasil CEP:19050-920.

*E-mail: flavia.clemente@ufrgs.br

Artigo Convidado 2

Estudo do Potencial de Adsorção de Metais Tóxicos pelo CaMoO₄

Sandra de C. Pereira, Jordana de A. N. de Oliveira, Alêssa G. Siqueira, Marina M. Ferreira & Vanessa N. Alves

O rápido desenvolvimento industrial e agrícola tem favorecido o aumento desenfreado no número de poluentes liberados no meio ambiente, principalmente, de metais tóxicos em água. Como consequência, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de baixo custo, reprodutíveis e eficazes para a remoção desses contaminantes. Dentre essas tecnologias, a utilização de nanoadsorventes de óxidos metálicos vem recebendo destaque. Assim, o presente trabalho visa sintetizar o CaMoO₄ utilizando radiação por micro-ondas, caracterizar estruturalmente, morfologicamente e estudar o potencial de adsorção para íons Cd (II) e Mn (II). Observa-se que em pH 9, o material sintetizado apresenta excelente potencial adsortivo para os íons cádmio (95%) e manganês (85%).

Palavras-chave: metais tóxicos; nanoadsorventes; molibdato de cálcio.

Rapid industrial and agricultural development has favored the unbridled increase in the number of pollutants released into the environment, especially toxic metals in water. As a consequence, the development of new low cost, reproducible and effective technologies for the removal of these contaminants is necessary. Among these technologies, the use of metal oxide nanoadsorbents has been highlighted. Thus, the present work aims to synthesize CaMoO4 using microwave radiation, characterize structurally, morphologically and study the adsorption capacity for Cd (II) and Mn (II) ions. At pH 9, the synthesized material has excellent adsorptive potential for cadmium (95%) and manganese (85%) ions.

Keywords: toxic metals; nanoadsorbents; calcium molybdate.

Introdução

O acelerado desenvolvimento industrial e agrícola, devido ao crescimento populacional, tem favorecido o aumento desenfreado no número de poluentes liberados no meio ambiente^{1, 2}, especialmente íons de metais tóxicos em água, o que se tornou um sério problema ambiental nos últimos anos^{3, 4}. A exposição por metais tóxicos afeta negativamente os ecossistemas aquáticos e terrestre e a exposição a esses metais causa vários problemas de saúde a seres humanos, pois mesmo em baixas concentrações, eles tendem a acumular-se nos sistemas biológicos, são tóxicos e não são biodegradáveis^{2, 5-7}.

A contaminação da água por íons Cd²⁺ e Mn²⁺ devido a diferentes atividades antrópicas é uma das maiores preocupações ambientais. O cádmio age como um inibidor de enzimas, afeta o fígado, os rins, os ossos, além de causar náuseas e vômitos. Indústrias de galvanoplastia, ligas, fertilizantes, têxteis e baterias são algumas das responsáveis por liberar íons cádmio no ambiente⁸. Os íons Mn²⁺ têm sido bastante utilizados como elemento de ligas, a fim de aumentar sua dureza e resistência. Além disso, o rápido desenvolvimento da indústria de mineração desse metal e o uso excessivo de produtos contendo esses íons, fez com que esse metal se tornasse uma ameaça à saúde humana⁹, sendo que sua ingestão excessiva pode causar danos ao sistema nervoso¹⁰.

Muitos fluxos específicos de águas residuais industriais contêm metais tóxicos em concentração que pode chegar até 500 mg L⁻¹, os quais devem ser removidos antes de serem despejados diretamente em águas superficiais, indiretamente no sistema de esgoto ou antes da reciclagem da água¹¹. Como consequência, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de baixo custo, reprodutíveis e eficazes para a remoção desses contaminantes^{1, 12}.

Vários métodos são utilizados na remoção de íons metálicos em água, dentre eles: filtração por membrana, precipitação química, eletrodiálise, troca iônica e adsorção². A adsorção tem sido uma alternativa eficiente na remoção de poluentes inorgânicos em função da sua simplicidade, viabilidade econômica, eficiência na remoção de metais mesmo em quantidades traços e ausência de poluição secundária pela produção de substâncias nocivas durante o processo ^{2, 11, 13, 14}. Ainda, em virtude da natureza reversível da maioria dos processos de adsorção, os adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção.¹⁵

A adsorção é o processo no qual os poluentes (chamados de adsorvatos) são retidos na superfície de um sólido, o adsorvente^{14, 16}. Os fenômenos de superfícies são os principais responsáveis durante o processo de adsorção, mas é possível que ocorra ligação química fraca entre adsorvente e adsorvato.¹⁷ O processo de adsorção está diretamente relacionado ao tipo de adsorvente utilizado, bem como o seu tamanho e formato¹⁵. Um bom adsorvente deve apresentar alta eficiência de adsorção, reutilização e deve ser de baixo custo² além de levar a uma rápida adsorção de impurezas tóxicas dentro de poucos minutos¹³.

A utilização de nanomateriais de óxidos metálicos ou hidróxidos, como adsorventes para a remoção de íons de metais pesados, tem atraído atenção nos últimos anos, pois esses materiais apresentam excelentes propriedades de adsorção, baixo custo, alta reatividade, alta área superficial, baixa solubilidade, facilidade na obtenção e mínimo impacto ambiental^{11, 13, 18-20}. Dentre esses óxidos metálicos manométricos, pode-se destacar a utilização de TiO₂²¹, MnO₂²², ZnO^{23, 24}, CaWO₄²⁵ e Fe₃O₄^{24, 26, 27} na adsorção de íons metálicos. Os nanoadsorventes à base de metais são um dos mais eficientes adsorventes para a remoção de íons metálicos de água e águas residuais.¹⁵

Dentro dessa classe de óxidos metálicos, os molibdatos nanoestruturados têm atraído interesse na pesquisa, devido às suas excelentes propriedades ópticas^{28,29}, boa estabilidade química e estrutural³⁰, além de possuírem excelentes aplicações práticas, industriais e de amplo potencial³¹. O CaMoO₄ é o mais importante molibdato metálico e possui aplicações promissoras em diferentes setores, como catalisadores, aplicações de micro-ondas, lâmpadas fluorescentes, fotoluminescência e nanopigmentos³²⁻³⁴. Diferentes rotas sintéticas têm sido utilizadas na obtenção desses molibdatos, dentre elas: o método sol-gel³⁵, o hidrotermal³⁶, a co-precipitação³⁷, reação de estado sólido³⁸, microemulsão³⁹, deposição química⁴⁰ e radiação por micro-

ondas⁴¹. Essa última tem recebido destaque em função das suas muitas vantagens, como aquecimento volumétrico homogêneo resultando em pouco gradiente de temperatura, economia de energia e diminuição do tempo de reação e possibilidade de alteração das morfologias finais a partir das modificações das condições iniciais de síntese⁴²⁻⁴⁴.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o $CaMoO_4$ utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HTMW) e avaliar o potencial de adsorção para os íons Cd^{2+} e Mn^{2+} , além de caracterizar estruturalmente e morfologicamente as amostras obtidas.

Metodologia

As amostras de CaMoO₄, Tabela 1, foram obtidas a partir da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos. Inicialmente, 15 mmol de Na₂MoO₄ (Sigma-Aldrich, \geq 98%) e 15 mmol de Ca(NO₃)₂.4H₂O (Synth, 99%) foram solubilizados em água destilada, separadamente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas no copo coletor de teflon e o pH foi corrigido com NH₄OH (Synth, 27%) até que o valor de interesse fosse alcançado: 8, 10, 12 e 14.

Amostra	pН	Representação
CaMoO ₄	8	CM-8
CaMoO ₄	10	CM-10
CaMoO ₄	12	CM-12
CaMoO ₄	14	CM-14

Tabela 1. Amostras de CaMoO4 obtidas a 120 °C por 15 minutos.

Após a completa homogeneização das soluções, a suspensão formada no copo coletor foi transferida para o reator que foi completamente selado e colocado no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas e operado a 60 Htz e com uma potência máxima de 1500 W. O precipitado obtido foi lavado com água destilada por várias vezes e em seguida seco a 80 °C por 12 horas. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por campo (MEV-FEG) e então foram submetidas ao teste

de adsorção.

Para averiguar o potencial de adsorção das amostras sintetizadas, alíquotas de 5 mL de soluções contendo Cd (II) 1 mg L⁻¹ e Mn (II) 1 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH (1, 7 e 9) foram adicionados a tubos cônicos de prolipropileno com tampa separadamente e em número suficiente para as amostras sintetizadas. Em seguida, aproximadamente 3,0 mg das amostras de CaMoO₄ foram adicionadas às soluções contendo os íons metálicos e mantidas sob agitação com auxílio de um agitador tipo vórtex por 5 minutos. Posteriormente, as soluções foram filtradas e o filtrado analisado por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS).

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) do $CaMoO_4$ pesou-se 2,0 mg dessa amostra que foi adicionado a 10 mL de solução aquosa com o pH ajustado de 2 a 11, a partir da adição de NaOH 1 mol.L⁻¹ ou HNO₃ 1 mol.L⁻¹. Essas soluções foram mantidas em equilíbrio por 24 h e em seguida o pH final da solução foi medido com a utilização de um pHmetro de bancada. Com os dados obtidos foi plotado um gráfico do pH inicial em função da variação do pH, a localização do pH no PCZ (pH_{pcz}) está no ponto onde ocorre a interceptação de pH_{final}- pH_{inicial} = 0.

Resultados e Discussão

O padrão de difração das amostras de CaMoO₄ obtidas a 120 °C por 15 minutos no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas é ilustrado na Figura 1. Os picos de difração foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 085-1267 e estão relacionados à estrutura *scheelita* do tipo tetragonal do CaMoO₄, com grupo espacial I41/a. A obtenção de picos intensos e bem definidos indicam a formação de materiais cristalinos e ordenados a longo alcance. Picos de outras fases cristalinas ou de precursores não reagidos não foram observados. A irradiação por microondas proporciona boa cristalinidade mesmo em tempos e temperaturas de tratamento curtos⁴⁵.

O tamanho do cristalito das amostras, Tabela 2, foi calculado a partir da equação de *Scherrer*, utilizando como referência o pico (1 1 2). As amostras obtiveram tamanho

médio de cristalito de 31,20 nm, confirmando que todas foram obtidas em escala nanométrica.



Figura 1. Padrão de difração das amostras de $CaMoO_4$ obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos.

A alteração do pH durante uma síntese pode proporcionar modificações interessantes na morfologia, por isso, as amostras foram analisadas por MEV-FEG. As fotomicrografias das amostras de $CaMoO_4$, Figura 2 a-b, apresentam morfologia majoritariamente esféricas, já as demais amostras, Figura 3 a-b, apresentam morfologia semelhante a alteres e uma superfície que lembra uma couve-flor.

Tabela 2. Tamanho do cristalito das amostras de $CaMoO_4$ obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos.

Amostra	Tamanho Médio Do Cristalito (Nm)	
CM-8	30,41	
CM-10	32,71	
CM-12	32,49	
CM-14	29,17	

Uma alta ampliação de qualquer uma das amostras, Figura 4, revela que uma esfera individual é composta por dezenas de nanoesferas com tamanho médio de 97 nm. Esse comportamento foi relatado previamente por Ryu e colaboradores⁴⁶. Essa morfologia pode favorecer o processo de difusão dos cátions metálicos na superfície do CaMoO₄ favorecendo o processo de adsorção. A Figura 5 apresenta histogramas do tamanho das esferas e alteres formados e a frequência de ocorrência paras as amostras sintetizadas.



Figura 2. Fotomicrografias de MEV-FEG das amostras (a) CM-8 e (b) CM-12, obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos.

O potencial de adsorção das amostras sintetizadas foi estudado para os íons Cd (II) e Mn (II) em soluções com diferentes ajustes de pH. O efeito do pH da solução na remoção dos íons metálicos durante o processo de adsorção é ilustrado na Figura 6 a-b. A eficiência de adsorção foi dependente do pH, sendo que a porcentagem de adsorção dos íons aumentou com o aumento do pH da solução. Assim, a adsorção máxima ocorreu em pH 9 para ambos os íons, com eficiência de 95% e 80% para íons Cd (II) e Mn (II), respectivamente. Quando se analisa a adsorção em função da amostra de $CaMoO_4$, percebe-se que a amostra CM-8 apresenta um potencial de adsorção ligeiramente maior que as demais amostras.



Figura 3. Fotomicrografias de MEV-FEG das amostras (a) CM-10 e (b) CM-14, obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas



Figura 4. Fotomicrografias ampliada de MEV-FEG da amostra CM-8, obtidas no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos.

A superficie de óxidos metálicos é geralmente coberta com grupos hidroxilas que variam de forma em diferentes valores de pH, o que explica a dependência da adsorção dos íons metálicos com o pH da solução ⁴⁷. Possivelmente, em soluções com pH menores que 7, o CaMoO₄ apresenta grupos com cargas superficiais líquidas positivas, o que causa repulsão dos cátions metálicos, acarretando baixa adsorção. Essa relação entre o pH e a carga superficial pode ser avaliada através da determinação do ponto de carga zero (PCZ)⁴⁸, nesse ponto a carga superficial da amostra analisada é neutra.

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro muito importante para determinar a faixa de pH na qual a adsorção será mais eficiente, o seu conhecimento permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua interação com cátions e ânions^{49, 50}. Em geral, a adsorção de ânions é favorecida quando o adsorvente estiver em um meio com pH abaixo do pH_{PCZ}, pois nessa situação a sua superfície fica predominantemente carregada de maneira positiva. Por outro lado, adsorventes em meios onde o pH está acima do pH_{PCZ} apresentarão carga superficial predominantemente negativa, logo, adsorverão cátions com maior facilidade.

A Figura 7 ilustra o gráfico para determinação do pH_{pcz} da amostra de CaMoO₄, o qual corresponde a 6,49, isso significa que em soluções com pH abaixo desse valor o CaMoO₄ possui carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima desse valor possui carga superficial negativa e favorece a adsorção de cátions, por esse motivo a capacidade de adsorção dos íons Cd (II) e Mn (II) pelo CaMoO₄ é favorecida nas soluções com pH ajustado em 9.

Conclusão

O CaMoO₄ foi eficientemente sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a 120 °C por 15 minutos. Esse método apresenta vantagens durante a síntese como temperatura e tempo de síntese reduzidos. Caracterização por DRX comprovou a obtenção de amostra puras e cristalinas, a microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo identificou



Figura 5. Histogramas de distribuição de tamanho das esferas e alteres de (a) CM-8; (b) CM-10; (c) CM-12 e (d) CM-14.



Figura 6: Efeito da variação do pH da solução na adsorção de íons (a) Cd (II) e (b) Mn (II) utilizando amostras de CaMoO, como adsorvente.

a obtenção de amostras com tamanho médio de 4,6 μ m, que são formadas por aglomerados de nanoesferas com tamanho médio de 97 nm.



Figura 7: Determinação do pH_{PCZ} do CaMoO₄.

Todas as amostras de CaMoO₄ utilizadas como adsorvente apresentaram excelente potencial de adsorção para íons Cd (II) e Mn (II) com adsorção máxima de 95% e 80%, respectivamente, para a amostra CM-8 em pH ajustado para 9. Logo esse material apresenta alto potencial para ser utilizado na remoção de metais tóxicos em águas residuais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a instituição de fomento FAPEG e ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos.

Referências

- Pakulski, D.; W. Czepa; S. Witomska; A. Aliprandiet al. Graphene oxide-branched polyethylenimine foams for efficient removal of toxic cations from water. Journal of Materials Chemistry A, v. 6, n. 20, p. 9384-9390, 2018.
- Khatoon, A..R.A.K. Rao. Efficient Cu (II) adsorption from aqueous medium using organic-inorganic nanocomposite material. Groundwater for Sustainable Development, v. 9, p. 100214, 2019.
- Zhao, J.; Y. Niu; B. Ren; H. Chenet al. Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ composites for effective

removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, v. 347, p. 574-584, **2018**.

- Nassar, N.N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. Journal of Hazardous Materials, v. 184, n. 1-3, p. 538-546, 2010.
- Tofighy, M.A..T. Mohammadi. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. Journal of Hazardous Materials, v. 185, n. 1, p. 140-147, 2011.
- Li, B.; F. Su; H.-K. Luo; L. Lianget al. Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water. Microporous and Mesoporous Materials, v. 138, n. 1-3, p. 207-214, 2011.
- Niu, Y.; R. Qu; C. Sun; C. Wanget al. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers. Journal of Hazardous Materials, v. 244, p. 276-286, 2013.
- Sharma, Y.C.; V. Srivastava; V. Singh; S. Kaulet al. Nano□ adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. Environmental Technology, v. 30, n. 6, p. 583-609, 2009.
- Huang, M.; Y. Zhang; W. Xiang; T. Zhouet al. Efficient adsorption of Mn (II) by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study. Journal of Environmental Sciences, v. 85, p. 56-65, 2019.
- Menezes-Filho, J.A.; M. Bouchard; P.d.N. Sarcinelli.J.C. Moreira. Manganese exposure and the neuropsychological effect on children and adolescents: a review. Revista panamericana de salud pública, v. 26, p. 541-548, 2009.
- Deliyanni, E.A.; G.Z. Kyzas.K.A. Matis. Inorganic Nanoadsorbent: Akaganéite in Wastewater Treatment. In: (Ed.). Composite Nanoadsorbents: Elsevier, 2019. p.337-358.
- Oladipo, A.A. Microwave-assisted synthesis of high-performance polymer-based nanoadsorbents for pollution control. In: (Ed.). New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation: Elsevier, 2018. p.337-359.
- Tyagi, I.; V. Gupta; H. Sadegh; R.S. Ghoshekandiet al. Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: a review. Science Technology and Development, v. 34, n. 3, p. 195-214, 2017.
- Dhillon, A..D. Kumar. New Generation Nano-Based Adsorbents for Water Purification. In: (Ed.). Nanoscale Materials in Water Purification: Elsevier, 2019. p.783-798.
- Hua, M.; S. Zhang; B. Pan; W. Zhanget al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. Journal of Hazardous Materials, v. 211, p. 317-331, 2012.
- 16. Skoog, D.; D. West; F. Holler.S. Crouch. Fundamentos de Química

Analítica. 2006.

- 17. Faust, S.O. Aly. Chemistry of water treatment, chapter 4: removal of organics by activated carbon. **1983**.
- Cao, C.-Y.; J. Qu; F. Wei; H. Liuet al. Superb adsorption capacity and mechanism of flowerlike magnesium oxide nanostructures for lead and cadmium ions. ACS applied Materials & interfaces, v. 4, n. 8, p. 4283-4287, 2012.
- Sadegh, H.; G.A. Ali; V.K. Gupta; A.S.H. Makhloufet al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. Journal of Nanostructure in Chemistry, v. 7, n. 1, p. 1-14, 2017.
- Kunduru, K.R.; M. Nazarkovsky; S. Farah; R.P. Pawaret al. Nanotechnology for water purification: applications of nanotechnology methods in wastewater treatment. In: (Ed.). Water Purification: Elsevier, 2017. p.33-74.
- Luo, T.; J. Cui; S. Hu; Y. Huanget al. Arsenic removal and recovery from copper smelling wastewater using TiO₂. Environmental Science & Technology, v. 44, n. 23, p. 9094-9098, 2010.
- Islam, M.A.; D.W. Morton; B.B. Johnson; B. Mainaliet al. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. Journal of Water Process Engineering, v. 26, p. 264-280, **2018**.
- Sujan, A.; H. Yang; P. Dimick.B.J. Tatarchuk. A fiber optics system for monitoring utilization of ZnO adsorbent beds during desulfurization for logistic fuel cell applications. Journal of Power Sources, v. 315, p. 242-253, 2016.
- Singh, S.; K. Barick.D. Bahadur. Fe 3 O 4 embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. Journal of Materials Chemistry A, v. 1, n. 10, p. 3325-3333, 2013.
- Kim, J.; J.Y. Do; N.-K. Park; J.-P. Honget al. Adsorption/desorption behavior of carbonyl sulfide gas on Scheelite type MWO 4 adsorbent. Separation and Purification Technology, v. 207, p. 58-67, 2018.
- Silvaa, M.F.; E.A.G. Pinedab.R. Bergamascoa. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. Quim. Nova, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.
- Silva, C.A.S.; R.L. Silva; A.T. Figueiredo.A.V. N. Magnetic Solid Phase Microextraction for Lead detection in aqueous samples using magnetite nanoparticles. Journal of the Brazilian Chemical Society, p. 1-7, 2019.
- Sung Lim, C. Microwave-assisted synthesis and photoluminescence of MMoO4 (M=Ca, Ba) particles via a metathetic reaction. Journal of Luminescence, v. 132, n. 7, p. 1774-1780, 2012.

- Botelho, G.; I.C. Nogueira; E. Moraes.E. Longo. Study of structural and optical properties of CaMoO4 nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. Materials Chemistry and Physics, v. 183, p. 110-120, 2016/11/01/2016.
- Tranquilin, R.L. Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO4 processado em hidrotermal assistido por microondas. Dissertação de mestrado. Araraquara, 2009.
- Kusuma, M..G. Chandrappa. Effect of calcination temperature on characteristic properties of CaMoO4 nanoparticles. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, v. 4, n. 1, p. 150-157, 2019.
- Ponta, O.; R. Ciceo-Lucacel; A. Vulpoi; T. Raduet al. Synthesis and characterisation of nanostructured silica-powellite-HAP composites. Journal of Materials Science, v. 50, n. 2, p. 577-586, 2015.
- Li, X.; G. Fan.Z. Huang. Synthesis and surface thermodynamic functions of CaMoO4 nanocakes. Entropy, v. 17, n. 5, p. 2741-2748, 2015.
- Bhanvase, B.; V. Kadam; T. Rode.P. Jadhao. Sonochemical process for the preparation of novel calcium zinc molybdate nanoparticles. International Journal of Nanoscience, v. 14, n. 04, p. 1550014, 2015.
- Zalga, A.; Z. Moravec; J. Pinkas.A. Kareiva. On the sol–gel preparation of different tungstates and molybdates. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 105, n. 1, p. 3-11, 2011.
- LI, Z.; X. ZHAO; Y. JIANG.Y. ZHAO. Synthesis and Properties of Spherical Calcium Molybdate Powderfor White Lightemitting Diodes. Journal of The Chinese Ceramic Society, v. 42, n. 10, p. 1279-1286, 2014.
- Ghaed-Amini, M.; M. Bazarganipour.M. Salavati-Niasari. Calcium molybdate octahedral nanostructures, hierarchical self-assemblies controllable synthesis by coprecipitation method: characterization and optical properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 1089-1097, 2015.
- Gao, D.; Y. Li; X. Lai; Y. Weiet al. Fabrication and luminescence properties of Dy3+ doped CaMoO4 powders. Materials Chemistry and Physics, v. 126, n. 1-2, p. 391-397, 2011.
- Yin, Y.; Y. Gao; Y. Sun; B. Zhouet al. Synthesis and photoluminescent properties of CaMoO4 nanostructures at room temperature. Materials Letters, v. 64, n. 5, p. 602-604, 2010.
- Xu, C.; D. Zou; H. Guo; F. Jieet al. Luminescence properties of hierarchical CaMoO4 microspheres derived by ionic liquid-assisted process. Journal of Luminescence, v. 129, n. 5, p. 474-477, 2009.
- Phuruangrat, A.; T. Thongtem.S. Thongtem. Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate. Journal of Alloys and Compounds, v. 481, n. 1-2, p. 568-572, 2009.

- Sun, Y.; C. Li; Z. Zhang; X. Maet al. Persimmon-like CaMoO4 micro/nanomaterials: A rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism. Solid State Sciences, v. 14, n. 2, p. 219-224, 2012.
- Marques, V.; L. Cavalcante; J. Sczancoski; A. Alcântaraet al. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO4 crystals and their optical properties. Crystal Growth & Design, v. 10, n. 11, p. 4752-4768, 2010.
- Karunakaran, C.; V. Rajeswari.P. Gomathisankar. Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag–ZnO and ZnO. Solid State Sciences, v. 13, n. 5, p. 923-928, 2011.
- 45. Bi, J.; L. Wu; Z. Li; Z. Dinget al. A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO4 nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v. 480, n. 2, p. 684-688, **2009**.
- Ryu, J.H.; J.-W. Yoon; C.S. Lim; W.-C. Ohet al. Microwaveassisted synthesis of CaMoO4 nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property. Journal of Alloys and Compounds, v. 390, n. 1-2, p. 245-249, 2005.
- Hu, J.; G. Chen.I.M. Lo. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms. Journal of Environmental Engineering, v. 132, n. 7, p. 709-715, 2006.
- Heidelmann, G.P.; T.M. Roldão; S.G. Egler; M. Nascimentoet al. Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos. HOLOS, v. 6, p. 170-179, 2017.
- Robles, J. J. Regalbuto. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). Progress Report REU, 2004.
- de Freitas, F.B.A.; M.Y. de Freitas Câmara.M.D.F. Freire. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. Blucher Chemistry Proceedings, v. 3, n. 1, p. 610-618, **2015**.

Sandra de C. Pereira^{1,2*}, Jordana de A. N. de Oliveira¹, Alêssa G. Siqueira¹, Marina M. Ferreira¹, Vanessa N. Alves¹.

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

² PPGCET / DQ – Unidade Acadêmica Especial de Química, Regional Catalão, ,75.704-020, Catalão – GO

*E-mail: sandrinhadcp@yahoo.com.br

Artigo Geral 1

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CoFe₂O₄@SiO₂:phen:Eu⁺³ com Propriedades Magnéticas e Luminescentes

Amanda das G. Barbosa, Sandra de C. Pereira, Alberthmeiry T. de Figueiredo & Elson Longo

Materiais com propriedades magnéticas e luminescentes possuem amplas aplicações biomédicas. A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) destaca-se devido a sua alta estabilidade e magnetização. A fim de aumentar a biocompatibilidade e conferir a luminescência, este material pode ser recoberto por dióxido de silício (SiO_2) contendo íons európio. Assim, o trabalho tem por finalidade recobrir o $CoFe_2O_4$ (*core*) com SiO_2 e íons európio (III) (*shell*). As amostras foram caracterizadas estruturalmente por DRX e apresentaram sistema monofásico. E a exposição das amostras à radiação eletromagnética e ao campo magnético confirmou a obtenção do material com ambas as propriedades de interesse.

Palavras-chave: magnetismo; luminescência; core-shell.

Materials with magnetic and luminescent properties have broad biomedical applications. Cobalt ferrite (CoFe₂O₄) stands out due to its high stability and magnetization. In order to increase biocompatibility and confer luminescence, this material may be coated with silicon dioxide (SiO₂) containing europium ions. Thus, the work aims to coat CoFe₂O₄ (*core*) with SiO2 and europium (III) (*3*). The samples were structurally characterized by XRD and presented single phase system. And the exposure of the samples to electromagnetic radiation and magnetic field confirmed the obtaining of the material with both properties of interest.

Keywords: magnetism; luminescence; core-shell.

Introdução

A combinação de duas propriedades distintas em um único material amplia seu potencial em termos de aplicações. Um exemplo é a presença da propriedade luminescente trabalhando de forma cooperativa em nanopartículas magnéticas. Por ser rastreado e visualizado, o material multifuncional pode, então, atuar como carregador de fármacos, sendo também promissores para aplicações em análise diagnóstica, ressonância magnética, separação celular e marcação fluorescente¹⁻³.

O magnetismo é o fenômeno pelo qual os materiais impõem uma força ou influência de atração ou de repulsão sobre outros materiais. O ferro, alguns aços, as ferritas e o mineral magnetita são exemplos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Tal propriedade é consequência dos momentos magnéticos dos elétrons presentes na estrutura, uma vez que cada elétron possui um momento magnético resultante de seu spin e de sua rotação ao redor do núcleo atômico. Em materiais com elétrons desemparelhados o cancelamento dos momentos magnéticos é incompleto e, na ausência de um campo externo, eles se orientam de forma aleatória. Dessa maneira, o paramagnetismo é observado quando os momentos magnéticos alinham-se preferencialmente na direção do campo externo^{3,4}.

Materiais com propriedades ferrimagnéticas exibem magnetizações muito grandes, além de possuírem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo. Os princípios do ferrimagnetismo são ilustrados pelas ferritas cúbicas, materiais iônicos que podem ser representados pela fórmula química MFe₂O₄, em que M representa íons divalentes como Ni(II), Mn(II), Co(II) e Cu(II).^{4, 5} Esses materiais exibem alta magnetização e baixas perdas magnéticas, possuindo aplicações nas áreas de catálise, sistemas de armazenamento de informações, tecnologias de ferrofluidos e diagnósticos médicos.^{6, 7} Por serem insolúveis em bases fortes, estes materiais também foram relatados como efetivos adsorventes devido à alta área superficial e fácil separação por decantação magnética.⁸

separar metais pesados, matéria orgânica, corantes, sólidos suspensos e materiais particulados de resíduos aquosos.^{6, 8} As ferritas são de fácil obtenção por diferentes métodos de síntese, como a coprecipitação, o método sol-gel, síntese hidrotémica e o processamento solvotérmico.^{9, 10}

As ferritas de cobalto (CoFe₂O₄) se sobressaem por possuírem alta coercitividade e estabilidade química.¹¹ Nanoestruturas de ferritas de cobalto atraem interesse na área de saúde pela aplicação como agentes de contraste em ressonância magnética, carreadores de fármacos guiados por campos magnéticos, separação biomolecular magnética e para diagnósticos¹. Por outro lado, CoFe₂O₄ apresenta como desvantagem a sua hidrofobicidade e a falta de grupos funcionais para a ligação com biomoléculas. Porém, a superfície destas partículas pode ser modificada através da criação de camadas de sílica (SiO₂), que facilitam a dopagem e são adequadas para posterior funcionalização pela ligação de várias moléculas bioativas. O recobrimento com sílica também contribui para o aumento da estabilidade contra degradação/ oxidação, da biocompatibilidade e da hidrofilicidade.9

A luminescência é a propriedade que alguns materiais possuem de absorver energia e então reemitir luz visível. Os fótons de luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas³. A energia absorvida pode ser fornecida como radiação eletromagnética de maior energia (causando transições da banda de valência para a banda de condução), tal como a ultravioleta.

Normalmente, os materiais puros não exibem esses fenômenos, e para que estes sejam induzidos, devem ser adicionadas dopantes em concentrações controladas.¹² Dopantes criam níveis energéticos entre as bandas de valência e a de condução, que propiciam as transições eletrônicas responsáveis pelas emissões fotoluminescentes.¹³ Os íons terras-raras são comumente utilizados como dopantes. Ligantes cromóforos, por exemplo, a fenantrolina, com alta absortividade molar são usados a fim de facilitar tais transições eletrônicas através do efeito antena. No processo, há transferência de energia do ligante para os íons terrasraras, possibilitando a emissão.^{13, 14}

Este trabalho tem como objetivo sintetizar uma ferrita de

cobalto com as duas propriedades de interesse: magnética e luminsecente. Para tanto, partículas do tipo *core-shell*, no qual o material magnético foi recoberto pelo luminescente⁵ foram preparadas. O material tem composição de ferritas de cobalto (CoFe₂O₄) recoberto com dióxido de silício dopado com fenantrolina e európio, CoFe₂O₄@SiO₂:phen:Eu⁺³.

Metodologia

O *core* magnético foi sintetizado separadamente pelo método de coprecipitação. No processo, 40 mmol de FeCl₃.6H₂O e 20 mmol de Co(NO₃)₂.6H₂O foram solubilizados em solução de ácido clorídrico sob agitação e aquecimento. Os sais metálicos foram precipitados pela adição de hidróxido de sódio a 100 °C. As partículas obtidas foram separadas por decantação magnética e lavadas até a neutralidade, sendo secas a 80 °C por um dia.

Para a síntese do *core-shell* 0,5 mmol de EuCl₃.6H₂O e 2 mmol de 1,10-fenantrolina foram solubilizados em uma mistura de metanol e água. 1 g de $CoFe_2O_4$ foi adicionada à esta solução, sonicando por 5 min. Após este tempo, 7 mL de tetraetilortosilicato foram adicionadas ao sistema, seguida por sonicação por 25 min e agitação por 3 h. O solvente foi seco a temperatura ambiente por 3 dias.

A técnica de difração de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterização da fase cristalina e estimar o tamanho médio do cristalito. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, utilizando a radiação CuK α do cobre (λ = 1,5418 Å). Os difratogramas foram indexados e comparados com fichas cristalográficas ICDD – nº 003-0864. As medidas de emissão fotoluminescentes foram realizadas a temperatura ambiente em um fluorímetro HORIBA com comprimento de excitação de 254 nm. As medidas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro LakeShore, modelo 7300, com campo aplicado de 1 T.

Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os difratogramas do óxido puro $(CoFe_2O_4)$ e do *core-shell* $(CoFe_2O_4@SiO_2:phen:Eu^{+3})$. Todos os picos observados podem ser indexados segundo o padrão de difração da ficha cristalográfica ICDD nº 003-0864. Todos apresentaram a fase do CoFe_2O_4 , não exibindo picos adicionais referentes à formação de outras fases no material ou fases referentes aos precursores. Por ser um material amorfo, o SiO₂ provoca o espalhamento a curto alcance das ondas de Raios X e reduz a difração destes pelo *core*.^{13, 15} Por esse motivo, observa-se que o *core-shell* apresenta uma banda larga e picos menos intensos em relação ao óxido puro.



Figura 1. Difratogramas dos óxidos $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ @ SiO,:phen:Eu⁺³.

A técnica de DRX permite, pelo método de Scherrer, calcular o tamanho médio dos nanocristais para os materiais que produzem difração. Ambos os materiais possuem dimensões nanométricas, apresentando tamanho médio próximos a 16 nm.

A morfologia das amostras foi analisada pela técnica de MEV. As Figuras 2 e 3 ilustram as fotomicrografias do $CoFe_2O_4$ e do $CoFe_2O_4$ @SiO₂:phen:Eu⁺³, respectivamente. A aglomeração das partículas é relacionada ao comportamento magnético das amostras, uma vez que elas se atraem devido a esta propriedade. No *core-shell* apenas o material amorfo é visualizado, evidenciando que o recobrimento foi feito por toda a superfície do CoFe₂O₄.



Figura 2. Fotomicrografia de MEV do CoFe₂O₄



Figura 3. Fotomicrografia de MEV do CoFe₂O₄@SiO₂:phen:Eu⁺³.

O magnetismo dos materiais pode ser analisado de acordo com a curva de histerese que estes descrevem quando submetidos a um campo magnético. O ponto no qual todos os momentos magnéticos encontram-se alinhados com o campo aplicado é chamado de magnetização de saturação (MS). A abertura da curva é chamada de coercitividade e mede o magnetismo residual presente no material. As curvas de histerese obtidas para as amostras são apresentadas na Figura 4. O $CoFe_2O_4$ obteve $M_s = 61,2$ emu/g, enquanto o $CoFe_2O_4@SiO_2$:phen:Eu⁺³ apresentou $M_s = 15,4$ emu/g. A magnetização tem seu valor diminuído no *core-shell* devido ao recobrimento diamagnético de SiO₂. Mesmo com magnetização pequena, o *core-shell* apresenta a propriedade de interesse.



Figura 4. Curva de histerese do CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄@SiO₂:phen:Eu⁺³.

A presença de íons európio possibilitou o estudo óptico das amostras. A luminescência das amostras foi investigada com comprimento de onda de excitação de 254 nm (Figura 5). Como esperado apenas o *core-shell* apresentou esta propriedade.

Amostras dopadas com terras-raras apresentam luminescência devido a transições *f-f.* As transições mais intensas do európio estão entre 620 nm e 700 nm, referentes às transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, características da região do vermelho. Porém, transições *f-f* são proibidas por Laporte e estes orbitais são muito blindados. Dessa maneira, se apenas európio estivesse presente, a emissão seria menos intensa. Nesse sentido, a fenantrolina absorve fótons com facilidade, e os transfere para o íon terra-rara, favorecendo a emissão fotoluminescente⁴.



Figura 5. Emissão fotoluminescente do CoFe₂O₄@SiO₂:phen:Eu⁺³.

Conclusão

As análises de Raios X confirmaram a obtenção de materiais monofásicos e a técnica de MEV evidenciou o recobrimento amorfo. Além disso, o tamanho dos cristalitos obtidos mostra que as amostras podem ser classificadas como nanométricas.

Com base no objetivo do trabalho o material $CoFe_2O_4$ @ SiO₂:phen:Eu⁺³ apresentou ambas as propriedades de interesse, com magnetização de saturação de 15,4 emu/g e emissão entre 620 e 700 nm, com fonte excitante de 254 nm.

Estes resultados fazem com que este material seja promissor para ser utilizado como carreador de fármacos. É possível forçar um caminho desejado a ser percorrido (propriedade magnética) tendo seu percurso confirmado pela possibilidade de visualização do material (propriedade luminescente). Direcionando o fármaco para o seu local de ação, é possível diminuir a dose, assim como evitar que ele atue em locais indesejados, diminuindo os efeitos colaterais.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de pesquisa CNPq e FAPEG pelas bolas concedidas para realização do trabalho.

Referências

- Liu, H.L.; Wu, J.H.; Min, J.H.; Lee, J.H.; Kim, Y.K., Electron. Mater. Lett. 15, 102-110, 2019.
- Lacroix, L.M.;Delpech, F.;Nayral, C.;Lachaize, S.;Chaudret, B., Interface Focus. 3, 2013.
- Singh, A.;Sharma, P.;Brown, S.;Moudgil, B., KONA Powder Part. J. 20-37, 2010.
- Balli, M.;Jandl, S.;Fournier, P.;Kedous-Lebouc, A., Appl. Phys. Rev. 4, 2017.
- da Silva, F.G.;Depeyrot, J.;Campos, A.F.C.;Aquino, R.;Fiorani, D.;Peddis, D., J. Nanosci. Nanotechnol. 19, 4888-4902, 2019.
- Kefeni, K.K.;Msagati, T.A.M.;Mamba, B.B., Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater. 215, 37-55, 2017.
- Kaur, G.;Devi, P.;Thakur, S.;Kumar, A.;Chandel, R.;Banerjee, B., ChemistrySelect. 4, 2181-2199, 2019.
- Park, C.M.;Kim, Y.M.;Kim, K.H.;Wang, D.J.;Su, C.M.;Yoon, Y., Chemosphere. 221, 392-402, 2019.
- Gurgel, A.L.;Martinelli, A.E.;Conceicao, O.L.D.;Xavier, M.M.;Torres, M.A.M.;Melo, D.M.D., J. Alloy. Compd. 799, 36-42, 2019.
- Yao, L.;Xi, Y.B.;Xi, G.X.;Feng, Y., J. Alloy. Compd. 680, 73-79, 2016.
- 11. Bartkowska, J.A., J. Magn. Magn. Mater. 374, 703-706, 2015.
- 12. Iqbal, M.Z.; Hussain, G., J. Mater. Chem. C. 5, 11174-11184, 2017.
- Silva, R.L.D.; de Figueiredo, A.T.; Barrado, C.M.; Sousa, M.H., Mater. Res.-Ibero-am. J. Mater. 20, 1317-1321, 2017.
- Li, H.R.;Lin, J.;Zhang, H.J.;Li, H.C.;Fu, L.S.;Meng, Q.G., Chem. Commun. 1212-1213, 2001.
- Obaidullah, M.;Bahadur, N.M.;Furusawa, T.;Sato, M.;Sakuma, H.;Suzuki, N., Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 572, 138-146, 2019.

