



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



Análises espectroscópicas de infravermelho e RMN ^1H das folhas de *Tibouchina stenocarpa* (Melastomataceae) e elucidação do feoforbídeo.

Dayane Cláudia Ambrosio de Lima (PG) *, Cássia Kênia Garcia Santos (PG), Leandro Albano Alves (PG), Prof. Dr. Antônio Carlos Severo Menezes (PQ),

Universidade Estadual de Goiás (UEG) Campus Anápolis.

Instituição financiadora: FAPEG

*dayanec.ambrosio@hotmail.com

Resumo: O Brasil possui cerca de 150 espécies de plantas do gênero *Tibouchina* sendo que 21 delas estão presentes no Estado de Goiás. A *Tibouchina stenocarpa* é uma planta pertencente à família Melastomataceae sobre a qual, até o presente momento, não há relatos de investigações dos constituintes químicos, ou de suas atividades biológicas. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo a utilização e análise das técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H e infravermelho para elucidação da estrutura molecular de uma amostra extraída da fração hexânica das folhas, diante da técnica de cromatografia em coluna. No âmbito da análise do espectro de infravermelho e RMN ^1H do Feoforbídeo. Espectroscopia é uma importante ferramenta para a identificação de um composto e para a análise da composição bioquímica de uma amostra.

Palavras-chave: Produtos naturais. atividade biológica. substâncias bioativas, clorofila.



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



Introdução

O gênero *Tibouchina* pertence à família *Melastomataceae*, pertencente à ordem *Myrtales*, é formada por cerca de 170 gêneros que incluem aproximadamente 4500 espécies. Extratos obtidos de espécies de plantas da família *Melastomataceae* e seus compostos isolados têm demonstrado o potencial terapêutico. Entre as atividades biológicas relatadas destacam-se os efeitos analgésicos, antiinflamatórios, antimicrobianos, antimutagênicos, antioxidantes, antitumoral, tripanossomicida, leishmanicida e inseticida (GOLDENBERG et al. 2012; VERSIANE et al. 2016).

Todavia, a cromatografia é um suporte utilizado para a purificação de compostos, separando-se as substâncias desejáveis dos componentes de uma mistura, com o intuito de identificação desses compostos por análise, (FREITAS-FILHO, 2012).

Na técnica de cromatografia os componentes de uma mistura para serem separados passam por duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. A fase estacionária pode sólida ou líquida. A fase móvel, que pode ser gasosa, líquida ou ainda um fluido, passa sobre a fase estacionária. Logo essa separação acontece pelas as diferentes interações e velocidade com a fase estacionária.

É uma técnica de separação especialmente adequada para ilustrar os conceitos de interações intermoleculares, polaridade e propriedades de funções orgânicas (FREITAS-FILHO, 2012). Juntamente com a cromatografia, a espectroscopia no infravermelho e RMN tem sido imprescindível, como ferramenta para a análise de sistemas biológicos (STUART, 1997).



A espectroscopia vibracional no infravermelho surge das vibrações dos átomos em moléculas que interagem com a radiação na faixa do infravermelho do espectro eletromagnético (10000 a 100 cm^{-1}). A radiação infravermelha se converte, quando absorvida, em energia de vibração molecular. Podendo ser observada nos espectros de infravermelho, apenas as vibrações que variam à alteração do momento dipolar da molécula. (SILVERSTEIN, 2007).

A análise do espectro vibracional, aparece como uma série de bandas que retratam os diferentes níveis de energia vibracional dos grupos funcionais. Todavia, é imprescindível mencionar que certos grupos de átomos absorvem a radiação no infravermelho mais ou menos na mesma região (SILVERSTEIN, 2007).

No referido projeto, pretende-se estudar a planta *Tibouchina stenocarpa* pertencente à família Melastomaceae, devido aos estudos anteriores este gênero apresenta grande potencial em substâncias com atividades biológicas. Esta pesquisa de caráter multidisciplinar visa utilizar-se do estudo biomonitorado em busca de compostos bioativos e sem dúvidas, subsidiar o conhecimento científico.

Objetivos específicos

- a) O estudo fitoquímico: Isolar e identificar os compostos presentes nos extratos e frações foliares de *Tibouchina stenocarpa*.
- b) Utilizar e analisar as técnicas de espectrometria de infravermelho e RMN ^1H .

Material e Métodos

Coleta e identificação dos extratos botânicos:

A planta da família Melastomaceae, foi coletada na reserva de cerrado



localizada na Serra dos Pireneus, Pirenópolis-GO, Brasil e identificadas pela Prof^a Dr^a Mirley Luciene dos Santos. As exsiccatas foram depositadas no herbário do departamento de Ciências Biológicas da Universidade Estadual de Goiás. Posteriormente foi realizado a obtenção dos extratos brutos etanólicos das plantas que sofreram um fracionamento através de coluna cromatográfica, usando celulose microcristalina D como fase estacionária, obtendo-se as frações de hexano, acetato de etila e metanol.

Isolamento da amostra:

O feoforbídeo é caracterizado como um sólido de coloração preto azulada cintilante. Característica que indica a presença de um grande cromóforo, que pode estar relacionado com a clorofila e seus derivados.

O isolamento da amostra do feoforbídeo foi a partir da fração hexânica, que foi recromatografada em coluna de vidro em sílica gel (230 a 400 Mesh), com eluição gradiente e mistura de solventes (hexano/ acetato de etila Neon) na concentração inicial de 20%. Para a cromatografia em camada delgada analítica, usaram-se placas de sílica gel 60 PF254 Merck e como reveladores luz ultravioleta (254 e 366 nm).

O espectro de infravermelho foi feito em pastilha de KBr em um espectrômetro *Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier*, com transformada de Fourier. Na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com 12 varreduras à temperatura ambiente. Processado com o *Software Origin Pro 8.5*.

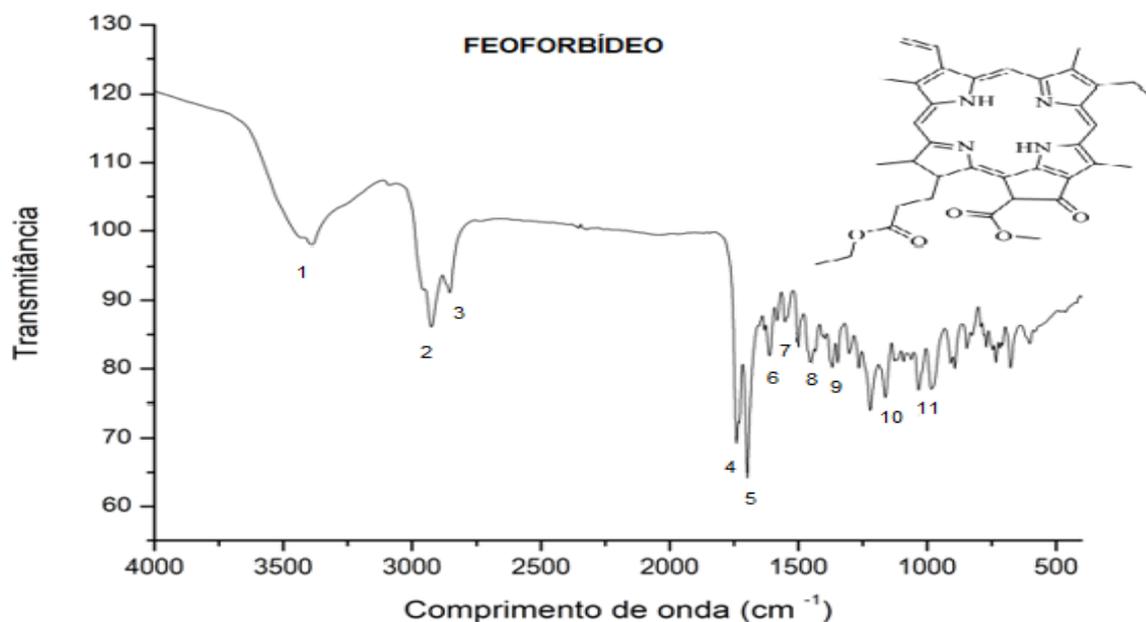
Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de Goiás, em espectrômetro Brüker modelo Avance III - 500 (11,75 Tesla) operando a 500 MHz (^1H). Foi usado clorofórmio (CDCl_3) deuterado da Cambridge Isotope Laboratories como solvente para obtenção do espectro, além do tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência interno para os deslocamentos químicos (δ , ppm).



Resultados e Discussão

Com as informações obtidas nos experimentos de infravermelho (Figura 1), além dos dados do experimento de RMN ^1H (Figura 2) e em comparação com dados da literatura (Tabela 1) foi possível concluir que a substância em questão trata-se do feoforbídeo (Figura 3), uma porfirina.