Amanda das G. Barbosa^{1*}, Sandra de C. Pereira^{1,2}, Alberthmeiry T. de Figueiredo^{1,2} & Elson Longo³

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão,75.704-020, Catalão – GO

² PPGCET / DQ – Unidade Acadêmica Especial de Química, Regional Catalão, ,75.704-020, Catalão – GO

³ Universidade Federal de São Carlos, LIEC, CDMF, CP 676, BR-13565905 São Carlos

*E-mail: amandadasgracas60@gmail.com

Artigo Geral 2

Evolução dos Biomateriais na Ortopedia e Cardiologia

Marcos H. Faleiros-Santos, Alline M. Ribeiro, Weber D. Mesquita & Maria F. C. Gurgel

Os biomateriais apresentam importantes funções dentro de um organismo, estando associados a dispositivos que têm contato com o sistema biológico e possuem aplicações cirúrgicas, terapêuticas, diagnósticas ou vacinais, possuindo composição natural ou sintética. A ortopedia e a cardiologia são as áreas que mais utilizam biomateriais, os quais devem possuir propriedades específicas em cada um destes segmentos. Dentre os principais materiais utilizados na confecção e produção desses dispositivos, destacam-se os metais, polímeros e materiais cerâmicos. Embora o uso de biomateriais seja bem consolidado, ainda encontram-se em expansão, despertando interesse em diversos centros de pesquisa na busca e desenvolvimento de novos biomateriais.

Palavras-chave: biomateriais; ortopedia; cardiologia.

Biomaterials present important functions with in organism, being associated with devices that have contact with the biological system and have surgical, therapeutic, diagnostic or vaccine applications, having natural or synthetic composition. Orthopedics and cardiology are the areas that most use biomaterials, which must have specific properties in each of these segments. Among the main materials used in the manufacture and production of these devices, metals, polymers and ceramic materials stand out. Although the use of biomaterials is well consolidated, it is still expanding, arousing interest in several research centers in the search and development of new biomaterials.

Keywords: biomaterials; orthopedics; cardiology.

Introdução

Biomateriais é um termo que recebe diversas definições, variando o ponto de vista de muitos autores no decorrer dos últimos anos. Neste artigo de revisão, biomateriais estarão compreendidos como os dispositivos que têm contato com os sistemas biológicos e possuem aplicações cirúrgicas, terapêuticas, diagnósticas ou vacinais, possuindo composição natural ou sintética^{1, 2}. Atualmente, existem mais de 300 mil produtos utilizados como biomateriais, podendo ser citados os materiais implantáveis (placas, fios de suturas, substitutos ósseos, válvulas cardíacas, tendões, dentes, lentes), órgãos artificiais (figado, coração, rins, pele, pulmões, pâncreas), dispositivos biomédicos (tubo de circulação sanguínea biossensores, sistemas de hemodiálise), dispositivos para liberação de medicamentos (implantes subdérmicos e partículas), curativos e outros.

Os biomateriais não são utilizados apenas nos dias atuais. Desde a antiguidade, existem relatos do uso de diversos produtos substituindo ou agregando determinada função em partes humanas. Há relatos, no Antigo Egito, do uso de ouro e linho para suturas e madeira na produção de substitutos ósseos. Encontram-se também dentes de ferro produzido pelos franceses e dentes de conchas utilizados pelos maias. Já os chineses, romanos e astecas utilizavam a madeira na confecção de substitutos dentários ¹.

No início, o uso de biomaterias eram baseados em metodologias de tentativas e erros, buscando sua propriedade de ser inerte. Atualmente, além da bioatividade dos materiais, buscam-se produtos biodegradáveis que atuem junto à regeneração dos tecidos³. Esses produtos, com o passar do tempo de uso, são absorvidos ou incorporados pelo tecido hospedeiro. As características básicas dos biomateriais clinicamente utilizados nos dias atuais são biocompatibilidade, bioatividade e biodegradabilidade^{4, 5}.

As etapas presentes na produção, implementação e diagnóstico final de um biomaterial são longas, demandando diversos cuidados e conhecimentos na área de aplicação. Mostra-se como um processo multidisciplinar, requerendo profissionais de diversas áreas, como farmacêuticos, biólogos, químicos, físicos, engenheiros, dentistas e médicos. O processo tem início com o levantamento do problema ou necessidade para uso do material³. Em seguida, têm-se o projeto e a escolha dos materiais necessários para a síntese, os quais deverão ser condizentes com a composição, estrutura, toxicologia, propriedades mecânicas, bioestabilidade e biorreação ao material. A partir dessa etapa, têm-se a fabricação, esterilização do produto, embalagem e envio para testes mais específicos e detalhados de toxicologia, biointeração in vitro e in vivo ^{1, 6}. O próximo passo está relacionado à pré-aprovação do mercado, estudos clínicos iniciais e monitoramento a longo prazo, estabelecendo, assim, os aspectos regulatórios necessários. Mesmo depois de aprovado e utilizado clinicamente, o biomaterial ainda necessita de análises e registros de explantes, sendo estes extraídos de pacientes com o intuito de compreender falhas e apontar correções.

As características requeridas pelos biomateriais dependem necessariamente de sua área de aplicação. No entanto, algumas características gerais estão baseadas em propriedades biológicas (biocompatibilidade, citotoxicidade. hemocompatibilidade, alergenicidade, proliferação celular e estimulação de adesão), propriedades físicas (energia superficial, morfologia da superfície, anatômico, cor, porosidade, rugosidade. encaixe transparência e permeabilidade), propriedades mecânicas (alongamento, flexibilidade e tensão de ruptura,) e propriedades químicas (estabilidade, densidade, mecanismo de degradação no organismo e resistência à esterilização)^{1,7}.

A bioengenharia tecidual abrange conceitos de diversas áreas da ciência como a biologia e a engenharia, nos quais são bastante utilizados na medicina reparadora⁸. O termo biomaterial é utilizado para definir materiais que compõem partes de implantes médicos, ou seja, são dispositivos extracorpóreos e descartáveis amplamente empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e outros³. Sua principal característica é de possuírem combinações de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas, além de associar a proliferação celular, promovendo a produção de células específicas do tecido em questão sendo viável sua utilização no corpo humano⁹.
Os biomateriais podem ser de origem biológica ou sintética, sendo o primeiro isolados de diferentes organismos como bactérias, corais, algas, mamíferos, etc., tendo estruturas conhecidas como alginato, colágenos, ácido hialurônico, quitosana, agar, polihidroxialcanoatos e outros. O segundo são originados de produtos do petróleo ou de diferentes misturas de compostos químicos, mais comumente conhecidos como ácidos poli-láctico e poliglicólico, fosfatos de cálcio, carbonatos de cálcio e outros10. O desenvolvimento de novos biomateriais é motivado pelo aumento da expectativa e da qualidade de vida de determinado paciente, o qual sofreu danos em alguma parte do corpo, com a finalidade de originar o desenvolvimento de novas técnicas que restabelecem as funções totais ou parciais da área que afetada. Em geral, "um biomaterial deve ter a capacidade de apresentar uma resposta adequada à uma situação específica"9.

Contudo, nem todos os biomateriais são aceitos pelo organismo, como é o caso dos materiais metálicos que, com o passar do tempo, corroem resultando na ruptura do implante. Diante desse fato, o biomaterial a ser utilizado em determinadas cirurgias deve ser aceito pelas partes do corpo em que estão próximos ao implante, ou seja, esse biomaterial deve ser biocompatível com o propósito de não produzir infecções, alergia ou irritações no corpo humano¹¹. Para o uso de novos biomateriais, estes devem passar por testes iniciais sendo realizados *in vitro* onde são reproduzidos em laboratório condições do ambiente biológico de modo a permitir analisar resultados da resposta do material estudado a ação do meio⁹.

A partir de todo processo de desenvolvimento e validação do biomaterial, este pode seguir para o mercado e ser comercializado pelas áreas de aplicação.

MERCADO DOS BIOMATERIAIS

O mercado de biomaterias é expressivo quanto ao total de unidades comercializadas anualmente assim como a movimentação financeira que os envolve. Foram US\$ 25.6 bilhões movimentados mundialmente no ano de 2008, US\$ 44 bilhões em 2012 e 88,4 bilhões de dólares em 2017. Até 2021, tem-se a projeção de chegar nos US\$ 149,17 bilhões de dólares,¹² como mostra a Figura 1. O mercado brasileiro de biomateriais (empregados em tratamentos cardiovasculares, ortopédicos, liberação de fármacos, urológicos) registrará um crescimento anual de 18,3% entre 2017 e 2022, alcançando a marca de US\$ 5,1 bilhões em 2017, frente a US\$ 1,8 bilhão em 2016 ¹³.



Figura 1. Representação gráfica movimentação financeira de biomateriais no mundo, em bilhões de dólares.

Os valores referentes às unidades de utilização estão estimadas no uso de 1 a 2,5 milhões de unidades de joelho e ombro, próteses de quadril, stents cardiovasculares, placas de fixação óssea e parafusos. Há cálculos anuais, envolvendo o de 2 a 7 milhões de unidades de válvulas cardíacas, marca-passos, próteses sanguíneas, desfibriladores implantáveis, discos e dispositivos de fusão para coluna vertebral. Numa perspectiva global, o maior número de vendas de biomateriais atinge US\$ 57,9 bilhões na comercialização de implantes ortopédicos, mostrando a alta representatividade deste segmento econômico. Outro destaque dos biomateriais está na comercialização de produtos com aplicações cardiovasculares, estimando 34,5% dos valores arrecadados. Embora os biomateriais metálicos dominem o mercado mundial atual, espera-se um elevado crescimento no mercado de biomateriais poliméricos, devido as suas características de elasticidade, flexibilidade, biocompatibilidade, inércia biológica e longevidade 14.

Diversos fatores podem contribuir para o elevado crescimento do comércio de biomateriais, como aumento

da expectativa de vida da população (envelhecimento populacional); poder aquisitivo em ascensão nos países desenvolvidos, facilitando o acesso ao tratamento de diversas enfermidades e os avanços tecnológicos nos tratamentos de diversas doenças, que há poucos anos eram incuráveis.

A seguir, têm-se a comparação das propriedades dos biomateriais utilizados na ortopedia e cardiologia, visando discutir as particularidades necessárias em cada uma das áreas médicas.

BIOMATERIAIS NA ORTOPEDIA

Cerca de 25 em cada 1000 pessoas optam por uma cirurgia ortopédica devido à osteoartrite. Essa alta incidência, associada ao envelhecimento da população e ao aumento da conscientização entre as pessoas, está impulsionando o crescimento do mercado global de dispositivos ortopédicos ¹⁵. Diversos materiais vêm sendo utilizados e experimentados em muitas áreas da saúde, como por exemplo, na cirurgia ortopédica para o reparo da estrutura óssea, reparo de cartilagens, fixação de ligamentos e outros. Estima-se que mais de 50 diferentes dispositivos constituídos de diversos tipos de materiais são usados atualmente com a finalidade de reparar ou substituir partes do corpo⁹. Na medicina ortopédica, os dispositivos mais utilizados são articulações de quadril, placas ósseas e parafusos. Esses dispositivos são originados por combinações de elementos metálicos, os quais se destacam por oferecerem excelente performance mecânica, como por exemplo, alta resistência à fratura e fadiga. São empregados como componentes estruturais, visando o reforço, substituição ou a estabilização de tecidos rígidos, como na produção de placas e parafusos para fixação de fraturas. Essa necessidade se dá aos tecidos que são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão¹.

Dentre os principais metais utilizados, têm-se as composições baseadas nos elementos Fe, Cr, Ni, Ti, Co, etc., conhecidas como ligas metálicas e que são tolerados pelo corpo humano⁹. A utilização de materiais metálicos, aplicados na área da ortopedia, desempenham um importante papel econômico e clínico dos biomateriais. Dentre os principais biomateriais, atualmente utilizados, têm-se os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo, titânio, titânio comercialmente puro e atualmente vem sendo estudado o tântalo para a utilização em revestimento ósseo^{1, 10, 16, 17}. Como exemplo de ligas metálicas, têm-se CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe, Ni-Ti, Co-Cr-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo aplicadas no desenvolvimento de placas ósseas e na substituição de ossos e articulações^{1, 6, 18, 19}.

Além das ligas metálicas, outros biomateriais constituídos de polímeros, cerâmicas e compósitos vêm se destacando cada vez mais³. Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais que conferem propriedades importantes, como leveza, isolamento elétrico e térmico. flexibilidade e boa resistência a corrosão. O Nylon (I, Figura 2) é um grande exemplo de polímero aplicado à medicina, o qual foi bastante utilizado desde os anos de 1940 na produção de suturas. Posteriormente, surgiu o politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon), sendo empregado em cirurgias como dispositivos protéticos permanentes²⁰. A ampla utilização dos polímeros, se deve ao fato de possuírem uma variedade de composições, formas e propriedades. A desvantagem está ligada à sua alta flexibilidade, que pode os transformarem em materiais fracos, que não suportam demandas mecânicas. Há também limitações relacionadas a sua absorção de líquidos, que consequentemente, pode causar dilatação do material e limitar seu uso e aplicação.9.

Um polímero bastante utilizado em cirurgias ortopédicas como cimento ósseo é o poli(metacrilato de metila) (PMMA). Este material, trata-se de uma resina acrílica, a qual é obtida pela reação de polimerização do metacrilato de metila (MMA). Uma desvantagem em seu uso, se deve ao fato de o mesmo poder gerar toxicidade e não induzir a remodelação óssea em função da conversão incompleta do metil metacrilato, causando efeitos tóxicos durante sua degradação. Outro polímero aplicado na produção de próteses para o quadril é o polietileno (PE), que apresenta alta estabilidade, não alergênico e antigênico, não absorvível e por apresentar baixa taxa de desgaste. No entanto, há a necessidade de aumentar a porosidade do material para melhorar sua propriedade de fixação, devido à sua baixa reatividade química ¹.



Figura 2. Estruturas químicas dos monômeros constituintes dos polímeros utilizados na produção de biomateriais.

Os biomateriais derivados de materiais cerâmicos, são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos, que possuem importantes propriedades para biomateriais ortopédicos, como isolantes térmicos, alta resistência a altas temperaturas e a ambientes abrasivos, quando comparados aos materiais metálicos e poliméricos^{21, 22}. Por serem de difícil fabricação, esses materiais conferem baixa confiabilidade mecânica e alta densidade. Suas projeções baseiam-se especificamente na utilização em implantes cirúrgicos, próteses e órgãos artificiais, pois possuem uma boa biocompatibilidade e favorecem uma melhor integração óssea. A Hidroxiapatita é o biomaterial derivado da cerâmica de maior multifuncionalidade, pois apresenta similaridade com o osso e boa habilidade de aceitação ao tecido. Apresenta certa solubilidade, permitindo a gradual degradação e absorção do material por parte do tecido envolto, estimulando-o a crescer no material por entre seus poros. Entretanto, esse material apresenta baixa resistência, sendo utilizado somente em dispositivos que suportem baixos carregamentos^{9, 21, 22}. A hidroxiapatita apresenta composição variável, podendo ser representada de modo geral pela fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Os íons Ca^{2+} podem ser substituídos por outros cátions metálicos, requerendo a substituição de íons PO_4^{-2-} e OH⁻ por outros grupos de ânions, contrabalanceando as cargas. Essas substituições levam a derivações da hidroxiapatita, que influenciam diretamente em suas propriedades⁸.

Outro material cerâmico de importante aplicação é a alumina, a qual é bastante empregada na confecção de cabeças femorais e acetábulos para artroplastias de quadril. O material provoca redução do atrito, evitando desgaste com o tempo. Outras aplicações clínicas como próteses de joelho e córnea, substituições segmentares de ossos, elementos para reconstrução maxilo-facial, substitutos de ossículos do ouvido médio, parafusos para ossos e implantes dentários¹.

Com o aumento de acidentes automobilísticos e de patologias que afetam o metabolismo ósseo, as fraturas aumentam, consideravelmente, sendo necessário o aumento de pesquisas na área de implantes e regeneração óssea onde os enxertos têm lugar de destaque. Como alternativa ao reparo dessas fraturas, podendo ser ou não associada aos enxertos ósseos autógenos ou demais fatores indutores da osteogênese também se destaca a utilização de biomateriais pelas suas propriedades osteogênicas e a biocompatibilidade, além da facilidade de confecção em vista do avanço da engenharia de tecidos²³. Dessa maneira, é válido salientar que a hidroxiapatita e o colágeno são alguns materiais que são muito utilizados e com boa resposta, ganhando uma atenção especial em várias pesquisas. Existem várias pesquisas sendo feitas com outros biomateriais como a avaliação da matriz porosa de biovidro (BV60S), que por sua vez, não mostrou a eficiência esperada pois tem rápida reabsorção²⁴. Como também existe a linha de pesquisa de estudo da composição química e metalográfica de aços inoxidáveis austeníticos, desenvolvidos para serem aplicados em biomateriais²⁵.

BIOMATERIAIS NA CARDIOLOGIA

Os avanços dos biomateriais cardiológicos têm ganhado grande destaque, devido ao fato de uma grande parte da população mundial apresenta problemas associados a doenças cardiovasculares. Segundo a Organização Pan-Americana de Saúde (OPAS), as principais causas de morte no mundo estão relacionadas às Doenças Cardiovasculares (DCV). No ano de 2017, 17 milhões de pessoas foram vítimas de doenças relacionadas ao coração. De acordo com o Ministério da Saúde, no Brasil, 300 mil pessoas sofrem de infarto todos os anos, e destes, 30% são geralmente casos fatais²⁶.

Os biomateriais têm como uma de suas finalidades reparar uma determinada lesão ocorrida ao organismo. Dentro dessa afirmação, a bioengenharia tecidual se tornou uma das áreas da biomedicina com maior evolução científica, tendo como finalidade a busca por métodos alternativos para o tratamento de tecidos danificados¹⁰. Os dispositivos cardiovasculares biomédicos são ferramentas bem estabelecidas no panorama médico atual e incluem uma ampla gama de produtos para salvarem vidas, como enxertos vasculares artificiais, válvulas cardíacas, marcapassos, etc. Apesar da ascendência desses dispositivos, os mesmos ainda encontram problemas relacionados a composição material, os quais interagem de formas indesejáveis com o ambiente biológico¹⁶.

Atualmente, o poli(etilenotereftalato), PET (Figura 2), e poli(tetrafluoroetileno), PTFE são os biomateriais mais utilizados na fabricação de próteses vasculares comerciais, pois são materiais que apresentam elevada estabilidade química após a implantação^{16, 27}. O PET trata-se de um poliéster linear e aromático, promovendo a regeneração tecidual. Já existem diversos relatos de seu uso em implantações humanas. O PTFE é um homopolímero que não apresenta propriedades reativas e tóxicas ao entrar em contato com tecidos biológicos. Por possuir uma ligação carbono-flúor, a qual apresenta elevada energia, há a elevação de sua resistência química, física e estabilidade térmica.

Embora esses polímeros sejam populares e bastante empregados na produção de próteses vasculares, pouco se sabe sobre o seu desempenho mecânico e térmico nos dispositivos, tal como sua degradação em meios análogos aos dos fluidos corpóreos²⁷. Contudo, devido à formação de trombos e incompatibilidade de conformidade, nenhum desses materiais mostrou-se adequado para gerar enxertos de 6 mm de diâmetro que seriam necessários para substituir a veia safena, a mamária interna ou artéria radial como substituto vascular²⁸.

O Contegra, trata-se se um enxerto de veia jugular bovina, que é amplamente utilizado como biomaterial no tratamento cirúrgico das cardiopatias congênitas. Esse biomaterial é um conduto de xenoenxerto desenvolvido pela Medtronic²⁹ com o intuito de reconstruir a via de saída ventricular direita, em pacientes portadores de cardiopatias congênitas.

Os biomateriais metálicos, também, são amplamente utilizados na área de cardiologia. Como mencionado nas aplicações de biomateriais na ortopedia, as ligas metálicas também desempenham importante papel na cardiologia^{18, 19, 30}. Os metais mais utilizados na encapsulação de marcapasso e no desenvolvimento de válvulas cardíacas são dos grupos dos aços inoxidáveis e das ligas de titânio e cobaltocromo, como CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe.

As ligas de Ni-Ti e aço inox 316L (Cr - 16 a 18%, Ni - 12 a 15%, Mo - 2 a 3% e C - máximo 0,03%) são bastante utilizadas na produção de stents^{1, 30}, que são molas introduzidas nas artérias com a função de desobstruir expandir o vaso. Esses materiais requerem boa resistência mecânica, durabilidade e fácil visualização em imagens de Raios X. Outra propriedade que chama atenção é sua boa condutividade elétrica, que os torna bastante aplicáveis na produção de marca-passos cardíacos.

A importância funcional das respostas fisiológicas normais da parede vascular no controle trombose e inflamação têm orientado as tentativas de uma nova geração de próteses vasculares. Essa nova geração de próteses inclui na estrutura componentes como colágeno e elastina, que são responsáveis pela resistência à tração e viscoelasticidade do vaso sanguíneo e criar um tecido resistente à fadiga com durabilidade em longo prazo. Além disso, o revestimento endotelial na vasculatura nativa não serve apenas como proteção, barreira tromboresistente entre o sangue e o tecido circundante, mas também controla o vaso tom, ativação plaquetária e adesão leucocitária. Outros elementos que definem um biomaterial ideal para a concepção de um enxerto vascular são biocompatibilidade, resistência à infecção, suturabilidade e disponibilidade no mercado²⁸.

Considerações Finais

A busca por uma melhor qualidade de vida é um dos principais objetivos da medicina atual. Desenvolver condições que propiciem isso aos humanos, tem se tornado alvo de importantes centros mundiais de pesquisa. E os biomateriais estão associados a essa melhoria da qualidade da vida humana. Atualmente, existem diversos biomateriais já comercializados mundialmente e que desempenham importante papel no organismo humano. Embora os materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos tenham grande destaque na cardiologia e ortopedia, ainda existe muito espaço para desenvolvimento de novos biomateriais, de modo que, possam reduzir o custo, facilidade no preparo e melhoria de propriedades necessárias para melhor aceitação e absorção destes no organismo humano.

Referências

- Pires, A. L. R.; Bierhalz, A. C.; Moraes, Â. M.Quim. Nova 2015, 38(7), 957-971.
- Von Recum, A. F.; Laberge, M.Journal of Applied Biomaterials 1995, 6(2), 137-144.
- Turrer, C.; Ferreira, F.Revista Brasileira de Cirurgia Plástica 2001, 23(3), 234-239.
- Pereira, A. P. V.; Vasconcelos, W. L.; Oréfice, R. L.Polímeros: Ciência e Tecnologia 1999, 9(4), 104-109.
- Dee, K. C.; Puleo, D. A.; Bizios, R., An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions: Wiley. 2003.
- 6. Chu, P. K.Surf Coat Technol 2007, 201(9), 5601-5606.
- 7. Guastaldi, A. C.; Aparecida, A. H.Quim. Nova 2010, 1352-1358.
- Barbanti, S. H.; Zavaglia, C. A.; Duek, E. A.Polímeros: Ciência e Tecnologia 2005, 15(1), 13-21.
- 9. Rodrigues, L. B.Estudos Tecnólogicos em Engenharia 2013, 9, 63.
- 10. Andrade, L. R. d.2006 2006, 28(63).
- Quattlebaunr, J. B.; Mellonig, J. T.; Hensel, N. F.J Periodontol 1988, 59(6), 394-397.
- 12. Biomaterials Market by Type of Materials (Metallic, Ceramic, Polymers, Natural) & By Application (Cardiovascular, Orthopedic,

Dental, Plastic Surgery, Wound Healing, Neurological disorders, Tissue Engineering, Ophthalmology) - Global Forecast to 2024.2019.Disponível em: https://www.marketsandmarkets.com/ Market-Reports/biomaterials-393.html. Acesso em 12 de setembro de **2019**.

- PERSPECTIVA PARA O MERCADO BRASILEIRO DE SAÚDE EM 2018.2018.Disponível em: https://globalhealthintelligence.com/ pt-br/analise-de-ghi-pt-br/perspectiva-para-o-mercado-brasileiro-desaude-em-2018/. Acesso em 12 de setembro de 2019.
- Biomaterials Market worth \$207 billion by 2024.2019.Disponível em: https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/globalbiomaterials.asp. Acesso em 12 de setembro de 2019.
- Orthopedic Devices Market (Forecast to 2016).2011.Disponível em: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/orthopedicdevice-280.html. Acesso em 12 de setembro de 2019.
- 16. Heath, D. E.Macromol Chem Phys 2017, 218(8), 1600574.
- Sumita, M.; Hanawa, T.; Teoh, S. H.Materials Science and Engineering: C 2004, 24(6), 753-760.
- 18. Disegi, J. A.; Eschbach, L.Injury 2000, 31, D2-D6.
- Talha, M.; Behera, C. K.; Sinha, O. P.Materials Science and Engineering: C 2013, 33(7), 3563-3575.
- Maia, M.; Klein, E. S.; Monje, T. V.; Pagliosa, C.Revista Brasileira de Cirurgia Plástica 2010, 25, 566-572.
- Park, J. B.; Bronzino, J. D., Biomaterials: principles and applications: crc press. 2002.
- Holzapfel, B. M.; Reichert, J. C.; Schantz, J.-T.; Gbureck, U.; Rackwitz, L.; Nöth, U.; Jakob, F.; Rudert, M.; Groll, J.; Hutmacher, D. W.Adv. Drug Deliv. Rev. 2013, 65(4), 581-603.
- 23. Cunha, H.Rev Bras Ortop 2010, 45(5), 478-482.
- Alves, E.; Serakides, R.; Rosado, I.; Varon, J.; Paez, O.; Machado, F.; Fukushima, F.; Pereira, M.; Rezende, C.Arq. bras. med. vet. zootec **2015**, 67(4), 993-1002.
- 25. Silva, E. d. F.; Oliveira, L. F. C. d.Acta Ortop Bras 2011.
- 26. Cerca de 300 mil brasileiros morrem de doenças cardiovasculares por ano.2017.Disponível em: http://legado.brasil.gov.br/noticias/ saude/2017/09/cerca-de-300-mil-brasileiros-morrem-de-doencascardiovasculares-por-ano. Acesso em 13 de setembro de 2019.
- Gracioli, E. C.; Winter, P.; Ziulkoski, A. L.; Spilki, F.; Dullius, J.; Einloft, S.; Perini, S.; Bodanese, L. C.; Jahno, V. D.; Ligabue, R. A.Matéria (Rio de Janeiro) **2013**, 18, 1313-1322.
- 28. Ravi, S.; Chaikof, E. L.Regenerative Medicine 2010, 5(1), 107-120.
- Yuan, S.-M.Arquivos Brasileiros de Cardiologia 2012, 99, 1159-1166.

 Weng, Y.; Chen, J.; Tu, Q.; Li, Q.; Maitz, M. F.; Huang, N.Interface Focus 2012, 2(3), 356-365.

Marcos H. Faleiros-Santos^{1*}, Alline M. Ribeiro¹, Weber D. Mesquita² & Maria F. C. Gurgel²

² Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciência Exatas e Tecnológica - PPGCET, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão -GO.

*E-mail: marcoshenriquefs@yahoo.com.br

¹ Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão - GO.

Síntese e Caracterização de Material Híbrido Luminescente à Base de Sílica para Revelação de Impressões Digitais Latentes

Ana C. B. Freitas & Cristiano M. Barrado

As impressões digitais são os vestígios mais frágeis encontrados em locais de crime e requerem um aprimoramento da visibilidade. Com isso, a revelação de impressões digitais latentes requer materiais que possibilitem um salto na qualidade, fornecendo alta eficiência e contraste. Desta forma, este trabalho reporta a síntese de um híbrido orgânico-inorgânico com propriedades luminescentes intensas capazes de revelar impressões latentes que assegurem a qualidade necessária para posterior identificação através dos pontos característicos. Os resultados demonstram que devido à alta emissão fotoluminescente do material sintetizado, foi possível obter a visualização de cristas bem definidas, levando a identificação técnica de vários pontos característicos.

Palavras Chave: impressões digitais latentes; luminescência; materiais híbridos.

The fingerprints are the most fragile vestiges found at crime scenes and require a visibility improvement. Thus, latent fingerprint development requires materials that enable a leap in quality, providing high efficiency and contrast. Furthermore, this work reports the synthesis of an organic-inorganic hybrid with intense luminescent properties capable of enhanced latent impressions that ensure the necessary quality for further identification through the minutiae. The results demonstrate that due to the high photoluminescent emission of the synthesized material it was possible to obtain well defined ridges visualization, leading to the technical identification of several minutiae.

Keywords: latent fingerprints; luminescence; hybrid materials.

Introdução

A impressão digital atua como uma ferramenta poderosa para identificar pessoas, porque os padrões de cada impressão são compostos de sulcos (depressões entre as cristas), cristas papilares (relevos dérmicos) e poros que fornecem informações únicas e imutáveis do doador ^{1, 2}. As impressões digitais se enquadram em três categorias, como impressões plásticas, visíveis e latentes. Impressões plásticas resultam do contato do dedo com substâncias semissólidas como argila, cera, manteiga, etc. Visível são aquelas que não requerem aprimoramentos adicionais para serem visualizadas, enquanto impressões digitais latentes são invisíveis e requer o uso de alguma técnica para visualização e identificação³.

Dentre as técnicas usuais para revelação, existem algumas superfícies em que nenhum dos métodos é adequado, pois essas superfícies não favorecem a revelação por apresentarem baixa aderência e também pela cor e/ ou o reflexo do fundo, comprometendo a visibilidade e consequentemente a identificação papiloscópica^{4, 5}.

Atualmente, a abordagem usual para a detecção de impressões digitais latente são os pós reveladores. O princípio baseia-se em razão da aderência mecânica entre as partículas do pó e os diversos compostos presentes na impressão digital latente5. Existem três diferentes tipos de pós reveladores, são eles: regular, metálico e luminescente. O pó de impressão digital regular consiste em um material polimérico resinoso e um corante, mas é difícil desenvolver uma impressão digital latente em uma superfície porosa. O método de revelação utilizando pó metálico está associado ao problema de alta toxicidade, porque alguns destes usam substâncias químicas que são tóxicas ou que apresentam alguma espécie de risco à saúde do profissional da área. Para superar essas desvantagens, materiais luminescentes atóxicos são altamente desejáveis como uma solução de visualização de impressão digital latente^{1, 3, 5}.

Materiais luminescentes são considerados substâncias que emitem luz quando excitadas por algum tipo de energia externa. A luz emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas também podem ser observadas em outras regiões espectrais como do ultravioleta e do infravermelho.⁶

Neste contexto, os materiais híbridos luminescentes vêm sendo objeto de estudo nas comunidades científicas, devido suas características e propriedades únicas. De acordo com Kickelbick, o termo híbrido é definido por materiais formados pela combinação em escala molecular de dois componentes, geralmente, um desses compostos é inorgânico e outro de natureza orgânica. Vários materiais podem ser incluídos nesta classe devido à amplitude das definições dadas, que se estende desde materiais amorfos preparados por meio do método sol-gel até polímeros de coordenação com alto nível de organização e cristalinidade.⁷

Os íons de terras raras, por sua vez, são capazes de formar complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes heterocíclicos, que exibem excelentes propriedades luminescentes atribuídas ao "efeito de antena". Este termo denota a absorção da radiação ultravioleta pelos ligantes, a transferência de energia do estado excitado do ligante para o íon lantanídeo e a emissão da radiação na região visível característica de cada íon.⁸ Os íons lantanídeos isolados possuem pequena absortividade molar (ε), por este motivo, são coordenados a ligantes orgânicos que, por possuírem maiores valores de ε , atuam como sensibilizadores (também chamados de "antenas"), aumentando assim a eficiência da luminescência.⁹

Visando ao aprimoramento constante do serviço prestado pelas perícias, o presente estudo teve como propósito investigar a propriedade luminescente do material híbrido orgânico-inorgânico sintetizado, bem como avaliar sua capacidade de revelar impressões digitais latentes.

Metodologia

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HÍBRIDO Eu³⁺/Bipy/SiO, (EBS)

Neste trabalho, o sistema híbrido EBS foi sintetizado pelo método de sol-gel. O método baseia-se na produção de materiais sólidos a partir de reações de hidrólise e condensação, o qual envolve a conversão de pequenas moléculas (precursores) em uma solução coloidal (sol) e, posterior, em uma rede tridimensional (gel).¹⁰

Para a síntese do EBS, o ligante bipiridina (bipy) juntamente ao $EuCl_3.6H_2O$ foram solubilizados em metanol, seguindo a relação estequiométrica de 4:1 mmol respectivamente, com temperatura reacional variando entre 30 e 45°C sob agitação constante. Após a dissolução total destas espécies, adicionou-se o tetraetoxisilano (TEOS) à solução. A solução obtida foi mantida em repouso, à temperatura ambiente, para completa evaporação do solvente. Após 10 dias, foi obtido o sólido. Este sólido foi macerado com um almofariz de ágata com auxílio de um pistilo até a obtenção de um pó fino e armazenado à temperatura ambiente.

O material foi caracterizado espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, por meio da técnica de pastilha utilizando como solvente o KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm⁻¹.

As medidas de emissão fotoluminescente (FL) foram realizadas, utilizando-se o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um "lock– in" SR–530 controlado por um microcomputador. As fotomicrografias foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Jeol, modelo JSM-6610, equipado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS).

PRODUÇÃO E REVELAÇÃO DAS IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Foram utilizadas 3 superfícies distintas para deposição das impressões digitais, sendo elas vidro, metal e uma placa de fibra de madeira de média densidade (MDF). As amostras foram produzidas por um único indivíduo, sendo que este estava exercendo atividades habituais, não tendo realizado nenhum tipo de tratamento prévio das mãos para a produção das impressões. A produção das amostras se deu após a concordância do indivíduo e foi formalizada através da assinatura do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, conforme aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Federal de Goiás sob o número de parecer 1.474.057 (CAAE 52994316.0.0000.5083)

O indivíduo foi instruído a utilizar o polegar da mão direita para as análises, tendo sido solicitado a ele que tocasse as superfícies com uma pressão leve e constante por 5 segundos. As impressões latentes foram reveladas logo após a deposição. As impressões digitais latentes foram visualizadas sob a lâmpada UV com comprimento de onda de 254 nm e as imagens foram obtidas utilizando uma câmera Canon EOS 60D com uma lente EF-S 60mm f/2.8 Macro USM.

Resultados e Discussão

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada como ferramenta com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais da rede de sílica e do ligante. Os espectros experimentais do híbrido EBS, ligante Bipy e TEOS são demonstrados respectivamente na Figura 1.



Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho do material híbrido EBS, ligante Bipy e TEOS.

A análise do espectro vibracional na região do infravermelho para as partículas de sílica apresenta bandas características aos modos vibracionais relacionados às ligações presentes na sílica. Os principais modos de vibração observados foram em torno de 1100 e 1083 cm⁻¹ relativo ao estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si e Si–O. O pico de absorção próximo a 966 cm⁻¹ é característico do estiramento da espécie Si–OH. ^{11, 12}

A banda com média intensidade em torno de 1100 cm⁻¹ presente no espectro do híbrido EBS, evidencia a formação de uma rede inorgânica com o grupo siloxano, característico da ligação Si–O–Si.

Para o ligante livre Bipy são observadas na região de 1537-1408 cm⁻¹ duas bandas de média intensidade, relativas aos estiramentos das ligações C–N, C–C, respectivamente. A banda em aproximadamente 727 cm⁻¹ corresponde ao modo de deformação angular fora do plano C–H. ¹³⁻¹⁵ No material híbrido, observa-se que a frequência de vibração dos grupos C–N e C–C é deslocada de 1537 cm⁻¹ para 1609 cm⁻¹ e de 1408 cm⁻¹ para 1458 cm⁻¹, esse comportamento é atribuído à coordenação do ligante ao centro metálico.

O espectro de emissão do híbrido contendo o íon Eu³⁺ (Figura 2) apresenta bandas oriundas das transições intraconfiguracionais, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (581nm), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (592 nm), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (614 nm), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (653 nm) e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (701 nm), sendo a de maior intensidade, a transição hipersensível ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, com forte emissão na região do vermelho no espectro eletromagnético. A transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ tem uma intensidade considerável e apresenta apenas um pico, que é consistente com um único sítio a ser ocupado pelo íon Eu³⁺. ¹⁶



Figura 2. Espectros de emissão do material híbrido EBS.

A Figura 3 apresenta uma sequência de imagens contendo uma impressão digital revelada com o material EBS e fotografada com o uso de câmera manual, além de ampliação obtida através de um microscópio óptico.

Pelos resultados obtidos, é possível perceber cristas bem visíveis, e contraste nítido entre sulcos e cristas, demostrando que o material funcionou de modo efetivo para revelar impressões latentes, aderindo somente onde se têm componentes de secreções das impressões latentes.

A figura 4 apresenta as imagens obtidas pelo MEV para avaliar a morfologia e o gráfico de EDS a fim de verificar a composição elementar da amostra.



Figura 3. Imagem de impressão digital latente revelada com o material híbrido EBS sobre superfície metálica: (a) fotografia digital, (b) aumento de 10x no estereomicroscópio e (c) micrografias obtidas por MEV.



Figura 4. Micrografia obtidas por MEV do material híbrido EBS sua respectiva análise por EDS.

Pela micrografia, observam-se partículas com pouca formação de aglomerados e tamanhos irregulares entre 2, 5 e 10 μ m. A análise química feita via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foi realizada focalizando na área demarcada da imagem, a qual mostra maior intensidade do pico referente ao átomo de silício, o qual é parte majoritária da composição precursora utilizada na síntese, bem como picos referentes ao elemento európio e cloro. É importante salientar que o pico correspondente ao elemento carbono, refere-se à fita suporte utilizada nos ensaios.

As impressões digitais latentes produzidas foram reveladas logo após sua deposição e se encontram dispostas na figura 5.



Figura 5. Fotografias das impressões latentes reveladas com o híbrido EBS, (a) na ausência de luz UV, sob luz UV de 254 nm nas superfícies: (b) metal, (c) vidro e (d) MDF.

Os resultados obtidos demonstraram que o híbrido se mostrou bastante eficiente na revelação de impressões latentes, uma vez que os conjuntos de gotículas adsorveram o pó, e sob excitação com luz UV, é possível a visualização de um contraste nítido entre o fundo e as cristas das impressões, além da intensa coloração vermelha emitida pelo íon Eu³⁺.

Contudo, fica evidente que em virtude das diferentes superfícies houve uma redução dessa nitidez, havendo alguns fragmentos onde as cristas são pouco visíveis, como é percebido na superfície de MDF, que apresenta irregularidades e ranhuras em sua superfície que faz com que ocorra uma deposição irregular das secreções contidas nas impressões latentes, resultando em uma baixa visibilidade, apesar disso, ainda foi possível verificar certo contraste ente cristas e sulcos presentes na impressão. Todavia, não se pode descartar a possibilidade de que o tempo necessário para que as glândulas sudoríparas e sebáceas reponham a secreção perdida a cada toque não tenha sido suficiente, uma vez que o estudo visou simular o toque comumente realizado quando exercemos atividades diárias.

Após a revelação das impressões latentes com o material híbrido, o próximo passo consiste na realização de um criterioso exame dessas, denominado confronto, e consiste na comparação das impressões reveladas com os padrões existentes. As amostras então reveladas com o híbrido nas diferentes superfícies, foram submetidas ao confronto datiloscópico que consiste na análise tanto da qualidade da impressão quanto na suficiência de pontos característicos^{5, 17}, como pode ser observado na Figura 6.

Para que uma impressão digital seja aceitável para identificação, não é necessário que ela represente um todo, apenas o fragmento que for reproduzido deve apresentar um número suficiente de pontos característicos (minúcias). Anteriormente, considerava-se o número mínimo de 12 ou mais pontos característicos, no entanto, a doutrina forense tem aceitado que não existe um limiar rígido entre o que é considerado suficiente e o que é considerado insuficiente para identificar ou excluir.¹⁷ Desta forma, entende-se que cabe ao perito determinar, com base em análises quantitativa e qualitativa, se a impressão analisada apresenta informações suficientes para se chegar à individualização.⁵

Com isso, constata-se, pelas imagens, que foi possível identificar nitidamente mais de 12 pontos característicos em cada impressão, desta forma as impressões analisadas apresentam as informações necessárias para identificação forense.