Figura 1 – Espectro de infravermelho da amostra do feoforbídeo.



As atribuições aproximadas das bandas de absorção mais intensas do espectro do feoforbídeo obtido nesta análise estão apresentadas na Tabela 1.



Tabela 1 – Análise do espectro de infravermelho do feoforbídeo.

Nº da banda	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3435	ν da ligação N-H
2	2927	vas da ligação C-H do grupo -CH ₂
3	2845	vs da ligação C-H do grupo -CH ₂
4	1739	ν da ligação C=O do grupo éster
5	1698	ν da ligação C-C
6	1616	ν da ligação C=C
7	1550	ν da ligação C=N
8	1452	δas da ligação C-H do grupo -CH ₃
9	1386	δs da ligação C-H do grupo -CH ₃
10	1165	ν da ligação C-N
11	1034	ν da ligação C-O

Legenda: ν: Estiramento. vas: Estiramento assimétrico. vs: Estiramento simétrico. δ: Deformação angular. δas: Deformação angular assimétrica. δs: Deformação angular simétrica.

Diante da Tabela 1, analisando as atribuições é possível perceber que o grupo funcional de maior influência sobre a absorção do espectro do feoforbídeo, são os hidrocarbonetos (compostos de ligação formadas por carbono e hidrogênio C-H), com bandas de absorção em 2927, 2845, 1452 e 1386 cm⁻¹.

Na sequência, os modos vibracionais do grupo carbonila (-C=O) aparece como os mais significantes, com bandas de absorção em 1739, 1698 e 1616 cm⁻¹, correspondentes ao grupo éster, aldeído e C=O aromático respectivamente. Contudo essa constatação corresponde com o proposto por Stuart (1997), pois, para ele a região de 2000 a 1500 cm⁻¹ do espectro corresponde à região de dupla ligação, entretanto, o estiramento da carbonila (C=O) uma das absorções mais fáceis de se reconhecer nessa região do espectro infravermelho, por ser na maioria das vezes a banda mais intensa do espectro, e, dependendo do tipo de ligação C=O, ocorre na região de 1750 a 1650 cm⁻¹.

Por fim, aparecem com menor intensidade as bandas de absorção das ligações C=N e C-N em 1550 e 1165 cm⁻¹ respectivamente, que correspondem ao



grupo amina e da ligação C-O em 1034 cm^{-1} .

As bandas de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H no grupo -CH₃ que ocorrem, respectivamente, em ~ 3014 e 2968 cm^{-1} não foram identificadas por inspeção visual. Isso ocorreu provavelmente pelo fato de terem sido encobertas pelas bandas dos mesmos modos de vibração da ligação C-H no grupo -CH₂ que ocorrem em região muito próxima. Não é possível observar no espectro as bandas de absorção das ligações Mg-N, C-C e C=C presentes na molécula do feoforbídeo.

O espectro de RMN ¹H (Figura 2) mostrou absorções características para a substância do tipo feoforbídeo ou seus derivados pela presença de hidrogênios vinílicos em $\delta\text{H } 7,92$ (dd, ³J = 17,8 e 11,4 Hz) (H-3¹), 6,30 (dd, ³J = 17,8 e ²J = 1,3 Hz) (H-3² E), 6,11 (dd, ³J = 11,4 e ²J = 1,3 Hz) (H-3² Z), grupos metilas ligadas a anel aromático ($\delta\text{H } 3,69$ e $3,66$), três sinais de hidrogênios olefínicos em $\delta\text{H } 9,52$; $9,08$ e $8,66$. Aditivamente, observou-se um conjunto de deslocamentos químicos para hidrogênios metoxílicos em $\delta\text{H } 3,93$ (H-13⁴) e etoxílicos em $\delta\text{H } 4,43$ (m) (H-17⁴), vale ressaltar que, além da ausência da cadeia fitila, uma vez que o envelope característico de sinais na região alifática de grupos metilenos das feofitinas se encontra ausente (BUCHANAN, et. al 1996).

No experimento não foi possível obter um espectro do feoforbídeo puro, pois a outra substância possui um fator de retenção R_f (razão entre a distância percorrida pela banda e a distância percorrida pela frente do eluente no mesmo tempo) muito próximo ao da amostra desejada, o que requer uma técnica de separação por cromatografia, diferente da utilizada (FREITAS-FILHO, 2012) como está apresentado no espectro da amostra do feoforbídeo na Figura 2.



Figura 2 – Espectro de RMN ^1H da amostra do feoforbídeo (CDCl_3 , 500 MHz).

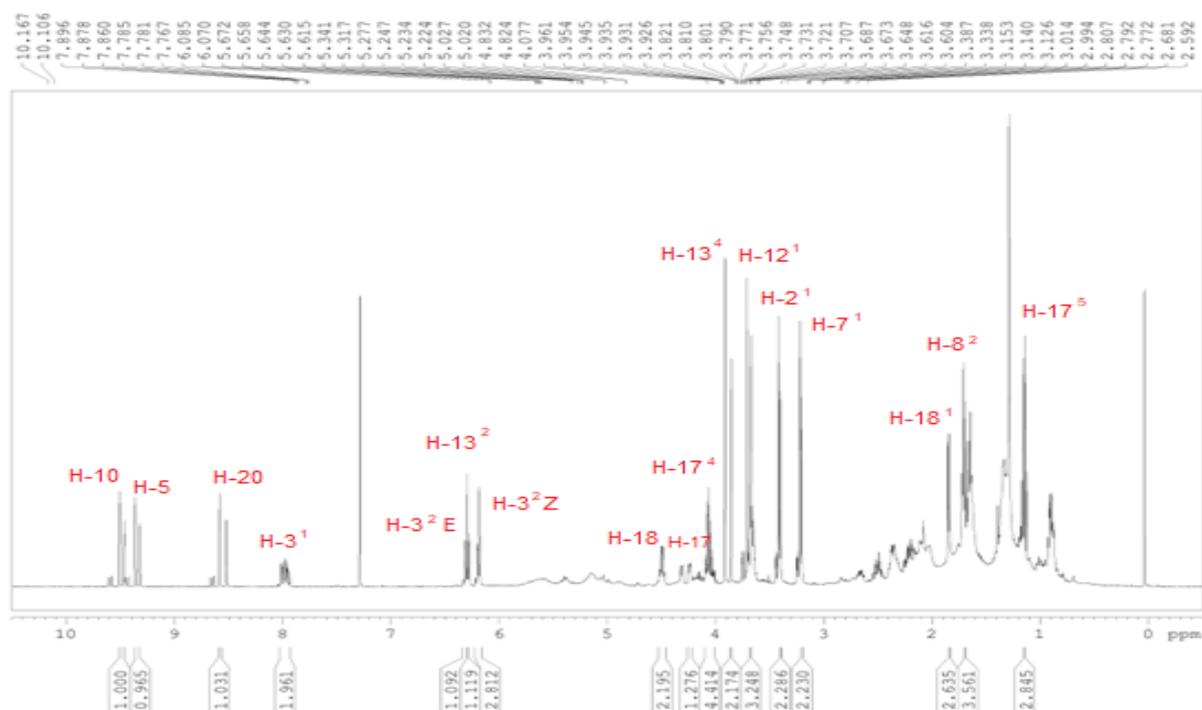
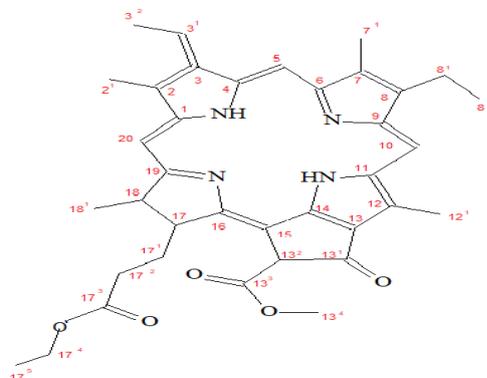


Figura 3 – Estrutura molecular do feoforbídeo.



Fonte: A autora.



Considerações Finais

Este trabalho abordou os resultados de experimentos de cromatografia em coluna que permitiu extrair a amostra do composto: feoforbídeo, da fração hexânica das folhas de *Tibouchina stenocarpa*.

O composto extraído teve seu espectro obtido no infravermelho e RMN ^1H . A análise do espectro de infravermelho do feoforbídeo resultou na atribuição aproximada das bandas de absorção mais intensas do espectro, como comprovação dos modos vibracionais das ligações pertencentes aos grupos: hidrocarboneto, éster e aldeído presentes em sua estrutura molecular.

Através do espectro de RMN de ^1H confirmou que o espectro obtido é da amostra do feoforbídeo e que o mesmo foi identificado em mistura com outra substância.

Agradecimentos

Agradecimento a instituição financiadora: FAPEG pelo apoio financeiro recebido. A Universidade Estadual de Goiás pelo apoio e a todos envolvidos no Projeto.

Referências

BUCHANAN, M. S.; HASHIMOTO, T.; ASAKAWA, Y. Phytol esters and phaeophytins from the hornwort *Megaceros flagellaris*. **Phytochemistry**, v. 41, n. 5, p. 1373-1376,



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



1996.

FREITAS FILHO, J. R. D. FREITAS, J. J., SILVA, L. P. D. FREITAS, J. C. R. Investigando Cinza da Casca do Arroz como Fase Estacionária em Cromatografia: Uma Proposta de Aula Experimental nos Cursos de Graduação. **Química Nova**, v. 35, n.2, p. 416-419, 2012.

GOLDENBERG, R.; BAUMGRATZ, J. F. A.; SOUZA, M. L. D. R. Taxonomia de Melastomataceae no Brasil: retrospectiva, perspectivas e chave de identificação para os gêneros. *Rodriguésia*, v. 63, n. 1, p. 145–161, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In: **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 2007. p. 490-490.

STUART, B. Biological Applications of Infrared Spectroscopy: **Analytical Chemistry by Open Learning**. 1th. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. 191 p.

VERSIANE, A. F. A.; SANTOS, M. L.; ROMERO, R. Melastomataceae na Serra dos Pirineus, Goiás, Brasil. *Rodriguésia*, v.67, n.3, p. 721-759, 2016.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



Aplicação dos princípios da química verde na síntese de derivados Tetrazolo[1,5-a]pirimidina via reação multicomponente.

Gabriel Costa Melo¹ (PG)*, Hamilton Barbosa Napolitano¹ (PQ), Luciana Machado Ramos¹ (PQ)

*1998gabrielcosta@gmail.com

¹Universidade Estadual de Goiás Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares.

Resumo: Tetrazóis fundidos com pirimidinas são conhecidos por exibir variedade e complexidade estrutural com diferentes atividades biológicas, sendo elas: antimicrobianas, antifúngicas, anticâncer e analgésica. A presente pesquisa tem como objetivo de propor novas condições reacionais de acordo com princípios da química verde, utilizando líquidos iônicos para síntese do tetrazolo[1,5-a]pirimidina via reação multicomponente variante de Biginelli. Inicialmente, otimizou-se as condições reacionais seguindo a rota sintética com solventes tradicionais polares próticos, apróticos, apolares e com ausência de solvente. Possibilitando a síntese com rendimentos de até 83%, purificados. Pôde-se propor novas condições reacionais para síntese do tetrazolo[1,5-a]pirimidina via reação multicomponente variante de Biginelli, de acordo com princípios da química verde, com a ausência de solventes.

Palavras-chave: Heterociclos; catálise; efeito solvente.

Introdução

A química verde fundamentou seus critérios nos seus princípios, destacando: prevenção, economia de átomos, síntese de produtos menos perigosos, solventes e auxiliares mais seguros, etc (PANDEY; KULSHRESTHA, 2019).

Novas rotas sintéticas de forma a minimizar os impactos ambientais que ocorrem durante ou após uma reação química, como o uso de solventes verdes (água, líquidos iônicos, CO₂ supercrítico, biossolventes, carbonatos orgânicos e misturas eutéticas), é uma alternativa nesse contexto (Devi et al, 2020).

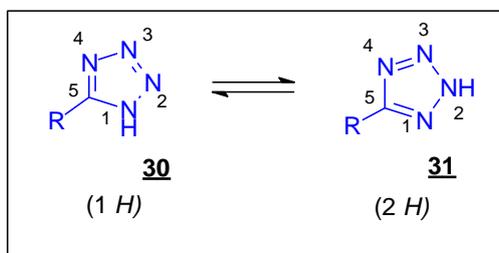
Diante disso as reações multicomponentes (RMCs) surgem como uma importante estratégia para alcançar transformações sustentáveis e ecologicamente corretas (ALVIM et al, 2014). Além das suas características verdes e promissoras o



interesse das RMCs abrange também atividades biológicas dos produtos sintetizados (ALVIM et al, 2014).

Derivados de tetrazol é uma classe primária de heterociclos, importante para a química medicinal e design de drogas devido não apenas ao seu bioisosterismo comparado ao ácido carboxílico e frações amida, mas também à sua estabilidade metabólica e outras propriedades físico-químicas (BREDAEL et al. 2022).

Esquema 1: Estrutura química do 5-substituído tetrazol 1*H* e 2*H*.

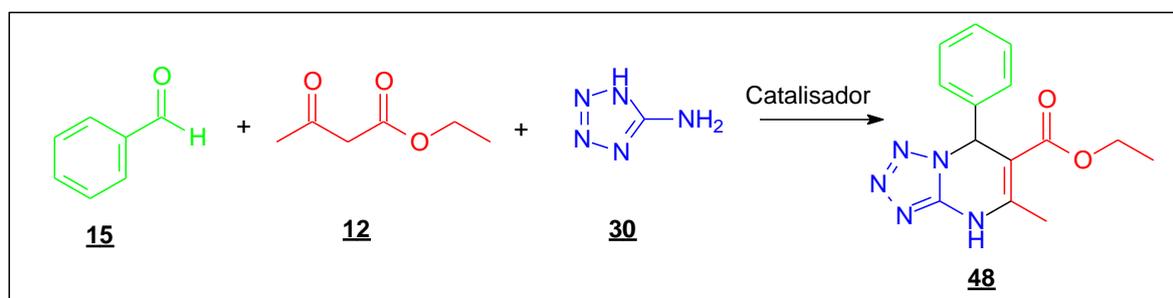


Fonte: NEOCHORITIS; ZHAO; DÖMLING, 2019.

O presente trabalho propõe uma investigação da RMC via uma variante de Biginelli usando líquidos iônicos para desenvolver uma rota sintética eficaz, limpa e sustentável. Dessa forma uma nova metodologia inédita na literatura baseado aos princípios da química verde para síntese de tetrazolo[1,5-a]pirimidinas e e seus derivados.

Material e Métodos

Para sintetizar os derivados tetrazólio (Esquema 2) utilizou-se um balão de fundo redondo adicionando 1 mmol de 5-aminotetrazole, 1mmol de benzaldeído, 1mmol de acetoacetato de etila, com tempo de reação de 2horas e a quantidade equivalente a 50 mg de PEI.LI. com aquecimento de 80°C com agitação


Esquema 2: Síntese tetrazolo[1,5-a]pirimidina via reação de biginelli-like


Fonte: Autor.

Resultados e Discussão

Foi testado um catalisador de líquido iônico do tipo imidazólio, que devido grupos amina da estrutura favoreceu a formação de produto (catálise básica). Este catalisador é uma enzima sintética (FERREIRA et al. 2015) com baixa toxicidade e solúvel em água, no qual é facilmente separado do meio reacional.

Para o estudo do efeito do solvente foram testados solventes tradicionais polares próticos, apróticos, apolares e com ausência de solvente, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Avaliação do Solvente na síntese de tetrazolo[1,5-a]pirimidinas.

Entrada	Solvente	Rendimento (%)
1	Etanol	41
2	Acetonitrila	Traços
3	Água	8
4	Dimetilformamida	17
5	Tetraidrofurano	-
6	Tolueno	-
7	Metanol	26
8	Sem Solvente	83
9	Isopropanol	-
10	Álcool benzílico	-

Condições Reacionais: 1 mmol de 5-aminotetrazol, 1mmol de benzaldeído, 1mmol de acetoacetato de etila. 80°C, 2h de reação, 2 mL de solvente, 50 mg de PEI.LI.

Ao analisar os resultados, ficou evidente que a reação com solventes polares



próticos apresentaram melhor rendimento, nas entradas (1 e 7) com etanol e metanol, do que os polares apróticos (Entradas 2 e 5) e apolar (Entrada 6).

Ao submeter a reação sem solvente (Entrada 8) obteve ação benéfica para o meio reacional, podendo observar maior rendimento em relação com o uso de solventes tradicionais polares próticos, apróticos e apolar.

Dessa forma, o uso de um meio sem solvente possibilita uma menor geração de resíduo, fazendo com que essa reação esteja dentro dos parâmetros da química verde. Isso ocorreu devido ao uso de um catalisador de líquido iônico, que foi essencial para está síntese, pois além de proporcionar atividade catalítica sem a necessidade de um solvente de reação.