Conclusões

Os resultados demonstram que a metodologia utilizada na obtenção do material híbrido mostrou-se eficaz, visto que podem-se obter imagens nítidas das impressões reveladas, evidenciando a alta capacidade de adesão do material em diferentes superfícies.

Neste intuito, o material sintetizado apresentou elevada intensidade de emissão fotoluminescente, permitindo a sua observação a olho nu. Esses resultados corroboram que o uso de materiais luminescentes na revelação de impressões latentes pode resultar em imagens bem definidas e com um alto contraste, baixa interferência de fundo, além de



Figura 6. Descrição dos pontos característicos após revelação com o híbrido EBS nas superfícies: (a) Metal e (b) Vidro e (c) MDF

apresentar qualidade suficiente para identificação de pontos característicos para fins de individualização humana.

Desta forma, os materiais contendo íons terras raras demonstram ser candidatos promissores para possíveis aplicações em ciências forenses.

Referências

- Park, J. Y.; Park, S. J.; Kwak, M.; Yang, H. K.; Journal of Luminescence, 2018, 201, 275. https://doi.org/10.1016/j. jlumin.2018.04.012.
- Sodhi, G. S.; Kaur, J.; Forensic Science International, 2001, 120, 172. https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00465-5.
- Wang, M.; Li, M.; Yu, A.; Wu, J.; Mao, C.; ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7, 28110. 10.1021/acsami.5b09320.
- 4. Popa, G.; Potorac, R.; Preda, N.; Rom. J. Leg. Med., 2010, 18, 149.
- Tocchetto, D.; FIGINI, A. R. L., Datiloscopia e revelação de impressoes digitais, Campinas, SP: Millennium Editora. 2012.
- Blasse, G.; Grabmaier, B., Luminescent materials: Springer-Verlag Berlin. 1994.
- Kickelbick, G., Introduction to Hybrid Materials in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications; Kickelbick, G.; Ed. Wiley: Weinhein, 2007, cap. 1
- Bucella, S.; Riello, P.; Scremin, B. F.; Calvelli, P.; Polloni, R.; Speghini, A.; Bettinelli, M.; Benedetti, A.; Optical Materials, 2004, 27, 249. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.05.001.
- Handl, H. L.; Gillies, R. J.; Life Sciences, 2005, 77, 361. https://doi. org/10.1016/j.lfs.2005.01.009.
- Muresan, L. M., Corrosion Protective Coatings for Ti and Ti Alloys Used for Biomedical Implants in Intelligent Coatings for Corrosion Control; Tiwari, A.; Rawlins, J.; Hihara, L. H.; eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2015, cap. 17
- Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Motozuka, S.; Xu, Z.; Minami, F.; Tanaka, J.; J. Colloid Interface Sci., **2011**, 363, 456. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2011.07.066.
- Li, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Li, H.; Wang, X.; J. Photochem. Photobiol. A, **2019**, 382, 111917. https://doi.org/10.1016/j. jphotochem.2019.111917.
- Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Wiley Online Library. 1986.
- Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., Introdução à espectroscopia: Cengage Learning. 2010.
- 15. Ramírez-Rave, S.; Rodríguez, A. A. R.; Oros-Ruíz, S.; García-

Mendoza, C.; Vengoechea, F. A.; Gómez, R.; Catalysis Today, **2019**. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.023.

- Chen, X.-F.; Zhu, X.-H.; Xu, Y.-H.; Raj, S. S. S.; Öztürk, S.; Fun, H.-K.; Ma, J.; You, X.-Z.; J. Mater. Chem., **1999**, 9, 2919.
- 17. Ray, E.; Dechant, P.; J. Forensic Identif., 2013, 63, 675.

Ana C. B. Freitas & Cristiano M. Barrado

¹Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas - PPGCET, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP: 75704-020, Catalão – GO.

² Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química - UEAQ, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP: 75704-020, Catalão – GO.

*E-mail: carolinaboacina@gmail.com

Aproveitamento dos Resíduos de Madeira para Geração de Bioenergia

Angelica M. dos Santos, Alisson A. Melo, Alex Queiroz, Leonardo Guimarães, Helder N. Consolaro & Antover P. Sarmento

A produção de energia usando biomassa de madeira tem sido destaque para a recuperação de energia e redução de emissões de carbono. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial dos resíduos de madeira em produzir bioenergia através de processos termoquímicos. As metodologias de avaliação dos resíduos foram iniciadas com a composição química do material de três fontes diferentes: urbano, industrial e supressão vegetal. Os processos de pirólise e carbonização hidrotérmica foram utilizados como processos de transformações para avaliar o ganho energético. Os resultados mostraram que os resíduos têm potencial para produção de bioenergia, com aumento no poder calorífico de até 76%.

Palavras-chave: resíduo de madeira; bioenergia; processos termoquímicos.

Energy production using biomass has been highlighted for energy recovery and reduction of carbon emissions. The main goal of this work is to evaluate the potential of wood waste to produce bioenergy through thermochemical processes. Waste assessment methodologies were initiated with the chemical composition of the material from three different sources: urban, industrial and vegetal suppression. Pyrolysis and hydrothermal carbonization were used as transformation processes to evaluate energy gain. The results showed that the waste has the potential for bioenergy production, with an increase in calorific power of up to 76%.

Keywords: wood waste; bioenergy; thermochemical process.

Introdução

A expressiva demanda por energia nos últimos anos deve-se ao crescimento da população e seus interesses tecnológicos. O maior potencial de fonte energética nos dias de hoje são os combustíveis fósseis, por meio dos quais, são gerados grandes impactos ambientais. Então novas perspectivas surgem a fim de utilizar outras fontes energéticas consideradas limpas e renováveis.

A bioenergia é a energia que utiliza como matériaprima a biomassa, uma fonte renovável abundante na natureza, considerada como combustível sustentável por oferecer redução significativa nas emissões de carbono em comparação aos combustíveis fósseis¹. Dentro desta categoria de bioenergia, a madeira desempenha um papel importante em todo o mundo, seja para aquecimento residencial, combustível para fins culinários e geração de energia.

A utilização da madeira para bioenergia pode ser feita na sua forma bruta ou também através dos resíduos gerados. Os resíduos ganham destaque devido à redução das emissões no aterro, custos decorrentes do descarte e pelo apoio do gerenciamento de resíduos em geral. O desperdício de resíduo de madeira é notável, observado pelos grandes volumes gerados na construção civil, indústrias e supressão vegetal.

A escolha dos processos de conversão da madeira em bioenergia normalmente se baseia em diversos parâmetros, tais como o tipo, a quantidade e as características da biomassa em questão. Desta forma, análises de caracterização, tais como teor de extrativos, lignina, umidade, cinzas e celulose são fundamentais para avaliar a qualidade da madeira em produzir bioenergia. De maneira geral, esta conversão é realizada por meio da utilização de processos bioquímicos, termoquímicos ou físico-químicos².

A conversão termoquímica é a opção mais atraente, devido à sua maior eficiência e versatilidade. A pirólise, carbonização hidrotérmica, gasificação e a combustão se destacam. Estes processos diferem entre si pelas condições de operação (faixa de temperatura, taxa de aquecimento, ausência ou presença de oxigênio), exigência de alimentação a seco do material e do produto desejado³.

Portanto, este trabalho visa caracterizar três tipos de

resíduos de madeira provenientes da região de Catalão/GO, a fim de avaliar o potencial de geração de bioenergia através dos processos termoquímicos pirólise e carbonização hidrotérmica.

Materiais e Métodos

A pesquisa utilizou três fontes de resíduos de madeira, sendo elas, industrial, urbano e supressão vegetal da Usina Hidrelétrica da Serra do Facão (SEFAC). A amostragem foi estabelecida não-probabilística devido à heterogeneidade das amostras. Foram realizadas caracterizações químicas dos materiais, posteriormente, submetidos aos processos termoquímicos denominados de pirólise e carbonização hidrotérmica a fim de avaliar o potencial calorífico.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para avaliar as características químicas dos materiais foram analisados em relação aos principais constituintes da madeira: teores de lignina (NBR 7989)⁴, cinzas (NBR 13999)⁵, extrativos (NBR 7989)⁴ e holocelulose (oxidação da lignina em meio ácido)⁶.

PIRÓLISE

A pirólise é um processo de decomposição térmica em que a biomassa é decomposta pelo calor na ausência de oxigênio, levando à produção de carvão vegetal, produtos líquidos e gasosos⁷.

Para avaliação do processo, foi utilizado reator pirolítico, no qual a amostra foi posicionada na região central de um tubo de vidro cilíndrico, que foi introduzido no reator, acoplado a um sistema de condensação, conforme Figura 1.

Foi utilizado gás nitrogênio a uma vazão de 500 mL/ min., antes e durante o processo de conversão, a fim de retirar todo oxigênio presente. O aquecimento foi iniciado a 10 °C/min e a temperatura foi mantida a 400 °C por 2 horas. Após passagem do gás pelo sistema de condensação, a fração aquosa e o óleo de pirólise foram recolhidos em um tubo graduado e sua separação foi realizada através da densidade. O carvão pirolítico foi retido no centro do reator e recolhido após resfriamento do sistema.



Figura 1. Diagrama esquemático do reator de pirólise utilizado.

CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A carbonização hidrotérmica visa à conversão de biomassa lignocelulósica a materiais carbonáceos usando condições mais brandas de processo. A temperatura do processo é inferior ao de processos de pirólise, por exemplo, e água é utilizada como meio de carbonização. A pressão do sistema é gerada pelo próprio aquecimento da água, sem necessidade de adição de agente de pressurização externa⁸.

Os experimentos foram realizados em Reator Piloto de Alta Pressão Metalquim, modelo HPR-10000CC, com volume interno de 10 L, conforme Figura 2. O reator foi preenchido com 200 g de resíduo de madeira e 6,5 L de água, o sistema foi mantido agitado com velocidade de 50 rpm e pressurizado a 10 bar com N2 e despressurizado logo em seguida, a fim de remover quaisquer traços de oxigênio presentes no meio. A temperatura de trabalho variou de 160-200 °C. Os valores das variáveis de temperatura e tempo de residência iniciais foram baseados em referência da literatura⁹.

Após os procedimentos de carbonização, as amostras foram submetidas a secagem em estufa a 105 °C, por 4 horas.

PODER CALORÍFICO

Os valores de poder calorífico (PCS) superior e inferior (PCI) foram calculados segundo a equação de Lloyd e Davenport¹⁰.

$$PCS_{seco}\left(\frac{kcal}{kg}\right) = (8546 \ x \ C) + (27126 \ x \ H) - (2018 \ x \ 0) + (1419 \ x \ N) + (2672 \ x \ S)$$
(1)

$$PCI_{w}\left(\frac{kcal}{kg}\right) = \left[(1-w) \ x \ (PCS_{seco})\right] - \left\{\left[(1-w) \ x \ 9 \ x \ (H+w) \ x \ 583,2\right]\right]$$
(2)



Figura 2. Reator de Alta Pressão Metalquim durante processo de carbonização hidrotérmica.

Em que: C, H, O, N e S representam, respectivamente, os percentuais em massa e em base seca de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, expressos entre 0 e 1, e w representa a umidade determinada em cada amostra. Para análise elementar, utilizou-se o equipamento Elementar Instruments, modelo Vario MicroCube. Para umidade, foi utilizado o método titulação Karl Fischer volumétrica.

Resultados e Discussão

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Figura 3 mostra a porcentagem de cada constituinte das diferentes amostras de resíduo. Observa-se que, apesar dos resíduos serem de diferentes fontes emissoras, as características químicas não sofreram grandes variações.



Figura 3. Gráfico de barras com os dados das caracterizações química das amostras.

O teor de cinzas corresponde basicamente à parte inorgânica do material. A porcentagem do teor de cinzas nas diferentes amostras foi de 7,63 \pm 0,26 %. O teor de extrativos corresponde à fração orgânica da madeira, sendo variável de acordo com a espécie, idade, região de procedência e tratamento realizado na madeira. Os valores de extrativos foram obtidos entre 7,25 e 11,5%.

A lignina é a fração não-carboidrato da madeira livre de extrativos¹¹; os teores variam entre 15 e 35%. A complexa estrutura da lignina está relacionada com a rigidez da parede celular do material. Os valores encontrados nos materiais foram entre 15 a 27%, valores próximos à literatura. Designase por holocelulose o produto obtido após a remoção da lignina, sendo a combinação de celulose e hemicelulose. Para tal, foram obtidos valores entre 60 e 66%. Através dos dados observa-se que os teores de lignina e holocelulose foram inversamente proporcionais: quanto menores os valores de lignina maiores os teores de holocelulose.

De acordo com os resultados obtidos das caracterizações químicas, foi observada pequena variabilidade entre resultados obtidos para as diversas amostras de resíduos lenhosos. O processo de conversão da biomassa para o destino energético do material, em princípio, poderia ser comum para todas as categorias de madeira avaliadas, dado o pequeno desvio padrão nas características químicas determinadas.

PIRÓLISE

Foram calculados os rendimentos da amostra de resíduo de madeira pirolisada, obtidos percentuais de água, bioóleo, carvão e gás de pirólise. A Tabela 1 sumariza os valores obtidos para todas as amostras. A Figura 4 mostra a imagem dos produtos obtidos durante a pirólise.

Tabela 1. Composição mássica dos produtos gerados na pirólise.

Amostras	Água (%)	Bio-Óleo (%)	Carvão (%)	Gás de Pirólise (%)
Industrial	36	9	39	16
Urbano	37	9	30	24
S.Vegetal	40	8	29	33

Em termos de volume de carvão pirolítico, as amostras tiveram percentuais próximos variando entre 29 e 39%, sendo a amostra de resíduo industrial a que gerou maior volume deste material. Quanto à produção de bio-óleo, os resultados foram similares para as amostras de resíduo industrial e urbano (aproximadamente 9%), tendo a supressão vegetal rendimento próximo a 8%. A amostra da supressão vegetal foi a que apresentou rendimentos menos favoráveis, sendo 33% do material de partida foi convertido a gases. A Tabela 2 mostra os valores obtidos do poder calorífico das amostras iniciais e após a pirólise.

Foi observado um grande aumento no poder calorífico dos produtos em comparação aos materiais de partida. Os carvões pirolíticos tiveram, em média, valores de poder calorífico superiores aos bio-óleos, conforme o esperado.

O processo de pirólise foi capaz de aumentar o poder calorífico em até 76% na amostra de resíduo urbano quando avaliado o carvão gerado e em 43% quando avaliado o bio-óleo, tornando-se um processo poderoso para geração de materiais com potencial energético. Considerando que o carvão vegetal tradicional apresenta poder calorífico próximo a 7500 kcal/kg, pode-se inferir que os resultados foram extremamente favoráveis.



Figura 4. Carvão e Bio-Óleo obtidos do processo de pirólise.

CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nas determinações de poder calorífico superior e inferior das amostras antes e após o processo de carbonização hidrotérmica.

Tabela	3.	Poder	calorífico	das	amostras	após	carbonização
hidrotéri	mica	ì.					

	Poder Calorífico Superior (kcal/kg)		Poder C Inferior	alorífico (kcal/kg)	Aumento Percentual
Amostras	Antes	Depois	Antes Depois		(%) do PCI
Industrial	4810,35	5458,52	4076,79	4889,73	19,94
Urbano	4693,45	5496,80	3957,01	4745,22	19,92
S.Vegetal	5381,77	6327,44	4093,96	4887,87	19,39

Através dos dados, é possível verificar que as diferentes amostras obtiveram o mesmo aumento do poder calorífico: cerca de 19% em comparação aos valores de partida. O carvão produzido no processo carbonização hidrotérmica apresentou menores rendimentos de poder calorífico em relação ao carvão pirolítico.

Conclusão

Os resíduos de madeira demonstraram potencial como insumo para fins energéticos. Em relação à composição química das diferentes fontes de resíduos pode-se afirmar que praticamente não há diferenças entre as amostras analisadas, o que possibilita o destino dos resíduos para um único processo tecnológico. O processo de pirólise se demonstrou promissor gerando carvão com aumento do poder calorífico inferior em até 76% e bio-óleo com poder calorífico inferior de 6119,67 kcal/kg, já o processo

Poder Calorífico Superior (kcal/kg)			Poder Calorífico Inferior (kcal/kg)			Aumento Percentual (%) do PCI		
Amostras	Inicial	Bio-Óleo	Carvão	Inicial	Bio-Óleo	Carvão	Bio-Óleo	Carvão
Industrial	4810,35	6485,54	7167,38	4076,79	5981,59	6513,23	46,72	59,76
Urbano	4693,45	6119,67	7528,63	3957,01	5657,63	6968,97	42,98	76,12
S. Vegetal	5381,77	5311,29	7472,05	4093,96	4964,19	6936,73	21,26	69,44

Tabela 2. Poder calorífico dos produtos de pirólise.

da carbonização hidrotérmica resultou em percentuais menores (19%) do poder calorífico inferior do carvão.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Concessionária Serra do Facão - SEFAC da Fundação Getulio Vargas - FGV e da Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL no âmbito do projeto de P&D (P&D 06899-2712/2016) que viabilizou a realização deste trabalho.

Referências

- Chew, J.; Doshi, V. Recent advances in biomass pretreatment

 Torrefaction fundamentals and technology. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [s.l.], v. 15, n. 8, p.4212-4222, 2011.
- Vega, L. Y. et al. Assessment of energy potential of wood industry wastes through thermochemical conversions. Waste Management, [s.l.], v. 87, p.108-118, 2019.
- Zhang, L; Xu, C.; Champagne, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. Energy Conversion And Management, [s.l.], v. 51, n. 5, p.969-982, 2010.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. 6 p.2010.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira — Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C. 5 p. 2017.
- Browing, B. Methods of wood chemistry. John Wiley and Sons: New York, 882p., 1967.
- Sheth, P.; Babu, B.V. Differential evolution approach for obtaining kinetic parameters in nonisothermal pyrolysis of biomass. Materials and Manufacturing Processes, v. 51, n. 1, p. 47-52, 2009.
- Titirici, M. M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. Chem. Soc. Rev., v. 39, p. 103-116, 2010.
- Simsir, H.; Eltugral, N.; Karagoz, S. Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization. Bioresource Technology, [s.l.], v. 246, p.82-87, 2017.
- Poli, D. C. R. et al. Uma Avaliação das Metodologias para Determinação do Poder Calorífico dos Resíduos Sólidos Urbanos. Revista de ciências exatas e tecnologia, [S.l.], v. 8, n. 8, p. 9-31, 2013.

 Klock, U.; Muñiz, G. I. B.; Hernandez, J. A.; Andrade, A. S. Química da madeira. FUPEF: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, Curitiba, 2005.

Angelica M. dos Santos^{1,2*}, Alisson A. Melo¹, Alex Queiroz³, Leonardo Guimarães³, Helder N. Consolaro¹ & Antover P. Sarmento¹

¹ PPGCET / DQ – Universidade Federal de Goiás – UFG Regional Catalão, Catalão, 75.704-020

² Fundação Getulio Vargas/Energia – Praia de Botafogo, 190, Rio de Janeiro/RJ, 22.250-145

³ Instituto SENAI de Inovação Química Verde - Rua Morais e Silva, 5, Rio de Janeiro/RJ, 20271-030

* E-mail: angelica.santos@fgv.br

Avaliação da Produção de Biometano da Geração de Biogás a partir de Dejetos Bovinos com Diferentes Diluições

Angelica M. dos Santos, Geiza P. Assunção, Alberthmeiry T. de Figueiredo & Cristiano M. Barrado

A geração de biogás a partir da digestão anaeróbica é um processo altamente eficiente para reciclagem de resíduos orgânicos como fonte de energia limpa. Desta forma, o trabalho avaliou o potencial de produção de biogás de dejetos bovinos, especificamente, a produção de metano e o tempo de início de produção, a partir de diferentes diluições 1:2; 1:6; 1:10 de kg dejeto por kg de água. Através dos dados obtidos, concluiu-se que a produção de metano é afetada pelo fator de diluição, o reator abastecido com diluição 1:2 teve os melhores resultados com 80 % de metano e 7 dias para o início da produção.

Palavras-chave: biogás; biometano; dejeto bovino.

Biogas generation from anaerobic digestion is a highly efficient process for recycling organic waste as a source of clean energy. Thus, the work evaluated the potential of biogas production from cattle manure, specifically methane production and production start time, from different 1: 2 dilutions; 1: 6; 1:10 kg manure/ kg of water. From the obtained data concludes that the methane production is affected by the dilution factor, the reactor supplied with 1: 2 dilution had the best results with 80% methane and 7 days to the start of production.

Keywords: biogas; biomethane; cow manure.

Introdução

O consumo de energia aumenta proporcionalmente ao avanço da qualidade de vida. Naturalmente, para suportar o aumento de energia, deve haver aumento da produção de energia. A energia é fundamental para o desenvolvimento e o aumento da indústria, do comércio e do agronegócio.

A matriz energética mundial é composta, primordialmente, por fontes não renováveis de energia, como o carvão, o gás natural e, principalmente, o petróleo. O fato de serem oriundas de processos em escala de tempo geológica para se tornarem disponíveis, faz com que haja interesse mundial em substituir essas fontes de energia. Além do tempo de formação, a queima de combustíveis fósseis gera poluição do ar, prejudicando a saúde das pessoas, com ênfase, nos grandes centros urbanos.

Por outro lado, há uma crescente demanda mundial pelo emprego de fontes de energia renováveis e menos poluentes para que os países continuem expandindo a atividade industrial, comercial e do agronegócio, mas reduzindo a possibilidade de esgotamento da fonte de energia, e, principalmente, com diminuição de impactos ambientais.

A produção de energia a partir de fontes renováveis é uma possibilidade para reduzir os impactos ambientais, principalmente, da combustão de combustíveis fósseis. Dentre as não convencionais fontes de energia, o biogás produzido a partir de biomassa é capaz de fornecer alta quantidade de energia. Quando se fala de biomassa, refere-se a toda matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, proveniente através da decomposição de recursos renováveis, como plantas, madeira, resíduos agrícolas, restos de alimentos, excrementos e até do lixo.

A degradação natural do material orgânico resulta na produção de biogás por microorganismos em condições anaeróbicas. Nos últimos anos, a digestão anaeróbica de resíduos da agricultura e indústria, resíduos alimentares, resíduos orgânicos municipais, lamas de depuração, etc. tornou-se um dos mais atrativos caminhos de energia renovável. A produção de biogás a partir de resíduos de outros processos enquadra-se no conceito de economia circular, ou seja, um modelo de sustentabilidade que transforma resíduos em novos recursos.

O biogás consiste principalmente de metano (CH4, cerca de 60%) e dióxido de carbono (CO2, cerca de 40%) e algumas impurezas (principalmente H2S e H2O), dependendo da matéria-prima utilizada. Quanto maior a concentração de metano, maior o valor agregado do biogás. Quando a concentração de metano passa de 95%, o biogás passa então a ser chamado de biometano. Seu uso é diversificado, podendo ser aplicado no aquecimento de fogões, combustível para motores de combustão interna, geração de energias elétrica, térmica e mecânica, etc. Para usar o biogás como combustível de veículos, a purificação (remoção de CO2) são necessárias para aumentar o poder calorífico do gás, ou seja, torná-lo intercambiável com combustíveis convencionais (especialmente gás natural). A figura 1 ilustra o processo de obtenção e aproveitamento energético do biogás.

Deste modo, testes laboratoriais tornam-se importantes para a viabilidade econômica na implantação de um sistema de biodigestão. Dentre os diversos testes laboratoriais, o teste da atividade metanogênica específica (AME) é um teste realizado em laboratório para que proprietários rurais e empresas saibam a qualidade dos seus dejetos de animais para produzir biogás, e, consequentemente, geração de energia. O objetivo do trabalho é avaliar a influência da diluição do dejeto bovino na produção de metano, de tal modo que possa ser possível obter um fator de diluição que otimize a produção de metano, levando em consideração dois fatores: a concentração de metano no biogás e o tempo para início da produção de metano.

Materiais e Métodos

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Soluções Energéticas e Ambientais (LabSEA) localizado na Universidade Federal de Goiás, regional Catalão (UFG/ RC), sendo desenvolvidos testes da atividade metanogênica do dejeto coletado. Para avaliar o fator de diluição ideal, com intuito de otimizar a produção de metano, foram utilizados dejetos brutos e dejetos diluídos nas proporções 1:2; 1:6 e 1:10 de kg dejeto por kg de água.



Figura 1. Ciclo do aproveitamento energético dos dejetos animais.

ORIGEM DO SUBSTRATO (DEJETO BOVINO)

O dejeto bovino é considerado substrato por conter carboidratos, proteínas, gorduras além dos microrganismos necessários para dar a partida no processo de biodigestão anaeróbica. Desta forma, não é necessário adicionar inoculante (microorganismos) ao sistema.

Os dejetos foram oriundos do rebanho leiteiro do sistema de confinamento (Compost Barn) da Fazenda Ribeirão, Catalão – GO, no qual, os animais são alimentados com silagem de milho, milho puro, farelo de soja e concentrado vitamínico.

MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL

Para avaliação dos testes para produtividade de metano foram utilizados frascos de vidro de borosilicato como reator. Em cada reator, 50% da capacidade foi preenchida com 250 ml de dejeto, gerando um headspace (gasômetro) de 50% do volume de cada reator. O Biogás produzido foi purificado utilizando solução básica. O volume de biometano foi obtido através da medição do volume deslocado da solução básica. A produção foi monitorada diariamente em períodos de 24h, o tempo de operação foi de 96 dias. Os reatores foram incubados e mantidos a temperatura mesofílica (36°C) e agitação constante.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas foram realizadas no início e no final dos experimentos. Foi analisada a quantidade de sólidos totais voláteis (STV), para quantificar a massa de microrganismos (STV) que é inoculada em cada reator. Foram realizadas análises de pH e DQO dos substratos orgânicos na entrada e saída dos biodigestores, a fim de verificar a carga orgânica e a variação do pH em função da degradação anaeróbia. Todas as análises foram executadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1.

COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A fim de verificar a eficiência da purificação do biogás, foram realizadas medições das composições dos biogases nos biorreatores. As análises foram feitas no final da operação dos biorreatores. Utilizou-se para medição o equipamento de analisador de biogás da marca Engezer. O equipamento é capaz de efetuar a detecção dos gases da biodigestão anaeróbica, simultaneamente, sendo eles CH_4 , CO_2 e H_2S . Os gases CH_4 e CO_2 são medidos em porcentagem relativa e o gás H_2S em ppm (partes por milhão).

ANÁLISE DOS DADOS

Os dados da produção de biometano foram submetidos à análise de produtividade, utilizando-se o método matemático modificado de Gompertz, que pode ser observado pela equação 1, pela qual, é possível analisar de maneira clara todos os parâmetros (λ , , A), sendo eles: (λ) fase lag – início de produção de biometano, () taxa máxima de produção de biometano e (A) produção máxima de biometano 2.

$$y = A \exp\left\{-\exp\left[\frac{\mu_m \cdot e}{A}(\lambda - t) + 1\right]\right\}$$
(1)

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

A Tabela 1 mostra os valores obtidos de pH, da demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais voláteis (STV).

O pH é um parâmetro importante na biodigestão, devido à grande influência no metabolismo dos microorganismos. Para otimização do processo de biodigestão, é necessário que o pH seja mantido em uma faixa entre 6 e 8 3. É possível observar na tabela 1 que todos os valores de pH, em todos as condições de diluição, estão dentro do limite da condição ideal apontada na literatura, ou seja, valores entre 6,96 e 7,45. Ressalta-se um pequeno aumento do pH na saída da biodigestão, que pode ser atribuído à produção de bicarbonato, que provoca um aumento da alcalinidade do meio.

A demanda química de oxigênio (DQO) representa o oxigênio necessário para degradar a matéria orgânica, sendo utilizada para indicar o nível de poluição desse substrato. Ela está associada com a quantidade de matéria orgânica degradada pelos microorganismos e pela matéria orgânica não degradada pelos microorganismos. O dejeto sem diluição apresentou uma alta carga orgânica, 80,80 g.L⁻¹, e, obviamente, devido ao fator de diluição, valores menores nos demais reatores. Com o aumento da diluição do dejeto, a eficiência de remoção de DQO aumentou, indicando que os microrganismos conseguiram degradar a matéria orgânica com menores cargas orgânicas.

Reatores	Metano ml/		Entrad	a	Saída			
	gDQO	pН	DQO (g l-1)	STV (g l-1)	pН	DQO(g l-1)	STV(g l-1)	
Bruto	405	6,96	80,800 ± 1,422	0,128 ± 0,010	7,15	72,080 ± 0,613	0,088± 0,006	
1:2	291	7,10	$20,770 \pm 0,630$	$0,024 \pm 0,004$	7,30	13,770 ± 0,120	0,010 ± 0,004	
1:6	266	7,25	14,525 ± 0,375	$0,010 \pm 0,000$	7,45	9,775 ± 0,573	0,006 ± 0,000	
1:10	265	7,15	9,525 ± 0,289	$0,007 \pm 0,001$	7,28	5,400 ± 0,375	0,005 ± 0,000	

Tabela 1. Dados do substrato antes e apó	s a biodigestão
--	-----------------

O teor de sólidos dos dejetos é um parâmetro de suma importância a ser considerado, pois representa a fração orgânica que pode ser convertida em biogás. Para análise que relacione os volumes de metano gerado com a presença de STV no meio, observou-se a tendência de maior volume de metano gerado com maior massa de STV, apresentado pelos reatores alimentado com dejeto bruto e diluído 1:2.

COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A concentração de metano no biogás (varia entre 50 e 75%) é o que determina sua capacidade energética. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para a composição do biogás gerado após 96 dias de operação dos reatores. Os dados apontam que os reatores alimentados com dejeto bruto e diluído na proporção 1:2 obtiveram valores conforme limite da literatura, 67,11% e 69,75%, respectivamente. Já os reatores mais diluídos 1:6 e 1:10 apresentaram baixo nível de metano na sua composição. Desta forma, o fator de diluição influencia a concentração de metano no biogás.

Para isolar o metano, o biogás passou por um processo de purificação que favorece o aumento da concentração de metano. A concentração de biometano para todas as condições estudadas ficou acima de 50%, com destaque para o reator 2 (1:2) com 80% de metano.

Em termos energéticos, o valor calórico do biogás, com teor de metano de 60%, permite que a energia produzida por um metro cúbico seja equivalente a um total de 5 a 7,5 KWh ou 1,5 a 3 kWh de energia elétrica5. Sendo assim, pode-se observar que a condição reacional com diluição 1:2 apresenta o resultado mais relevante no estudo.

Tabela 2. Concentração de metano no biogás antes e após purificação.

Reatores	Diluição	Biogás Bruto (%)	Biogás purificado (%)
1	Bruto	67	77
2	1:2	70	80
3	1:6	44	50
4	1:10	27	55

DADOS DA PRODUTIVIDADE DE BIOMETANO

Através dos dados de produção de metano em função do tempo, foram construídos gráficos para expressar a dinâmica de produção. Os gráficos foram construídos para cada condição estabelecida de diluição. A Figura 2 expressa os gráficos obtidos.

A fim de identificar os parâmetros como a quantidade máxima de produção *A* (mL/gDQO), a taxa máxima de metano μ_m (mL/g DQO.d) e o tempo de duração para o início da produção de metano (λ) em dias, os dados experimentais foram ajustados ao Modelo de Gompertz Modificado². A Tabela 3 apresenta os parâmetros obtidos através da análise das curvas apresentadas nos gráficos.

Tabela 3. Dados do modelo de Gompertz.

Reatores	Diluição	A (mL/ gDQO)	μ _m (mL/g DQO.d)	λ (d)	R²
1	Bruto	328	11,92	66	0,99
2	1:2	302	7,17	7	0,99
3	1:6	231	3,37	3	0,99
4	1:10	223	2,81	0	0,98

A partir dos dados, observa-se que a produção máxima e a taxa de produção de metano foram influenciadas pela diluição. A maior produção foi observada no reator 1 alimentado com dejeto sem diluir (320 mL/gDQO e taxa de produção 11,92 mL/gDQO.d), enquanto que a menor produção foi observada para o reator alimentado com maior diluição estabelecida (1:10) (223 mL/gDQO e taxa de 2,81 mL/gDQO.d). Desta forma, reatores com maior carga orgânica apresenta maior produção máxima e taxa de produção de metano; por outro lado, reatores com menores carga orgânica apresentam uma menor produção máxima e taxa de produção de metano.

A diluição também influenciou a variável tempo de início de produção de metano (λ). Os reatores mais diluídos apresentam um menor tempo de início de produção de metano e os reatores mais concentrados, com maior quantidade de matéria orgânica, apresentam um maior tempo de início de produção de metano. Como



O Dados experimentais — Modelo de Gompertz O Dados experimentais — Modelo de Gompertz Figura 2: Gráficos da produção de metano. Reatores alimentados com: (a) dejeto bruto; (b) dejeto diluído 1:2; (c) dejeto diluído 1:6 e (d) dejeto diluído 1:10.

observado na tabela 3, o reator alimentado com dejeto bruto apresentou tempo de início de 66 dias, indicando que os microorganismos necessitaram de muito tempo para adaptação ao meio. Por outro lado, quando o dejeto é diluído, ocorre uma diminuição do tempo para início da produção de metano, podendo, no caso da diluição 1:10, iniciar a produção com tempo inferior a um dia. Desta forma, fica evidente a necessidade de fazer a diluição do dejeto, a fim de otimizar a produção da biodigestão. A fase de início de produção de metano (fase lag), é a variável mais influenciada pela diluição dos dejetos. Contudo, para os sistemas de biodigestão faz-se necessário conhecer o substrato a ser digerido, para otimizar as variáveis de processo. Cabe ressaltar que ao adicionar o fator de diluição, espera-se que seja utilizada a água residual que faz a lavagem dos estabelecimentos utilizados naturalmente no manejo do gado. Trata-se de mais uma etapa para contribuir com o conceito de economia circular. Assim, fica claro que a quantidade de água que é utilizada na lavagem do curral, pode ser um fator importante no estudo do potencial de geração de biogás.

Conclusão

Através das análises conduzidas neste trabalho, pode-se conclui que o fator de diluição influencia significantemente na produção de biometano. Utilizando o substrato puro, consegue-se uma produção de 77% de biometano, porém o início da produção ocorre após um tempo de 66 dias. Por outro lado, substratos com alto fator de diluição (1:6 e 1:10) apresentaram menor tempo de início de produção de biogás inferior a 5 dias e a concentração de metano no biogás é inferior a 55%. A otimização do processo apresentado neste trabalho aponta que o substrato diluído com fator de diluição de 1:2 apresenta alta concentração de metano no biogás, 80%, e um tempo relativamente baixo para início da produção de metano, 7 dias.

Os resultados evidenciam que é possível obter biometano a partir de dejetos bovinos sem que seja necessário interferir biológica ou quimicamente no meio reacional.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Concessionária Serra do Facão - SEFAC da Fundação Getulio Vargas - FGV e da Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL no âmbito do projeto de P&D (P&D 06899-2612/2016) que viabilizou a realização deste trabalho.

Referências

- Apha. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, **2012**.
- Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., Van't Riet, K. Modeling of the bacterial growth curve. Applied and Environmental Microbiology, v. 56, n. 6, p. 1875–188, **1990**.
- Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B. K. Applications of the anaerobic digestion process. Advances in biochemical engineering/ biotechnology, v. 82, p. 1–33, 2003.
- Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br. Acesso: 19 de agosto de 2019.
- Biasi, C. A. F., Mariani, L.F., Picinatto, A. G., Zank, J. C. C. Energias Renováveis na área rural da região sul do Brasil. 1^a ed. Foz do Iguaçu: Itaipu Binacional, 2018.

Angelica M. dos Santos^{1,2*}, Geiza P. Assunção¹, Alberthmeiry T. de Figueiredo¹ & Cristiano M. Barrado¹

¹ PPGCET / DQ – Unidade Acadêmica Especial de Química – UFG Regional Catalão, Catalão, 75.704-020

² Fundação Getulio Vargas/Energia – Praia de Botafogo, 190, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 22.250-145

* E-mail: angelica.santos@fgv.br

Estudo das Propriedades Fotocatalíticas do BiPO₄ Dopado com Zinco para Eliminação de Resíduos de Corante Proveniente de Indústrias Têxteis

Lucas G. Rodrigues, Ana L. M. de Sousa, Kellen C. M. Borges, Murillo H. M. Rodrigues, Mário G. Júnior, Maria R. C. Santos & Rosana de F. Gonçalves

Cristais de BiPO4 puros e dopados com 0,5 e 1,0% em mol de zinco foram sintetizados a partir do método de coprecipitação em temperatura ambiente. Análises por Difração de Raios X evidenciam um sistema monofásico, nanométrico e com estrutura monoclínica. A morfologia observada foi de bastões. Os catalisadores BiPO4: Zn2+ apresentaram satisfatória atividade fotocatalítica para a decomposição de soluções de corante azul de metileno sob irradiação de luz ultravioleta, em que a melhor performance na fotodegradação foi obtida com o material puro, que apresentou maior área superficial que as demais amostras dopadas com zinco.

Palavras-chave: *BiPO*₄; *fotocatálise*; *nanopartículas*.

Zinc doped BiPO4 materials containing 0.0; 0.5 and 1.0 mol% Zn were synthesized by coprecipitation method in room temperature. X-ray diffraction analyzes have shown a single phase system with nanometric and monoclinic structure. Scanning electron microscopy images have shown stick morphology crystals. BiPO4: Zn2+ catalysts have presented satisfactory photocatalytic activity for the decomposition of methylene blue solutions under ultraviolet light irradiation, where the highest photodegradation was observed for pure BiPO4 crystals with smaller crystallite size (32.44 nm) and consequently larger superficial area than others zinc doped BiPO4 samples.

Keywords: *BiPO*₄; *photocatalysis; nanoparticles.*

Introdução

Os materiais semicondutores vêm sendo estudados, por apresentarem propriedades distintas que contribuem para os avanços tecnológicos. Essas propriedades são influenciadas pela composição química, tamanho de partículas, estrutura de superfície, morfologia do material, adição de dopantes, entre outras^{1,2}. Os fosfatos (PO₄³), tungstatos (WO₄²⁻) e molibdatos (MoO₄²⁻) são exemplos de materiais semicondutores com ligações covalentes, iônicas e metálicas, que apresentam propriedades ópticas^{1,2,3}.

O fosfato de bismuto (BiPO₄) possui satisfatória estabilidade química, o que contribui para várias aplicações, como por exemplo, em fotocatálise, fotoluminescêcia, sensores, etc⁴.

O BiPO₄ exibe três fases diferentes: BiPO₄ hexagonal (grupo espacial: P3₁21), BiPO₄ monoclínico (grupo espacial: P21/n – baixa temperatura) e BiPO4 monoclínico (grupo espacial: P21/m – alta temperatura)⁴. As três fases apresentam uma rede 3D, constituída por clusters [PO₄] tetraedros e [BiO₈] ou [BiO₉] poliedros⁵. Em que cada fase poderá contribuir para diferentes aplicações.

Na fotocatálise, utilizam-se catalisadores, tais como os cristais de $BiPO_4$, para a degradação de resíduos orgânicos, o que contribui para a preservação do meio ambiente⁶. Um destes corantes utilizados em indústrias têxteis é o azul de metileno. O azul de metileno (MB) é um corante catiônico, e possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas⁷.

Para uma boa propriedade de degradação ou de fotodegradação, a fase correspondente à estrutura cristalina sintetizada deve ser considerada, pois ocorrem interações entre o resíduo com a superfície do cristal, no qual cada fase exibe diferentes níveis de fotodegradações⁵.