Considerações Finais

Conforme observado, a síntese do derivado tetrazol[1,5-a]pirimidina em condições de reações de 80°C, por 2 horas em um meio livre de solvente. Nessa reação houve uma facilidade de isolamento/purificação, com lavagem do produto em água. O meio sem solvente é ideal para os princípios da química verde, evitando-se assim, o uso de solventes e auxiliares e geração de resíduos.

Agradecimentos



Referências

ALVIM, H. G.; DA SILVA JUNIOR, E. N.; NETO, B. A. D. What do we know about multicomponent reactions? Mechanisms and trends for the Biginelli, Hantzsch, Mannich, Passerini and Ugi MCRs. *Rsc Advances*, v. 4, n. 97, p. 54282-54299, 2014. DOI:10.1039/C4RA10651B



BREDAEL, K. GEURS, S. CLARISSE, D. DE BOSSCHER, K. D'HOOGHE, M. Carboxylic Acid Bioisosteres in Medicinal Chemistry: Synthesis and Properties. *Journal of Chemistry*, v. 2022, 2022. DOI: 10.1155/2022/2164558

CIMARELLI, C. "Multicomponent Reactions." *Molecules*, v. 24, n. 13, p. 2372, 2019. DOI: 10.3390/molecules24132372.

DEVI, B. K. NARAPARAJU, S. SOUJANYA, C. GUPTA, S. D. Green chemistry and green solvents: an overview. *Current Green Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 314-325, 2020. DOI: 10.2174/2213346107999200709132815.

NEOCHORITIS, C. G.; ZHAO, T.; DÖMLING, A. Tetrazoles via multicomponent reactions. *Chemical reviews*, v. 119, n. 3, p. 1970–2042, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00564.

PANDEY, J.; KULSHRESTHA, A. Relevance of green chemistry 12 principles in organic synthesis. *International Journal of Sustainable and Green Energy*, v. 10, n. 8, p. 3641-3647, 2019. DOI: 10.11648/j.ijrse.20170603.12.

PÉREZ, L. DE L. C.; MONTAÑO, M. D. R. G.; GÓMEZ, M. A. R. Síntesis one pot de heterocíclicos nitrogenados de interés en química medicinal. *Jóvenes en la ciencia*, v. 2, n. 1, p. 423-427, 2017.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



Avaliação da adsorção de corantes catiônicos utilizando areia modificada

Júlio César O. Ribeiro^{1*} (PG), Mário G. Envall² (IC), Vinícius F. G. Ferreira (IC)³, Giovanni B. Bevilaqua⁴ (PG), Valter H. Carvalho-Silva (PQ)⁵, Renato Rosseto⁶ (PQ)

*juliocesartelesribeiro@gmail.com

Universidade Estadual de Goiás, Campus - Br 153 Quadra Área Km 99, Anápolis - GO, 75132-903

Resumo: Apesar da grande utilidade para a indústria química, os corantes têxteis são amplamente descartados nos corpos hídricos podendo ser prejudicial para a vida aquática e potencialmente mutagênico. Devido a utilização desses corantes na indústria é necessário métodos de tratamento ou mitigação desses compostos. A adsorção vem se tornando uma técnica bastante utilizada por ser muitas vezes simples e de baixo custo operacional, onde materiais derivados de silício como a areia se mostram promissores. Desta forma este trabalho buscou estudar a adsorção dos corantes cristal violeta e azul de metileno utilizando areia modificada com hidróxido de sódio. A areia foi modificada utilizando uma solução de hidróxido de sódio, mantendo em agitação por 2h. As análises de MEV demonstraram mudanças significativas na morfologia do material obtido e as cinéticas de remoção dos corantes demonstraram uma redução na concentração das soluções maiores que 80% após 120 minutos.

Palavras-chave: Cinética. Concentração. Remoção

Introdução

Com a chegada de novos corantes sintéticos, as indústrias obtiveram avanços, principalmente na indústria química e têxtil. Devido a facilidade de síntese, baixo custo e fácil aplicação em processos industriais, esses corantes mostram novas perspectivas (SHARMA et al., 2011). Corantes sintéticos orgânicos apresentam grupos cromóforos ($^{-}\text{NO}_2$, ^{-}NO , $^{-}\text{N}=\text{N}$) e auxocromos (^{-}OH , $^{-}\text{NH}_2$, ^{-}NHR , $^{-}\text{NR}_2$, ^{-}Cl , $^{-}\text{COOH}$) que são responsáveis pela cor e pela intensidade de cor, respectivamente. Juntamente com a utilização destes corantes sintéticos, o descarte em efluentes vem se tornando um problema ambiental para a humanidade devido as propriedades carcinogêneas, mutagênicas e alergênicas pertencentes a estes compostos (SOLTANI; FARAMARZI; PARSAN, 2021; TARA et al., 2019).

Como estes corantes são dispensados no corpo hídrico são propostos mecanismos para a remoção desses corantes em meios aquáticos como biodegradação (MODKOVSKI et al., 2021), processos oxidativos avançados (MONDAL; MUKHERJI; GARG, 2022), fotocatalise e adsorção (WANG et al., 2020). Sendo a adsorção, uma alternativa devido a simplicidade e versatilidade, principalmente quando se envolve materiais de baixo custo.



As areias modificadas fazem parte desses materiais de baixo custo e apresentam uma larga disponibilidade, principalmente quando comparado com adsorventes comumente utilizados, como o carvão ativado. A sílica presente na superfície da areia tem a possibilidade de interação com grupos funcionais orgânicos presentes nos corantes (SHARMA et al., 2019).

Dentro dessa perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da areia modificada com hidróxido de sódio (NaOH) utilizando os corantes cristal violeta e azul de metileno.

Material e Métodos

Inicialmente foram pesados 5 g de areia onde a mesma foi lavada (3 x 50 mL) com água destilada e depois seca à 100 ° C por 2 horas. Após seca, a areia foi dispersada em 50 mL de uma solução à 0,5 mol L⁻¹ de NaOH que permaneceu em agitação por um período de 2 horas, com pH 14. Terminado a agitação, a areia foi centrifugada e lavada (5 x 35 mL) com água destilada, o pH final da água de lavagem foi de 8,2. Após a modificação, a areia foi seca em estufa a 100 ° C por 2 horas. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para as cinéticas de adsorção, foram preparadas duas soluções de 10 mg L⁻¹, uma do corante cristal violeta (CV) e outra do corante azul de metileno (AM), em um Erlenmeyer foi colocado 100 mL da solução CV e 300 mg da areia ativada que permaneceu em agitação durante 2 horas à temperatura ambiente. Alíquotas de 2 mL foram retiradas nos intervalos de tempo 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos e centrifugadas por 3 minutos, o sobrenadante foi utilizado para análise no Uv-vis. O mesmo procedimento foi realizado para a cinética utilizando o corante AM.

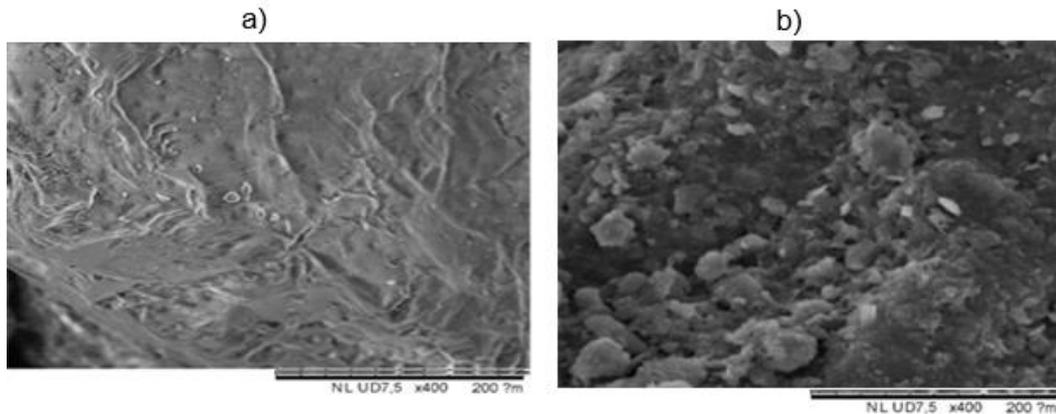
Resultados e Discussão

O tratamento com NaOH pode auxiliar na limpeza e remoção de impurezas na superfície da areia, bem como levar a novos sítios ativos contendo ligações OH⁻ que permite uma maior interação com as moléculas dos corantes (SHARMA et al., 2019). A análise de MEV (Figura 1 a) da areia não modificada apresenta uma estrutura mais



lisa e com maior regularidade, enquanto a modifica apresenta uma estrutura mais porosa e menos regular indicando a formação de novos sítios ativos.

Figura 1- Micrografia da areia a) antes da modificação e b) após a modificação com NaOH.



Os resultados da cinética, demonstram bons parâmetros de remoção para os dois corantes. Os espectros de Uv-vis demonstram picos de absorção máxima em 584 nm com absorvância de 0,92 para o corante CV e 665 nm com absorvância de 1,62 para o AM. Em 5 minutos de cinética cerca de 28% do corante CV foi removido, já para o AM 18% foi removido no mesmo intervalo de tempo. Além disso também foi possível observar uma redução na intensidade da coloração das soluções, sendo mais visível para o corante CV, a Figura 2 demonstra a redução da banda de adsorção em função do tempo para os dois corantes.

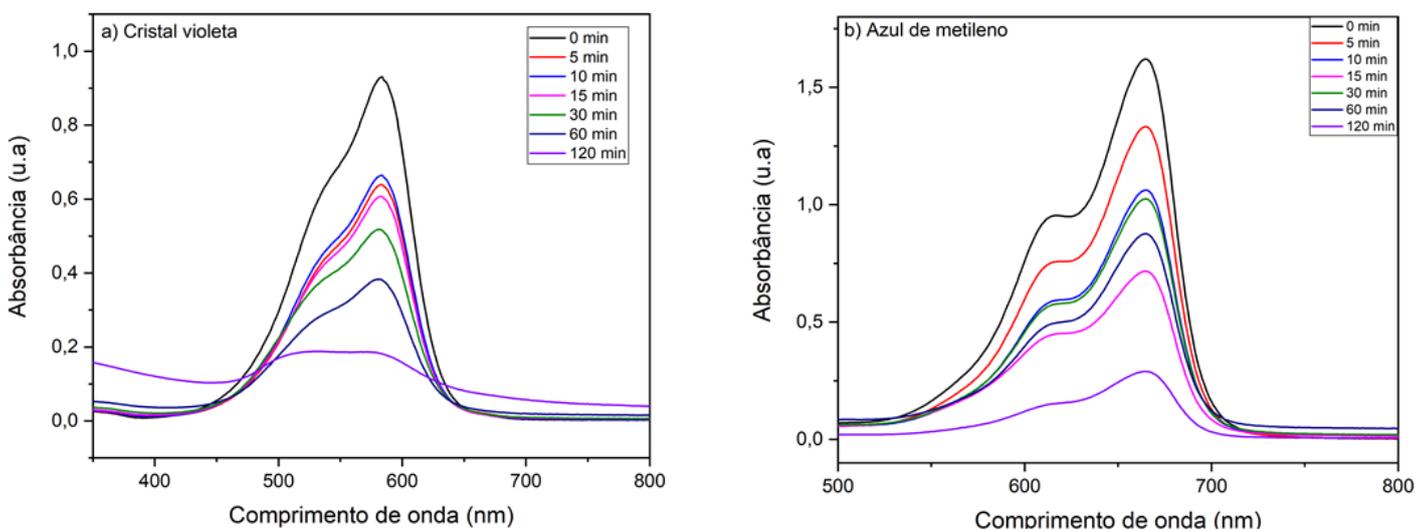


Figura 2- Espectro eletrônico na região UV-vis da remoção utilizando areia modificada do a) CV 10 mg L⁻¹ b) AM 10 mg L⁻¹.



As cinéticas de remoção demonstram maior resultado de remoção no tempo de 2 h de remoção, a areia apresenta uma porcentagem de remoção de 80,46% do corante CV e 82,14% para o AM. Os resultados obtidos demonstram uma boa capacidade de adsorção da areia modificada para os dois corantes utilizados. O trabalho de Zhang e colaboradores (2020), demonstra a remoção do corante azul de metileno utilizando carvão ativado/ Fe_xO_y como adsorvente, neste trabalho é reportado uma remoção de cerca de 90% do corante na concentração de 3g L^{-1} em um período de 12 h. Então comparado ao presente trabalho é possível observar uma boa capacidade adsorvente da areia em um menor período de tempo.

Considerações Finais

As análises de MEV demonstram que a morfologia da areia sofreu uma modificação após a modificação com NaOH, aumentando sua rugosidade. O estudo de adsorção demonstra um resultado significativo, sendo alcançado 80,4% de remoção do corante CV e 82,1% para o AM em 120 minutos. Os resultados obtidos apresentam bons parâmetros para utilização de areia modificada como adsorvente de baixo custo, abrindo novas perspectivas de estudos.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pelo suporte financeiro concedido.

Referências

- MODKOVSKI, T. A. et al. Simultaneous Removal of Textile Dyes by Adsorption and Biodegradation Using *Trametes villosa* Laccase Immobilized on Magnetic Particles. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 12, 2021.
- MONDAL, P.; MUKHERJI, S.; GARG, A. Performance of treatment schemes comprising chromium-hydrogen peroxide-based advanced oxidation process for textile wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 0123456789, 2022.
- SHARMA, A. et al. Adsorption of textile wastewater on alkali-activated sand. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 23–32, 2019.



SHARMA, P. et al. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, n. 1–4, p. 151–195, 2011.

SOLTANI, A.; FARAMARZI, M.; PARSA, S. A. M. A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater. **Water Quality Research Journal**, v. 56, n. 4, p. 181–193, 2021.

TARA, N. et al. Nano-engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review. **Current Analytical Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 14–40, 2019. ter. **Water Quality Research Journal**, v. 56, n. 4, p. 181–193, 2021.

WANG, Y. et al. Visible-light-driven photocatalysis-assisted adsorption of azo dyes using Ag₂O. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, n. November 2019, 2020.

ZHANG, P. et al. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 1-8, 2020.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
GraduaçãoPRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-GraduaçãoPRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos EstudantisUniversidade
Estadual de Goiás



CARACTERIZAÇÃO DA RESINA DE TROCA IÔNICA EXAURIDA PRECURSORA DE CARVÃO POLIMÉRICO ESFÉRICO

Sabrina Vieira da Silva¹ (PG)*, Olacir Alves Araújo¹ (PQ), Valmir Jacinto da Silva¹ (PQ), Sérgio Botelho de Oliveira² (PQ)

*sabrina.silva@aluno.ueg.br

1. Universidade Estadual de Goiás – Campus Central – Sede – Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (BR 153, 3105 – Fazenda Barreira do Meio, Anápolis-GO, 75132-903).

2. Departamento de Química – Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás (Rua 75, 46, Setor Central, Goiânia-GO, 74055-110).

Resumo: Resinas de troca iônica exauridas podem ser utilizadas na preparação de carvão polimérico esférico, que pode ser usado como catalisador de reações químicas e adsorvente de poluentes. Nesse trabalho caracterizou-se a resina de troca iônica exaurida Amberlyst-15 usada como precursora na preparação de carvão polimérico esférico. A caracterização foi realizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda EDS. Os resultados indicam características significantes, tais como formato e área superficial porosa, podem ser amplamente utilizados na aplicação na dopagem com o nitrogênio como precursor para a obtenção de carvão super básico, a fim de ser utilizado como catalisador na reação de cicloadição de epóxido na presença de dióxido de carbono (CO₂).

Palavras-chave: Resina de troca iônica. Carbonização hidrotermal. Carvão Hydrochar.

Introdução

O copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado é usado como resina de troca iônica que apresenta grande destaque em aplicações como suportes catalíticos devido à seletividade de adsorventes. Além disso, pode ser utilizada na funcionalização ácida como catalisador. Apresenta uma área superficial específica elevada e possui uma estrutura porosa (LI *et al.*, 2017). Em anos mais recentes, as resinas de troca iônica exauridas, na forma de pérolas, passaram a ser utilizadas como materiais precursores para a produção de um carvão ativado polimérico, com formato esférico, pois o processo de carbonização não altera o formato original das resinas de troca iônica (HE *et al.*, 2019).

Um dos problemas das resinas de troca iônica é o processo de esgotamento



da sua capacidade de troca iônica pois com a sua utilização, passam por um processo chamado exaustão, que ocorre quando a capacidade de troca iônica dessas resinas cessa, transformando esse material polimérico em um passivo ambiental (GUN' KO *et al.*, 2005).

Dessa forma, o trabalho tem por finalidade a caracterização da resina de troca iônica exaurida de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) usada como precursora na preparação de carvão polimérico esférico e dos carvões hidrotermais Hydrochar Passante (diâmetro de 0,42 mm) e Hydrochar Ciclo Completo (diâmetro de 0,84 mm).

Material e Métodos

A resinas de troca iônica exauridas foram obtidas como resíduo da indústria de petróleo. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (4000 a 700 cm^{-1}) em acessório de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com cristal de seleneto de zinco, em um espectrômetro ATR Frontier Perkin Elmer. As curvas termogravimétrica no modo isotérmico nas temperaturas de 100 , 200 e 300 °C , durante 1 h , foram obtidas em um analisador termogravimétrico TGA Pyris 1 Perkin Elmer. A análise da morfologia das esferas das resinas de troca iônica e a composição química semiquantitativa foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de bancada TM 3030 Plus Hitashi com sonda EDS Bruker. As análises foram realizadas no Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG – CAITEC.