O fosfato de bismuto possui baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade e bom desempenho fotoelétrico,

com satisfatória atividade fotocatalítica. Porém, este material apresenta uma faixa de resposta de luz estreita na região do UV, o que limita a eficiência de transmissão da carga fotoinduzida. Portanto, é necessário encontrar um método eficaz para melhorar o desempenho fotocatalítico e expandir o intervalo de absorção⁶.

As diferenciações nas estruturas cristalinas do BiPO₄ também interferem nos resultados de fotoluminescência. De acordo com Zheng, Y., et. al., a fase monoclínica (observada em baixas temperaturas) apresenta superior emissão fotoluminescente, pois possui baixa estabilidade estrutural em relação às demais⁸.

Com base na literatura^{4,8}, a introdução de dopantes na rede cristalina auxilia na estabilização da fase de interesse, em tempo e temperatura reduzidos. A partir disso, tornase possível a estabilização da fase monoclínica em baixas temperaturas. O uso de dopantes nesta classe de materiais tem atraído bastante interesse no meio científico não só pelo seu uso como uma sonda de investigação do processo de migração de energia, mas também na procura de novos materiais para aplicações tecnológicas^{8,9,10,11,12}.

O zinco (Zn^{2+}) como dopante, substitui o cátion (Bi^{3+}) do $BiPO_4$ de maneira a induzir mudanças na estrutura da matriz, tais como a geração de defeitos e distorções no material¹³, influenciando suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas¹. Além disso, diferentes concentrações de dopantes têm efeitos diferentes, podendo envolver distorções na estrutura devido a diferenças de raio iônico e carga, bem como na estrutura eletrônica do material, devido a diferenças de eletronegatividades entre o dopante e os constituintes da matriz. As análises dos espectros de emissão e excitação resultarão em dados cujas respostas fotoluminescentes poderão ser possíveis de serem correlacionadas com as propriedades estruturais¹⁴.

Procedimento Experimental

SÍNTESE

Para a síntese do BiPO₄ puro prepararam-se inicialmente duas soluções aquosas distintas com concentração de 0,1

mol/L. A primeira foi de fosfato monossódico (NaH_2PO_4) (99% pureza, Aldrich) (solução A) sendo dissolvida em água destilada e a segunda foi de nitrato de bismuto pentahidratado [Bi(NO₃)₃ .5H₂O] (99% pureza, Aldrich) (solução B), sendo dissolvida em solução diluída de ácido nítrico, sob constante agitação e aquecimento (60°C).

A suspensão obtida foi lavada com água destilada para a remoção das impurezas e o precipitado gerado (material de interesse) foi seco na estufa a 80 °C por 6 horas. Para a síntese com a adição de dopante, adicionou-se nitrato de zinco hexahidratado $[Zn(NO_3)_2.6(H_2O)]$, com a variação de concentração de 0,5 e 1,0% em mol de dopante, na solução B, e posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

CARACTERIZAÇÃO

Para a verificação da obtenção da fase de interesse para os pós de BiPO₄ puros e dopados com zinco, foram realizadas as caracterizações através da técnica de difração de Raios X (DRX) e infravermelho. Para a análise de DRX, utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC, operado sob as condições de 40 keV e 150 mA, em que a radiação utilizada para as medidas foi a de Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ Å) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°/min em um intervalo de 20 de 10 a 80°.

Para as caracterizações na região do infravermelho dos pós em estudo, o equipamento utilizado foi um Bruker modelo Equinox 55 programado em modo de transmitância. O porta-amostra utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection). Para as análises dos pós obtidos, esses foram desaglomerados em um almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao padrão brometo de potássio (KBr) previamente secos, e então os materiais foram conformados em pastilhas, sendo realizada a análise.

APLICAÇÃO: FOTOCATÁLISE

Foram avaliadas as propriedades fotocatalíticas dos pós para a degradação do corante orgânico azul de metileno. As soluções aquosas contendo corante e fotocatalisador foram testadas sob iluminação de luz ultravioleta (UV). Inicialmente, preparou-se uma solução de 100 mg/L de catalisador (ZnWO4: Zn), e esta foi dispersa por 15 minutos na ponteira de ultrassom. Em seguida, adicionou-se o corante com uma concentração de 10⁻⁵ mol/L, totalizando um volume de 300 mL, contendo a mistura de corante com catalisador, que foi colocada em uma cuba de vidro com troca de calor (20 °C). Antes da iluminação, a solução obtida foi armazenada dentro da caixa de fotocatálise (no escuro) e mantida sob agitação vigorosa por 15 minutos para obter-se uma absorção saturada e homogênea da suspensão do corante com o catalisador. Após isto, uma alíquota (aproximadamente 3 mL) desta solução (não iluminada) foi coletada e analisada a sua absorbância em 665 nm (comprimento de onda máximo do corante) no espectrofotômetro visível da marca AJLAB, modelo AJX-1000.

Em seguida, incidiu-se iluminação na solução, através de uma lâmpada UV-TUV Philips, com intensidade máxima de 15 W e comprimento de onda específico de (λ = 254 nm). O sistema foi mantido a 20 °C durante todo o ensaio, com a utilização de um fluxo de resfriamento. Após a inserção de iluminação no interior do reator, retiraram-se alíquotas em intervalos de 15 em 15 minutos, que foram centrifugadas (a 6000 rpm por 5 minutos) para remover todos os cristais em suspensão para o fundo do tubo FALCON (15 mL). Analisou-se a máxima absorção das soluções sobrenadante de corante orgânico com a utilização do espectrofotômetro visível.

Resultados e Discussão

Cristais de BiPO4 puros e dopados com zinco foram sintetizados pelo método de coprecipitação (CP) em temperatura ambiente, obtendo-se a fase cristalina de interesse. Através da análise dos difratogramas (Figura 1) constatou-se que em todas as concentrações de dopante zinco (0; 0,5 e 1,0% em mol) foram obtidas a fase do fosfato de bismuto, com estrutura monoclínica e grupo espacial P21/n, de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-015-0767, sem a presença de nenhum pico adicional. Os índices de Miller estão representados para todos os picos nos difratogramas.



Figura 1. Difratogramas do BiPO₄ puro e dopado com zinco (0,5 e 1,0% em mol de Zn²⁺).

Além disso, também foi possível observar, através dos difratogramas, que com a inserção de dopante zinco (substituição do Bi³⁺ pelo Zn²⁺), os picos de difração foram sutilmente deslocados para direita, o que é característico da dopagem. Para os picos de difração de maior intensidade (120) houve mudanças de 20 = 29,12° (BiPO4 puro) para 29,14° (0,5% em mol de Zn) e 29,19° (1,0% em mol de Zn), como mostrado na Figura 2.



Figura 2. Difratograma do $BiPO_4$: Zn^{2+} (região ampliada em 27,5° a 31°).

O deslocamento dos picos de difração com variação dos valores de 20, ocorre pela diferença entre os raios iônicos,

valência e eletronegatividade dos íons Bi^{3+} em relação ao do dopante Zn^{2+} . O raio iônico para o Bi^{3+} é de 1,03Å e a inserção do dopante Zn^{2+} , com raio iônico menor de 0,74Å, acarreta em distorções nos clusters $[PO_4]$ tetraedros e $[BiO_8]$ poliedros⁵, com a geração de defeitos na estrutura cristalina. Portanto, há aumento nos valores dos picos de difração 20 à medida que se eleva a concentração de dopante, o que pode ter gerado uma retração da rede cristalina.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir na equação de Scherrer, (Equação 1):

$$t = \frac{0.9 \lambda}{(\sqrt{\beta m^2 - \beta s^2}) \cos \theta}$$
(1)

sendo, t é o tamanho dos cristais, λ o comprimento de onda do feixe de Raios X do equipamento, β_M e β_S a largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra e do padrão de sílica, respectivamente¹³.

Para os cálculos de tamanho médio de cristalito (Tabela 1), utilizou-se como base a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade das amostras, identificados na Figura 1, com os índices de Miller (120). A partir disso, observou-se aumento no tamanho do cristalito, com possível diminuição na área superficial do material à medida em que elevou-se a concentração de dopante.

Tabela 1. Tamanho médio do Cristalito.

Material	Tamanho Cristalito (nm)
BiPO4	32,44
BiPO4: 0,5% Zn	50,68
BiPO4: 1,0% Zn	74,92

Para a confirmação estrutural do $BiPO_4$ dopado com zinco, utilizou-se também a espectroscopia de infravermelho. Os espectros do FT-IR são apresentados na Figura 3, com as principais bandas de absorção na região de 450- 4000 cm⁻¹. Com base na literatura, o fosfato de bismuto apresenta quatro bandas centradas em torno de 929, 964, 1020 e 1089 cm⁻¹, sendo atribuídas à variável assimétrica com a vibração de alongamento para a ligação P-O que resulta da distorção do grupo $PO_4^{3, 15}$. As bandas localizadas em 541 e 587 cm⁻¹ são referentes à vibração assimétrica do grupo O – P – O do PO₄³⁻, essas bandas são características das vibrações dos grupos fosfato em uma estrutura monoclínica BiPO₄¹⁵.

As bandas centradas em 1631 e 3423 cm⁻¹ são provavelmente atribuídas aos modos de vibração v (O-H) e δ (H–O–H), respectivamente, da água adsorvida na superfície da amostra. Além disso, o pico de 1498 cm⁻¹ é atribuído à vibração de alongamento de NO₃, que corresponde aos íons nitrato, oriundos do ácido nítrico adicionado no processo de síntese, que não foram completamente removidos na etapa de lavagem¹⁵.



Figura 3. Espectro de Infravermelho para os cristais de BiPO₄: Zn²⁺.

O tamanho de partículas, homogeneidade e morfologia das amostras de $BiPO_4$ puro e dopado com zinco (0,5 e 1,0% em mol) foram investigados por micrografias de MEV. Na Figura 4a-i são apresentadas as micrografias para o $BiPO_4$: Zn, em que observa-se a formação da morfologia em formato de bastões bem definidos com uma distribuição de tamanhos que varia de acordo com a concentração de dopantes inserido na rede no $BiPO_4$. Verifica-se a partir dos histogramas (Fig. 4c,f,i) que com o aumento da concentração do dopante zinco aumentou-se o comprimento dos bastões, e eles se tornaram mais definidos.

As atividades fotocatalíticas dos cristais de BiPO4 puro

e dopados com zinco foram avaliadas a partir da degradação do corante azul de metileno sob radiação UV por 2 horas (Figura 5). A concentração de corante azul de metileno foi verificada no pico de absorção de 665 nm por espectroscopia ultravioleta-visível. A eficiência de descoloração para o corante azul de metileno foi determinada pela equação 2:

Eficiência de descoloração (%) = $((C_0 - C_n)/C_0) \times 100$ (2)

em que, C_0 é a absorbância da solução de azul de metileno no estado de equilíbrio de adsorção no escuro, e C_n é a absorbância da solução após a irradiação de luz em um período de tempo¹⁶.

O perfil cinético das curvas de fotocatálise para fotodegradação do azul de metileno utilizando BiPO4: Zn como catalisadores demonstraram uma cinética química para a reação do tipo pseudo-primeira ordem (Figura 6), conforme a Equação 3:

$$\ln C_n = \ln C_0 - kt \tag{3}$$

sendo, k a constante de velocidade e t o tempo, no qual os perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem são dependentes da concentração dos reagentes¹⁷. A eficiência de descoloração e a constante de velocidade para a reação fotocatalítica de pseudo-primeira ordem são apresentadas na Tabela 2.

Material	Descoloração do Corante (%)	Constante de veloci- dade (min-1)
BiPO4	73,03	0,0103
BiPO4: 0,5% Zn	56,85	0,0071
BiPO4: 1,0% Zn	61,11	0,0079

Tabela 2. Degradação do corante Azul de metileno por 2 horas.

Nas análises fotocatalíticas, foi verificada maior descoloração para o corante azul de metileno utilizando-se o BiPO4 puro (73,03%) como catalisador. Porém, com a adição de dopante, a descoloração diminuiu para 56,85% para o BiPO4:0,5% Zn e 61,1% para o BiPO4: 1,0% Zn.



Figura 4. Micrografias de MEV e distribuição do tamanho de partícula: a-c) BiPO4 puro; d-f) BiPO4: 0,5% em mol de Zn2+; g-i) BiPO4: 1,0 % em mol de Zn2+.

Portanto, nota-se que o fosfato de bismuto sem a adição de dopante foi um fotocatalisador mais eficaz do que os demais, com uma maior velocidade de reação para a descoloração do corante (k = 0,0103 min-1).

Isso pode ser explicado de acordo com o tamanho dos cristalitos estimados pelo cálculo de Scherrer (Tabela 1), em que houve um aumento no tamanho de cristalito com a elevação da concentração de dopante, o que contribuiu para uma diminuição da área superficial, diminuindo-se o número de sítios ativos, com adsorção de menores quantidades de moléculas de corantes, o que pode ter contribuído para

a diminuição da degradação do corante¹⁸. Ademais, os tamanhos de raio iônico dos dopantes em relação ao do Bi³⁺ podem ter influenciado na desordem estrutural, o que pode ter contribuído para a diminuição da fotocatálise.

Conclusão

Os materiais fotocatalisadores obtidos apresentam boa eficiência na remoção da cor do corante industrial azul de metileno e baixo custo de produção, sendo assim indicado para despoluição de resíduos de corantes têxteis do tipo catiônico.



Figura 5. Descoloração do corante azul de metileno utilizando BiPO4: Zn2+ como catalisadores.



Figura 6. Reação de pseudo- primeira ordem para descoloração do corante.

A inserção do dopante e variação da concentração possibilitaram a obtenção de novos materiais, com morfologia de bastões. Porém, com a adição de zinco houve um aumento no tamanho dos cristalitos, com uma possível diminuição na área superficial, o que pode ter contribuído para a diminuição da degradação do corante azul de metileno. A partir disso, o material que apresentou maior atividade fotocatalítica foi o BiPO4 puro, com 73,03% de degradação do corante azul de metileno. Portanto, neste trabalho, a presença do dopante zinco na estrutura cristalina do BiPO4 influenciou diretamente no tamanho de suas partículas, bem como na natureza química, morfologia e propriedade fotocatalítica deste material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PPGCET/UFG e ao suporte financeiro das instituições de financiamento brasileiro: CAPES/PROCAD: 2013/2998/2014; CNPq 485518/2013-9; CNPq 307054/2015-2.

Referências

- Su, Y., Zhu, B.; Guan, K.; Gao, S.; Lv, L.; Du, C.; Peng, L.; Hou, L.; Wang, X.; J. Phys. Chem. C., **2012**, 116: 18508–18517. [CrossRef]
- Arin, J.; Dumrongrojthanath, P.; Yayapao, O.; Phuruangrat, A.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Superlattices Microstruct, 2014, 67: 197–206.[CrossRef]
- Vieira, E. G.; Sousa, P. A. A.; Matos, J. M. E.; Santos, M. R. M. C.; Cerâmica, 2013, 59: 417- 425.[CrossRef]
- Selvan, G.; Vanga, P. R.; Ashok, M.; Optik, 2018, 156: 536-541. [CrossRef]
- Fulekar, M. H.; Singh, A.; Dutta, D. P.; Roy, M.; Ballal, A.; Tyagi, A. K; RSC Adv., 2014, 4: 10097-10108.[CrossRef]
- Darkwah, W. K.; Ao, Y.; Catal. Sci. Technol., 2019, 9: 1-21.[CrossRef]
- Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R.; Cerâmica, 2013, 59: 338-344.[CrossRef]
- Zheng, Y.; Li, L.; Zhao, M.; Zheng, J.; Li, G.; Yang, E.; Zhang, X; Cryst. Eng. Comm, **2014**, 16: 5040 - 5050.[CrossRef]
- Phuruangrat, A.; Dumrongrojthanath, P.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Materials Letters, 2016, 166: 183–187.[CrossRef]
- Liu, Z.; Tian, J.; Zeng, D.; Yu, C.; Zhu, L.; Huang, W.; Yang, K.; Li, D.; Mat. Res.Bull. 2017, 94, 298- 306.[CrossRef]
- Lisitsyn, V. M.; Valiev, D. T.; Tupitsyna, I. A.; Polisadova, E. F.; Oleshko, V. I.; Lisitsyna, L. A.; Andryuschenko, L.A.; Yakubovskaya. A.G.; Vovk, O. M.; Journal of Luminescence, 2014,153: 130–135.[CrossRef]
- Sheng, M.; Gu, L.; Kontic, R.; Zhou, Y.; Zheng, K.; Chen, G.; Mo, X.; Patzke, G. R.; Sensors and Actuators B, **2012**, 166: 642–649. [CrossRef]
- 13. Rodrigues, M. H. M.; Sousa, P. A. R.; Borges, K. C. M.; de Melo

Coelho, L.; Fátima, R.G.; Teodoro, M. D.; Motta, F.V.; Nascimento, R.M.; Júnior, M. G.; J. Alloys Comp., **2019**, 808: 151711-151720. [CrossRef]

- Cavalcante, L. S.; Moraes, E.; Almeida, M. A. P.; Dalmaschio, C. J.; Batista, N. C.; Varela, J. A.; Long, E.; Li, M.S.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Polyhedron, 2013, 54: 13–25.[CrossRef]
- Zhong, J.; Weiren, Z.; Licai, L.; Jianqing, W.; J. Rare Earth, 2013, 32: 5- 11.[CrossRef]
- Kaur, R.; Vellingiri, K.; Kim, K. H.; Paul, A. K.; Deep, A.; Chemosphere, **2016**, 154: 620-627.[CrossRef]
- Pu, S.; Zhu, R.; Ma, H.; Deng, D.; Pei, X.; Qi, F.; Chu, W.; App. Catal., B, **2017**, 218: 208-219.[CrossRef]
- Wang, K.; Feng, W.; Feng, X.; Li, Y.; Mi, P.; Shi, S.; Spectrochim. Acta, Part A, 2016, 154: 72–75.[CrossRef]

Lucas G. Rodrigues¹, Ana L. M. de Sousa¹, Kellen C. M. Borges², Murillo H. M. Rodrigues¹, Mário G. Júnior^{1,2}, Maria R. C. Santos¹ & Rosana de F. Gonçalves^{1*}

¹UFG-Universidade Federal de Goiás, Departamento de Química-RC, CEP 75.704–020, Catalão, GO, Brasil

² UFG-Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física-RC,CEP 75.704–020, Catalão, GO, Brasil

* E-mail: rosanaf.gon@gmail.com
Artigo Geral 7

Efeito do Substituinte Sr na Transição de Fase do PT: Correlação Teórica e Experimental das Propriedades Eletrônicas e Estruturais

Weber D. Mesquita, Maria R. C. Santos, Mario G. Junior, Sérgio H. B. S. Leal, José W. M. Espinosa, Elson Longo & Maria F. C. Gurgel

A transição de fase dos compostos PT, PST e ST, sintetizados pelo Método dos Precursores Poliméricos, foram estudados através da correlação teórica e experimental empregando DFT, utilizando o pacote computacional CRYSTAL14. Os modelos foram construídos em uma supercela 1x1x2 utilizando dados do refinamento de Rietveld. Os resultados foram interpretados em termos de Estrutura de Bandas, Densidade de Estados, evolução estrutural e valor de gap. Nestes modelos, foram possíveis a identificação e a compreensão da transição de fase e redução na relação c/a concluindo que os modelos sofrem transição de fase conforme aumenta-se a concentração de substituinte Sr na matriz do PT.

Palavras-chave: propriedades eletrônicas; titanato de chumbo; transição de fase.

The correlation between experimental data and theoretical calculations have been investigated to explain the phase transition of PT, PST and ST powders prepared by polymeric precursor method. The periodic quantum-mechanical method is based on density functional theory at B3LYP level. The structural models were obtained from Rietveld refinement. The results obtained showed that the phase transition is dependent upon the strontium content. Monitoring of the oxygen 2p and titanium 3d orbitals was performed by CRYSTAL14 package, revealing the changes that occur with the distribution and contribution of the hybrid orbitals due to the strontium influence.

Keywords: electronic properties; lead titanate, phase transition.

Introdução

Materiais pertencentes a classe das perovskitas são amplamente estudados desde a década de 40 devido às suas diversas aplicações no setor tecnológico referente às suas propriedades ópticas, piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas. Possuem fórmula geral ABO, na qual, o átomo A (Ca, Sr, Ba ou Pb) e o átomo B (Ti, Sn, Zr, Mo) denominados modificadores e formadores de rede, respectivamente¹. Compostos a base de Pb são extensivamente utilizados no setor de eletrônica e microeletrônica, devido à sua alta temperatura de Curie (Tc = 490 °C), alto coeficiente piroelétrico e alta polarização espontânea^{2, 3}. Em temperatura ambiente, o titanato de chumbo (PT) possui estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial P4mm) e, ao atingir a temperatura de Curie, Tc (490 °C) sofre transição de fase para um sistema cúbico (grupo espacial Pm3m) no qual, evidencia-se a transição de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica^{4, 5}. Porém, devido à grande anisotropia na fase tetragonal, quando a amostra é resfriada o material é induzido a grandes tensões e como consequência tem-se a formação de defeitos na superfície do material sintetizado, resultando em um sistema poroso, frágil e de difícil polarização. Estas características limitaram a aplicação do PT puro, consequentemente, suas propriedades não podem ser aplicadas diretamente sem a presença de um átomo dopante/substituinte⁶. Para superar esse impasse, a substituição do íon Pb2+ por Ca2+, Sr2+ ou Ba²⁺ resultando em materiais do tipo Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ (PCT), Pb₁,Sr_xTiO₃ (PST) e Pb₁,Ba_xTiO₃ (PBT) apresentaram uma boa redução na temperatura de Curie, Tc, e diminuição da relação c/a na cela unitária dos óxidos à temperatura ambiente devido à diferenca nos valores de raio iônico dos substituintes mantendo o material a base de PT sem defeitos na superfície do material após o processo de calcinação⁷⁻⁹.

Materiais de estrutura ABO₃ são focos de inúmeros estudos que correlacionam resultados teóricosexperimentais. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm promovido importantes informações acerca das propriedades eletrônicas e estruturais destes sólidos mediante aos dados obtidos experimentalmente. Diversos autores realizaram o estudo teórico dos materiais do tipo perovskita empregando o pacote computacional CRYSTAL14 em nível DFT. Sambrano e Colaboradores verificaram a influência do dopante Mn nas propriedades eletrônicas do BaTiO₃¹⁰. A transição de fase tetragonal-pseudocúbica e tretragonal-cúbica foram estudadas nos compostos Pb_{1-x}Sm_xTiO₃ e Pb_{1-x}Er_xTiO₃^{1,}¹¹. Cálculos teóricos correlacionados com os resultados experimentais permitiram verificar o efeito Jahn-Teller existente em compostos tetragonais de PbTiO₃ puros e dopado com Sm¹². A correlação entre dados experimentais e teóricos permitiram a compreensão da propriedade fotoluminescente (FL) nos compostos ABO₃ no qual, através dos cálculos em nível DFT observou-se a presença de níveis intermediários na região do Gap ¹³⁻¹⁹.

A maioria dos cristais de estrutura perovskita pode exibir mais de uma fase cristalina. Como regra, estas fases aparecem estáveis em certo intervalo de temperatura, pressão e/ou quantidade de dopante. As transições de uma fase para outra são acompanhadas de uma significante mudanca no volume e entropia do cristal. Isto envolve o deslocamento de vários elementos da estrutura para distâncias de até uma ordem de dimensão da cela unitária e não há limitações impostas a mudança de simetria do cristal. Através de resultados experimentais a transição de fase e estabilidade dos materiais ABO₃ foram estudadas por diversos pesquisadores. A inserção de Terra-Raras La e Pr na matriz do BaTiO, promove a transição de fase tetragonal-cúbica^{20, 21}. A Transição de fase ortorrômbico-cúbico foi comprovada a diferentes temperaturas de calcinação (5 - 300K) para amostras de SrOsO₃²². Em 2010, Souza e Colaboradores através do método hidrotermal assistido por micro-ondas sintetizaram a cerâmica Ba, Ca_TiO_3 (BCT) (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0). Os resultados experimentais mostraram que, a estrutura do BCT possui fase tetragonal estável com concentrações de Ca menores que 0,75 apresentando transição de fase tetragonalortorrômbico para x = $0,75 \text{ e } 1,0^{23}$. A análise dos resultados do refinamento de Rietveld foi possível a comprovação da influência da temperatura na mudança de grupo espacial do BaThO, de Pbnm-Ibmm mantendo a estrutura do tipo ortorrômbica²⁴. Para temperaturas entre 20 e 500 K Kususe e Colaboradores obtiveram a perovskita EuNbO₃ em diferentes simetrias variando de ortorrômbico-tetragonal-cúbico²⁵. A transição de fase cubico-monoclínico foi verificada em amostras de Ba_{2-x}Sr_xInTaO₆ induzida pela substituição do cátion Ba²⁺ por Sr^{2+ 26}. Além da temperatura, sínteses a altas pressões provocam a mudança de simetria nos materiais do tipo perovskita. Para a composição Na_{1-x}K_xMgH₃ (0 ≤ x ≥ 1) foi observada a transição de fase ortorrômbica para cúbica²⁷.

Este presente trabalho teve por objetivo estudar a transição de fase tetragonal-cúbica a partir da substituição parcial e total do átomo de Pb por Sr na matriz do PT. As propriedades eletrônicas e estruturais foram analisadas empregando DFT²⁹ em nível B3LYP³⁰ utilizando o pacote computacional CRYSTAL14²⁸. Os resultados foram expressados em termos de Densidade Eletrônica Parcial e total (DOS Parcial e DOS Total), Estrutura de Bandas, fator de tetragonalidade e valores de gap correlacionando os resultados teóricos frente aos obtidos experimentalmente por Leal e Colaboradores⁹.

DETALHES COMPUTACIONAIS

Os modelos ilustrados na Figura 1 (a-c) foram construídos em uma supercela (1x1x2) nas simetrias tetragonal (PT, PST) e cúbica (ST). Todas as simulações foram realizadas em nível DFT²⁹, combinada com B3LYP³⁰ empregando o pacote computacional CRYSTAL14²⁸.



Figura 1. Estruturas simuladas utilizando a DFT (a) PT tetragonal, (b) PST tetragonal e (c) ST cúbico.

A fase tetragonal do PT foi simulada no grupo espacial P4mm utilizando os parâmetros experimentais (a = b =

3.9014 Å; c = 4.1515 Å) e coordenadas internas (0, 0, 0) para o átomo de Pb, (0.5, 0.5, 0.533) para o átomo de Ti e (0.5, 0.5, -0.117), (0.5, 0, 0.606) para os átomos de O1 e O2. respectivamente. A fase pseudo-cúbica PST grupo espacial P4mm foi simulada utilizando os parâmetros experimentais (a=b=3.8228 Å, c=3.9571 Å) e coordenadas internas (0, 0, 0) para os átomos de Pb e Sr, (0.5, 0.5, 0.476) para o átomos de Ti (0.5, 0.5, 0.072) e (0.5, 0, 0.574) para o átomos de O1 e O2, respectivamente. A estrutura do ST foi considerada do tipo cúbica grupo espacial Pm3m e parâmetros de rede (a = b = c = 3.9046 Å). Os sítios gerais dos átomos pertencentes à cela unitária para esses compostos foram: Sr (0, 0, 0); Ti (0.5, 0.5, 0.5); O1 (0.5, 0.5, 0.5) e O2 (0.5, 0, 0.5). As bases utilizadas nestes cálculos foram [DB]-31G, 86411d(41), 6-31G* e 976-41(d51)G para descrever os átomos centrais: chumbo (Pb), titânio (Ti), oxigênio (O) e estrôncio (Sr), respectivamente³¹.

Resultados e Discussões

As propriedades estruturais para os materiais PT-PST-ST foram analisadas com a finalidade de investigar a influência do Sr na matriz do PT empregando estudos computacionais. A Figura 2 ilustra a variação nos valores dos parâmetros de rede (a, b e c) e o comportamento do fator de tetragonalidade (c/a) sendo correlacionados com os valores experimentais e os valores otimizados.



Figura 2. Variação nos parâmetros estruturais com o incremento de Sr na matriz do PT.

Pode-se observar na Figura 2 que os resultados teóricos e experimentais estão em concordância, nota-se a diminuição dos valores dos parâmetros de rede e fator de tretragonalidade. Este fato sugere que a dopagem de Sr na matriz do PT promove alterações na estrutura do material de tetragonal-pseudo-cúbica-cúbica durante a transição do PT-PST-ST, respectivamente. O átomo de Sr na matriz do PT favorece a contração da cela unitária e diminuição do seu volume, o que justifica a redução gradual da tetragonalidade dos pós cerâmicos e dos modelos periódicos com o aumento da concentração de estrôncio.

As propriedades eletrônicas dos modelos PT, PST e ST foram analisadas em termos de densidade de estados (DOS) conforme ilustra-se na Figura 3(a-c), respectivamente.

Analisando os resultados obtidos para os materiais PT, PST e ST, observa-se a contribuição predominante da distribuição eletrônica para a banda de valência (BV) na região de -5,5 eV a 0 e V referentes aos orbitais atômicos p_x , p_v e p_z do átomos de oxigênios O3, O4, O5, O6, O7 e O8.

À banda de condução está localizada na região entre 3,20 eV a 11 eV, nota-se, nesta região, a predominância das contribuições eletrônica dos orbitais atômicos $(4d_z^2, 4d_{x-y}^2, 4d_{xy}, 4d_{yz}, 4d_{yz})$ referentes aos átomos Ti9 e Ti10. A contribuição eletrônica para os átomos de Pb1 e Pb2 estão localizadas predominantemente na BC e, para na BV notamse as contribuições eletrônicas para os átomos de Sr1 e Sr2, conforme ilustra-se na Figura 3(a e c), respectivamente.

Na Figura 3 (a-c) pode-se analisar que a presença do átomo de Sr na matriz do PT promoveu alterações nas contribuições eletrônicas dos orbitais atômicos presentes nos materiais PST e ST. Esta influência do Sr na matriz do PT porporcionou a transição de fase de tretagonalpseudocúbica e cúbica favorecendo a estabilidade estrutrural e a diminuição do valor de c/a.

A Figura 4 (a-c) ilustra os diagramas das estruturas de bandas os kpoints determinados para os modelos PT, PST e ST, respectivamente. Os kpoints selecionados para estes três modelos foram: Γ (0 0 0), X (0 1 0), A (1 1 1), M (1 0 0). Na Figura 4(a-c) demonstram-se os diagramas de estruturas de bandas para PT, PST e ST, respectivamente. A estrutura de bandas é composta pela região da banda valência (BV),



Figura 3. Análise das densidades de estados parciais e totais para os átomos de Pb, Sr, Ti e O dos modelos (a) PT, (b) PST e (c) ST.



Figura 4: Estrutura de bandas para os modelos (a) PT, (b) PST e (c) ST.

banda de condução (BC) e a região do gap. O gap no diagrama de estrutura de bandas está localizado entre as regiões da BV e BC. A determinação do valor de gap está na diferença entre o nível mais alto de energia da BV (HOMO) e o nível de mais baixa energia (LUMO) encontrado na BC.

O diagrama da estrutura de bandas permite determinar o valor do gap teórico. Observa-se que os valores de Gap são 3,60 eV, 3,20 eV e 3,70 eV para o PT, PST e ST, respectivamente, e estão em concordância com os valores encontrados na literatura^{1, 32, 33}.

Analisando os diagramas de estrutura as regiões da banda de valência e da banda de condução estão localizadas entre -5,5 eV a 0 eV para a BVe na região entre 3,20 eV a 11 eV, respectivamente. Os Gaps obtidos são indireto de Γ para X.

Conclusão

O método mecânico quântico periódico utilizado neste trabalho foi o CRYSTAL14 permitiu a simulação dos três modelos, apresentando modelos realísticos dos materiais investigados.

Este método computacional foi eficiente e possibilitou estudar as propriedades estruturais e eletrônicas para os modelos PT, PST e ST. Os resultados teóricos e experimentais apresentaram concordância. Notou-se que, a presença do Sr na matriz do PT promoveu alterações na estrutura cristalina de tetragonal para cúbica e a diminuição do valor da tetragonalidade . Os valores de gap obtidos foram 3,60 eV, 3,20 eV e 3,70 eV para o PT, PST e ST, respectivamente, em concordância com os obtidos experimentalmente

Referências Bibliográficas

- Paris, E. C.; Gurgel, M. F. C.; Boschi, T. M.; Joya, M. R.; Pizani, P. S.; Souza, A. G.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; Longo, E.J Alloys Compd **2008**, 462(1), 157-163.
- Fang, J.; Wang, J.; Gan, L.-M.; Ng, S.-C.Mater Lett 2002, 52(4), 304-312.
- Shaikh, P. A.; Kambale, R. C.; Rao, A. V.; Kolekar, Y. D.J Alloys Compd 2009, 486(1), 442-446.
- 4. Kiraci, A.; Yurtseven, H.Optik (Stuttg) 2017, 142, 311-319.
- 5. Udomporn, A.; Ananta, S.Curr Appl Phys 2004, 4(2), 186-188.
- 6. Shukla, A.Mater Lett 2012, 84, 165-168.
- Bretos, I.; Ricote, J.; Jiménez, R.; Mendiola, J.; Jiménez Riobóo, R. J.; Calzada, M. L.J Eur Ceram Soc 2005, 25(12), 2325.
- Pontes, F. M.; Santos, L. S.; Rissato, S. R.; Pontes, D. S. L.; Longo, E.; Leite, E. R.; Claro Neto, S.; Chiquito, A. J.; Pizani, P. S.J Phys Chem Solids 2008, 69(11), 2796.

- Leal, S. H.; Escote, M. T.; Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Joya, M. R.; Pizani, P. S.; Longo, E.; Varela, J. A.J Alloys Compd 2009, 475(1), 940.
- Sambrano, J. R.; Orhan, E.; Gurgel, M. F. C.; Campos, A. B.; Góes, M. S.; Paiva-Santos, C. O.; Varela, J. A.; Longo, E.Chem Phys Lett 2005, 402(4), 491.
- Paris, E. C.; Gurgel, M. F. C.; Joya, M. R.; Casali, G. P.; Paiva-Santos, C. O.; Boschi, T. M.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E.J Phys Chem Solids 2010, 71(1), 12.
- Gurgel, M. F. C.; Paris, E. C.; Espinosa, J. W. M.; Paiva-Santos, C. O.; Leite, E. R.; Souza, A. G.; Varela, J. A.; Longo, E.Theochem 2007, 813(1), 33.
- Souza, I. A.; Gurgel, M. F. C.; Santos, L. P. S.; Góes, M. S.; Cava, S.; Cilense, M.; Rosa, I. L. V.; Paiva-Santos, C. O.; Longo, E.Chem Phys 2006, 322(3), 343-348.
- Cavalcante, L. S.; Gurgel, M. F. C.; Paris, E. C.; Simões, A. Z.; Joya, M. R.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Longo, E.Acta Mater **2007**, 55(19), 6416-6426.
- Cavalcante, L. S.; Batista, N. C.; Badapanda, T.; Costa, M. G. S.; Li, M. S.; Avansi, W.; Mastelaro, V. R.; Longo, E.; Espinosa, J. W. M.; Gurgel, M. F. C.Mater Sci Semicond Process **2013**, 16(3), 1035-1045.
- Câmara, M. S. C.; Gurgel, M. F. C.; Lazaro, S. R.; Boschi, T. M.; Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Beltran, A.; Longo, E.Int J Quantum Chem 2005, 103(5), 580-587.
- Gurgel, M. F. C.; Moreira, M. L.; Paris, E. C.; Espinosa, J. W. M.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E.Int J Quantum Chem **2011**, 111(3), 694-701.
- Moreira, M. L.; Gurgel, M. F. C.; Mambrini, G. P.; Leite, E. R.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E.J Phys Chem A 2008, 112(38), 8938-8942.
- Orhan, E.; Varela, J. A.; Zenatti, A.; Gurgel, M. F. C.; Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Beltràn, A.; Andrès, J.Phys Rev B 2005, 71(8), 085113.
- Ganguly, M.; Rout, S. K.; Sinha, T. P.; Sharma, S. K.; Park, H. Y.; Ahn, C. W.; Kim, I. W.J Alloys Compd **2013**, 579, 473-484.
- Lu, D. Y.; Sun, X. Y.; Liu, B.; Zhang, J. L.; Ogata, T.J Alloys Compd 2014, 615(Supplement C), 25-34.
- Kennedy, B. J.; Avdeev, M.; Feng, H. L.; Yamaura, K.J Solid State Chem 2016, 237(Supplement C), 27-31.
- Souza, A. E.; Silva, R. A.; Santos, G. T. A.; Moreira, M. L.; Volanti, D. P.; Teixeira, S. R.; Longo, E.Chem Phys Lett **2010**, 488(1), 54-56.
- Murphy, G. L.; Kennedy, B. J.; Zhang, Z.; Avdeev, M.; Brand, H. E. A.; Kegler, P.; Alekseev, E. V.J Alloys Compd **2017**, 727(Supplement

C), 1044-1049.

- Kususe, Y.; Yoshida, S.; Fujita, K.; Akamatsu, H.; Fukuzumi, M.; Murai, S.; Tanaka, K.J Solid State Chem 2016, 239(Supplement C), 192-199.
- Zhou, Q.; Tan, T.-Y.; Kennedy, B. J.; Hester, J. R.J Solid State Chem 2013, 206(Supplement C), 122-128.
- Andrada-Chacón, A.; Alonso, J. A.; Pomjakushin, V.; Sánchez-Benítez, J.J Alloys Compd 2017, 729(Supplement C), 914-920.
- 28. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.Physical Review B 1988, 37(2), 785.
- 29. Becke, A. D.J Chem Phys 1993, 98(7), 5648-5652.
- Dovesi, R.; Orlando, R.; Erba, A.; M. Zicovich□Wilson, C.; Civalleri, B.; Casassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; d'arco, P.; Noel, Y.; Causà, M.; Rérat, M.; Kirtman, B.Int J Quantum Chem **2014**, 114.
- Dovesi, R. O., R.; Erba, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Casassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; D'Arco, P.; Noel, Y.; Causa, M.; Rerat, M.; Kirtman, B.CRYSTAL. "Bassis Sets Library".2014.Disponível em: http://www.crystal.unito.it/basissets.php. Acesso em 05/01/2016.
- 32. Luo, L.; Ren, H. Z.; Tang, X. G.; Ding, C. R.; Wang, H. Z.; Chen, X. M.; Jia, J. K.; Hu, Z. F.J Appl Phys **2008**, 104(4), 043514.
- Meng, J.; Huang, Y.; Zhang, W.; Du, Z.; Zhu, Z.; Zou, G.Phys Lett A 1995, 205(1), 72-76.

Weber D. Mesquita^{1*}, Maria R. C. Santos², Mario G. Junior², Sérgio H. B. S. Leal³, José W. M. Espinosa⁴, Elson Longo⁵ & Maria F. C. Gurgel¹

¹ Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciência Exatas e Tecnológica - PPGCET, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão-GO.

² Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química - UEAQ, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão-GO.

³ Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas. Rua Santa Adélia, 166, Bloco A, Torre 3, CEP 09210-170, Santo André-SP.

⁴ Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Faculdade de Engenharia e Administração - FENADE - Eng. Produção. Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão-GO.

⁵ Universidade Estadual Paulista, UNESP, P.O Box 355, CEP: 14801-907, Araraquara-SP.