Resultados e Discussão

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da resina regenerada de Sty-DVB sulfonada está apresentado nas Figuras 1 e 2. Observa-se que as resinas



apresentam o formato de esferas, a qual se manteve após o processo de carbonização hidrotermal. A microscopia da região de fratura mostra a existência de estrutura porosa no interior das esferas, com poros de diferentes diâmetros.

Figura 1 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão polimérico esférico obtido a partir da resina de troca iônica Sty-DVB com ampliação de 80 vezes e 120 vezes.

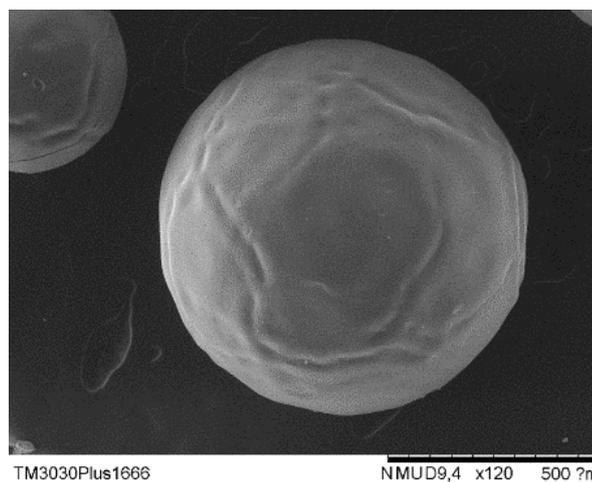
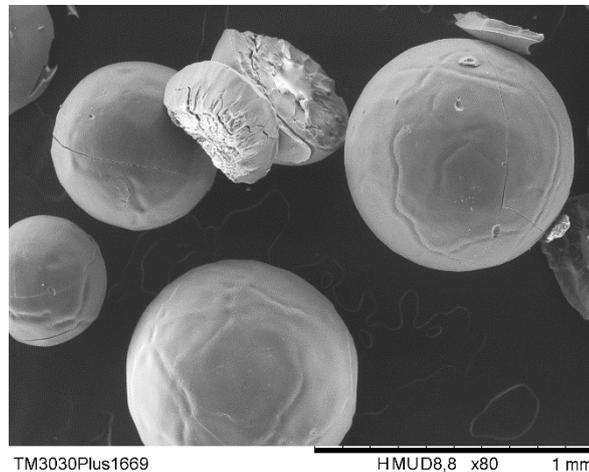
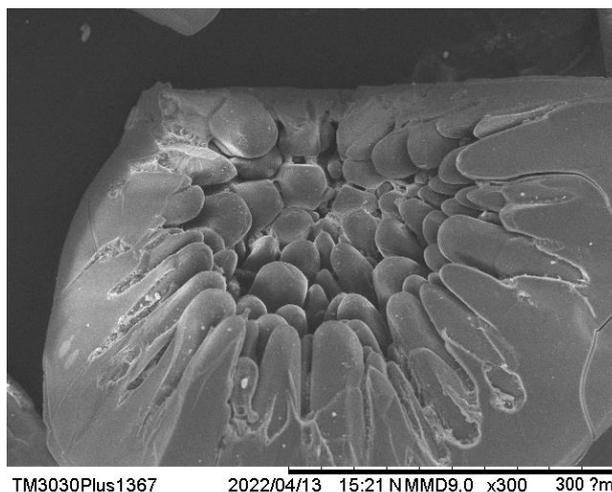




Figura 2 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma região de fratura de esfera do carvão polimérico esférico obtido a partir da resina de troca iônica Sty-DVB com ampliação de 300 vezes.



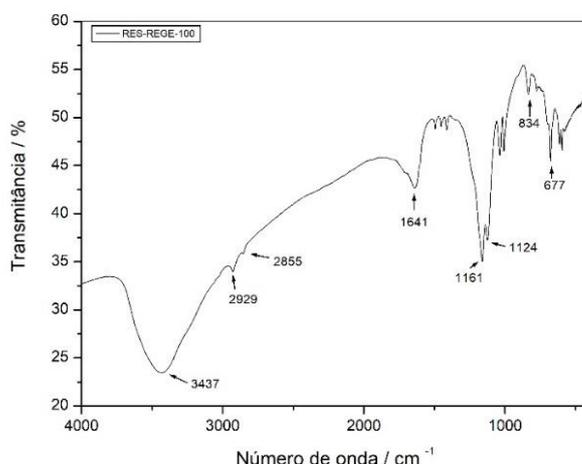
Por meio da Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi possível determinar a análise elementar semiquantitativa na resina e nos carvões. Os resultados da resina regenerada indicam um percentual de 62% de carbono, 22% de oxigênio, 8% de enxofre e entre 0,55% a 2% de elementos químicos como alumínio, ferro, cálcio e magnésio. Já nos carvões detectou-se 84% de carbono, 10% de oxigênio, 3% de enxofre. Esses resultados indicam que as resinas são sulfonadas e que estão incorporadas com íons metálicos que foram adsorvidos durante o uso das resinas nos processos de purificação de água.

O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) da resina regenerada de Sty-DVB sulfonada está apresentado na Figura 3. O espectro apresentou uma banda intensa na região de 3437cm^{-1} a qual foi atribuída ao estiramento da ligação O—H dos grupos sulfônicos. As bandas na região de 1161cm^{-1} e 1124cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico das ligações S=O do grupo SO_3H enquanto que as bandas na região de 1036cm^{-1} e 1008cm^{-1} correspondem a deformação axial assimétrica das ligações S=O deste grupo (CONG *et al.*, 2020). As absorções em 2929cm^{-1} e 2855cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento das ligações



C—H dos grupos metilênicos e aromáticos, respectivamente. A absorção na região de 1641 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=C dos anéis aromáticos. As bandas 1494 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} correspondem a ligação C=C do anel aromático. A absorção na região de 834 cm^{-1} corresponde ao dobramento fora do plano da ligação C—H do anel aromático. Esses resultados são coerentes com a estrutura química das resinas de estireno-divinilbenzeno sulfonadas, os quais são corroborados pela literatura (AVERSA *et al.*, 2014).

Figura 3 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) da resina de troca iônica exaurida de Sty-DVB sulfonada.

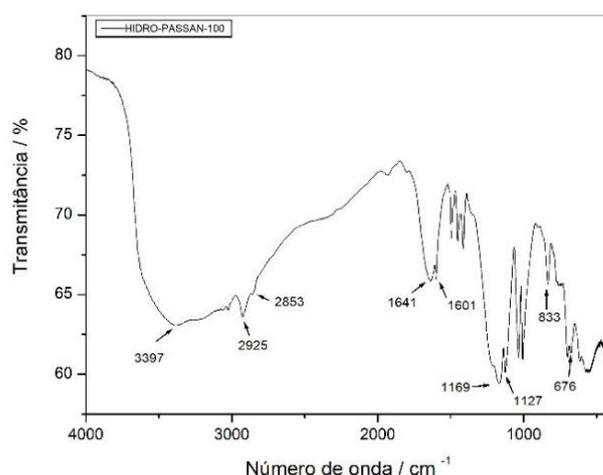


O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) do carvão hidrotermal Hydrochar Passante está apresentado na Figura 4. Observa-se uma banda intensa na região de 3397 cm^{-1} a qual foi atribuída ao estiramento da ligação O—H dos grupos sulfônicos. As bandas na região de 1169 cm^{-1} e 1127 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico da ligação S=O, enquanto que bandas na região de 1035 cm^{-1} e 1007 cm^{-1} correspondem a deformação axial assimétrica do grupo SO_3H . A absorção de 2925 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento dos grupos metilênicos e aromáticos, respectivamente. A absorção na região de 1641 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=C. As bandas 1494 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} e



1412 cm^{-1} correspondem a ligação C=C do anel aromático. Na região de 833 cm^{-1} estão as bandas de dobramento fora do plano da ligação C—H do anel aromático. De acordo com esses resultados é possível confirmar a presença de grupos funcionais característicos do carvão hidrotermal em sua estrutura química, os quais são confirmados pela literatura (ROMÁN *et al.*, 2013).

Figura 4 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) do carvão hidrotermal Hydrochar Passante (diâmetro de 0,42 mm).