*E-mail: wbrmesquita@gmail.com

Artigo Geral 8

Influência do Método de Síntese e do Tratamento Térmico na Fotoluminescência de Nanocompósitos de Céria Dopada com Gadolínio/Zircônia

Aline M. Bernardes, Ariadne C. Eduardo, Yagly G. S. Gomes, Lidianne D. de Alvarenga, Rosana de F. Gonçalves & Mario G. Junior

Neste trabalho, os nanocompósitos de interesse foram preparados, utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos, por meio do qual se prepararam os citratos de céria dopados com 10, 15 e 20% de gadolínio, e encapsularam-se com 3% em mol de ZrO₂, em diferentes temperaturas. Para a caracterização dos materiais obtidos, utilizaram-se as técnicas de Difração de Raios X e Emissão Fotoluminescente. Verificou-se que a alta concentração do dopante ocasiona tanto a melhoria na emissão, pela adição de defeitos, quanto a diminuição, pelo quenching da emissão. O aumento na temperatura de tratamento térmico também reduz a emissão, uma vez que diminui a quantidade de defeitos.

Palavras-chave: fotoluminescência; encapsulamento; efeito ordem-desordem.

In this work, the nanocomposites of interest were prepared using the Polymeric Precursor Method, which the 10, 15 and 20% gadolinium doped ceria citrates were prepared, and coated with 3% mol ZrO_2 , at different temperatures. Characterization of the obtained materials, the techniques of X-ray Diffraction and Photoluminescent Emission were used. It was found that the high concentration of the dopant causes both the emission improvement by addition defects the decrease, by quenching the emission. Increasing the heat treatment temperature also reduces emissions as it reduces the number of defects.

Keywords: *photoluminescence; coating; order–disorder effect.*

Introdução

O crescimento no interesse e nos estudos dos materiais luminescentes pode ser explicado devido à sua grande aplicabilidade tecnológica, tais como em: diodos emissores de luz (LED), laseres na região da luz visível e componentes de fibras ópticas. Além do mais, são amplamente encontrados no cotidiano, da luz verde dos vagalumes aos tubos catódicos da televisão, passando pelas placas de sinalização e pela identificação de manchas de sangue.¹⁻⁴

A propriedade fotoluminescente apresenta uma relação intrínseca com a organização estrutural do material. As transições energéticas acontecem pela recombinação do par elétron-buraco, dentro do *band gap*, entre as bandas de condução e valência.^{3, 5} Materiais desordenados possuem vários níveis intermediários, os quais contribuem para a recombinação elétron-buraco, e logo para maior intensidade da emissão fotoluminescente. Já em materiais ordenados, a quantidade de níveis intermediários é reduzida, o que gera a diminuição da intensidade do sinal fotoluminescente.³

Nanocompósitos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, tais como: reação do estado sólido⁶, síntese hidrotérmica⁷, sol-gel⁸, método dos Precursores Poliméricos (MPP)⁹, dentro outros. Entre esses métodos, o MPP se destaca pela facilidade de controle da ordemdesordem do material, e apresenta como vantagem a obtenção de materiais desordenados em baixas temperaturas e ordenados com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Logo, o aumento da temperatura de tratamento térmico leva à diminuição de níveis intermediários, ocasionado o aumento da organização estrutural e a cristalinidade do material.^{3, 10, 11}

Uma alternativa para melhoria nas propriedades luminescentes é a combinação entre dois materiais em escala nanométrica, ou seja, com o recobrimento por encapsulamento.¹² O recobrimento forma uma interface entre os dois materiais, o que gera uma relação de ordem-desordem, favorecendo o aumento da emissão fotoluminescente.¹¹⁻¹³ A inserção de defeitos estruturais na interface pode ser beneficiada pela moagem, sendo possível a obtenção de nanopartículas com alta relação de ordemdesordem de forma simples e de baixo custo.^{14, 15}

Dentre os materiais luminescentes, é possível citar a céria (CeO₂) e a zircônia (ZrO₂), as quais se destacam pela ampla variedade de aplicações, tais como: catálise, sensores de gás¹⁶⁻¹⁸, refratários¹⁹, pigmentos²⁰, abrasivos, células a combustível²¹ e bombas de oxigênio^{22, 23}. Ademais, notase que cerâmicas de CeO₂ dopadas com íons terra-raras, tais como o gadolínio (Gd³⁺), apresentam alta quantidade de defeitos estruturais, o que ocasiona na melhoria da propriedade luminescente.^{7, 24-27}

Logo, o objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades luminescentes da céria dopada com gadolínio em diferentes concentrações e recoberta com zircônia, de forma a verificar a influência da concentração do dopante e da temperatura de tratamento térmico na intensidade fotoluminescente.

Experimental

SÍNTESE

Para a síntese dos nanocompósitos de céria dopados com gadolínio, utilizou-se o Método os Precursores Poliméricos. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de citrato de cério, pela dissolução de nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₂), 6H₂O) e ácido cítrico (C₄H₂O₇) em água, na relação molar de 1 mol: 3 mol, respectivamente, em temperatura ambiente e agitação vigorosa, durante uma hora. Posteriormente, adicionou-se o óxido de gadolínio III (Gd₂O₂), previamente dissolvido em ácido nítrico (HNO₂), em diferentes concentrações molares de 10, 15 e 20%. Em seguida, adicionou-se um agente polimerizante, o etilenoglicol, para formação de uma resina polimérica, na proporção de 60%: 40% de citrato/etilenoglicol. Eliminou-se a água do meio reacional, mantendo a síntese na temperatura de 90 °C durante 2 horas. A resina obtida apresentou-se na forma de gel.

A resina foi submetida a tratamento térmico, em forno tipo mufla, a 300 °C por 2 horas, para início da pirólise. Um material escuro e macio, rico em carbono, denominado "puff" foi obtido. O "puff" foi desaglomerado com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e posteriormente levado a tratamento térmico a 500 °C por 2 horas.

Para o encapsulamento, inicialmente, os materiais anteriormente sintetizados, foram dispersos com um pequeno volume de água destilada, com auxílio de bolinhas de zircônia, sob agitação vigorosa por 4 horas. A moagem aumenta a superfície de contato, tornando o material mais reativo. Após, adicionou-se 3% em mol do precursor de zircônia (resina obtida pelo aquecimento entre citrato de zircônia e etilenoglicol, na temperatura de 90 °C por 2 horas), mantendo sob agitação vigorosa por 7 horas e em temperatura ambiente.

Após 11 horas de agitação vigorosa, as bolinhas de zircônia foram retiradas e a solução foi mantida à temperatura de 90 °C por 2 horas, para formação de uma nova resina polimérica. As resinas obtidas foram submetidas a tratamento térmico a 300 °C por 2 horas, para formação do "puff". O "puff" foi desaglomerado e submetido novamente a tratamento térmico, nas temperaturas de 330, 350 e 400 °C por 2 horas para obtenção do material encapsulado de interesse.

CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), na forma de pó. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo D–Max 2500, utilizando a radiação CuK α do cobre ($\alpha = 1,5418$ Å) com 20 variando de 10 a 75°. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As medidas de emissão fotoluminescentes foram realizadas com um comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um "lock–in" SR–530 controlado por um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A Difração de Raios X foi utilizada para identificação das fases obtidas. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós de céria dopada com gadolínio, Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}, verifica-se que todas as amostras apresentaram apenas picos referentes à estrutura cúbica do tipo fluorita, comprovada pela comparação com o arquivo JCPDS 34-0394. Picos referentes a outras fases, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados. A fase de recobrimento com 3% de zircônia forma uma fina camada na superfície do material Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x}, contudo, devido ao próprio limite de detecção do equipamento utilizado, essa não é visualizada.^{7, 13, 28} A presenca da zircônia foi confirmada pela técnica de análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), porém os resultados não serão demonstrados aqui.



Figura 1. Difratogramas de raios X do material $Ce_{1x}Gd_xO_{2z}$ em diferentes concentrações, encapsulado com 3% de zircônia tratada termicamente a 330 °C.

A técnica de Difração de raios X além de ser empregada para caracterização estrutural, pode ser utilizada para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos, usando a largura à meia altura dos picos de difração obtidos, por meio da Equação de Scherrer. ^{1, 29, 30}

A Tabela 1 ilustra os valores médios de tamanho médio de cristalitos obtidos. Nota-se que o tamanho médio do cristalito é influenciado pela concentração do íon Gd³⁺ presente. O fato pode estar relacionado à própria migração dos íons Gd³⁺ para regiões de superfície e/ou contorno de grão, dessa forma, o crescimento das partículas é reduzido em maiores concentrações do íon terra-rara dopante.^{7, 30, 31}

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito para o material $Ce_{1,x}Gd_xO_{2-z^*}$ encapsulado com 3% de zircônia tratado termicamente a 330 °C.

% Gd3+	Tamanho médio de cristalito (nm)
20%	51,1
15%	75,6
10 %	86,4

Os ensaios de fotoluminescência foram realizados para os materiais encapsulados nas temperaturas de 330, 350 e 400 °C. O recobrimento de 3% de zircônia, inicia sua deposição sobre a superfície da estrutura de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$ na tentativa de manter o padrão cristalino adotado por esse material. Esse comportamento gera certa ordem/desordem na interface entre os dois materiais. Uma vez que um material totalmente ordenado ou um totalmente desordenado não apresenta fotoluminescência. É necessária uma mínima ordem em um sistema desordenado.^{3, 11, 32} Assim, a região de interface apresenta-se diferente das estruturas dos materiais que a compõe.

Os espectros de Fotoluminescência (FL) observados para os materiais $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$, encapsulados com zircônia, são típicos de emissão de banda larga envolvendo vários processos de decaimentos radiativos, logo, em um sistema no qual a relaxação ocorre por vários modos diferentes, envolvendo numerosos estados intermediários no band gap do material. Ademais, notam-se picos finos nos espectros de FL, os quais estão ligados à emissão FL intrínsecas dos íons terras-raras presentes, uma vez que possuem os orbitais f-f semipreenchidos, e, portanto, são responsáveis por estas emissões.^{5, 11, 33}

A Figura 2 ilustra o espectro de fotoluminescência para

o material encapsulado e tratado termicamente a 330 °C, verifica-se que o material que possui maior concentração de gadolínio apresentou maior emissão fotoluminescente, apresentando a maior intensidade próximo a 450 nm. A princípio relacionou-se a maior intensidade com a maior quantidade de vacâncias apresentada nessa composição, devido à maior quantidade de dopante, sendo que a presença dos íons terras raras contribui para o aumento da desordem estrutural na rede cristalina do material.



Figura 2. Espectro de excitação para o nanocompósito de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$ encapsulado com zircônia, com a variação na concentração de Gd^{3+} em 20% (a), 15% (b) e 10% (c), com tratamento térmico a 330 ° C por 2 horas.

A Figura 3 ilustra o espectro de FL para o material encapsulado e tratado termicamente a 350 °C, nota-se que diferentemente da Figura 2, o material que apresenta maior concentração do íon Gd³⁺ apresentou menor emissão FL. A baixa emissão do material dopado com 20% de Gd³⁺ pode estar relacionada com a supressão ou quenching^{34, 35} da emissão, na qual os dopantes podem diminuir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radiativo. Porém, os materiais dopados com 10 e 15% apresentaram o pico de maior intensidade na mesma região, sendo ela próxima de 450 nm.



Figura 3. Espectro de excitação para o nanocompósito de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x}$ encapsulado com zircônia, com a variação na concentração de Gd^{3+} em 20% (a), 15% (b) e 10% (c), com tratamento térmico a 350 ° C por 2 horas.

O aumento da temperatura de tratamento térmico provoca a diminuição dos defeitos estruturais existentes dentro do *band gap* do material. De forma geral, os defeitos rasos são devidos à inserção de íons terras-raras e os defeitos profundos são devidos as vacâncias, por exemplo. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os defeitos profundos são eliminados e os defeitos rasos se mantem.³⁶ Na Figura 4, é possível visualizar que, a 400 °C, os três materiais apresentam emissão de intensidade próxima, na faixa entre 450 – 470 nm.

Logo, pela comparação entre as Figuras 2, 3 e 4, notase que o nanocompósito que apresentou maior intensidade FL foi o que contém 20% de dopante gadolínio submetido a tratamento térmico de 330 °C por 2 horas. Logo, pode-se relacionar que a maior contribuição para a intensidade FL é atribuída a ordem/desordem do material e não somente a quantidade de vacâncias presentes nesse, uma vez o material dopado com 20% apresenta a maior quantidade de defeitos, quando comparado aos materiais dopados a 15 e a 10%. ^{12, 33, 37}



Figura 4. Espectro de excitação para o nanocompósito de $Ce_{1,x}Gd_xO_{2,z}$ encapsulado com zircônia, com a variação na concentração de Gd^{3+} em 20% (a), 15% (b) e 10% (c), com tratamento térmico a 400 ° C por 2 horas.

Conclusões

Nesse estudo, pós monofásicos de estrutura cúbica, foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. Nota-se que a formação do nanocompósito de céria com zircônia pode gerar ordem/desordem na interface entre os dois materiais, favorecendo a emissão fotoluminescente. A adição do dopante Gd3+ possibilita um aumento na desordem estrutural do sistema, logo, esse favorece os defeitos e os níveis intermediários eletrônicos dentro do band gap. A amostra dopada com 20% de Gd³⁺, tratada termicamente a 330 °C por 2 horas, apresentou maior intensidade de emissão, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os níveis intermediários comecaram a desaparecer, gerando maior ordem na estrutura e, por consequência, a emissão foi reduzida. Outro aspecto que pode reduzir a emissão é alta concentração de dopante, uma vez que pode ocorrer o quenching da emissão. O Método dos Precursores Poliméricos possibilitou um controle da ordem/desordem do sistema o que gerou um controle da propriedade fotoluminescente.

Agradecimentos

Agradecimento ao suporte financeiro da CHAMADA PÚBLICA N° 07/2016 – PROGRAMA DE APOIO A NÚCLEOS EMERGENTES – PRONEM/FAPEG/CNPq, CNPq/Universal 485518/2013-9; CAPES/PROCAD 2013/2998/2014, ao Instituto de Química da UFG/RC. Bolsas CNPq, CAPES e FAPEG

Referências

- Pereira, S.; Paranhos, M.; Eduardo, A.; Santos, M.; Li, M.; Longo, E.; Motta, F.; Figueiredo, A.; Cerâmica 2014, 77, 353.
- 2. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; Quím. Nova 2005, 28, 1.
- Lucena, P.; Pontes, F.; Pinheiro, C.; Longo, E.; Pizani, P.; Lázaro, S.; Souza, A.; Santos, I.; Cerâmica 2004, 50, 314.
- Niyama, E.; Alencar, A. C.; Vila, L. D. d.; Stucchi, E. B.; Davolos, M. R.; Quím. Nova 2004, 27, 183.
- Bhat, N. A.; Sangunni, K.; Rao, K.; J. Non-Cryst. Solids 2003, 319, 1.
- 6. Cesarin-Sobrinho, D.; Netto-Ferreira, J. C.; Quím. Nova 2002, 25, 1.
- Gonçalves, R.; Castro, D.; Santos, M.; Figueiredo, A.; Barrado, C.; Leite, E.; Godinho Jr, M.; Cerâmica 2013, 59, 351.
- Oliveira, H. F. N.; Trinca, R. B.; Gushikem, Y.; Quím. Nova 2009, 32, 5.
- Melo-Costa, A. C. F.; Ramalho, M. A. F.; Neiva, L. S.; Júnior, S. A.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L.; Rev. Eletr. de Mat. e Processos 2007, 2, 3.
- 10. Pinto, C.; Ferri, E.; Blucher Chem. Eng. Proceedings 2015, 1, 3.
- Eduardo, A. C.; Pereira, S. C.; Silva, P. D.; De Figueiredo, A. T.; Barrado, C. M.; Li, M. S.; Longo, E.; Advances in Applied Spectroscopy: Concepts and Techniques, 2017.
- Gonçalves, R. F.; Figueiredo, J. T.; De Figueiredo, A. T.; Li, M. S.; Longo, E.; Godinho, M. J.; CrystEngComm 2013, 15, 17.
- Rodrigues, M. H. M.; Figueiredo, J. T. O.; Borges, K. C. M.; de Fátima Gonçalves, R.; Li, M. S.; do Carmo Gurgel, M. F.; Carreño, N. L. V.; de Azevedo Marques, A. P.; Motta, F. V.; Junior, M. G.; Rev. Bras. de Eng. e Sustentabilidade **2018**, 5.
- Biondo, V.; de Medeiros, S. N.; Paesano Jr, A.; Ghivelder, L.; Hallouche, B.; da Cunha, J. B. M.; Solid State Sci. 2009, 11, 8.
- 15. Ribeiro, M.; Abrantes, J. C. C.; Cerâmica Industrial 2001, 6, 2.
- 16. Suzuki, T. S.; Sakka, Y.; Nakano, K.; Hiraga, K.; J. Am. Ceram. Soc.

2001, 84, 9.

- Thill, A.; Zeyons, O.; Spalla, O.; Chauvat, F.; Rose, J.; Auffan, M.; Flank, A. M.; Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 19.
- Ensafi, A. A.; Mahmoodi, A.; Rezaei, B.; Sensors and Actuators B: Chem. 2019, 126683.
- 19. Ren, B.; Li, Y.; Nath, M.; Yan, S.; Wang, Q.; Ceram. Int. 2018, 44, 15.
- 20. Calatayud, J. M.; Alarcón, J.; Dyes Pigm. 2017, 146.
- Fini, D.; Badwal, S. P.; Giddey, S.; Kulkarni, A. P.; Bhattacharya, S.; Electrochim. Acta 2018, 259.
- 22. Hu, L.; Hu, H.; Lu, W.; Lu, Y.; Wang, S.; Mater. Res. Bull. 2019, 110605.
- Zheng, Y. e.; Xing, Z.; Hua, W.; Kongzhai, L.; Yuhao, W.; Yonggang, W.; J. of Rare Earths 2014, 32, 9.
- 24. Schroder, D. K.; Semiconductor material and device characterization: John Wiley & Sons, **2015**.
- Ma, R.; Zhang, S.; Wen, T.; Gu, P.; Li, L.; Zhao, G.; Niu, F.; Huang, Q.; Tang, Z.; Wang, X.; Catal. Today 2019, 335.
- Feng, Z.; Ren, Q.; Peng, R.; Mo, S.; Zhang, M.; Fu, M.; Chen, L.; Ye, D.; Catal. Today 2019, 332.
- 27. Hossain, M. A.; Son, C.; Lim, S.; J. Ind. Eng. Chem. 2018, 65.
- Imashuku, S.; Uda, T.; Nose, Y.; Awakura, Y.; J. Alloys Compd. 2010, 490, 1.
- Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction, Addison: Wesley Mass, 1978.
- Matos, M.; Faria, E.; Ciuffi, K.; Rocha, L.; Nassar, E.; Verelst, M.; Quím. Nova 2018, 41, 8.
- Cassia-Santos, M.; Mendes, S.; Gurgel, M.; Figueiredo, A.; Godinho Jr, M.; Braz, C.; Longo, E.; Cerâmica 2014, 60, 354.
- Wright, H. K.; Edwards, G. V.; Photoluminescence Research Progress: Nova Science Publishers, 2008.
- Eduardo, A. C.; de Figueiredo, A. T.; Siu Li, M.; Longo, E.; Ceram. Int. 2014, 40, 10.
- 34. Botero, E.; Eiras, J.; Garcia, D.; Cerâmica 2009, 55, 335.
- 35. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L.; Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 11.
- Martins, R. F.; Neri, C. R.; de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; de Oliveira, K. T.; Quím. Nova 2010, 33, 10.
- 37. Marques, A. P. A.; Tanaka, M. T. S.; Longo, E.; Leite, E. R.; Rosa, I. L. V.; J. of Fluorescence 2011, 21, 3.

Aline M. Bernardes¹, Ariadne C. Eduardo^{1,2*}, Yagly G. dos S. Gomes², Lidianne D. de Alvarenga^{1,3}, Rosana de F. Gonçalves¹ & Mario J. Godinho^{1,2}

¹ UFG - Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química - Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão – GO, 75704-020.

² UFG - Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física - Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão – GO, 75704-020

³ SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1140, Setor Universitário, Catalão – GO, 75704-020

* E-mail: arycanedo@gmail.com.

Artigo Geral 9

Produção de Componentes de Células Fotovoltaicas Sensibilizadas de Baixo Custo de 3ª Geração

Camila dos S. de Jesus, Kellen C. M. Borges, Nicole C. S. da Silva, Murillo H. de M. Rodrigues, Maria R. de C. Santos, Rosana de F. Gonçalves & Mário G. Júnior

As células solares sensibilizadas por corantes apresentam-se como uma nova opção de custo e eficiência em produção de energia limpa. Dessa forma, a utilização de novos sensibilizadores e novos processamentos nos componentes dos eletrodos destas células se faz necessária para uma maior popularização. Assim, neste trabalho, foram estudados materiais como o óxido de grafeno, TiO₂ e sensibilizadores a base de antocianinas obtidos por rotas simples e que apresentaram bons resultados. As propriedades estruturais e ópticas indicaram que os pós P25 e TiO₂ sensibilizados podem ser aplicados como fotoanodos e o óxido de grafeno como contra-eletrodo nas células fotovoltaicas de baixo custo.

Palavras-chave: óxido de grafeno; TiO₂; células solares.

Dye-sensitized solar cells are a new option for cost and efficiency in clean energy production. Thus, the use of new sensitizers and new processing in the electrode components of these cells is necessary for further popularization. Thus, in this work we studied materials such as graphene oxide, TiO_2 and anthocyanin-based sensitizers obtained by simple routes that showed good results. The structural and optical properties indicated that sensitized P25 and TiO_2 powders can be applied as photo anodes and graphene oxide as a counter electrode in low cost photovoltaic cells.

Keywords: graphene oxide; TiO,; solar cells.

Introdução

O desenvolvimento de novas fontes de energia que sejam renováveis e limpas está ganhando destaque atualmente devido à preocupação com o meio ambiente e com o efeito estufa¹. Uma das alternativas de produção de energia limpa são aquelas produzidas através da energia solar por células fotovoltaica, sendo esta muito promissora para o Brasil por ser um país tropical².

No momento, 90% da fabricação das células comercializadas são constituídas de silício monocristalino ou policristalino. Porém, a limitação para popularização dessas células fotovoltaicas está relacionada ao alto custo de seus processos de refinamento, que precisa chegar a 99% de pureza, passando por processos químicos os quais devem atingir uma concentração máxima de 0,2 ppb de impurezas^{3,4}. Contudo, a ciência vem buscando o desenvolvimento de novas células fotovoltaicas. Atualmente, existem três gerações de células solares: a 1ª geração denominada Wafer (baseada no silício), a 2ª geração a partir de filmes finos comerciais e a 3ª geração com os filmes finos emergentes. As células fotovoltaicas sensibilizadas com corantes (DSSCs- Dye-Sensitized Solar Cell) são da categoria de células solares de 3º geração, as quais são objeto de estudo deste trabalho5.

Uma DSSC é composta por dois eletrodos (um positivo e outro negativo) separados por um eletrólito. O eletrodo negativo (fotoanodo) consiste de uma pequena placa de vidro, recoberta por um substrato condutor transparente de óxido de estanho dopado (SnO₂) ou material similar. Sobre o condutor transparente é depositada uma fina camada com nanopartículas de TiO, e sobre esse semicondutor é depositada uma camada de sensibilizador. O sensibilizador é o elemento ativo na célula solar sensibilizada por corante, pois é ele que quando depositado na superfície das nanopartículas de TiO₂, que consegue melhorar a absorção de luz com comprimentos de onda de 400nm a 800nm. Desta forma, o sensibilizador gera elétrons que podem ser transferidos para a banda de condução deste óxido semicondutor. Já o eletrodo positivo (contraeletrodo), consiste de uma camada de catalisador de platina ou de

material compostos à base de grafite, que é depositado sobre a parte condutora da placa de vidro. Depois de preparados os eletrodos, é feito então um sanduíche deles com o eletrólito ao centro. Este eletrólito consiste de um líquido não aquoso de acetonitrila, em que existem íons de iodo em solução (CH₃CN/3-metil-2- oxazolidinona(NMO) (peso% 50:50) contendo 0,3 M LiI e 30 mM I2) ⁶. Quando a DSSC está em operação, no eletrólito há conversão de iodeto, I⁻, em triiodeto, I³⁻ de forma regenerativa⁷. O esquema de uma célula fotovoltaica é mostrado na Figura 1.



Figura 1. Esquema da célula fotovoltaica sensibilizada por corante

Em decorrência da grande busca de desenvolvimento tecnológico dessas células, muitos investimentos estão sendo realizados em compostos à base de grafite para serem utilizados como semicondutores em DSSCs. Um deste compostos pode ser, por exemplo, o óxido de grafeno (GO), que possui grandes aplicabilidades na indústria, sendo um material de fácil sintetização que apresenta excelente condutividade, estabilidade química, possuindo inúmeras aplicações e relativamente fácil de funcionalizar, potencializando assim suas propriedades^{8,9}. A síntese do GO se baseia no método desenvolvido por Hummers, em 1958 que consiste na oxidação do grafite por diferentes agentes oxidantes, tais como o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o permanganato de potássio (KMnO₄), o que confere ao GO uma estrutura com grupos oxigenados em suas extremidades (hidroxilas, carbonilas e grupamentos epóxi), resultando em defeitos estruturais¹⁰. Outros componentes de interesse são os semicondutores nanoestruturados, como no caso

do óxido de titânio (TiO₂), que são materiais que possuem vasta aplicabilidade devido a propriedade fotocondutora. É um óxido metálico, semicondutor do tipo n, com alta estabilidade química, baixo custo, não tóxico, alta atividade fotocatalítica e alta eficiência de conversão fotoelétrica. O TiO, apresenta três fases polimórficas anatase, rutilo e brookita, e suas propriedades físico-químicas tornam esse material um excelente conversor de energia solar¹¹. A forma comercial do TiO, é conhecida por P25, que possui em sua composição as fases anatase e rutilo, sendo bastante adotada na fabricação de células solares sensibilizadas por corante por ser uma fonte relativamente barata de nanopartículas de TiO₂¹². O emprego de TiO₂ nanoparticulado na forma de filme de 2 a 50 nm apresenta boa absorção de luz ultravioleta na faixa entre 350-380nm. Porém, a luz solar contém 5% da saída espectral na região de UV e 45% é luz visível10. Com a finalidade de aumentar a absorção espectral de TiO, na região visível, é utilizada então a sua dopagem com um sensibilizador. Em que, o sensibilizador aumenta o caminho óptico da camada e resulta na conversão da energia luminosa em eletricidade através do evento de transferência de elétrons entre o corante (sensibilizador) e o óxido metálico, transformando-se em células solares com alta eficiência de geração de fotocorrente¹³⁻¹⁵. As atuais DSSCs apresentam na composição do sensibilizador, metais pesados a base de complexos bipiridínicos de Ru II, que são poluentes ao meio ambiente e de alto custo.

A partir desse viés, desenvolveu-se neste trabalho a síntese do GO e TiO_2 , para produção de filmes finos aplicáveis em células solares sensibilizadas por corante a base de antocianinas obtidas do extrato da jabuticaba (Myrciaria jabuticaba), encontrada com abundância no Centro-Oeste brasileiro a qual auxilia na absorção de luz visível. O desenvolvimento e modificações de rotas sintéticas e de processamento do GO, TiO₂ e dos sensibilizadores nas DSSCs, podem melhorar significativamente a densidade de corrente e a eficiência de conversão de energia devido ao aumento da adsorção do corante, à redução da resistência à transferência de carga e à taxa de transporte de elétrons, aumentando assim a densidade de corrente^{16,17}. O fundamento deste trabalho está voltado na diminuição dos custos dos materiais componentes de células solares sensibilizadas, propondo novos materiais e novos processamentos de alguns deles. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a síntese do GO e do TiO₂ e a extração das antocianinas da jabuticaba, componentes estes que podem ser utilizados, respectivamente, como fotoanodo e contraeletrodo sensibilizado em células solares sensibilizadas por corante. A caracterização estrutural e óptica destes materiais foram realizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de UV-vis, visando, assim, direcionar a aplicabilidade destes materiais nas DSSCs. Além disso, a comparação entre o TiO₂ sintetizado e o P25 comercial também foi fonte deste estudo.

Procedimento Experimental

PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno (GO) foi obtido a partir de 2g de pó de grafite e 1g de nitrato de sódio, que foram adicionados a um balão de fundo redondo previamente resfriado com 46 mL de ácido sulfúrico concentrado, sob agitação. Em seguida, 6 g de permanganato de potássio foram adicionados lentamente à suspensão. A taxa da adição foi cuidadosamente controlada para evitar que a temperatura da suspensão excedesse 20 °C, até o permanganato ser adicionado. O banho de gelo foi então removido e a temperatura da suspensão foi mantida em 35°C durante 1 hora. No decorrer da reação, formou-se uma suspensão cinza acastanhada e com efervescência decrescente. Ao final de 1 hora, 92 mL de água destilada foram lentamente adicionados nesta suspensão, ocasionando uma efervescência violenta, com o aumento da temperatura para 98°C, mantendo-se nesta temperatura durante 15 minutos. Diluiu-se a suspensão com adição de 280 mL de água destilada quente (90 °C), com posterior inserção de 24 mL de peróxido de hidrogênio 3%, com o objetivo de reduzir o permanganato residual e o dióxido de manganês em sulfato de manganês solúvel incolor, com a obtenção de uma mistura com coloração marrom-amarelado, mantida em repouso por 24 horas. A suspensão foi centrifugada e lavada com água destilada até o pH do sobrenadante ficar próximo a 7. O precipitado (GO sólido) foi obtido após centrifugação e secagem na mufla a 90°C.

SÍNTESE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TIO₂)

O método de coprecipitação foi utilizado para a síntese do dióxido de titânio. Inicialmente, pesou-se 1,1775 g do precursor TiOSO₄, e em seguida, foi preparada uma solução aquosa com concentração de 0,25 mol/L, obtendo-se uma suspensão de coloração branca, mantida sob agitação e aquecimento a 55°C, até total solubilização. Em seguida, o agente mineralizador NH₄OH (1,0 mol/L) até pH 7, formando-se uma suspensão de coloração branca. Após isto, a solução resultante foi centrifugada e lavada com água destilada, até pH 7, e o precipitado foi seco em estufa a 80 °C. Por fim, calcinou-se o material obtido em mufla a 400°C por 3 horas, para a formação da fase de interesse.

EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DA JABUTICABA (MYRCIARIA CAULIFLORA):

A coleta das jabuticabas foi realizada no mês de setembro, foram levadas para o laboratório, retirou-se o miolo, a casca foi limpa em água corrente e levada a estufa durante 48 horas em temperatura de 40 °C. Após isto, 40,0125g de cascas foram picadas em pedaços menores e colocadas em solução de etanol: ácido clorídrico, com 90%: 10% (v/v), respectivamente. A solução contendo a casca foi macerada e reservada em um frasco âmbar envolto com papel alumínio, e durante 5 dias ficou reservada na geladeira fora do abrigo de luz. Posteriormente, filtrou-se a mistura, e foi obtido um corante de coloração roxa. O extrato obtido foi transferido novamente ao frasco âmbar com as condições anteriores.

CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de UV- vis, cálculo de Scherrer e espectroscopia de infravermelho. Utilizou-se difração de Raios X para a verificação da formação da fase de interesse do óxido de grafeno e do TiO_2 , bem como a comparação dele com o comercial (P25). O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens D-5000, com radiação Cu K α e um monocromador de LiF 100 com as amostras na forma de pó. Esses difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Nas análises dos pós por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utilizou-se um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu, modelo UV 1650. Adaptou-se um porta amostra para a inserção dos pós e foi usado o sulfato de bário (BaSO₄) como material de referência. A partir dos espectros de reflectância, determinou-se a energia da banda proibida (*band gap*) dos pós obtidos, utilizando-se a equação proposta por Wood e Tauc.

Para as caracterizações na região do infravermelho (FT-IR) dos pós em estudo, o equipamento utilizado foi um Bruker modelo Equinox 55 programado em modo de transmitância. Para as análises dos materiais, com o auxílio de um almofariz e um pistilo, esses foram desaglomerados e, em seguida, misturados com brometo de potássio (KBr), previamente secos, e então os materiais foram conformados em pastilhas, sendo realizada a análise.

Resultados e Discussões

O óxido de grafeno (GO), TiO_2 e P25 foram caracterizados por DRX, obtendo-se as fases cristalinas de interesse. Através da análise dos difratogramas (Figura 2ab) constatou-se que em todas os materiais obtiveram a fase de interesse. No caso do TiO₂ e P25, obtiveram-se as fases anatase e rutilo de acordo com as fichas cristalográficas ICDD 21-1272 e ICDD 21-1276, respectivamente (Figura 2). Para o GO, a fase também foi obtida, de acordo com a ficha ICDD 25- 0284 (Figura 3). Os índices de Miller estão representados para todos os picos nos difratogramas.



Figura 3. Difratograma do óxido de grafeno.

Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados para todos os pós conforme a equação de Scherrer, (Equação 1):

$$t = \frac{0.9 \lambda}{(\sqrt{\beta m^2 - \beta s^2}) \cos \theta}$$
(1)

em que, t é o tamanho dos cristais, λ o comprimento de onda do feixe de raios X do equipamento, β_M e β_S a largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra e do padrão de sílica, respectivamente¹⁸. Para os cálculos de tamanho médio de cristalito (Tabela 1), utilizou-se a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade das amostras. Para o TiO_2 e P25, (Figura 2) foram utilizados os picos com índices de Miller (101) e para o GO o pico com índice de Miller (002), em que para todos os materiais, foram obtidos nanoparticulas, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos.

Material	Tamanho de Cristalito (nm)
TiO ₂	4,63
P25	16,42
GO	4,01

Para a confirmação estrutural do TiO_2 , P25 e GO utilizou-se a espectroscopia de infravermelho. Os espectros de infravermelho para o TiO_2 sintetizado e P25 são apresentados na Figura 4, com as principais bandas de absorção na região de 450- 4000 cm⁻¹.



Figura 4. Espectro de infravermelho do P25 e TiO₂.

Na Tabela 2, verificam-se as principais frequências vibracionais (em cm⁻¹) para as as ligações presentes no TiO_2 e P25, com a presença de ligações hidroxilas de superficie, Ti-OH e O-Ti-O em ambos os espectros, visualizando-se a obtenção dos compostos de interesse. ¹⁹⁻²¹

Matarial	Número de Onda (cm-1)			
Material	O-H	Ti-OH	O-Ti-O	
TiO ₂	3684,0	1705-1273,0	1083,9-667,3	
P25	3674,3	1710-1537,2	1087,8-432,0	

Tabela 2. Frequências vibracionais das ligações presentes no TiO_2 e P25.

A composição dos grupos orgânicos do GO foi avaliada por espectroscopia no infravermelho (Figura 5), com regiões características do GO em: 1235 cm⁻¹ grupos funcionais epóxi (C–O–C), 1560 cm⁻¹ referente à hibridização sp² (C=O), a banda alargada de 3000–3500 cm⁻¹ correspondente às vibrações de estiramento O–H, picos abaixo de 900 cm⁻¹ representam uma assinatura estrutural muito complexa²². Assim, os dados do FT-IR verificam a existência de grupos epoxi no GO e demonstram que os grupos –C=O e –OH estão presentes, conforme a literatura²³.



A energia da banda proibida (*band gap*) (E_{gap}) pode ser estimada a partir da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta- visível (UV-vis). A partir dos espectros de reflectância difusa se estabelece a energia da banda proibida (*band gap*) para o TiO₂ (Figura 6), P25 (Figura 7) e GO (Figura 8), utilizando-se a Equação 2, proposta por Wood e Tauc:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^2$$
 (2)

em que, α é a absorbância, v a frequência, h a constante de Planck e $E_{_{gap}}$ a energia do *band gap* óptico²⁴.



Verifica-se que o band gap óptico (E_{gap}) para todos os materiais em estudo estão na faixa dos semicondutores com absorção de luz na região UV (Figuras 9 e 10).



Figura 9. Espectros UV- vis para o TiO, e P25.



A análise do E_{gap} destes materiais é de grande importância para que os mesmos possam ser posteriormente aplicados em células fotovoltaicas. A obtenção de maior E_{gap} para o GO em relação ao TiO₂ e P25 é satisfatório para a aplicação nas DSSCs, pois evidencia que as bandas do contra eletrodo (GO) podem ultrapassar a fronteira da banda de condução do fotoanodo (TiO₂/P25), o que facilita a injeção de cargas fotogeradas na banda do fotoanodo^{25, 26.}

A caracterização das antocianinas obtidas a partir do extrato de jabuticaba foi realizada em um UV-vis em pH 1,0 e 4,5 e em 510 nm, comprovando extração com êxito, porém os espectros não serão demonstrados nesse trabalho. Já as absorções na faixa do ultravioleta para o TiO_2 e P25 em 316 nm e 301 nm, respectivamente, mostram que estes materiais realmente precisam ser sensibilizados nas DSSCs para que amplie suas faixas de absorção, demostrando a importante função que o corante sensibilizador desempenha na célula fotovoltaica, para que possa efetivamente ocorrer a transformação de luz solar em energia elétrica.

Conclusão

Os materiais TiO, e GO foram sintetizados em laboratório, obtendo-se a fase de interesse. Além disso, o TiO₂ sintetizado demonstrou propriedades estruturais e ópticas semelhantes ao material comercial (P25), ambos com estrutura anatase e rutilo, e com valores de band gap (Egap) na faixa dos semicondutores, com absorção na região do ultravioleta, sendo estes obtidos por métodos relativamente simples e de baixo custo. Com base nas propriedades estruturais e ópticas verifica-se que os pós P25/TiO₂ sensibilizados por antocianinas extraídas da jabuticaba podem ser aplicados como fotoanodos e o GO como contra- eletrodo nas células fotovoltaicas sensibilizadas com corantes. E que realmente se faz necessário sensibilizar o TiO₂/P25 com corante, para que os mesmos possam absorver na região do visível. Os materiais desenvolvidos neste trabalho, poderão ser aplicados em protótipos e futuramente poderão ser utilizados como células fotovoltaicas em empresas, residências, hospitais, escolas, etc. como fonte de energia limpa e de baixo custo para a população.

Referências

- Sonai, G. G.; Melo JR, M. A.; H. B. Nunes, J. H. B.; Megiatto JR, J. D.; Nogueira, A. J. Química Nova. 2015, 38, 10. [CrossRef]
- 2. Souza, A.; Aristone, F. InterEspaço. 2016, 2, 7.[Crossref]
- Farias, L. A.; Pereira Júnior, V. N.; Costa, B. P.; Macedo, I. P.; Farias, A. V. A.; Campos, A. L. P. S. HOLOS. 2010, 26, 3.[CrossRef]
- Vitoreti, A. B. F.; Vaz, R.; Pena, A. L.; Raphael, E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A. Rev. Virtual Quim. 2017, 9, 4.[CrossRef]

Artigo Geral 9

- Raphael, E.; Silva, M. N.; Szostak, R.; Schiavon, M. A.; Nogueira, A. F. Quim. Nova. 2018, 41, 1.[CrossRef]
- Deb, S.K., Ferrere, S.; Frank, A.J.; Geegg, B.A.; Huang, S.Y.; Nozik, A.J.; Schlichth"orl, Z. and Zaban, A.; 26a IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anahein, Califórnia
- Agnaldo, J.S.; Bastos, J.B.V.; Cressoni J.C. e Viswanathan, G.M.; Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, (2006). [CrossRef]
- Maurya, C. M.; Srivastava, P.; Bahadur, L. Optical Materials. 2016, 52.[CrossRef]
- Siddick, S. Z.; Lai, C. W.; Juan, J. C. Materials Science in Semiconductor Processing. 2018, 74.[CrossRef]
- Panzarasa, G.; Consolati, G.; Scavini, M.; Longhi, M.; Quasso, F. Journal of Carbon Research. 2019, 5, 6. [CrossRef]
- Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Nature. 2007, 448, 26. [CrossRef]
- Shengyuan, Y.; Peining, Z.; Nair, A. S.; Ramakrishna, S. Journal of Materials Chemistry. 2011, 21, 6541.[CrossRef]
- Al-Attafi, K.; Nattestad, A.; Wu, Q.; Ide, Y.; Yamauchi, Y. Chemical Communications. 2018, 54.[CrossRef]
- Gu, P.; Yang, D.; Zhu, X.; Sun, H.; Li, J. Chemical Physics Letters. 2018, 693.[CrossRef]
- Zhao, J.; Wu, J.; Zheng, M.; Huo, J.; Tu, Y. Electrochimica Acta. 2015, 156.[CrossRef]
- Tang, Q.; Wang, X.; Yang, P.; He, B. Angew. Chem. Int. 2016, 55.[CrossRef]
- Ghann, W. E.; Kang. H.; Uddin. J.; Chowdhury. F. A.; Khondaker. S. I.; Moniruzzaman. M.; Kabir. M. H.; Rahman. M. M. Chemengineering. 2019, 3, 7.[CrossRef]
- Callister, W.D.; Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma abordagem integrada, 4^a ed., LTC Editora: São Paulo, 2014.
- Costa, A. C. F. M.; Vilar, M. A.; Lira. H. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. Cêramica. 2006, 52, 324. [CrossRef]
- Rodrigues, E. C.; Soares, L. A.; Modenes Jr, M. A.; Sene, J. J.; Bannach, G.; Claudio T. Carvalho, C. T.; Ionashiro, M. Eclética Química. 2011, 36,1. [CrossRef]
- De Oliveira, A. H. P.; Moura, J. A. S.; De Oliveira, H. P. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2013, 23, 2. [CrossRef]
- Lee, D. W.; De Los Santos L. V.; Seo, J. W.; L. L. Felix.; Bustamante, A. D.; Cole, J. M.; Barnes, C. H. W. J. Phys. Chem. B. 2010, 114. [CrossRef]
- 23. Aliyev, E.; Filiz, V.; Khan, M. M.; Lee, Y. J.; Abetz, C.; Abetz, V.

Nanomaterials. 2019, 9, 1180.[CrossRef]

- Orhan, E.; Anicete-Santos, M.; Maurera, M. A. M. A.; Pontes, F. M.; Souza, A. G.; Andre's, J.; Beltra'n, A.; Varela, J. A.; Pizanie, P. S.; Taftf, C. A.; Longo, E. Journal of Solid State Chemistry. 2005, 178. [CrossRef]
- Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G.; Lin, Y.; Xie, Y.; Wei, Y. Chem. Soc. Rev. 2017, 46.[CrossRef]
- 26. López, R.; Gómez, R. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012, 61.[CrossRef]

Camila dos S. de Jesus¹, Kellen C. M. Borges^{2*}, Nicole C. S. da Silva¹, Murillo H. de M. Rodrigues¹, Maria R. de C. Santos¹, Rosana de F. Gonçalves^{1,3} & Mário G. Júnior^{1,2}

 ¹ UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Química- RC, CEP 75.704– 020, Catalão, GO, Brasil
 ² UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física- RC, CEP 75.704– 020, Catalão, GO, Brasil

³ UNIFESP-Universidade Federal de São Paulo, Rua Prof. Artur Riedel, 275, CEP 09972-270, Diadema, SP, Brasil

* E-mail: kellenquim@gmail.com

Artigo Geral 10

Síntese de Condutores Protônicos de Cerato de Estrôncio (SrCeO₃) pelo Método dos Precursores Poliméricos para Uso em Células a Combustíveis

Dayane A. de Castro, Yagly G. dos S. Gomes, Ariadne C. Eduardo, Nara L. de Oliveira, Kellen C. M. Borges, Rosana de F. Gonçalves, Maria R. de C. Santos & Mario G. Junior

O crescente aumento tecnológico traz consigo a necessidade de se produzir novos materiais que atendam tal evolução de maneira sustentável. Nesse sentido, o estudo de perovskitas de cerato de estrôncio SrCeO₃ torna-se de grande relevância, visto que estes materiais possuem propriedade de condução protônica e são bastante utilizadas como eletrólito sólido para células a combustíveis de óxido sólido, as quais são muito importantes para a geração de energia com baixas ou nenhuma emissões de poluentes, por meio de combustíveis renováveis. Logo, o presente trabalho visou sintetizar o SrCeO₃ pelo método do precursor polimérico dopado e não dopado e caracterizá-los estruturalmente.

Palavras-chave: células a combustível; precursores poliméricos; cerato de estrôncio.

The increasing technological increase brings with it the need to produce new materials that meet this evolution in a sustainable way. In this sense, the study of $SrCeO_3$ strontium kerate perovskites is of great relevance, since these materials have proton conduction property and are widely used as solid electrolyte for solid oxide fuel cells, which are very important for low or no pollutant power generation through renewable fuels. Therefore, the present work aimed to synthesize $SrCeO_3$ by the doped and undoped polymeric precursor method and to characterize them structurally.

Keywords: fuel cells; polymeric precursors; strontium cerate.

Introdução

Em meio às preocupações energéticas mundial relacionadas com a poluição dos combustíveis fósseis, as células a combustíveis têm sido consideradas como uma das alternativas tecnológicas por apresentarem potenciais na produção de energia elétrica limpa. Além disso, o uso destas células, utilizando-se combustíveis renováveis como o hidrogênio, pode ajudar a diminuir a dependência dos combustíveis, o que seria uma condição extremante importante para os dias atuais¹⁻⁴.

Por definição, uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia química em energia elétrica combinando eletroquimicamente um combustível e um oxidante através de um eletrólito sólido posicionado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo, formando o que é denominado de célula unitária⁵. Vários tipos de células de combustíveis estão disponíveis de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, o qual determina sua temperatura de operação. Ex: a célula de combustíveis de: membrana de eletrólito polimérico (PEMFC), óxido sólido (SOFC), carboneto fundido (MCFC), ácido fosfórico (PAFC) entre outras⁶.

A capacidade da geração de energia (W) baseadas em células a combustíveis pode variar na gama de vários watts a centenas de watts. Células a combustível de baixa potência podem ser usadas para alimentação ou carregamento de baterias de dispositivos eletrônicos de baixa capacidade, tais como telefones celulares, câmeras digitais e computadores. Instalações de energia, com a capacidade de várias centenas de watts, podem ser usadas para fornecer energia a grandes edifícios residenciais, fazendas, indústrias e outras instalações^{2, 7}. Desta forma, as células a combustíveis são vistas como fontes promissoras na geração de energia, podendo ser utilizada em qualquer ocasião, pois não depende das condições climáticas da região como acontece para outras fontes de energia como a energia eólica e solar.

Nos últimos anos, a célula a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell- SOFC) utilizando cerâmicas sólidas como eletrólito e com temperatura de operação na faixa de 800 a 1000°C tem sido motivo de muito estudo entre pesquisadores, devido à sua alta eficiência na conversão de energia. Em comparação às outras tecnologias de conversão de energia, a célula a combustível de óxido sólido tem se destacado por possuir as seguintes vantagens: possui uma alta eficiência da conversão de energia; capacidade de co-geração de energia e calor; não utiliza metais preciosos como catalisadores^{1.6}. Além disso, oferece maior flexibilidade quanto aos combustíveis utilizados como por ex., o uso de hidrogênio, metanol, etanol e até o monóxido de carbono^{8,9}.

Com base na carga do íon transportado pelo eletrólito, as células combustíveis de óxido sólido podem ser divididas em duas categorias: os eletrólitos que conduzem ânions como, por exemplo, íons O²⁻ são denominados condutores iônicos. E os eletrólitos que conduzem prótons H⁺ são denominados condutores protônicos¹⁰.

Com a preocupação de tornar o processo cada vez menos impactante e sustentável, atualmente, o grande desafio de vários pesquisadores é diminuir a temperatura de operação dessas células para 400 °C a 700 °C, mantendo a sua eficiência. A redução da temperatura de funcionamento destes dispositivos eletroquímicos para a temperatura intermediária pode gerar vantagens significativas, tais como: um tempo de vida útil mais longo para a célula, escolha de materiais mais flexíveis de menor custo e menores custos de fabricação¹¹, permitindo, assim, redução de custo do produto final. Com base nestes argumentos, é desejado o desenvolvimento de eletrólitos sólidos que operem em temperaturas intermediárias, sendo estes uns dos fatores de grande importância para viabilizar economicamente a fabricação dessas células^{1, 3, 12, 13}.

Dentre uma variedade de materiais possíveis para serem utilizados como eletrólitos sólidos, os materiais cerâmicos com a estrutura da perovskita tais como: BaCeO₃, SrCeO₃, SrZrO₃, BaZrO₃, estão recebendo cada vez mais atenção por causa de seu desempenho em temperaturas na faixa de 600°C e 800°C com elevada condutividade de prótons. Além disso, esses materiais podem ser dopados com uma variedade de cátions como Y³⁺, Gd³⁺, In³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ e Yb^{3+,} a fim de melhorar a sua condutividade protônica⁸, ¹⁴⁻¹⁷. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi investigar a obtenção do cerato de estrôncio puro e dopado pelo método dos precursores poliméricos para uso em células a combustíveis.

Metodologia

O rota sintética utilizada neste trabalho para a obtenção dos materiais foi o método dos precursores poliméricos, por meio do qual, é obtida uma resina através da reação de esterificação entre um ácido hidroxicarboxílico e um poliálcool em presença de soluções aquosas dos nitratos dos metais de interesse. Para a síntese dos materiais correspondentes $SrCeO_3$, $SrCe_{0.95}Gd_{0.05}O_3$, $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$,foram obtidas primeiramente as relações estequiométricas para o citrato de cério, citrato de gadolínio e citrato de estrôncio na proporção de 1 mol do metal precursor para 3 mols de ácido cítrico. As relações estequiométricas das massas utilizadas em cada procedimento estão citadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relação estequiométrica utilizada na síntese.

Matarial	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sr(NO ₃) ₂	Gd ou	Ácido	Etilenoglicol
Iviateriai	(g)	(g)	Yb (g)	cítrico (g)	(g)
SrCeO ₃	12,6120g	6,1477	-	33,4876	4,4650
$\mathrm{SrCe}_{0,95}\mathrm{Gd}_{0,05}\mathrm{O}_3$	12,6120g	6,4713	0,2771	35,2450	4,7000
SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O ₃	12,6120g	6,4713	0,3012	35,2450	4,7000

Para a síntese do material SrCeO₃, as massas do Ce(NO₃)₃.6H₂O (NOAH Technologies Corporation -99.9%) e C₆H₈O₇ (P.A. – A.C.S - 99,5%) e foram pesadas e dissolvidas em 80 mL de água destilada em um béquer de 250 mL sob agitação magnética constante. Após a solubilização, transferiu-se esta solução para um balão volumétrico de 250 mL completando o volume até o menisco. Para a solução do citrato de estrôncio procedeuse da mesma forma, pesando-se as massas do Sr(NO₃)₂ (Synth - 99,0%) e do C₆H₈O₇ dissolvendo-as em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de água destilada sob agitação magnética constante e em seguida transferida para um balão volumétrico de 250 mL. Em seguida, foi adicionada em um béquer uma alíquota de 50 mL de citrato de cério e 50 mL de citrato de estrôncio, neste meio reacional foi adicionado $C_2H_4(OH)_2$ (Synth - 99,5 %) na proporção de 60-40% em relação ao $C_6H_8O_7$ de cada citrato. A mistura reacional foi aquecida até 85 °C em uma chapa aquecedora sob agitação magnética constante durante 40 minutos.

Após este tempo, a resina polimérica resultante foi précalcinada com duas rampas de aquecimento a primeira passando por um aquecimento de 100 °C durante 30 minutos e, em seguida, submetida a um aquecimento de 300 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. O material obtido após este tratamento térmico é denominado de "puff", rico em matéria orgânica. Após ser macerado em almofariz de ágata para promover a desaglomeração, o pó obtido foi calcinado a 850 °C, 950 °C e 980 °C por duas horas para promover eliminação da matéria orgânica e obtenção da fase desejada.

Para preparação do material $SrCe_{0,95}Gd_{0,05}O_{3}$, a massa do Gd_2O_3 (Aldrich - 99,9%) foi calculada para a inserção de 5% de dopante em relação aos átomos de cério. A preparação do citrato de gadolínio procedeu-se da seguinte forma: Primeiramente, foi necessário fazer a abertura do Gd_2O_3 para formar $Gd(NO_3)_3$ o qual é solúvel em água. Para a abertura do gadolínio, utilizou-se 1,5 mL de HNO₃ para a massa pesada de Gd_2O_3 , utilizando-se um béquer de 10 ml, a solução foi aquecida a 50 °C por 15 minutos sob agitação magnética constante. A massa de $C_6H_8O_7$ pesada foi adicionada em 8 mL de água destilada sob agitação magnética e, em seguida, adicionou-se a solução de gadolínio totalmente límpida. O volume total de solução de citrato de gadolínio preparada foi de 15 mL.

A preparação da resina polimérica consistiu na adição de três alíquotas sendo 50 mL para o citrato de cério, 50 mL de citrato de estrôncio e 3 mL de citrato de gadolínio, o volume de $C_2H_4(OH)_2$ foi de 60-40% da massa de $C_6H_8O_7$ adicionado nas soluções dos citratos. Em seguida, esta solução foi aquecida a 85 °C por 40 minutos. A resina obtida passou por tratamento térmico de 100 °C por 30 minutos e 300°C por 2 horas ao término deste tratamento o "puff" obtido foi calcinado por 950 °C por 2 horas.

Para a preparação do material dopado com itérbio SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃, procedeu-se da mesma forma como descrito acima para o material dopado com gadolínio.

Em uma etapa final, todos os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IR), energia dispersiva de raios X (EDX) e também foram calculados os tamanhos médios de cristalito por meio da equação de Scherrer.

Resultados e Discussão

A síntese dos materiais foi feita utilizando-se o método dos precursores poliméricos. O acompanhamento da formação de fase a partir do tratamento térmico em temperatura acima de 850 °C por 2 h para o cerato de estrôncio foi realizado por difração de raios X (DRX) e está



mostrado na Figura 1.

Figura 1. Análise de DRX para SrCeO₃ a diferentes temperaturas de calcinação e tempo 850 °C/ 2h, 950 °C/ 2h, 980 °C/2h.

Os picos característicos de cada fase estão relacionados com a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram:

$$n\lambda = 2d \, \text{sen} \, \theta \tag{1}$$

Em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X que incide na amostra, d é à distância interplanar e θ é ângulo de difração. Comparando os resultados obtidos com dados correspondentes à ficha cristalográfica (N°. 01-074-8250) do arquivo ICDD, o material preparado neste trabalho (SrCeO₃) possui estrutura perovskita e pertence ao sistema cristalino ortorrômbico com parâmetros de rede de 8,5389 Å, 5,9798 Å e 6,12224 Å para a, b e c, respectivamente, e uma densidade teórica de 5,859 g/cm3 (referente à ficha cristalográfica).

As análises das difrações de raios X para as três temperaturas mostraram que os principais picos referentes à estrutura perovskita para cerato de estrôncio aparecem na temperatura de calcinação a 850 °C, porém com indícios de fases deletérias que não foram identificadas. Aumentando-se a temperatura de calcinação até 980 °C, observa-se que há uma maior cristalinidade do material a essa temperatura. Acredita-se que com um tratamento térmico em temperaturas pouco acima das testadas a fase pura de cerato de estrôncio será obtida. Devido à limitação da temperatura do forno, que é de 1000 °C, não se realizou tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 980 °C.

Uma das aplicações do material proposto nesse trabalho é como condutor protônico, o qual é de grande interesse do grupo de pesquisa envolvido nesse trabalho. Desta forma, a adição de dopantes podem aumentar a condutividade protônica e também contribuir para uma diminuição da temperatura de formação de fase, e assim foram escolhidos 2 dopantes para o desenvolvimento do trabalho. Os dopantes escolhidos são metais de terras raras, essa escolha é baseada na similaridade desses dopantes com os íons de cério.

Os resultados de difração de raios X expostos na Figura 2 mostram que o dopante itérbio possui uma maior cristalinidade quando comparados com difratograma do material dopado com gadolínio na mesma temperatura de síntese a 950 °C. Obtendo-se a mesma fase perovskita para os materiais dopados e não dopado.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado referente às amostras obtidas com temperatura de calcinação 950 °C/2h para os três materiais. Os cálculos foram determinados de acordo com os dados da difração de raios X e pela equação de Scherrer mostrada na equação 2, utilizando-se como base a largura à meia altura dos picos de difração de



Figura 2: Análise de XRD para $SrCe_{0.95}Gd_{0.05}O_3$ e $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$ calcinados a 950 °C/2h.

maior intensidade. A amostra de padrão de silício (Si) foi utilizada na equação como padrão interno.

$$tc = \frac{0.9 \lambda}{(\sqrt{\beta m^2 - \beta s^2}) \cos \theta}$$
⁽²⁾

Em que, t é o tamanho médio dos cristais, $\beta_M e \beta_S a$ largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra teste e do padrão respectivamente e λ o comprimento de onda do feixe de raios X do equipamento (1,5406 Å) e 0,9 é um fator geométrico do material.

O tamanho médio de cristalito em nanômetros foi calculado, aplicando a equação de Scherrer nos picos referentes ao índice de Miller (211), os valores são apresentados na Tabela 2.

 Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o cerato de estrôncio com e sem dopagem.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
SrCeO ₃	82,456
$\mathrm{SrCe}_{0,95}\mathrm{Gd}_{0,05}\mathrm{O}_3$	60,025
SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O ₃	54,721

Dos valores de Tamanho médio dos cristalitos obtidos verificou-se que com a adição do dopante promoveu alteração no tamanho médio de cristalito. Essa diminuição de tamanho de cristalito ocorre, provavelmente, através de tensões geradas entre os átomos pela substituição de átomos de cério pelos dopantes de gadolínio e itérbio. Essa diferença pode estar relacionada com os tamanhos dos raios dos elementos, gerando distorções na rede cristalina.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi usada neste trabalho para avaliar as presenças de bandas vibracionais associadas à ligação metal-oxigênio (M-O), os átomos de interesse estão coordenados com átomos de oxigênio ocupando o centro do octaédrico na estrutura. Uma forma de prever as bandas referentes à ligação entre as espécies é o uso da equação 3:

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{(2*\pi*c)} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
(3)

Em que \bar{v} é frequência em cm⁻¹, c é a velocidade da luz (3x 1010 cm/s), K é a constante de força em dinas/s e μ e as massas reduzidas dos dois átomos unidos. As frequências de deformação correspondentes às ligações Cério-Oxigênio, Gadolínio-Oxigênio, Itérbio-Oxigênio e Estrôncio-Oxigênio foram calculadas com os respectivos valores são 768,78 cm¹, 765, 06 cm⁻¹, 759,84 cm⁻¹ e 792,24 cm⁻¹. Também realizaram-se os cálculos referentes às ligações metal-metal para os átomos de estrôncio, obtendose o seguinte valor 440,09 cm⁻¹.

Os resultados da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostram bandas com valores de 636,7 cm⁻¹, 670,4 cm⁻¹, 672,6 cm⁻¹ para as figuras 7, 8 e 9, respectivamente, para a ligação M-O dos íons metálicos Ce, Gd e Yb. Segundo Paul Inge Dahl et al.¹⁷, Yuanming Lai et al.¹⁸ e S. Cilzauskaite et al.¹⁹, as bandas referentes às ligações metal-oxigênio aparecem na faixa de 500-800 cm⁻¹. Desta forma, os espectros de infravermelho obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura.

Também é possível observar que todos os espectros de infravermelho possuem uma banda larga e intensa que absorve na região de 3400-3450 cm⁻¹, essas bandas podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H que pode ser relacionada à presença de moléculas de água



Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho para o SrCeO₃.



Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho para o $SrCe_{0.95}Gd_{0.05}O_3$.



Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho para o $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$.

na amostra, confirmadas com a presença de vibração nas faixas de 1620 a 1630 cm⁻¹. O espectro ainda apresenta absorções na região da faixa de 1440 a 1450 cm⁻¹ e de 850 a 860 cm⁻¹ atribuídas à presença de carbonatos $(CO_3^{2-})^{20}$.

Nos estudos com materiais avançados, a dopagem é um método de obtenção de solução sólida, ou seja, a intenção é que o dopante substitua um cátion na rede do material desejado sem transformá-la em outra rede (fase). Numa solução sólida, a difração de raios X mostrará um difratograma como uma fase pura, e assim, a inserção do dopante não será observada pela técnica de DRX. Um indício que houve dopagem no DRX é pequenos deslocamentos dos picos de difração, porém, o tipo e quantidade do dopante não são identificados. Desta forma, a técnica de Energia Dispersiva de Raios X colabora para a identificação e uma análise semi-quantitativa dos elementos (análise elementar).

Após a síntese e caracterização da fase do cerato de estrôncio puro e dopado pelo método dos precursores poliméricos. realizou-se a análise qualitativa de identificação dos elementos presentes na amostra, principalmente para identificação do dopante. A energia dispersiva de raios X é uma técnica analítica não destrutiva, que permite obter uma análise tanto quantitativa como qualitativa referente aos elementos presentes em uma amostra. Neste trabalho, a técnica de EDX foi utilizada para caracterizar o desenvolvimento da reação referente à presença dos elementos que formam a estrutura e também para caracterizar a presenca dos íons dopantes nas amostras. De acordo com EDX, os átomos de cério e estrôncio foram caracterizados presentes na amostra de SrCeO₃ e para as amostras SrCe_{0.95}Gd_{0.05}O₃ e SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃, foram identificados tanto os elementos de cério e estrôncio como a presenca dos elementos dopantes, porém os espectros de EDX não serão mostrados nesse trabalho.

Conclusão

O método dos precursores poliméricos mostrouse eficiente na a síntese do cerato de estrôncio dopado e não dopado contendo partículas nanométricas como observado pelo cálculo do tamanho médio dos cristalitos. A fase obtida foi a fase perovskita pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico, observando-se que a adição de dopante modifica as propriedades estruturais não alterando significativamente a estrutura perovskita formada. Os materiais foram formados na escala nanométrica, a qual mostra-se adequada para produção de eletrólitos sólidos para uso em células a combustíveis.

Referências

- Taizhi, J.; Yajie, L.; Zhenhua, W.; Wang S.; Jinshuo Q.; Kening, S. An improved direct current sintering technique for proton conductor BaZr0.1Ce0.7Y0.1Yb0.1O3-δ: The effect of direct current on sintering process. Journal of Power Sources, v.248, p.70-76, 2014. [CrossRef]
- Medvedev, D. A; Murashkina, A; Pikalova, E.; Demin, A; Podias, A.; P. Tsiakaras, P. BaCeO3: Materials development, properties and application. Progress in Materials Science, v. 60, p. 72–129, 2014. [CrossRef]
- Lei, Z.; Rong, L.; Peter. I. C.; Shanwen, T. Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell based on doped ceria electrolyte by one-step sintering at 800°C. Solid State Ionics, v. 203, p. 47-51, 2011. [CrossRef]
- Ben H. R.; Mingfei, L.; Meilin, L. A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors. International Journal Hydrogen Energy, v. 37, p.1834-8348, 2012. [CrossRef]
- Nguyen, Q. M.; Review: Solid Oxide Fuel Cell technology-features and applications. Solid State Ionics, v.174, p.271-277, 2004. [CrossRef]
- Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, Componentes e Configurações. Quim. Nova, v. 30, n. 1, p.189-197, 2007. [CrossRef]
- Fergus, J. W.; Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. Journal of Power Sources. v. 162, p. 30-40, 2006.[CrossRef]
- Venkatasubramanian, A.; Gopalan, P.; Prasanna, T.R.S. Synthesis and characterization of electrolytes based on BaO-CeO2-GdO1.5 System for intermediate temperature solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35 p. 4597-4605, 2010. [CrossRef]
- Yanga, K.; Wanga, J. X.; Xuea, Y. J.; Wanga, M.S.; Hea, C. R.; Wang, Q.; Miao, H.; Wanga, W. G. Synthesis, Sintering behavior and electrical properties of Ba(Zr0.1Ce0.7Y0.2)O3-δ and Ba(Zr0.1Ce0.7Y0.1Yb0.1)O3-δ proton conductors. Ceramics International, v. 40, p. 15073-15081, **2014**. [CrossRef]
- Menezes, R. R.; Souto, P. M.; Kiminami, R. H. G. A. Microwave sintering of ceramics. Part II: Sintering of ZnO-CuO varistors, ferrite

and porcelain bodies. Cerâmica, v. 53, p.108-115, 2007. [CrossRef]

- Wang, W. B.; Liu, J.W.; Li, Y.D.; Wang, H.T.; Zhang, F.; Ma, G.L. Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO3 ceramics at intermediate temperature. Solid State Ionics, v. 181, p. 667-671, 2010.[CrossRef]
- Park, YK.; Lee, TH.; Kim, JT.; Lee, N.; Seo, Y.; Song, SJ.; Park, JW. Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells. Journal of Alloys and Compounds, v. 585, p. 103-110, 2014. [CrossRef]
- Gao, Z.; Kennouche, D.; Barnett, S. A. Reduced-temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi-layer electrolytes. Journal of Power Sources, v.260, p. 259-263, 2014.[CrossRef]
- Zakowsky, N.; Williamson, S.; Irvine, J. T. S. Elaboration of CO2 tolerance limits of BaCe0.9Y0.1O3-δ electrolytes for Fuel Cells and other applications. Solid State Ionics, v. 176, p. 3019 – 3026, 2005. [CrossRef]
- Tong, J.; Clark, D.; Bernau, L.; Subramaniyan, A.; O'hayre, R. Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method. Solid State Ionics, v. 181, p. 1486-1498, 2010.[CrossRef]
- Nascimento, H.B.B.C.; Godinho, M.J., Kiminami, R. H.G.A. Investigation of the influence of doping on the proton conductors of barium cerate. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, p. 1271-1279, 2017.[CrossRef]
- Dahl, P. I.; Haugsrud, R.; Lein, H. L.; Grande, T.; Norby, T.; Einarsrud, MA. Synthesis, densification and electrical properties of strontium cerate ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 4461-4471, 2007.[CrossRef]
- Lai, Y.; Liang, X.; Yin, G.; Yang, S.; Wang, J.; Zhu, H.; Yu, H. Infrared spectra of iron phosphate glasses with gadolinium oxide. Journal of Molecular Structure, v. 1004, p.188-192, 2011.[CrossRef]
- Cizauskaite, S.; Johnsen, S.; Jørgensen, J.E.; Kareiva, A. Sol–gel preparation and characterization of non-substituted and Srsubstituted gadolinium cobaltates. Materials Chemistry and Physics, v. 125, p. 469-473, 2011.[CrossRef]
- Pavia, D.L.; Lampman, G. M.; KRIZ, G. S.; Yvyan, J. R. Introdução à Espectroscopia. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

Dayane A. de Castro¹, Yagly G. dos S. Gomes^{1*}, Ariadne C. Eduardo², Nara L. de Oliveira¹, Kellen C. M. Borges², Rosana de F. Gonçalves¹, Maria R. de C. Santos¹ & Mario G. Junior¹

¹ UFG-Universidade Federal de Catalão, Unidade Acadêmica Especial: Instituto de Química, Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais (LMN), CEP 75.704-020, Catalão, GO, Brasil

² UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física- RC, CEP 75.704-020, Catalão, GO, Brasil

* E-mail: yaglygrasielle26@hotmail.com

Artigo Geral 11

Uma Revisão do Uso de Processos Oxidativos Avançados para Descoloração de Águas Residuais de Efluentes

Letícia G. Oliveira, Fabrício H. Fernandes, Weber D. Mesquita, Mario G. Junior, Maria R. de C. Santos & Maria F. do C. Gurgel

A preocupação com o meio ambiente e o modo correto de descarte de corantes têxteis em efluente têm sido tema de vários estudos. A contaminação de águas por corantes industriais é, sem dúvida, um dos problemas atuais não só no Brasil, mas em todo mundo. O objetivo dos pesquisadores acerca deste tema envolve o estudo de Processos Oxidativos Avançados (POAs) que se apresentam como uma potente alternativa de método rápido e eficiente para a completa descoloração de corantes em águas. Neste estudo, realizou-se uma revisão da literatura em torno dos mais novos métodos de descoloração de corantes têxteis.

Palavras-chave: descoloração; POAs; corantes.

Concern about the environment and the correct way of disposal of textile dyes in effluents, has been the subject of several studies. Water contamination by industrial dyes is undoubtedly one of the current problems, not only in Brazil, but worldwide. The aim of the researchers on this subject involves the study of Advanced Oxidation Process (AOPs) that present as a quick and efficient alternative to the complete discoloration of dyes in water. In this study, a review of the literature on the newest methods of discoloration of textile fabrics is performed.

Keywords: discoloration; AOPs; dyes.

Introdução

O aumento da população mundial a cada ano que passa, como consequência, traz aumento excessivo de descarte de resíduos industriais. Assim, impõe a necessidade de novos métodos para a despoluição de rios, lagos e as águas residuais industriais. A utilização de corantes pelas indústrias têxteis e de alimentos tem aumentado gradativamente com o passar dos anos. Em indústrias têxteis, o processo de tingimento, utiliza grande quantidade de corantes e muita água limpa. Após este processo, uma grande quantidade dessa solução ainda concentrada é descartada de forma inadequada¹.

Vários processos têm sido utilizados para a remoção de corantes de águas, dentre eles podem-se citar: adsorção com carvão ativado; decomposição enzimática e processos microbiológicos. Uma grande desvantagem destes processos é o alto custo operacional e em alguns casos a baixa eficiência com longos tempos de tratamento. Neste sentido, vem sendo crescente, nos últimos anos, a busca de materiais, como catalisadores, que permitam a fotodegradação destes no meio ambiente².

As águas residuais contêm até 50% dos corantes adicionados inicialmente e 100 g / L de sais^{3,4}, resultando em efeitos cancerígenos graves na biota aquática e nos seres humanos^{5,6}. Além da cor, ele apresenta também alteração no pH final, características de biodegradabilidade e variação de vazão. Desta forma, o tratamento adequado das águas residuais geradas pelas indústrias têxteis tornase imprescindível para a sustentabilidade dos ecossistemas.

Vários estudos mostram que o consumo médio de água no processo produtivo na indústria têxtil varia entre 50 a 100 L/kg. Esse alto consumo advém, principalmente, das operações de lavagem e beneficiamento de fios e tecidos, além da lavagem das plantas industriais com os equipamentos⁷. Alguns corantes são resistentes |à degradação com algumas técnicas. Algumas técnicas convencionais como os processos biológicos, a filtração por membranas, a coagulação, a adsorção e a troca iônica, são bastante utilizadas, porém novos métodos alternativos estão sendo investigados⁸. Dentre os processos alternativos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado uma alternativa interessante para o tratamento desses efluentes. Os POAs são baseados na produção *in situ* do radical hidroxila, que pelo fato de apresentar um alto potencial padrão de redução (2,73 V vs EPH), ou seja, alta capacidade oxidativa, é utilizado para promover a degradação de diversas moléculas orgânicas⁹.

Dentre os POAs, existem vários métodos de geração de radical hidroxila. Na Tabela 1, estão representados os principais tipos de POAs encontrados comumente.

Processo	Processo Homogêneo	
Com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	(TiO ₂ /O ₂ /UV)
Sem irradiação	$O_3/HO-$ O_3/H_2O_2 Reativo de Fenton	O ₃ /catalisador

Tabela 1: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Podem-se mencionar algumas implicações dos Processos Oxidativos Avançados, tais como¹⁰⁻¹³:

- Os POAs produzem alterações químicas na estrutura dos corantes, podendo inclusive levar à sua completa mineralização.
- Os POAs podem ser utilizados no tratamento de contaminantes cuja concentração seja muito baixa, até nas concentrações de ppb.
- Na maioria dos casos, os POAs não geram resíduos, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (por exemplo, óxidos férricos).
- Assim como qualquer outro tratamento, a Oxidação Avançada não pode ser utilizada a qualquer tipo de resíduo.
- Os gastos para a mineralização podem ser altos, principalmente, devido ao custo de energia;
- Pode haver produção de subprodutos de reação indesejados, alguns podem ser até mais tóxicos que o resíduo;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes;

 Dentre os processos de geração do radical hidroxil, destacam-se os sistemas que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, a Fotocatálise Heterogênea e Via Reação de Fenton e Foto-Fenton.

OZÔNIO

Uma alternativa que vem sendo estudada mais a fundo para o tratamento de efluentes residuais no POA é o ozônio, principalmente, técnicas acopladas como O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 , e vem revelando ótimos resultados na descontaminação destes efluentes¹⁴.

Frente a isso, existem 3 diferentes técnicas para produzir o ozônio:

- a. Exposição do O_2 à luz ultravioleta,
- b. Eletrólise do ácido perclórico e
- c. Descarga eletroquímica.

Todos métodos vêm sendo pesquisados nos últimos anos, porém o mais utilizado pelos ozonizadores é o que emprega-se a descarga elétrica, pois gera maior quantidade de ozônio com menor custo, que também é conhecido como efeito corona (efeito provocado por uma carga elétrica produzida pela ionização nas redondezas de um condutor quando o gradiente elétrico excede um valor não suficiente para causar um arco elétrico). Esse método consiste em obter o ozônio pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma alta diferença de potencial¹⁵.

O ozônio é instável em água. A decomposição do ozônio em águas naturais é caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial do ozônio, seguida de uma segunda fase na qual a concentração de ozônio diminui, seguindo uma cinética de primeira ordem, sendo que o principal produto de decomposição do ozônio é o radical hidroxila OH • . Dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas. Existem inúmeras condições para a estabilidade do ozônio, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio¹⁶, como mostrado nas equações de 1-2:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \tag{1}$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH \bullet + O_2^- \bullet + O_2$$
 (2)

Galvão e colaboradores¹⁷ aplicaram a técnica combinada ozônio e processo oxidativo avançado (POAs) no tratamento de remoção de cor em águas residuárias têxtil e avaliou sua eficiência, realizando ensaios e o processo piloto simulando o tratamento do efluente têxtil em laboratório. Após o tratamento os resultados possibilitaram concluir que houve uma remoção significante de cor em 58,24%, DQO de 44,75% e turbidez em 65,43% no tempo de 90 min, comprovando que o método do ozônio é realmente satisfatório.



Figura 1: POAs combinado de ozônio e peróxido de hidrogênio

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Outro processo utilizado nos estudos é a utilização de peróxido de hidrogênio para a descoloração de águas naturais. Este processo que utiliza H_2O_2 /UV pode levar à degradação completa e à conversão para CO_2 e H_2O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos. A fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila, que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples. Quando o H_2O_2 está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica, sendo assim, é de suma importância analisar a quantidade do reagente¹⁸. Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas, como observa-se nas equações de 3-5:

$$H_2O_2 + hv \to 2OH\bullet$$
(3)

$$OH \bullet + H_2 O_2 \to HO_2 \bullet + H_2 O \tag{5}$$

A combinação de reagente peróxido de hidrogênio com a radiação ultravioleta é muito mais poderosa, pois resulta em uma reação indireta. Isso se dá devido ao fato do potencial de oxidação do radical hidroxil ($E_0 = +2,80 \text{ V}$) ser mais alto que o do peróxido de hidrogênio molecular ($E_0 = +1,78 \text{ V}$), podendo, assim, promover oxidação mais enérgica e mais efetiva¹¹.



Figura 2: POA do peróxido de hidrogênio

Marmitt e colaboradores fizeram a avaliação da aplicação de processo de fotólise direta aplicando H2O2/ UV, no tratamento de um efluente sintético constituído de corantes alimentícios, sendo que este chegou a reduzir a coloração do efluente em 96,4% e a DQO em 38,56% na presença de oxidante H2O2, ou seja, mostrando uma ótima descoloração do efluente¹⁹.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Com a finalidade de desenvolver células fotoeletroquímicas, começaram a produzir novos combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando a transformação de energia solar em química. Assim foi que começaram a origem dos processos de Fotocatálise Heterogênea por volta dos anos 70¹¹.

No processo heterogêneo, têm-se semicondutores como catalisadores na fase sólida e a reação química ficam ocorrendo na área de interação entre as duas fases e a velocidade depende de fatores tais como: área superficial de contato, da concentração do material, temperatura, pressão, etc²⁰. Esses semicondutores são ativados através da luz solar ou de uma luz artificial, provocando uma transição eletrônica.

A Fotocatálise Heterogênea consiste num processo onde os elétrons, após a excitação pela irradiação, passam da banda de valência para a banda de condução e ocorre a geração de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar as reacões químicas, oxidando os compostos orgânicos e produzindo CO₂ e H₂O. A região entre as duas bandas é chamada de "bandgap". Na degradação dos compostos orgânicos via fotocatálise heterogênea pode ocorrer por várias maneiras de serem oxidadas. As moléculas de água adsorvida na interface do material com a atividade fotocatalítica, reagem com as vacâncias formadas na banda de valência, gerando os radicais hidroxilas fortemente reativos que podem reagir com as moléculas orgânicas no meio. Os oxigênios presentes no meio podem reagir com os elétrons na banda de condução produzindo O²⁻, que é uma espécie reativa, podendo assim oxidar mais compostos orgânicos. Assim, o bom fotocatalisador será aquele que viabilizará esses dois processos ocorrendo simultaneamente²¹. O esquema abaixo mostra essa fotoativação:



Figura 3: Sistema representativo da foto-ativação de semicondutor

Rodrigues e colaboradores²² sintetizaram os compostos de Ce1-xInxO2 e estudaram suas propriedades fotocatalíticas heterogêneas frente a degradação do corante
de azul de metileno e concluiu que cerca de 52% de corante foi fotodegradado, com a utilização do catalisador, após 120 minutos sob iluminação UV-Vis.

Giraldi e colaboradores¹³ obtiveram partículas de ZnO dopado com manganês e avaliaram o potencial fotocatalítico frente à fotodegradação do corante azul de metileno. Obtiveram como resultado na amostra ZnO:0,25Mn, uma decoloração de 78% em 150 min, e concluíram que a atividade fotocatalítica foi satisfatória.

Pereira e colaboradores²³ utilizaram o composto HY-340R (ácido de nióbio) para avaliar a atividade fotocatalítica do material com e sem tratamento hidrotérmico, e verificouse que as partículas submetidas a tratamento térmico permitiu a degradação de praticamente 100% do corante de azul de metileno em 150 min, enquanto no experimento realizado com as partículas sem tratamento térmico a degradação foi de 87%.

Na literatura, existem vários trabalhos que utilizam o processo de fotocatálise heterogênea, e cada vez mais, buscam-se novos materiais alternativos para aumentar a atividade de descoloração frente aos corantes em geral²⁴⁻²⁸

VIA REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON

Na Reação de Fenton utiliza-se um catalisador a base de ferro e emprega o peróxido de hidrogênio para a geração de radicais hidroxilas, espécie essencial para a oxidação de compostos orgânicos, que é catalisada por íons ferro ou íons férrico, em meio ácido (equação 6)^{2,29}.

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow OH^- + OH^{\bullet} + Fe^{3+} + H^- \quad (6)$$

Os íons ferrosos (Fe²⁺) agem como catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido, gerando o radical hidroxila. A degradação ocorre de maneira direta, em que íons Fe²⁺ e Fe³⁺ podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica, e indireta, onde há a formação do radical hidroxila¹².

$$Fe^{2+} + Cl - RH \rightarrow Fe^{3+} + Cl^{-} + \bullet RH$$
(7)

$$Fe^{3+} + R \to Fe^{2+} + R^+$$
 (8)

$$OH \bullet + R \to Fe^{2+} + R^+ \tag{9}$$

O H₂O₂ pode assegurar o radical hidroxila, formando o radical hidroperoxil (HO₂·), que possui menor potencial de redução (E₀ = 1,42 eV) que o radical hidroxila, prejudicando assim o processo de degradação.

$$H_2O_2 + OH \bullet \to HO_2 \cdot + H_2O \tag{10}$$

A potencialidade do uso desse processo para o tratamento de efluentes se deve principalmente à sua simplicidade, uma vez que a reação ocorre à temperatura e à pressão ambiente e se aplica a uma grande variabilidade de compostos, além de o ferro ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre¹¹.