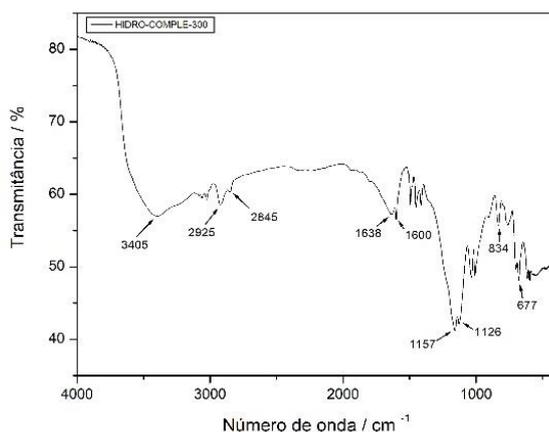


O espectro vibracional de absorção na região infravermelho do carvão Hydrochar- Ciclo Completo está apresentado na Figura 5. O espectro apresentou uma banda intensa na região de 3405 cm^{-1} ao qual foi atribuída ao estiramento da ligação O—H dos grupos sulfônicos. As bandas na região de 1157 cm^{-1} e 1126 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico da ligação S=O, e as bandas na região de 1034 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} correspondem a deformação axial assimétrica do grupo SO_3H . A absorção de 2925 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento dos grupos metilênicos e aromáticos. A absorção na região de 1638 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=C. As bandas 1493 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} e 1413 cm^{-1}



correspondem a ligação C=C do anel aromático. Na região de 834 cm^{-1} corresponde o dobramento fora do plano da ligação C—H do anel aromático. Com os resultados obtidos é possível comprovar a presença de grupos funcionais que são característicos do carvão hidrotermal em sua estrutura química, os quais são confirmados pela literatura (ROMÁN *et al.*, 2013).

Figura 5 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) do carvão hidrotermal Hydrochar Ciclo Completo (diâmetro de 0,84 mm).

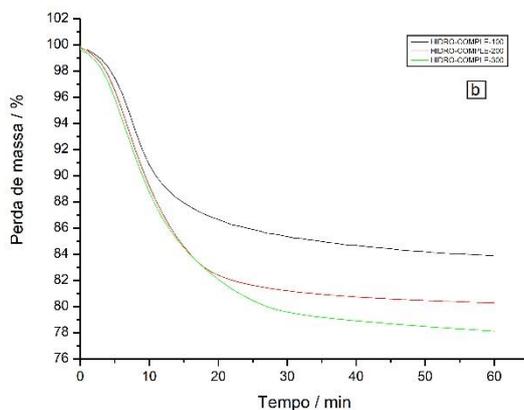
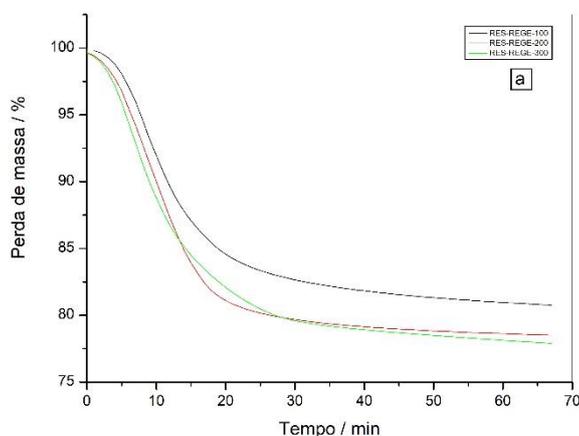


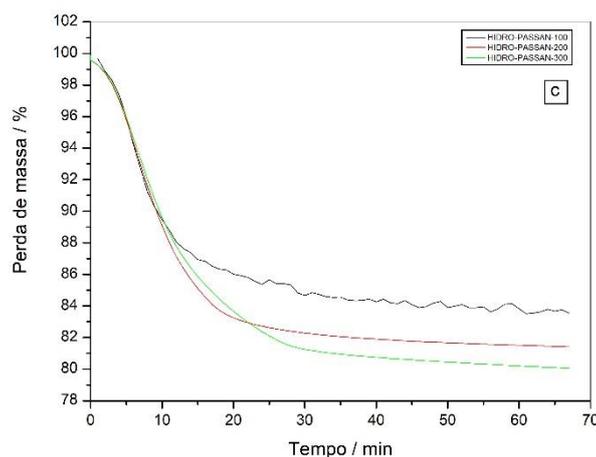
A Análise Termogravimétrica (TGA) utilizando o método de isotermas nas temperaturas de 100°C , 200°C e 300°C está apresentado por meio de curvas termogravimétricas na Figura 6. As amostras foram aquecidas com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo na temperatura programada durante 60 min., A isoterma da resina de troca iônica na temperatura de 100°C nos primeiros quarenta minutos apresenta perda de massa de aproximadamente 18%, mantendo-se constante após esse tempo.. Nas temperaturas de 200 e 300°C nos primeiros quarenta minutos houve perda de massa 20% e 21%, respectivamente. As curvas termogravimétricas para carvão Hydrochar Ciclo Completo nas temperaturas de 100, 200 e 300°C indicaram, respectivamente, cerca de 16, 20 e 21 % de perda de massa nos primeiros quarenta minutos, mantendo-se constante até o final da análise. Já para a amostra do carvão Hydrochar Passante na temperatura de 100°C houve perda de



massa de 14% de nos primeiros vinte minutos. Nas temperaturas de 200 e 300 °C houve perda de massa de 18% e 20%, respectivamente, nos primeiros trinta minutos, mantendo-se constante até o final da análise. Esses resultados sugerem que as amostras de resinas contém substâncias que se volatilizam nas na faixa de temperatura de 100 a 300 °C, podendo ser umidade e espécies de baixa massa molecular relativa, incorporadas na superfície e nos poros das esferas.

Figura 6 – a. Curvas termogravimétricas da resina regenerada de Sty-DVB sulfonada. b. Curvas termogravimétricas do carvão Hydrochar Ciclo Completo. c. Curvas termogravimétricas do carvão Hydrochar Passante.





Considerações Finais

Por meio das técnicas de caracterização foi possível confirmar que os hidrocarbões poliméricos tem o mesmo formato esférico que ao material precursor, com estrutura porosa e com alto teor carbonáceo, o que possibilitará dar continuidade no projeto para a aplicação na dopagem com o nitrogênio como precursor para a obtenção de carvão super básico, a fim de ser utilizado como catalisador na reação de cicloadição de epóxido na presença de dióxido de carbono (CO_2).

Agradecimentos

À FAPEG pela concessão de bolsa.



Referências

AVERSA, T. M.; QUEIRÓZ, Y. G. C.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. Synthesis and Sulfonation of Macroporous Polymer Resins and Evaluation of Oil and Aniline Removal in Water. **Polymers**, v. 24, n. 1, p. 45-51, 2014.

CONG, H.; XING, J.; DING, X.; ZHANG, S.; SHEN, Y.; YU, B. Preparation of porous sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) microspheres and its application in hydrophilic and chiral separation. **Journal Talanta**, v. 210, p. 1-7, 2020.

GUN' KO, V. M.; LEBODA, R.; SKUBISZEWSKA-ZIEBA, J.; CHARMAS, B.; OLESZCZUK, P. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resins, **Carbon**, v. 43, p. 1143-1150, 2005.

HE, P.; HAW, K.-G.; YAN, S.; TANG, L.; FANG, Q.; QIU, S.; VALTCHEV, V. Carbon beads with a well-defined pore structure derived from ion-exchange resins beads, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 31, p. 1-12, 2019.

LI, R.; GAO, B.; GUO, K.; YUE, Q.; ZHENG, H.; WANG, Y. Effects of papermaking sludge-based polymer on coagulation behavior in the disperse and reactive dyes wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 59-67, 2017.

ROMÁN, S.; NABAIS VALENTE, J.M.; LEDESMA, B.; GONZÁLEZ, J.F.; LAGINHAS, C.; TITIRICI, M.M.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



Estudo da solvatação aquosa do ácido indolacético (IAA) usando dinâmica molecular de Car-Parrinello.

*Núbia Maria Nunes Rodrigues(PG); Luciano Ribeiro(PQ); Lilian Tatiane Ferreira de Melo Camargo(PQ) e Ademir João Camargo(PQ)

nubiamarianunes@gmail.com

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Câmpus Central, Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anápolis – GO – Brasil

Resumo: O ácido indolacético (IAA) é um hormônio natural responsável por promover o crescimento das plantas. É a principal e mais forte auxina encontrada devido ao seu potencial para indução na expansão de células vegetais. Investigamos o efeito da solvatação aquosa nos parâmetros geométricos e eletrônicos do IAA usando dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP). Comparamos também os resultados geométricos no vácuo obtidos com a teoria do funcional da densidade (DFT), com o funcional PBE, a resultados experimentais e verificamos o comportamento da solvatação desta molécula em um meio aquoso usando DMCP. Apresentaremos um estudo detalhado das propriedades geométricas e eletrônicas da molécula do IAA com objetivo de analisar distâncias e ângulos interatômicos, potencial eletrostático, interações intermoleculares e a formação de ligações de hidrogênio, a fim de analisar a solubilidade em água.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. *Ab initio*. Car-Parrinello. IAA.