Nos anos 80, foi descoberto o processo Foto-Fenton, diferentemente do Fenton, em que o Foto-Fenton ocorre pela absorção da radiação ultravioleta (UV). Ele provoca a fotorredução dos íons Fe3+ previamente formados, com geração de mais de um mol do radical hidroxila^{30,31}. Assim como no processo Fenton, os radicais hidroxila formados no Foto-Fenton reagem destruindo os poluentes.

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 + \operatorname{hv} (\operatorname{UV} \text{ ou Vis}) \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}^+ + \operatorname{OH}^{\bullet}$$
(11)

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$$
 (12)

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH \bullet$$
 (13)

$$OH \bullet + H^+ + e - \to H_2 O \tag{14}$$



Figura 4: Processo Oxidativo Avançado - Processo Fenton

Silva²⁸ avaliou a descoloração e degradação de um corante (azul de metileno) através da reação Fenton

heterogênea, utilizando como catalisadores os resíduos de aciaria, laminação e têmpera, em reator de leito fixo e em processo contínuo, e concluiu que o resíduo de têmpera apresentou cerca de 20% de descoloração do corente. O resíduo de laminação mostrou 77 % e por último, o resíduo de aciaria apresentou 70%. Após 60 min de reação, a ordem de atividade foi laminação >aciaria > têmpera.

Conclusão

Com o aumento de indústrias, em geral, nos dias atuais, a poluição fica evidente, e o descarte incorreto dos resíduos nos efluentes de águas, como em rios, lagos, represas, busca-se criar alternativas para descontaminar e descolorir estes meios ambientais. Uma das alternativas promissoras para isso são os POAs demonstrados nesse trabalho de revisão. Os Processos Oxidativos Avançados são um conjunto de métodos promissores para o tratamento de contaminantes persistentes e tóxicos de águas residuárias, considerando vários fatores, um deles é a eficiência na rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental.

Agradecimentos

Agradecimento ao suporte financeiro da CHAMADA PÚBLICA N° 07/2016 – PROGRAMA DE APOIO A NÚCLEOS EMERGENTES – PRONEM/FAPEG/CNPq, CNPq/Universal 485518/2013-9; CAPES/PROCAD 2013/2998/2014, ao Instituto de Química da UFG/RC. Bolsas CNPq, CAPES e FAPEG.

Referências

- Jovic, M.; Stankovic, M. D.; Manojlovic, D.; Andelkovic; Milic, A.. Study of the Electrochemical Oxidation of Reactive Textile Dyes Using Platinum Electrode. Int. J. Electrochem. Sci., 8 168 - 183, 2013. [CrossRef]
- Araújo, K. S.; Antonelli, R.; Gaydeczka, B.; Granato, A. C.; Malpass, G. R. P;. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. Revista Ambiente e Água; 11, 387-401, 2016. [CrossRef]
- Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V., Production, characterization and treatment of textile effluents: a

critical review. J. Chem. Eng. Process Technol. 5 (1), 1-19, 2014. [CrossRef]

- Rosa, J.M., Fileti, A.M., Tambourgi, E.B., Santana, J.C., Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. J. Clean. Prod. 90, 60-65, 2015. [CrossRef]
- Ayadi, I., Souissi, Y., Jlassi, I., Peixoto, F., Mnif, W., Chemical synonyms, molecular structure and toxicological risk assessment of synthetic textile dyes: a critical review. J Develop Drugs 5 (151), 2, 2016. [CrossRef]
- Chequer, F.M.D., de Oliveira, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.V.B., de Oliveira, D.P., Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. InTech, 2013.
- FEAM Fundação Estadual do Meio Ambiente. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. minas gerais: 2014. Disponível em: < http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/ GUIAS_TECNICOS_AMBI ENTAIS/guia_textil.pdf> Acesso em:17/10/2018.
- Brillas, E.; Martínez-Huitle, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Applied Catalysis B: Environmental; 166, 603-643, 2015. [CrossRef]
- Martínez, C. A.; Rodrigo, M.A.; Sirés I.; Scialdone, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. Critical Review. Chemical Reviews; 24, 13362-13407, 2015. [CrossRef]
- Gogate, P.R.; Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions Advances In Environmental Research, Matunga, 8, 501-551, 2004. [CrossRef]
- Brito, N. N. De.; Silva, V. B. M.. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil; 1, 36, 2012. [CrossRef]
- Domenech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes, En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 3, 26, 2001.
- Giraldi T. R.; Swerts, J. P. ; Vicente, M. A.; de Mendonça, V. R.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatálise. Cerâmica; 62, 345, 2016. [CrossRef]
- Fioreze, M; Santos, E,P; Schmachtenberg, N..; Advanced Oxidative Processes: Fundamentals and Environmental Application. Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, 18, 79, 2014. [CrossRef]

- Almeida, E.; Assalin, M.R.; Rosa, M.A.; Durán, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Quím. Nova. 27, 5, 2004. [CrossRef]
- Von Gurten, U.; Ozonization of drinking water: Part I. Oxidation Kinectics and product formation. Water Res. 37, 1443, 2003. [CrossRef]
- Galvão, I. R.C.; Fischer, Lisete M. L., VII Workshop Multidisciplinar Sobre Ensino e Aprendizagem Wea', Campo Limpo Paulista; 71, 2011.
- Hernandez, R.; Zappi, M.; Colluci, F.; Jones, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. Journal Hazardous Materials, 92, 33, 2002. [CrossRef]
- Marmitt, S.; Pirotta, L.V.; Stulp, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H2O2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. Quimica Nova; 33,384-388, 2010. [CrossRef]
- Oliveira, A.S, Saggioro; E.M.; Pavesi, T.; Moreira, J.C.; Vieira Ferreira, L.F. Solar photochemistry for environmental remediation-Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewar Treatment; 195-222, 2012. [CrossRef]
- Henderson, M., A surface science perspective on TiO2 photocatalysis. Surface Science Reports, Richland; 66, 195-287, 2011. [CrossRef]
- Rodrigues, M.H.M; Santos, L.M.; Gonçalves, R.F.; Santos, M.R.C.; Gurgel M.F.C., Godinho, M.J. Estudo da cinética de degradação do corante azul de metileno utilizando catalisadores de céria dopada com índio. The Journal of Engineering and Exact Sciences; 4, 2018. [CrossRef]
- Gonçalves, M.C.P.; Padilha, S.R.R; Lopes, M.F.; Pari, E.C.; Giraldi, T.R. Aplicação de Nb2O5 comercial para descoloração do corante azul de metileno pelo processo de fotocatálise. Revista de Engenharia e Tecnologia. 9, 95-105, **2017**. [CrossRef]
- Youssef, Z.; Colombeau, L.; Yesmurzayeva, N.; Baros, F.; Acherar, S. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO2, ZnO, fullerene and graphene for water purification, Dyes and Pigments, Volume 159, 49-71, 2018. [CrossRef]
- Rodrigues, M.H.M.; Sousa, P.A.R.; Borges, K.C.M.; Coelho, L.M.; Godinho, M. J. Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazoleby heterogeneous photocatal ysis using Ce0,8Gd0,2O2-δ/TiO2 particles Journal of Alloys and Compounds, Volume 808, 5,151711, 2019. [CrossRef]
- Borges, K. C. M.; Goncalves, R. F.; Rodrigues, M. H. M.; Godinho, M.J. Interface Influence on Photocatalytic Properties of Ag2MoO4/ZnO Heterojunctions. Orbital: The Eletronic Journal of Chemistry.11,124 - 127, 2019. [CrossRef]

- Garcia, L.; Ferreira, T.; Gurgel, G.; Nascimento, R. M.; Rodrigues, M. H. M.; Godinho, M.J.; Bomio, M. R. D.; Motta, F. V. Effects of MnO2/In2O3 thin films on photocatalytic degradation 17 alphaethynylestradiol and methylene blue in water. Journal of Materials Science-Materials in Eletronics, 29, 12278 - 12287, 2018. [CrossRef]
- Silva, A. G. M.; Rodrigues, T. S.; Dias, A.; Fajardo, H. V.; Gonçalves, R. F.; Godinho, M.; Robles-Dutenhefner, P. A. Ce1– xSmxO1.9–δ nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal processing: an eficiente Application for catalytic oxidation of α-bisabolol. Catalysis Science & Technology. 4, p.814 -821, 2014.[CrossRef]
- Troque, B. F.; Eliziario, S. A.; Godinho, M.J.; Kiminami, R.H.A. Síntese in situ pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica. Cerâmica. 64, 248 -253, 2018. [CrossRef]
- Garrel, L.; Bonetti, M.; Tonucci, L.; Alessandro, N.; Bressan, M. Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 179, 193-199, 2006. [CrossRef]
- Malato, S.; Fernández-Ibánez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today. 147, 1-59, 2009. [CrossRef]

Letícia G. Oliveira^{1*}, Fabrício H. Fernandes¹, Weber D. Mesquita², Mario G. Junior^{1,2}, Maria R. de C. Santos¹ & Maria F. do C. Gurgel^{1,2}

1 UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Química- RC, Programa de Pós-Graduação em Química, CEP 75.704–020, Catalão, GO, Brasil

2 UFG- Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física- RC, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológica (PPGCET), CEP: 75.704– 020, Catalão, GO, Brasil

* E-mail: leticinhaguioliveira@hotmail.com

Artigo Geral 12

Aplicabilidade dos Aptâmeros de Oligonucleotídeos

Amanda G. da Silva & Adriana F. Neves

O campo tecnológico de aptâmeros apresenta crescimento devido à versatilidade destas moléculas conformacionais. Aptâmeros de ácido nucleicos são oligonucleotídeos que interagem com moléculas-alvo orgânicas ou inorgânicas e são utilizados em pesquisas biotecnológicas. O entendimento da seleção, características básicas e funcionais é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais baseados nesses ligantes para uso na pesquisa e indústria biotecnológica. O presente trabalho aborda a tecnologia de aptâmeros de oligonucleotídeos nos aspectos teóricos e práticos. As abordagens pela química combinatória serão seguidas pela descrição das possíveis aplicações e finalmente a previsão conformacional das moléculas para avaliação como potencial aptâmero para um alvo.

Palavras-chave: biotecnologia; oligonucleotídeos; química combinatória.

The technology field of aptamers development shows growth due to versatility of these conformational nucleic acid molecules. Nucleic acid aptamers are oligonucleotides that interact with organic or inorganic target molecules and are used in biotechnological researches. The understanding of the selection, basic and functional characteristics is fundamental to develop new materials based on these potential ligands for use in biotechnological research and industry. The present work approaches the oligonucleotide aptamers technology in their theoretical and practical aspects. Approaches for combinatorial chemistry will be followed by the description of possible applications, and finally with conformational prediction of molecules to evaluation as a potential aptamer to a target.

Keywords: biotechnology; oligonucleotide; combinatorial chemistry.

Química Combinatória na Seleção de Aptâmeros

Baseada no princípio de produzir rapidamente muitos compostos químicos em pequena escala, a química combinatória é uma importante ferramenta desenvolvida por pesquisadores da indústria farmacêutica a fim de reduzir o tempo e os custos associados à produção de novos fármacos. Ela tem como característica a produção e pesquisa de grandes bibliotecas, para identificação de compostos e isolamento de moléculas funcionais¹. Os ácidos nucleicos são compostos atraentes para a química combinatória, pois formam estruturas terciárias bem definidas e podem ser amplificados por meio de síntese enzimática. Partindo do uso de bibliotecas combinatórias de oligonucleotídeos, o método SELEX (Systematic evolution of ligands by exponential enrichment) permite a seleção, em larga escala, de ligantes específicos a uma molécula alvo. Estes ligantes que podem ser selecionados, in vitro, são oligonucleotídeos denominados aptâmeros².

Assim, os aptâmeros podem ser definidos como moléculas de DNA ou de RNA de fita simples que são selecionados para diferentes alvos, a partir de uma biblioteca de moléculas contendo sequências produzidas aleatoriamente³. A afinidade entre o aptâmero e o alvo pode ocorrer por interações entre compostos aromáticos e por pareamento de bases dos aptâmeros, interações de van der Waals, interações eletrostáticas entre grupos carregados ou ligações de hidrogênio⁴.

Além de tais interações, o aptâmero pode sofrer uma mudança conformacional adaptativa na presença do alvo. A capacidade de dobramento do aptâmero em uma estrutura tridimensional bem definida permite que este consiga circundar completamente substâncias pequenas, tais como íons, por meio de um sítio de ligação específico. Para compostos com alta massa molecular, como proteínas, diferentes estruturas da superfície do alvo podem estar envolvidas na interação com o aptâmero⁵.

VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DE APTÂMEROS

A capacidade de reconhecimento molecular dos

aptâmeros faz com sejam comparados aos anticorpos proteicos, utilizados nas rotinas de laboratórios clínicos para a detecção de doenças⁶. Os aptâmeros têm sido denominados como anticorpos de DNA, pois podem superar as desvantagens apresentadas pelas proteínas⁷, visto que apresentam uma ligação com maior especificidade e afinidade com o alvo e constantes de equilíbrio de dissociação (Kd) na faixa de nM a pM⁸.

Os anticorpos são produzidos contra proteínas imunogênicas, enquanto os aptâmeros podem ser selecionados contra uma ampla variedade de alvos, incluindo proteínas, íons ou células inteiras, sem nenhum risco de produzir uma resposta imune negativa². Assim, os aptâmeros possuem baixa imunogenicidade e toxicidade, uma vez que os ácidos nucleicos podem passar despercebidos pelo sistema imunológico humano como agentes estranhos⁸.

Outras propriedades destas moléculas de ácidos nucleicos estão em sua simples preparação que requer pouco tempo de fabricação, podendo ser quimicamente modificados para melhorar sua eficiência e reduzir sua degradação no ambiente celular e tecidual. Além disso, possuem estabilidade por serem moléculas termoestáveis, cuja conservação e transporte podem ocorrer em temperatura ambiente. Deste modo, estes ligantes apresentam grandes potenciais no desenvolvimento de ensaios rápidos e eficientes para diagnóstico, terapia, reconhecimento de patógenos e como biossensores9, 10. Tais características contribuem para um baixo custo de produção, sendo este um importante diferencial para as indústrias farmacêuticas e biotecnológicas. A principal desvantagem dos aptâmeros é que eles podem ser atacados por nucleases celulares. No entanto, várias alterações químicas, tanto na estrutura do componente de acúcar quanto na base orgânica, podem torná-los resistentes à degradação por nucleases10.

Durante o processo de seleção e na pós-seleção, os aptâmeros podem ser quimicamente sintetizados pela Reação em Cadeia da Polimerase (*Polymerase Chain Reaction -* PCR). A PCR é uma técnica enzimática de replicação, *in vitro*, de ácidos nucleicos, gerando resultados com alta sensibilidade e especificidade de amplificação de uma sequência. Após o desenvolvimento desta técnica por Karry Mullis, vários beneficios posteriores foram sendo obtidos para estudos de expressão gênica, detecção de patógenos, criminalística e área forense, exames de vínculo genético, bem como no diagnóstico de doenças¹¹. Pelo potencial inovador da PCR, Karry Mullis foi laureado com o Prêmio Nobel em Química no ano de 1993 e variações da técnica original surgiram posteriormente para melhoria dos ensaios de amplificação de ácidos nucleicos, *in vitro*¹².

Dentre as variações da PCR, destaca-se a qPCR (Quantitative Real-Time Polymerase Chain Reaction), a qual detecta o produto de DNA que é amplificado após a cada ciclo de reação, em tempo real, utilizando diferentes tipos de fluorescência¹³. Por ser um sistema fechado, a qPCR melhorou significativamente a detecção e quantificação de ácidos nucleicos de vários alvos que podem estar presentes em alimentos, amostras contaminadas com vírus, na microbiologia, na oncologia e na imunologia humana e animal^{14, 15}. Outra variação dessa técnica é a apta-qPCR, a qual combina a sensibilidade da amplificação do ácido nucleico, com a seletividade dos aptâmeros¹⁶, permitindo avaliar o limite de detecção do alvo¹⁷ e até mesmo a estabilidade destas moléculas em amostras biológicas, a fim de caracterizar as suas propriedades farmacocinéticas¹⁸.

Diante do exposto, apesar do domínio no mercado global de medicamentos por parte dos anticorpos, o mercado de aptâmeros apresenta um crescimento contínuo e espera-se que faça grandes contribuições para a indústria teranóstica, termo proveniente da junção da terapia e do diagnóstico de doenças. Estima-se que em 2020, a indústria destas moléculas alcance rendimento de 244,93 milhões de dólares. Existem empresas baseadas em aptâmeros que estão ativamente engajadas em pesquisas de diagnóstico e terapêutica para comercializá-los globalmente. Estas empresas procuram atender várias necessidades teranósticas, já havendo alguns produtos baseados em aptâmeros disponíveis comercialmente, enquanto outros podem chegar ao mercado nos próximos 5 a 10 anos¹⁹.

Com estudos que demonstraram resultados potenciais de diagnóstico, várias metodologias empregando aptâmeros em tecnologias de "*point of care*" (POC) vêm sendo desenvolvidas²⁰. Os aptâmeros foram utilizados em várias plataformas de diagnóstico no local de atendimento, incluindo ensaio de dot-blot, com sensores eletroquímicos, ensaios à base de fluorescência, com nanopartículas e testes de fluxo lateral. Além disso, a aplicação desta tecnologia não é limitada somente a doenças, mas possui ampla aplicação como em locais de poluentes ambientais, pesticidas e contaminantes de metais pesados²¹.

Em relação à ação terapêutica, estudos sobre a ação dos aptâmeros contra diferentes doenças que acometem a saúde humana têm sido publicados²² e muitas destas moléculas estão em fases de triagens clínicas¹⁹. O medicamento Macugen foi o primeiro aptâmero aprovado pelo *Food and Drug Administration* (FDA/Estados Unidos), tendo como alvo o fator de crescimento endotelial vascular (VEGF165) para tratamento da degeneração macular relacionada à idade (DMRI)²³. Esta é a principal causa de cegueira em pessoas com mais de 50 anos nos Estados Unidos, podendo ser ocasionada pelo crescimento de vasos sanguíneos que é estimulado pelo VEGF165. Assim, o aptâmero se liga ao VEGF165 inibindo sua ligação ao receptor de superfície de membrana, VEGFR1 ou VEGFR2²⁴.

PREDIÇÃO, *IN SILICO*, DE ESTRUTURAS CONFORMACIONAIS DE APTÂMEROS

O grupo de pesquisa do Laboratório de Biologia Molecular da UFG/Regional Catalão (LaBioMol/UFG-RC) em parceria com o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Teranóstica e Nanobiotecnologia (INCT-TeraNano) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), e com financiamentos provenientes do CNPO, FAPEG, CAPES e PPSUS tem desenvolvido estudos na linha de seleção e caracterização de aptâmeros ligantes a alvos celulares e moleculares voltados para doenças infecciosas como a dengue e mais recentemente zika. A partir destes estudos, Cnossen e colaboradores (2017) apresentaram potenciais aptâmeros ligantes a importantes regiões regulatórias do vírus da Dengue²⁵. Tais aptâmeros anti-dengue têm sido avaliados quanto à sua aplicação teranóstica para o controle e a prevenção da infecção viral, bem como no diagnóstico da doenca.

Uma das formas de se avaliar os aptâmeros após seleção é baseada na sua conformação secundária que pode ser obtida por meio de *webservers*. Estas análises estruturais auxiliam na compreensão do reconhecimento molecular e interação do aptâmero com o alvo cujas predições das estruturas secundárias são obtidas a partir da energia livre da molécula²⁶. Dentre as conformações adquiridas, os *loops* e *hairpins* são as regiões com maiores probabilidades de interação com o alvo, pois como possuem as bases desemparelhadas apresentando maior flexibilidade, de forma a alterar a sua conformação para formar um "sítio" de ligação e circundar o ligante, ou para a formação de ligações de hidrogênio²⁷.

Na figura 1, estão apresentadas diferentes estruturas preditas de um mesmo aptâmero selecionado pelo grupo do LaBioMol/UFG-RC em diferentes condições iônicas e de temperatura. Para gerar estas estruturas, foram utilizados os *webserves* RNAComposer²⁸ e Mfold²⁹, os quais geraram estruturas tridimensionais e estruturas

secundárias, respectivamente. O Mfold foi utilizado por oferecer a predição estrutural com base na probabilidade de pareamento de bases da molécula e a análise da estabilidade é feita por meio da energia livre (ΔG), e de acordo com outros parâmetros, tais como a temperatura, a concentração dos íons magnésio e o sódio²⁹.

Estes dados demonstram que a variação da temperatura e a alteração de sais, tais como pela adição do íon Mg²⁺, modificam as estruturas secundárias e terciárias da molécula, levando a alterações na estabilidade do aptâmero.

Com o aumento da temperatura de 25°C para 60°C nota-se uma alteração no tamanho do *loop* do aptâmero. A adição de magnésio reduziu ainda mais o *loop* promovendo a formação de uma estrutura mais rígida da molécula pelo aumento do ΔG , o que dificultaria o acesso e interação com o alvo nesta condição. As mudanças observadas na predição da estrutura secundária foram refletidas também nas estruturas tridimensionais.



Figura 1: Predição das estruturas secundárias e terciárias de um aptâmero anti-dengue com diferentes condições de temperatura e concentração de Na⁺ e Mg²⁺.

Considerações Finais

Desde o desenvolvimento do método SELEX, a tecnologia de desenvolvimento de aptâmeros tem crescido expressivamente, visto que o método de seleção e caracterização destas moléculas teve melhorias significativas o que acarretou aplicações em diferentes áreas. Dessa forma, os aptâmeros podem levar à obtenção de plataformas biotecnológicas mais rápidas e baratas. Estas plataformas poderão ser facilmente adaptáveis em laboratórios ou a campo, permitindo uma vasta aplicação na teranóstica de diversas doenças que acometem a saúde animal, humana, na agroindústria, bem como no biossensoriamento na área ambiental.

Agradecimentos

As autoras agradecem as agências de fomento Capes, CNPq, Fapeg, Decit/SCTIE-PPSUS e INCT TeraNano-UFU para o desenvolvimento desta linha de pesquisa no Laboratório de Biologia Molecular da UFG/Regional Catalão.

Referências

- Liu, R.; Li, X.; Lam, K. S. Curr Opin Chem Biol. 2017, 38,117. Cross refer
- Stoltenburg, R.; Reinemann, C.; Strehlitz, B. Biomol. Eng. 2007, 24, 381. Cross refer
- Teng, J.; Yuan, F.; Ye, Y.; Zheng, L.; Yao, L.; Xue, F.; Chen, W.; Li, B. Front Microbiol. 2016, 7,1426. Cross refer
- Cai, S.; Yan, J.; Xiong, H.; Liu, Y.; Peng, D.; Liu, Z Analyst.2018, 143, 5317. Cross refer
- 5. Hermann, T.; Patel, D. J. Science. 2000, 287, 820. Cross refer
- 6. Siddiqui, M. Z. Indian J Pharm Sci. 2010, 72, 12. Cross refer
- 7. Han, K.; Liang, Z.; Zhou, N. Sensors. 2010, 10, 4541. Cross refer
- 8. Song, K. M.; Lee, S.; Ban, C. Sensors.2012, 12, 612. Cross refer
- Zhang, Y.; Lai, B. S.; Juhas, M. Molecules. 2019, 24, 941. Cross refer
- 10. Jayasena, S. D. Clin Chem. 1999, 45, 1628. Cross refer
- 11. Maheaswari, R.; Kshirsagar, J. T.; Lavanya, N. J Indian Soc

Periodontol. 2016, 20, 128. Cross refer

- 12. Mullis, K. B. Sci Am. 1990, 262, 56. Cross refer
- Novais, C. M.; Pires-Alves, M.; Silva, F. F. Biotecnologia Cienc. Desenvolv. 2004,10. Cross refer
- 14. Chen, P.; Huang, X. J Comput Biol. 2015, 22, 988. Cross refer
- Valones, M. A. A.; Guimarães, R. L.; Brandão, L. A. C.; Souza, P. R. E. De; Carvalho, A. De A. T.; Crovela, S. Braz. J. Microbiol. 2009, 40, 1. Cross refer
- Marangoni, K.; Neves, A. F.; Rocha, R. M.; Faria, P. R.; Alves, P. T.; Souza, A. G.; Fujimura, P. T.; Santos, F. A.; Araújo, T. G.; Ward, L. S.; Goulart, L. R. Sci Rep. 2015, 15, 12090. Cross ref
- Svobodová, M.; Skouridou, V.; Botero, M. L.; Jauset-Rubio, M.; Schubert, T.; Bashammakh, A. S.; El-Shahawi, M. S.; Alyoubi, A. O.; O'sullivan, C. K. J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 2016, 4797, 1. Cross refer
- Heiat M.; Ranjbar R.; Fasihi-Ramandi M.; Latifi A.M; Rasaee M. Mol. Cell. Probe. 2016, 30, 238. Cross refer
- Kaur, H.; Bruno, J. G.; Kumar, A.; Sharma, T. K. Theranostics. 2018, 8, 4016. Cross refer
- Gopinath, S.C.B.; Lakshmipriya, T.; Chen, Y.; Phang, W.-M.; Hashim, U. Biotechnol. 2016, 34, 198. Cross refer
- Dhiman, A.; Kalra, P.; Bansal, V.; Bruno, J.; Sharma, T. Sensor Actuat B-Chem, 2017, 246, 535. Cross refer
- Zhou, J.; Bobbin, M. L.; Burnett, J. C.; Rossi, J. J. Front Genet. 2012, 3,234. Cross refer
- Ng, E. W.; Shima, D. T.; Calias, P.; Cunningham, E. T. Jr., Guyer, D. R.; Adamis, A, P. Nat. Rev. Drug Discov. 2006, 5, 123. Cross refer
- Lee, J. H.; Canny, M. D.; De Erkenez, A.; Krilleke, D.; Ng, Y. S.; Shima, D. T.; Pardi, A.; Jucker, F. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2005,102, 18902. Cross refer
- Cnossen, E.J.; Silva, A. G.; Marangoni, K.; Arruda, R. A.; Souza, E. G.; Santos, F. A.; Fujimura, P. T.; Yokosawa, J.; Goulart, L. R.; Neves, A. F. Future Med. Chem. 2017, 9, 541. Cross refer
- 26. Patel, D.J.; Suri, A. K. Rev. Mol. Biotechnol. 200, 74, 60. Cross refer
- 27. Chushak, Y.; Stone, M.O. Nucleic Acids Res. 2009, 37. Cross refer
- Antczak, M.; Popenda, M.; Zok, T.; Sarzynska, J.; Ratajczak, T.; Tomczyk, K.; Adamiak, R.W.; Szachniuk, M. Acta Biochim. Pol. 2016, 63, 737. Cross refer
- 29. Zuker, M. Nucleic Acids Res. 2003, 31, 3406. Cross refer

Amanda G. da Silva^{1*} & Adriana F. Neves²

¹ Discente do Programa de Pós Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física, Catalão-GO.

² Docente da Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Biotecnologia, Catalão-GO.

* E-mail: amandagabrielle16@gmail.com

Artigo Geral 13

Fotocatálise do Corante Azul de Metileno por Sistemas como SrSnO₃, BaSrSnO₃ e CaSrSnO₃

Letícia G. Oliveira, Murillo H. M. Rodrigues, Ariadne C. Eduardo, Mario J. Godinho & Maria R. de C. Santos

Com a grande preocupação da população com os problemas ambientais, têm surgido métodos mais eficazes para o tratamento de efluentes. Nesse contexto, surge o estudo sobre a aplicação dos materiais cerâmicos, por exibir propriedades fotocatalíticas como uma alternativa para a descontaminação de corantes em águas residuais. Este trabalho, reportam-se dados da degradação fotocatalítica do corante Azul de Metileno após a adição do catalisador SnSrO₃ (antes e após a adição de 0,1% Ba e 0,1% Ca). Para tal, amostras foram sintetizados pelo método do Precursor Polimérico, calcinadas à: 500, 800 e 1000 °C/4 horas e caracterizadas por DRX, UV-VIS e fotocatálise.

Palavras-chave: perovskita; estanato; fotocatalisador.

With a major concern of the population about environmental problems, it has more difficult methods to treat for wastewater treatment. In this context, arise or study about the application of ceramic materials by exhibiting photocatalytic properties as an alternative for decontamination of dyes in wastewater. In this work, data on the photocatalytic degradation of the methylene blue dye after the addition of the SnSrO₃ catalyst (before and after the addition of 0,1% to 0,1% Ca) are presented. For this, the samples were synthesized by the polymeric precursor method, calculated at: 500, 800 and 1000 °C/4 hours and characterized by XRD, UV-VIS and photocatalysis.

Keywords: perovskite; stannate; photocatalyst.

Introdução

Com o passar dos anos, a utilização de corantes industriais tem aumentado gradativamente e sendo utilizados em pinturas, alimentos, bebidas e roupas. Em indústrias têxteis, o processo de tingimento utiliza grande quantidade de corantes e muita água limpa, que na maioria das vezes, é descartada de forma incorreta. Em função da falta de tratamento destes resíduos, o seu contato com a natureza prejudica, por exemplo, a fotossíntese de plantas e de algas fazendo com que os corantes evitem a passagem de luz para que ocorra o processo de respiração celular¹.

O azul de metileno é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil, derivado de anilina e usado principalmente para tingimento de acrílico, lã, nylon, seda e algodão². Possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}CIN_3S$. $3H_2O$ e peso molecular 373,86 g.mol⁻¹, é classificado como corante básico, pertencente a classe das fenotiazinas. Uma das características dos corantes básicos é que são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução, desta forma, são reconhecidos como corantes catiônicos^{3,4}.

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

O conceito de POA foi definido por Glace, Kang, e Chapin em 1987. Em geral, é caracterizado por usar espécies excessivamente oxidantes, como o radical hidroxila (OH⁻), que favorece degradação do poluente podendo ser mineralizado em CO₂, água e ânions inorgânicos. POAs são processos não seletivos, ou seja, que degradam todos os compostos que estão no meio⁵, motivo que o torna amplamente utilizado para o tratamento de diferentes efluentes contaminados com substâncias difíceis de serem degradadas pelos tratamentos convencionais⁶.

Os radicais hidroxila são gerados a partir de reações com oxidantes fortes, como ozônio (O_3) , peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou por semicondutores sintéticos metálicos, tais como: TiO₂, ZnO, SrSnO₃, entre outros, na presença da radiação UV. Os radicais hidroxilas reagem com os compostos orgânicos presentes no meio resultando radicais orgânicos, que por sua vez, reagem com o oxigênio presente provocando a quebra de compostos orgânicos⁷. Na literatura, existem vários processos para a formação desses radicais e, uma forma muito citada, é pela fotocatálise heterogênea.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

No processo de fotocatálise heterogênea, têm-se semicondutores, como catalisadores na fase sólida, e a reação química ocorre na área de interação entre as duas fases. A velocidade depende de diversos fatores, sendo os principais, a área superficial de contato e a concentração do material⁷. Esses semicondutores são ativados através da luz solar ou luz artificial, provocando uma transição eletrônica. No esquema abaixo, é ilustrado o processo de fotoativação de um semicondutor.



Figura 1. Esquema representativo da foto-ativação de semicondutor; BV: Banda de Valência, BC: Banda de condução. Fonte: Teixeira (2004)⁸.

No processo representado na Figura 1, os elétrons são excitados através da luz e são promovidos da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo a geração de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar as reações químicas, oxidando os compostos orgânicos. Quando isso ocorre, a região entre as duas bandas é chamada de *band gap*^{8,9}.

Nessa degradação, as moléculas de água adsorvidas na interface do material, reagem com as lacunas formados na banda de valência, geram-se os radicais hidroxilas, fortemente reativos e que podem reagir com as moléculas orgânicas presentes no meio. Já os oxigênios presentes no meio podem reagir com os elétrons na banda de condução produzindo O²⁻, que é uma espécie reativa, podendo assim oxidar mais compostos orgânicos¹⁰. Assim, fotocatalisador ideal será aquele que viabilizará os dois processos que ocorrem simultaneamente.

PEROVSQUITA

Descoberta em 1830, o mineral perovsquita apresenta estrutura encontrada em diversos materiais ¹¹. Considerado um material isomérico relativamente raro pode ser encontrado na forma tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, monoclínica e cúbica. Formas estruturais do tipo ABO₃, geralmente materiais cerâmicos combinados com elementos não metálicos, em que A é um cátion metálico mono, di ou trivalente. B é um cátion metálico tri, tetra ou pentavalente como, por exemplo: Ti, Sn, Zr, e o oxigênio.

Na Figura 2, representa-se a imagem de uma estrutura do tipo perovsquita.



Figura 2. Esquema genérico de perovskita, do tipo ABO_3 . Fonte: Santos $(2015)^{12}$.

As distorções em sua rede cristalina podem ser causadas devido a elementos maiores alocados em A e B, por concentrações diferentes ou adição de impurezas. As distorções ocorridas nos octaedros e dodecaedros produzem importantes mudanças e surgimento de novas propriedades elétricas e estruturais que instigam grande interesse tecnológico e científico^{12,13}.

Dentre as perovsquitas mais estudas na literatura, destacam-se os estanato de estrôncio (SrSnO₃). Estudos revelam que o SrSnO₃ altera sua estrutura de ortorrômbica para tetragonal e posteriormente para cúbica em função da variação de temperatura e/ou pela presença de impurezas no material¹². A inserção de impurezas é comumente utilizada para promover defeitos estruturais e/ou eletrônicos, visando ao surgimento de novas propriedades e/ou melhorias no sistema¹¹⁻¹³.

No trabalho proposto, investigou-se o processo de fotodegradação do corante azul de metileno, em solução aquosa, por processo de fotocatálise heterogênea, utilizando como fotocatalisador o estanato de estrôncio puro e dopado com 1% de bário e 1% de cálcio, em diferentes temperaturas de tratamento térmico, para verificar a influência da temperatura e das impurezas na fotocatálise de cada material.

Experimental

SÍNTESE

Os materiais SrSnO₃, CaSrSnO₃ e BaSrSnO₃ foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos¹⁴. As dopagens foram realizadas com 1% em mol Ca ou 1% em mol de Ba. Após a obtenção do "puff", esse foi desaglomerado e submetido a tratamento térmico em forno tipo mufla, nas temperaturas de 500, 800 e 1000 °C, durante 4 horas. Em seguida, os pós obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X e Espectroscopia de UV-VIS. Posteriormente, foram realizados os testes fotocatalíticos.

FOTOCATÁLISE

A avaliação da degradação fotocatalítica das amostras foi realizada em um reator de bancada contendo uma lâmpada de mercúrio (fonte UV) empregada como fonte de radiação para o monitoramento de degradação do corante azul de metileno. Para a análise, preparou-se uma solução aquosa contendo o corante na concentração de 200 mg/L, a qual foi transferida para o reservatório do sistema. Todo o processo ocorreu em um reator, representado por um sistema fechado, contendo um recipiente reacional, alimentado por uma bomba de arraste magnético para a recirculação da solução, (sob vazão controlada-rotâmetro) e termostatizada (via trocador de calor). A agitação do meio para manter o catalisador em suspensão ocorre por agitador magnética.

O processo de fotocatálise foi otimizado, avaliando-se os seguintes parâmetros: a temperatura de calcinação do catalisador e o material contendo impurezas. A solução do corante foi colocada dentro do reator fotoquímico com 300 mL de água destilada, resultando em 3,2 mg/L de concentração. Um valor médio de 30 mg das amostras é colocado em ponteiro ultrassom para total dispersão. Posteriormente, o sistema catalítico é adicionado à solução de azul de metileno.

Dentro do reator, a solução de catalisador/corante são expostos à luz do equipamento. Os ensaios foram realizados a partir de alíquotas de aproximadamente 4 mL retiradas em tempos regulares de: 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min. As quais são posteriormente centrifugadas por 5 min, com rotação de 4000 rpm, a fim de separar o pó catalisador (amostra) da solução. A análise da solução obtida ocorre em um espectrofotômetro UV-Vis de bancada. O percentual de descolaração do corante foi calculado com base nos valores de absorbância da banda em 664 nm que, de acordo com a literatura, é onde há o maior comprimento de onda^{15,16}.

Resultados e Discussão

Todas as amostras de sintetizadas de $SrSnO_3$, $CaSrSnO_3$ e BaSrSnO₃ foram caracterizadas inicialmente por Difração de raios X, para a identificação das fases obtidas. As amostras apresentaram mais de uma estrutura cristalina, ou seja, uma mistura de fases $SrSnO_3$, SnO_2 e $SrCO_3$, sendo indexadas pelas Fichas Cristalográficas JCPDS: 01-074-1298, 00-021-1250, 00-001-0556, respectivamente. Contudo, observa-se a estrutura perovskita como fase majoritária/predominante, e como fase secundária o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) e o óxido de estanho (SnO_2 , rutilo).

A Figura 3 ilustra o difratograma do SrSnO₃, nota-se que

a 500 °C, o material apresenta desordem estrutural, ou seja, ordem estrutural a curto alcance. Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação, para 800 e 1000 °C, leva à diminuição de níveis intermediários, ocasionado o aumento da organização estrutural e a cristalinidade do material¹⁷⁻¹⁹. Nota-se que com o aumento da cristalinidade há aumento da intensidade dos picos de difração e seu estreitamento.



Figura 3. Difratogramas de raios X para SrSnO₃ obtidos em função da temperatura de calcinação das amostras (500 800 e 1000°C).

A Figura 4 ilustra o difratograma do $SrSnO_3$ dopado com 1% de bário. Nota-se que a amostra tratada termicamente a 500 °C apresenta a maioria dos picos dos materiais tratados termicamente a 800 e 1000 °C, porém com baixa intensidade.



Figura 4. Difratogramas de raios \tilde{X} para SrSnO₃ dopado com 1% de bário obtidos em função da temperatura de calcinação das amostras (500 800 e 1000°C).

A Figura 5 ilustra o difratograma do SrSnO₃ dopado com 1% de cálcio. Observa-se que a 500 °C o material apresenta desordem estrutural, conforme observado para o SrSnO₃, sem adição de dopante.



Figura 5. Difratogramas de raios X para $SrSnO_3$ dopado com 1% de cálcio obtidos em função da temperatura de calcinação das amostras (500 800 e 1000°C).

Na Figura 5, é possível citar que a adição de cálcio (raio iônico 0,99 Å) em substituição ao estrôncio (raio iônico 1,18 Å) ocasiona aumento do grau de cristalinidade da matriz de $SrSnO_3$ a 800 e 1000 °C, sendo observados picos de difração mais intensos e estreitos, logo a impureza gera maior organização no sistema. Avaliando esta afirmação em números, foram calculados os valores de largura à meia altura e o tamanho de cristalito para as amostras (antes e após a adição de impureza), conforme ilustrado na Tabela 1:

Tabela 1. Largura à meia altura por tamanho de cristalito para os materiais $SrSnO_3$, $BaSrSnO_3$ e $CaSrSnO_3$.

Matariais	FWHM/ TC (nm)		
Materials	500 °C	800 °C	1000 °C
SrSnO ₃	3,8645 / 2,126	0,2794 / 36,238	0,2626 / 39,896
BaSrSnO ₃	0,8725 / 9,525	0,3557 / 26,050	0,2344 / 48,662
CaSrSnO ₃	0,3841 / 23,378	0,1954 / 75,338	0,1906 / 81,95

No geral, as amostras contendo impurezas apresentam resultados com menores valores de FWHM indicando que a substituição do Sr \rightarrow Ca ou Ba promove maior organização a longo alcance, e maiores valores do tamanho de cristalito, o que deve estar atribuído a um aumento nos processos de difusão, como consequência da menor distorção na rede.

A amostra contendo 1% em mol de cálcio apresentou maiores valores do tamanho de cristalino. Estes resultados intrínsecos da matéria são fundamentais para compreensão dos resultados na fotocatálise. Ao comparar a mesma amostra em função da temperatura de calcinação, observase o decréscimo dos valores de FWHM, que ocorre gradativamente com o aumento da temperatura, indicando que amostras de 800 e 1000 °C possuem uma maior organização. Resultado este que também pode ser observado pela análise gráfica do pico de difração de 100%, que se torna cada vez mais estreito com a temperatura. O tamanho de cristalito também aumenta com a temperatura, ou seja, em maiores temperaturas a rede cristalina sofre menores distorções apresentando-se mais ordenada e mais cristalina.

Os testes de fotocatálise foram realizados para 300 mL de efluente simulado que continham 3,2 mg/L de corante azul de metileno e 30 mg do catalisador em solução aquosa. Das soluções, antes da lâmpada ser ligada, foi retirada alíquota de 4,0 mL para a verificação de autodegradação. Uma segunda alíquota das soluções com o catalisador, mantidas no sistema por 5 min. escuro, foi retirada para estabilização. Em seguida, retiradas outras alíquotas de 4,0 mL nos tempos de: 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min.; a fim de verificar a atividade fotocatalítica em função do tempo. Para as amostras sob incidência de luz foi observado à descoloração das amostras em função do tempo de exposição à luz de forma progressiva. Assim foi avaliado o efeito fotocatalítico desses materiais. Os resultados da fotocatálise realizada para amostras de SrSnO, em função temperatura de calcinação são apresentados na Figura 6.

Nota-se pela Figura 6 que a melhor resposta de degradação foi a amostra tratada termicamente a 500 °C, a qual pela Difração de raios X apresentou fases secundárias e baixa cristalinidade, sendo observada pela falta de definição dos picos de difração (intensidade), correspondentes aos planos cristalinos de cada plano cristalino. A baixa cristalinidade das estruturas é uma forte evidência da

presença de defeitos estruturais e, até mesmo eletrônicos, que se mostraram importantes para esse processo de degradação fotocatalítica. Quando a amostra foi submetida a 800 °C, teve como predominância a formação da estrutura perovskita SrSnO₃ com alta cristalinidade, porém com presença de fases secundárias, assim como observado também a 500 °C. Porém, tanto a proporção de fases desta amostra, quanto a sua cristalinidade são responsáveis por gerar defeitos deletérios ao processo fotocatalítico do azul de metileno. No entanto, o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras para 1000 °C já promove a inversão do resultado observado a 800 °C. No qual se observam melhores valores de fotodegradação das amostras.



Figura 6. (a) Fotodegradação de SrSnO₃ em diferentes temperaturas; (b) cálculo da constante da velocidade, reação de pseudo 1ªordem.

A melhoria na fotodegradação pode ser explicada pelo decréscimo da concentração das fases secundárias. Mostrando o quão importante são as fases secundárias para a resposta catalítica do sistema em estudo. A constante de velocidade segue a reação da pseudo de 1^a ordem, com R² maior que 0,9, e a porcentagem de degradação estão ilustrada na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem de degradação $SnSrO_3$ e constantes de velocidade.

	SnSrO ₃		
Fotocatalisador	500 °C	800 °C	1000 °C
% de descoloração	95,84	66,27	86,84
K (min ⁻¹)	0,031	0,012	0,013

Na Figura 7 são apresentados os resultados de descoloração obtidos para as amostras de $SrSnO_3$ contendo 1% de bário em função das temperaturas de calcinação.

De acordo com a Figura 7, observa-se o decréscimo do processo de degradação do corante (quebra da ligação do grupo cromóforo), nos três fotocatalisadores. Para estas amostras foram calculadas as porcentagens de fotodegradação, bem como as constantes de velocidade, as mesmas estão ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem de degradação $BaSnSrO_3$ e constantes velocidade.

	BaSnSrO ₃		
Fotocatalisador	500 °C	800 °C	1000 °C
% de descoloração	89,62	89,40	90,63
K (min ⁻¹)	0,0125	0,014	0,015

No reator, a eficiência foi muita próxima com as três concentrações de catalisadores realizadas, no entanto, a que obteve uma maior eficiência foi BaSrSnO₃ 1000 °C, apresentando a remoção de 90,63 % em 120 minutos. A adição de bário ao sistema de SrSnO₃ (800 e 1000 °C) promove um melhor resultado fotocatalítico, sendo de 66/86% para o SrSnO₃, contra 90% para a amostra de BaSrSnO₃, aproximadamente. Para as amostras de 800 e 1000 °C tem-se maior cristalinidade das fases secundárias de SnO₂ e SrSnO₃, não se apresentam grandes diferenças entre ambos, o que

explica os valores próximos frente à fotocatálise do azul de metileno. Com base na cinética química da reação, ambas reações seguem uma pseudo 1^a ordem.



Figura 7. (a) Fotodegradação de BaSrSnO₃ em diferente temperaturas; (b) cálculo da constante da velocidade, reação de pseudo l^aordem.

Na Figura 8, são apresentados os resultados de descoloração obtidos para as amostras de $SrSnO_3$ após a adição de 1% de cálcio em função da temperatura de calcinação.

Na Figura 8, observa-se que a absorbância das amostras decresce, mostrando uma ótima descoloração na cor. Foi calculada a porcentagem de fotodegradação e a constante de velocidade para cada uma das amostras, como demostrado na Tabela 4.



Figura 8. (a) Fotodegradação de CaSrSnO₃ em diferente temperaturas; (b) cálculo da constante da velocidade, reação de pseudo 1ªordem.

Tabela 4. Porcentagem de degradação CaSrSnO₃ e constantes velocidade.

	CaSnSrO ₃		
Fotocatalisador	500 °C	800 °C	1000 °C
% de descoloração	90,08	95,80	95,54
K (min ⁻¹)	0,013	0,016	0,018

As amostras de SrSnO₃ dopado 1% mol de Ca, apresentam uma eficiência média de remoção de corante em torno de 90%, independente da temperatura. As amostras de CaSrSnO₃, tratadas termicamente a 800 °C e 1000 °C,

apresentaram maiores valores de degradação. Novamente, os resultados de fotocatálise podem ser atribuídos aos defeitos estruturais e pelas fases secundárias, conforme observado na difração de raios X. A 500 °C não se observa picos de difração intensos o suficiente para dimensionar a porcentagem de fase, atribuída a cada plano cristalino presente no sistema, em função da própria limitação do equipamento (3-5% de erro). Logo, não possível relacionar a contribuição destas fases à resposta fotocatalítica a 500 °C.

Entretanto, para maiores temperaturas, ocorrem organização e ordenação de átomos, favorecendo a formação de fases, com picos de difração relativos a estas fases secundárias, como por exemplo, o SnO₂. Para este material, a maior cristalinidade do sistema não foi capaz de alterar, significativamente, os resultados de fotocatálise. A reação segue a pseudo 1^a ordem e as constantes de velocidade foram próximas.

Conclusões

É possível concluir que o Método os Precursores Poliméricos foi eficiente para a obtenção dos materiais $SrSnO_3$ puro e dopado com 1% de bário e 1% de cálcio. Os materiais foram utilizados na avaliação da atividade fotocatalítica do corante azul de metileno em função da temperatura de tratamento térmico. Todas as amostras apresentaram eficiência na degradação do corante. Com a adição dos dopantes, tem-se que os dois íons de interesse promoveram melhor estabilização da estrutura perovskita, $SrSnO_3$, apresentando resultados melhores, quando comparado com o material sem a adição de dopante.

Observou-se que as amostras com mistura de fases apresentam desordem maior e, logo, melhor resultado na fotodegradação do corante. Dessa forma, é possível concluir que a fotocatálise está diretamente relacionada com a organização estrutural do material.

As amostras de CaSrSnO₃, tratadas termicamente a 800 e 1000 °C, apresentaram melhores resultados de fotodegradação, porém tratadas a 800 °C seriam a de melhor aplicação, ou seja, mais viável, devido à baixa de temperatura, e por consequência, gerar menores custos ao processo de obtenção dessa.

Agradecimentos

Agradecimento ao Instituto de Química da UFG/RC. Bolsas CNPq, CAPES e FAPEG.

Referências

- 1. Lucilha, A. C.; Takashima, K. Quím. Nova 2009, 32, 6. [CrossRef]
- Jorge, I. R.; Tavares, F. P.; Santos, K. G. D.; Blucher Chemical Engineering Proceedings 2015, 2, 1. [CrossRef]
- Scotti, R.; Lima, E. C.; Benvenutti, E. V.; Piatnicki, C.; Dias, S. L.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; Quím. Nova 2006, 29, 2. [CrossRef]
- Leal, P. V. B.; Gregório, A. M.; Otoni, E.; Silva, P. R.; Krauser, M. O.; Holzbach, J. C.; Journal of Biotechnology and Biodiversity 2012, 3, 4. [CrossRef]
- Pignatello, J. J.; Oliveros, S. E.; Mackay, A.; Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology 2006, 36, 1. [CrossRef]
- Pascoal, S.A.; Lima, C. A. P.; Sousa, J. T.; Lima, G. G. C.; Vieira, F. F.; Quím. Nova 2007, 30, 5. [CrossRef]
- Oliveira. A.; Saggioro; E. M.; Pavesi, T.; Moreira, J.C.; vieira ferreira, L.F.; Molecular Photochemistry-Various Aspects 2012. [CrossRef]
- Teixeira, C. P. D. A. B.; Jardim, W. D. F. Caderno temático UNICAMP: Campinas, 2003. [CrossRef]
- 9. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G. D.; Durán, N.; Quím Nova **2002**, 25,1. [CrossRef]
- 10. Fioravanti, C.; Velho, L.; Pesquisa Fapesp 2012, 198. [CrossRef]
- Santos, H.; Silva, L. P. C.; Passos, F. B.; Rev.Virtual de Quimica 2015, 7, 4. [CrossRef]
- Junqueira, A.C.; Carbonari, A. W.; Saxena, R. N.; Mestnik-Filho, J.; Dogra, R.; J. Phys. Condens. Matéria 2005, 17, 43. [CrossRef]
- Cassia-Santos, M.; Mendes, S.; Gurgel, M.; Figueiredo, A.; Godinho Jr, M.; Braz, C.; Longo, E.; Cerâmica 2014, 60, 354. [CrossRef]
- 14. Nogueira, Raquel F.P.; Jardim, W. F.; Quim. Nova **1998**, 21, 1. [CrossRef]
- Oliveira, A. P. M.; Saron, A.; Rev. de Iniciação Científica, Tecnológica e Artística 2014, 4, 2. [CrossRef]
- Eduardo, A. C.; Pereira, S. C.; Silva, P. D.; De Figueiredo, A. T.; Barrado, C. M.; Li, M. S.; Longo, E.; Advances in Applied Spectroscopy: Concepts and Techniques, 2017.[CrossRef]
- Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction, Addison: Wesley Mass, 1978.

 Gonçalves, R.; Castro, D.; Santos, M.; Figueiredo, A.; Barrado, C.; Leite, E.; Godinho Jr, M.; Cerâmica 2013, 59, 351.[CrossRef]

Letícia G. Oliveira¹, Murillo H. M. Rodrigues^{1,2}, Ariadne C. Eduardo^{1,3*}, Mario J. Godinho^{1,3} & Maria R. de C. Santos¹

 ¹ UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Química- RC, CEP 75.704–020, Catalão, GO, Brasil
 ² UFSCAR-Universidade Federal de São Carlos, Programa de Prás Carduação em Oprímico CEP 12565 005 São Carlos SD

Pós-Graduação em Química, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

³ UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física- RC, CEP 75.704–020, Catalão, GO, Brasil

*E-mail: arycanedo@gmail.com

Artigo Geral 14

Testes Industriais para Limpeza Química de Telas de Peneiras de Alta Frequência

Alex C. Silva, André C. Silva, Franciolli da S. D. de Araújo & Elenice M. S. Silva

A CMOC Brasil é uma subsidiária da China Molybdenum (CMOC) que atua na mineração e no beneficiamento de nióbio (com o nome de Niobras) e fosfatos (Copebras), minerais essenciais para o desenvolvimento da indústria global e o crescimento da agricultura no Brasil. A Niobras adotou recentemente peneiras de alta frequência em uma das etapas de classificação. No decorrer da operação as telas destas peneiras apresentaram incrustações, o que reduz a eficiência do processo. Para tentar resolver este problema, um estudo foi realizado utilizando reagentes químicos para a limpeza das telas, de modo a reaproveita-las, visto que as mesmas apresentam vida útil média de quarenta dias. O melhor reagente testado foi o hipoclorito de sódio (NaClO), mostrando-se capaz de remover as incrustações das telas. Após realização dos ensaios em laboratório, foram iniciados o procedimento em escala industrial, com melhorias na eficiência de peneiramento e economia na aquisição de novas telas.

Palavras-chave: peneiras de alta frequência; eficiência de peneiramento; lavagem.

CMOC Brasil is a subsidiary of China Molybdenum (CMOC) which operates in the mining and processing of niobium (with the name of Niobras) and phosphates (Copebras), essential minerals for the development of the global industry and the agriculture growth in Brazil. Niobras adopted recently high frequency screens in one of the classification stages. During the operation, the sieves showed incrustations, which reduces the efficiency of the process. In order to solve this problem, a study was carried out using chemical reagents to clean the sieves, in order to reuse them, since they have an average useful life of forty days. The best reagent tested was sodium hypochlorite (NaClO), capable of removing the incrustations. After laboratory tests, the procedure was adopted in industrial scale, with improvements in sieving efficiency and savings in the acquisition of new screens.

Keywords: high-frequency screens; screen efficiency; cleaning.

Introdução

O peneiramento é uma operação unitária muito empregada na indústria. Sua eficiência depende de variáveis de projeto, relacionadas às características construtivas do equipamento, operacionais, relacionadas ao material e das condições de alimentação. Na prática industrial, o peneiramento pode ser realizado a seco ou a úmido. O peneiramento a seco pode ser conduzido até frações de 75 µm, mas frações menores tendem a entupir as aberturas da peneira, reduzindo a eficiência do processo¹.

É possível realizar peneiramento a úmido para granulometrias de até 40 μ m, dependendo do tipo de equipamento empregado, com níveis de eficiência satisfatórios, mas abaixo dessa granulometria, processos de classificação, como hidrociclonagem, são mais utilizados².

Trabalhos realizados entre os anos de 1920 a 1960 do século XX, concluíram que peneiras vibratórias, em circuitos fechados de moagem, eram mais eficientes do que classificadores de arraste e espirais, sendo possível reduzir os custos de moagem utilizando circuitos de peneiramento³, que por sua vez, precisam ser otimizados para que melhorias no circuito fossem obtidas⁴.

Em 2000, depois de extensa pesquisa, a Derrick Corporation chegou à conclusão que a largura da peneira é o principal fator que influencia diretamente na capacidade e eficiência das peneiras. Como consequência, desenvolveram a peneira Multifeed em 2001, que utilizada em circuitos de moagem alcançou eficiências de 90% ⁵. A capacidade destas peneiras varia de 100 t/h a 350 t/h de material por máquina. Essa capacidade é afetada pela abertura das telas, quantidade de material com tamanho próximo a essa abertura, forma das partículas e viscosidade da polpa.

Cada deck é formado por duas telas em série, equipadas com sistema de lavagem que direcionam o *undersize* para uma única saída. O *oversize* de todos os decks, semelhante ao *undersize*, ao chegar ao final é direcionado para uma única saída.

Os decks de peneiramento utilizam telas de poliuretano e conferem uma grande área de peneiramento útil, com vida útil indicada pelo fabricante variando de 4 a 12 meses, dependendo da abrasividade do material.

Na CMOC, após o comissionamento de uma planta Derrick, foi observada perda de eficiência nas peneiras de 100# após aproximadamente um mês, fator observado principalmente pela presença de finos no *oversize*.

Com o intuito de reduzir os custos com substituição das peneiras, foi realizado um estudo interno para determinar as razões que estavam levando ao *cegamento* das telas, sendo verificada incrustação de um material com características de orgânico, não havendo sinais de desgaste ou rasgos que impossibilitassem a sua limpeza e reuso.

Neste trabalho foram testados diferentes reagentes para a limpeza das telas de peneiramento, removendose as incrustações, de forma a possibilitar o seu reuso e consequentemente aumentando sua vida útil.

Foram testados reagentes de uso comum no laboratório da empresa, bem como produtos de limpeza comerciais visando verificar os impactos deles na remoção das incrustações e os impactos no desgaste das telas.

Material e Métodos

Os testes foram conduzidos em seções retangulares recortadas de uma tela descartada de 100#. As telas recortadas foram completamente imersas em recipientes com diferentes reagentes. A Tabela 1 apresenta os reagentes, concentrações e tempos de imersão empregados no estudo.

Os reagentes foram agrupados de acordo com a sua disponibilidade nos laboratórios da empresa (Grupo I), capacidade de remoção de óleos (Grupo II), emulsificante e alvejantes (Grupo III) e outros reagentes com capacidade de oxidação e formação de complexos (Grupo IV).

As concentrações dos reagentes do Grupo I e da Água Régia (Grupo IV) tomaram como base a referência do ácido Clorídrico, que a 80 g.L⁻¹ apresenta uma concentração de aproximadamente 2 mol.L⁻¹ é foi considerada como um bom ponto de partida para otimizações.

O tempo de 24 horas de imersão foi escolhido por ajustar-se à prática industrial, com a possibilidade de imersão das telas pelo referido período em paradas para trocas das telas.

Grupo	Reagente	Concentração (g.L ^{.1})	Tempo de Imersão (h)
	Ácido clorídrico	5, 20 ,80	
I	Ácido Nítrico	80	24
	Solução de Hidróxido de sódio	80, 160	
	Desengraxante Start®	Sem Diluição	24
П	Desincrustante Suncitric®	Sem Diluição	8
	Detergente para carros	Sem Diluição	24
	Sabão OMO Líquido Super Concentrado®	50 % v/v	24
m	Vanish® líquido	Sem Diluição	24
	Alvejante Harpic Power®	Sem Diluição	24
	Alvejante Veja com Cloro Ativo®	10, 30, 50 e 100 % v/v	8
	Cloro granulado	25 % m/m	4
IN Z	Solução de Água oxigenada	20 volumes	8
	Solução de Hipoclorito de sódio (5%) ¹	5, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50	2 e 24
	Solução de Água Régia	5 ,20 ,80	4

Tabela 1. Grupos de reagentes empregados experimentalmente

¹As concentrações utilizadas são em g.L⁻¹ da solução de hipoclorito de sódio 5 %

Após o tempo de imersão, as telas foram analisadas visualmente para verificar o nível de incrustação e o melhor resultado foi testado em escala industrial, realizada análise dos níveis de eficiência de peneiramento em uma série temporal, considerando-se o cálculo de eficiência de peneiramento proposto por Derrick, como mostra a Equação 1.

$$E = \frac{(U . D + 0 . C)}{100}$$
(1)

Em que: U = percentual do peso do *undersize;* D = percentual do *undersize* passante na malha em questão no produto do *undersize;* O = percentual do peso do *oversize;* C = percentual do *oversize* retido na malha em questão no produto *oversize.* O percentual do peso do *undersize (U)* pode ser definido de acordo com a Equação 2.

$$U = 100 \cdot \frac{(C-A)}{C+D-100}$$
(2)

Em que: A = percentual *oversize* retido na malha da tela em questão da alimentação; C = percentual do *oversize* retido na malha em questão no produto *oversize*; D = percentual do *undersize* passante na malha em questão no produto do *undersize*. O percentual do peso do *oversize* (O) pode ser definido de acordo com a Equação 3.

$$0 = 100 - U$$
 (3)

Em que: U = percentual do peso do *undersize*.

Resultados e Discussão

GRUPO I

O ácido clorídrico não apresentou resultados satisfatórios, mantendo altos níveis de incrustação após o tempo de imersão e produzindo uma mudança na coloração da tela. O ácido nítrico apresentou resultados ainda piores, removendo uma quantidade de material ainda menor da tela da peneira. A solução de hidróxido de sódio conseguiu promover a limpeza das telas, como pode ser visto na Figura 1.



Figura 1. Telas limpas com hidróxido de sódio nas concentrações de 80 g.L^{-1} e 160 g.L⁻¹ respectivamente.

Atribui-se este resultado à possível saponificação do óleo pelo hidróxido de sódio, fazendo com que os produtos desta reação tenham sido carreados para a solução aquosa.

GRUPO II

Dos três produtos utilizados, o detergente para carros e o desengraxante foram os que apresentaram uma leve remoção das incrustações, mas não em níveis que pudessem justificar a sua aplicação em escala industrial. O Desincrustante Suncitric® aparentemente reagiu com o poliuretano, destruindo parte da tela.

GRUPO III

O Grupo III, formado por um emulsificante (sabão OMO®) e alvejantes, também apresentou variações quanto aos resultados, destacadamente para o sabão OMO, que apresentou os melhores resultados. Além de não ser possível observar partículas entre os fios da tela, também foi possível observar que a cor característica da tela foi recuperada. A característica comum desses emulsificantes, de possuir uma parte apolar e uma extremidade polar, permite que dissolvam materiais oleosos que passam a ser facilmente dissolvidos em água. O quarto reagente testado neste grupo foi Veja com Cloro Ativo®, que também apresentou bons resultados, como pode ser visto na Figura 2.

Sem diluição, o produto apresentou bom resultado de clareamento da tela com remoção das partículas incrustadas, provocando, contudo, degradação acentuada da tela. O produto, utilizado normalmente na remoção de

limo, apresentou bons resultados também nas menores concentrações, sem degradação aparente da tela, sugerindo que o material acumulado nas peneiras pode ser um composto orgânico com características semelhantes ao limo.



Figura 2. Telas tratadas com Veja com Cloro Ativo® nas concentrações de 100; 50; 30 e 10% respectivamente.

GRUPO IV

O cloro granulado (hipoclorito de cálcio) é um composto semelhante ao hipoclorito de sódio, porém seu uso no teste não foi bem-sucedido em virtude do alto nível de degradação da tela em apenas duas horas de imersão. A água oxigenada removeu parte das incrustações, mas seus resultados não foram melhores do que os reagentes do Grupo III. A tela, além de ainda apresentar partículas sólidas, apresentou um aspecto mais rígido e coloração escura, comportamento similar ao apresentado pela água régia. Os testes com hipoclorito de sódio apresentaram resultados satisfatórios, como mostra a Figura 3.

Com duas horas de imersão, as incrustações foram removidas completamente em todas as concentrações, sendo então realizados alguns testes com concentrações mais baixas e maior tempo de imersão, como mostra a Figura 4. A limpeza das telas com o hipoclorito de sódio pode estar associada à sua capacidade de destruir muitos tipos de moléculas orgânicas, quebrando ligações e formando fragmentos menores que estavam aderidos a tela de poliuretano.

Os bons resultados obtidos com hipoclorito de sódio em baixas concentrações, o fato dele se decompor, após as reações, em produtos não tóxicos que podem ser lançados no sistema de drenagem sem causar danos, e o seu baixo custo, o elegeram para o teste industrial.



Figura 3. Telas tratadas com hipoclorito de sódio. Na parte superior, telas tratadas nas concentrações de 5; 10; 15 e 20%. Na parte inferior, as telas tradadas com 30; 40 e 50% v/v com duas horas de imersão.



Figura 4. Telas tratadas com hipoclorito de sódio nas concentrações de 5; 10 e 15% com 24 horas de imersão.

TESTE INDUSTRIAL

O teste industrial teve início no dia 24/03 com a substituição de todas as telas dos decks de uma peneira de 100# por telas novas. A amostragem no circuito de classificação é feita diariamente, com uma amostragem semanal realizada com a finalidade de cálculo das eficiências e fechamento do balanço metalúrgico da planta.

A média da eficiência global do circuito foi determinada pela média diária considerando um período de 120 dias, totalizando 80,38%. Para fins de acompanhamento, foi utilizada a amostragem semanal para controle dos níveis de eficiência do peneiramento.

No dia 27/03, foi realizada a primeira amostragem semanal, apontando para uma eficiência de 83%. A Figura 5 apresenta um gráfico com a evolução temporal dos níveis de eficiência. Os níveis de eficiência começam a cair a partir da terceira semana, alcançando valores da ordem de 70% na sexta semana de utilização.

Após essa amostragem, as telas em uso foram removidas e submetidas à lavagem com a solução de hipoclorito de sódio, com concentração de 5% v/v por 24 horas. No dia seguinte, as telas foram recolocadas e após uma semana, foi realizada nova amostragem, para a qual foi obtido um nível de Eficiência Global de peneiramento igual a 82,01%.



Figura 5. Evolução temporal, em semanas, dos níveis de Eficiência Global.

A Figura 6 apresenta a serie temporal completa.

Após a lavagem e reinstalação das telas, as eficiências foram monitoradas por mais duas semanas, mantendo-se as eficiências globais acima da média.



Figura 6. Serie temporal completa, em semanas.

Conclusões

Dos reagentes testados, o hipoclorito de sódio apresentou os melhores resultados em escala de laboratório, promoveu remoções completas das incrustações a partir de 2 horas de imersão com concentrações de 5% v/v. Replicados em escala industrial, os resultados foram confirmados, removendo as incrustações e elevando os níveis de Eficiência Global para o mesmo patamar dos obtidos com telas novas, o que gerou redução de custos com a substituição das telas, importadas, por meio do aumento de sua vida útil.

Agradecimentos

Ao Coordenador de Processos da CMOC Niobras, Lenildo Ferreira Moura Júnior pela oportunidade de realização dos testes e pela autorização na divulgação dos resultados.

Referências

- Wills, B. A, Napier-Munn, T. J. "Classification." In: Mineral Processing Technology. Cap. 9, 7th ed. (S.L): Butterworth-Heinemann, 2006.
- Galery, R. "Separação por tamanho". In: Valadão, G. E. S.; Araujo, A. C. (Org.). Introdução ao Tratamento de Minérios. Belo Horizonte: Editora UFGM, cap. 4, 2007.
- Davis, E. W. "Ball mill crushed in closed circuits with screens." Paper presented at the Bulletin University of Minessota, Minessota, USA, 1925.
- Hukki, R. T. "An Analysis of Mill and Classifier Performance in a Closed Grinding Circuit." Transactions - Society of Mining Engineers, nº. 238 (1967): 233-39.
- Albuquerque, L., Jobe W., Steven V., Ganahl, B., Barrios, G. "Application of high frequency screens in closing grinding circuits." Paper presented at the Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Gramado, RS, 2009.

Alex C. Silva¹, André C. Silva²*, Franciolli da S. D. de Araújo² & Elenice M. S. Silva²

¹ Copebrás Catalão, Fazenda Ouvidor Cláudios s/n, GO, 75701-970 - Tel. (64) 98133-8673

² Universidade Federal de Goiás. Faculdade de Engenharia, Regional Catalão. Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral (LaMPPMin), Rua 08, nº 25, Quadra 17 Lote 01, Copacabana I - CEP 75705-321, Catalão, GO - Tel.: (64)98403-8716 / (64)98412-7321

*E-mail: ancarsil@ufg.br

Mapeamento Sistemático Sobre o Uso de Tecnologias para o Aprendizado de Processos Químicos

Introdução

A química tem uma grande participação nos dias atuais com os inúmeros produtos fundamentais à humanidade. A sua presença pode ser destacada desde diversos combustíveis aos mais complexos medicamentos ¹. Porém, a produção química também gera inúmeros inconvenientes, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem expostos a estes xenobióticos ².

A preocupação com estes inconvenientes pode ser claramente observada pois, nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas, tanto por meio da sociedade civil como das autoridades governamentais, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos, que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente ³.

Dentro da problemática industrial vigente, um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos ⁴. A emissão de contaminantes pode ser minimizada através de diversos caminhos, tais como o emprego de reagentes alternativos apropriados⁵; o aumento da seletividade para maximizar o uso dos materiais de partida⁶; a utilização de catalisadores para facilitar a separação do produto final da mistura; a reciclagem dos reagentes e catalisadores empregados no processo⁶⁻⁸.

Dentre as áreas de pesquisa focadas para estas finalidades, tem se destacado muito nos últimos anos a preparação de catalisadores sólidos, com o firme propósito da remoção de contaminantes dispersos em efluentes, bem como na catálise de reações químicas com o objetivo da maximização das reações e redução da formação de subprodutos indesejáveis durante o processo reacional^{9,10}.

Estes conceitos devem estar fixados em todos os estudantes de química com a intenção formar profissionais capacitados para os novos conceitos científicos e tecnológicos responsáveis pela sustentabilidade do planeta^{11,12}.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é verificar o panorama das pesquisas relacionadas sobre o uso de tecnologias para aprendizado de processos químicos, apresentando um estudo sistêmico acerca do que vem sendo publicado para tal vertente. A finalidade deste mapeamento sistemático é analisar as referências dos trabalhos realizados envolvendo a temática sobre as ferramentas tecnológicas utilizadas para aprendizado de processos químicos. E, com isso, verificar a ascensão desta linha de pesquisa na atualidade.

Metodologia

A fim de efetuar-se a revisão da literatura estabelecida pelo trabalho, um mapeamento sistemático (*mapping study*) foi realizado de acordo com a metodologia proposta ^{13 e 14}, que consiste em uma busca de estudos cadastrados em bases de dados por meio de operadores lógicos para a seleção dos artigos, a partir da seleção de palavras ou expressões chave.

As bases de dados consideradas para o presente trabalho foram: IEEE Xplore¹⁵, Science Direct¹⁶, Scielo¹⁷, Scopus¹⁸ e Periódicos CAPES¹⁹, sendo estas bases disponíveis na Universidade Federal de Catalão. Faz-se necessário ressaltar que foram analisados somente artigos de periódicos revisados por pares.

As expressões lógicas utilizadas para a busca nas bases foram: *"technology" AND "learning" AND "chemical processes".* Foram escolhidas estas *strings* para buscar trabalhos que envolvam tecnologias para aprendizado de processos químicos. Em seguida, foram aplicados filtros para reduzir o escopo da busca. Por exemplo, quanto ao idioma (inglês e português), tipo de publicação (artigo de periódico revisado por pares) e ano de publicação (de 2013 a 2019, constituindo 7 anos de espaço de busca). Aplicados os filtros em cada base de dados, foi feita uma leitura dos títulos de forma a selecionar quais estavam de acordo com a expressão lógica selecionada. Observou-se também as possíveis repetições entre as bases de dados, e os artigos que se encaixavam nos critérios de inclusão tiveram quaisquer duplicatas removidas.

Por fim, a etapa final de seleção dos artigos consistiu no direcionamento para aplicações que envolviam tecnologias para aprendizado de processos químicos. Para tanto, foi efetuada a partir da leitura e análise dos títulos e resumos, de modo a excluir aqueles trabalhos que não se relacionavam diretamente ao tema em estudo, sendo a revisão da bibliografia desenvolvida a partir deste resultado obtido. Neste sentido, trabalhos que abordavam temáticas diferentes foram descartados, como trabalhos que abordavam tecnologias para aprendizado voltados para aplicação em outras áreas, por exemplo.

Discussão e Resultados

Após a realização das buscas nas bases de dados, os resultados obtidos foram organizados em forma de tabelas e gráficos com a finalidade de apresentá-los de maneira mais prática. A Tabela 1 apresenta os resultados totais obtidos no mapeamento, considerando-se as citadas palavras-chave e metodologias citadas na seção anterior.

Dessa forma, por meio do mapeamento sistemático, foi criado um banco de dados com 35 (trinta e cinco) referências de bases de dados para a combinação de *"technology" AND "learning" AND "chemical processes"*.

A evolução da publicação anual dos trabalhos selecionados na busca internacional pode ser vista na Figura 1, na qual se nota que os artigos envolvendo o assunto abordado neste trabalho foram publicados nos últimos anos. Dessa forma, observa-se que o assunto é recente e com grandes possibilidades de campos a serem explorados.

Danaa da dadaa	Número de artigos		
Banco de dados	Inicial	Com título aderente	
IEEE Xplore	5	4	
Science Direct	53	9	
Scielo	30	8	
Scopus	18	5	
Periódicos CAPES	41	10	
Total	147	35	

Tabela 1. Síntese dos resultados obtidos nas pesquisas.



Figura 1. Número de artigos por ano de publicação.

Os 35 (trinta e cinco) trabalhos selecionados constam nas referências do presente trabalho. Porém, não estão citados no corpo do texto devido à extensa quantidade.

A Figura 2 apresenta o número de artigos de periódicos publicados por países. Os trabalhos publicados são de diferentes países, tais como: Argentina, Austrália, Bangladesh, Brasil, Chile, China, Coréia do Sul, Espanha, Estados Unidos, França, Índia, Indonésia, Itália, Japão, Nova Zelândia e Romênia. Desse modo, verifica-se que a maioria dos trabalhos encontrados que englobam o uso de tecnologias para aprendizado de processos químicos são oriundos de países desenvolvidos, inclusive foi encontrado apenas um trabalho que aborda esse tema no Brasil.

A Figura 3 exibe a quantidade de artigos selecionada de acordo com a tecnologia utilizada para aprendizado de processos químicos, as quais foram variadas, dentre as quais citam-se: algoritmo *Adaboost* detecção facial; customizado; detecção de Blob; detecção de cores com OpenCV; detecção de gestos e objetos; detecção facial e angulação facial; *fuzzy controler* e realidade virtual; HOG (*Histogram of Oriented Gradients*) com OpenCV; modelo cinemático e movimento da íris; odometria visual monocular; OpenCV, OpenNI e reconhecimento de gestos; PCI (*Point Cloud Library*); RV (*virtual reality*) e FOV (*field of view*); SLAM (*Simultaneous Localization and Mapping*) baseado em visão; *TensorFlow*; visão computacional egocêntrica; visão estéreo; visão monocular; detecção e mapeamento de obstáculos. A maioria dos trabalhos utilizou ferramenta customizada, ou seja, as tecnologias utilizadas foram adaptadas segundo à necessidade dos pacientes.



Figura 2. Número de artigos por país de publicação.

A Figura 4 apresenta a quantidade de artigos encontrada conforme o tipo de equipamento utilizado nos trabalhos sobre uso de tecnologias para aprendizado de processos químicos, a saber: câmera; câmera binocular e *emotiv epoc*; câmera de visão estéreo; câmera e braço robótico; câmera e laser de linha; câmera e led infravermelho; câmera e *raspberry pi*; câmera e sensor IMU; câmera e LIDAR-Lite; câmera, *raspberry pi* e *laser* de linha; câmera e *tablet*; infravermelhos e ultrassons; *Kinect* e *Tobii PCEye*; simulador e câmera; ultrassons; *Xtion PRO Live*. Dessa forma, percebe-se que a câmera foi o equipamento mais utilizado nos trabalhos selecionados a respeito da temática pesquisada neste mapeamento sistemático.



Figura 3. Número de artigos por tecnologia.



Figura 4. Número de artigos por equipamento.

A Figura 5 apresenta a porcentagem de artigos que fizeram experimentos com participantes. Dessa forma, observa-se que a maioria (69% dos trabalhos) realizou este procedimento. Isso demonstra a necessidade da realização de testes para comprovação dos resultados e da eficácia das aplicações, além de auxiliar na realização de melhorias e manutenção dos sistemas.

Conclusões

Por meio do mapeamento realizado, foi possível verificar que houve um crescimento no estudo da aplicação do uso

Opinião

de tecnologias para aprendizado de processos químicos, visto que é uma técnica nova e muito eficiente.



Figura 5. Porcentagem de artigos que fizeram experimentos.

Assim, cabe destacar que a aplicação do mapeamento sistemático na elaboração de revisão bibliográfica permite identificar as principais lacunas para o desenvolvimento de novas pesquisas. Além disso, direciona para as principais publicações ligadas ao estudo.

Em virtude do que foi apresentado neste trabalho, verifica-se que há um crescente interesse em pesquisar e publicar nesta área relacionada ao uso de tecnologias para aprendizado de processos químicos, procurando auxiliar na formação de pessoas desta área.

Portanto, percebe-se a necessidade de fomentar esta área de pesquisa para oferecer a este público às tecnologias como forma de treinamento, aquisição de conhecimento, motivação, entretenimento ou mesmo por inclusão. Dessa maneira, poderá se obter uma maior maturidade nos resultados obtidos e, assim, promover uma sistematização no emprego de tecnologias para processos químicos no auxílio da promoção do bem-estar destas pessoas.

Referências

- Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T.; Science 2002, 297, 807.
- 2. Graedel, T.; Green Chem. 1999, 1, G126.
- 3. Clark, J. H.; Green Chem. 1999, 1, 1.

- Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D. S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Myiamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W.; Pure Appl. Chem. 2000, 72, 1207.
- 5. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Chem. Commun. 1998, 853.
- 6. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Chem. Soc. Rev. 1996, 303.
- Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 101.
- 8. Anatas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Acc. Chem. Res. 2002, 35, 686.
- 9. Bresson, C.; Menu, M. J.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; J. Environ. Monit. **2000**, 2, 240.
- 10. Stein, A.; Melde, B. J.; Schoden, R. C.; Adv. Mater. 2000, 12, 1403.
- Hjeresen, D. L.; Schutt, D. L.; Boese, J. M.; J. Chem. Educ. 2000, 77, 1543.
- 12. Matlack, A.; Green Chem. 1999, 1, G19.
- Bailey, J. et al.. Evidence relating to Object-Oriented software design: A survey. First International Symposium on Empirical Software Engineering and Measurement. Computer Society, 2007.
- Petersen, K. et al. Systematic Mapping Studies in Software Engineering. School of Engineering, Blekinge Institute of Technology. University of Bari, Italy, 26 - 27 June. 2008.
- IEEE Xplore Digital Library. 2019. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org. Acesso em: 18 set. 2019.
- Science Direct. 2019. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/. Acesso em: 18 set. 2019.
- 17. ____. Scielo. 2019. Disponível em: https://scielo.org/. Acesso em: 18 set. 2019.
- Scopus. 2019. Disponível em: https://www.scopus.com/>.. Acesso em: 18 set. 2019.
- CAPES Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. 2019. Disponível em: http://www-periodicos-capes-gov-br.ez49.periodicos.capes. gov.br/>br/>. Acesso em: 18 set. 2019.

Flávia G. Fernandes^{*} & Marcos N. Rabelo

Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas Universidade Federal de Catalão,

* E-mail: flavia.fernandes92@gmail.com

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, o texto deverá satisfazer às seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
- Conter, no máximo, 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc.;
- Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
- Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
- Título com, no máximo, 20 palavras;
- Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;

► As figuras, tabelas, esquemas etc. devem ser colocados após as referências e devidamente identificados. Se escaneados, devem ser em alta resolução (800 dpi/bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviados com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).

► As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

► A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o *abstract* do trabalho;

► As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver *http://www.cas.org/sent.html*). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. 1990, 67, 518.

2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, 19, 708.

3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, 7, 123;

4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova 2001, 24, 473.

5. Regitz, M. Em Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.

6. Cotton, F.A.: Wilkinson, G.; Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

► A linguagem empregada deve ser atual. Isso implica a não utilização de termos, tais como: destarte, outrossim, descrever-se-á.

► O texto deve apresentar discurso impessoal, ou seja, expressões, tais como: constatamos, verificamos, utilizamos devem ser substituídas por constatou-se, foi verificado, utilizou-se.

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site **www.rpqsenai.org.br**. Maiores informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: *revistapq*. *senai@sistemafieg.org.br*.