Introdução

O ácido indolacético (IAA) é um hormônio natural responsável por promover o crescimento das plantas. É a principal e mais forte auxina encontrada devido ao seu potencial para indução na expansão de células vegetais (Enders e Strader, 2015; Koul, Adholeya e Kochar, 2015; Pagnussat, Lanteri e Lamattina, 2003). Investigamos o efeito da solvatação aquosa nos parâmetros geométricos e eletrônicos do IAA usando dinâmica molecular de Car-Parrinello (Car, R.; Parrinello, 1985; Rodrigues *et al.*, 2021). Comparamos também os resultados geométricos no vácuo obtidos com a DMCP e teoria do funcional da densidade (DFT), com o



funcional PBE, a resultados experimentais e verificamos o comportamento da solvatação desta molécula em um meio aquoso usando DMCP. Apresentaremos nas próximas etapas do trabalho, um estudo detalhado das propriedades geométricas e eletrônicas da molécula do IAA com objetivo de analisar distâncias e ângulos interatômicos, potencial eletrostático, interações intermoleculares e a formação de ligações de hidrogênio, a fim de analisar a solubilidade em água.

Material e Métodos

A energia total do sistema de íons e elétrons é uma função da variável clássica para os íons e da variável quântica para os elétrons. O tratamento *ab initio* dos elétrons e o tratamento clássico dos núcleos é unificado na formulação de uma lagrangeana estendida:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (1)$$

Os dados estruturais das moléculas foram levados para programa de química computacional CPMD (Dynamics, 2019), que realizou a simulação da dinâmica molecular de Carr-Parrinello (Car, R.; Parrinello, 1985). A Otimização geométrica e os cálculos de energia foram realizados com o funcional PBE. Para manter o sistema adiabático, uma massa fictícia μ de 400 a.u. foi usada, o que provou-se eficaz durante toda a simulação. Para reduzir o cálculo para o subsistema eletrônico, o pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt, juntamente com ondas planas, foi usado. Para a expansão das funções de onda do sistema foram utilizadas ondas planas com energia de corte de 25 Ry. A temperatura do subsistema iônico foi



mantido constante usando os termostatos de Nosé-Hoover e mantida até 300K. Foram realizados cálculos para um tempo da ordem de aproximadamente 60 ps no vácuo e 27 ps na água. O ensemble estatístico utilizado é o NVT.

Resultados

Apresentamos através das Figuras 2 e 3, os resultados já obtidos da nossa pesquisa sobre o IAA no vácuo e em solução aquosa.

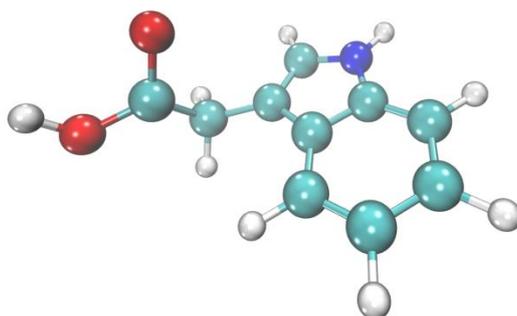


Figura 1. Fórmula Estrutural do IAA ($C_{10}H_9NO_2$).

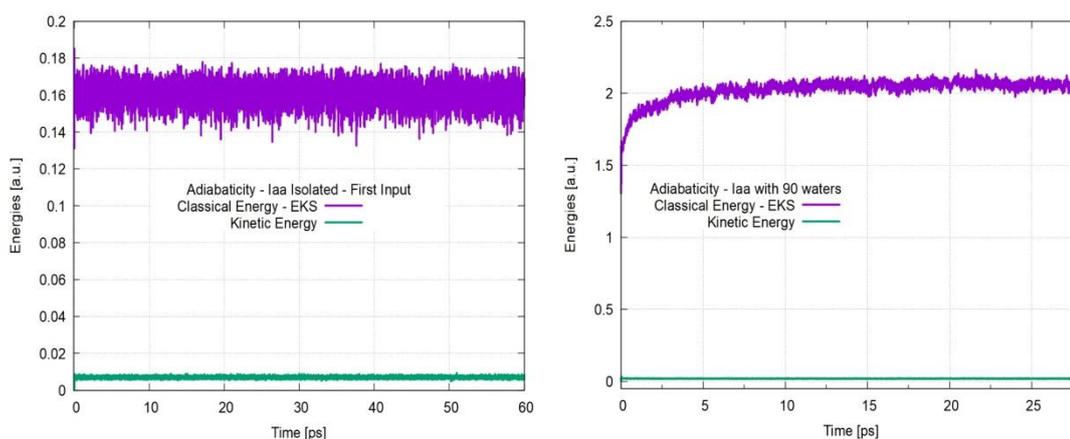


Figura 2. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para o IAA no vácuo e na água, respectivamente.

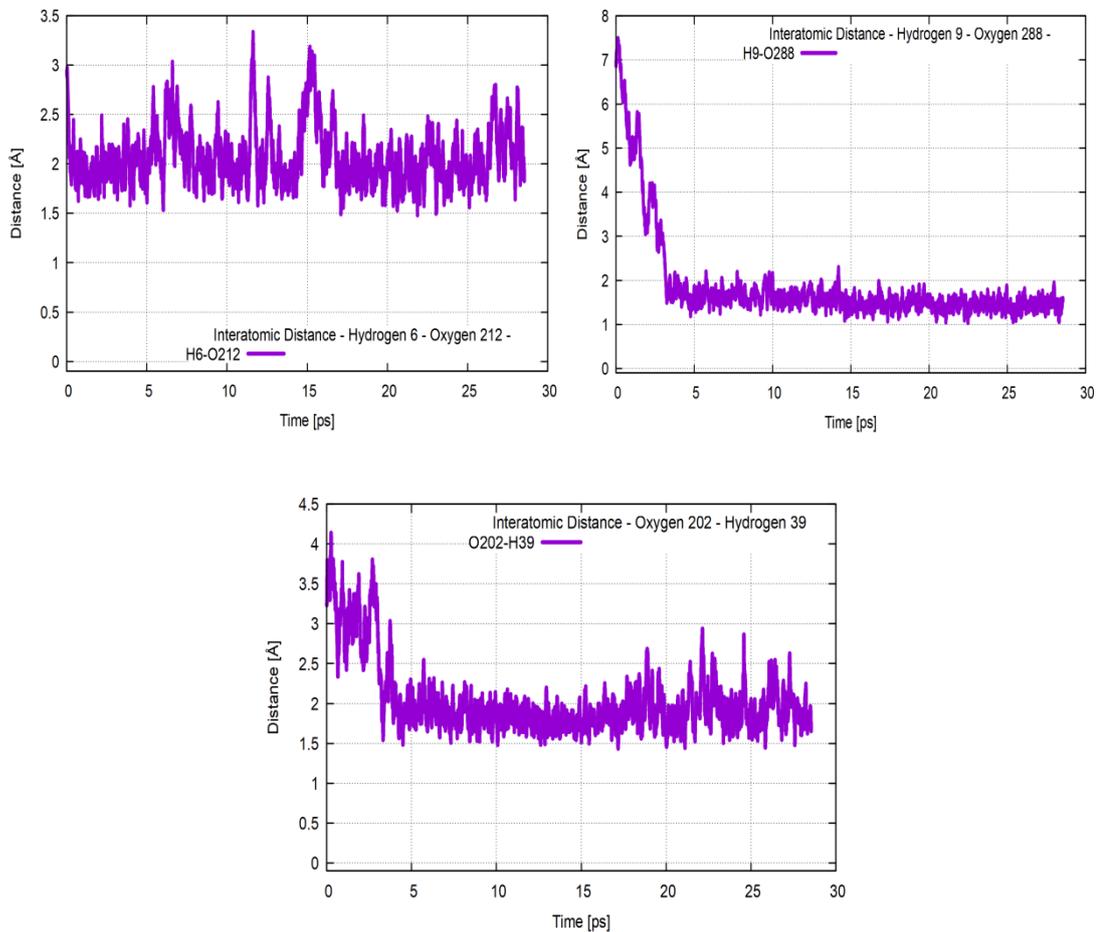


Figura 3. Distância de ligação entre os átomos H6 e H9 do IAA e átomo O212 e O288 da água e entre o átomo O202 do IAA e H39 da água, respectivamente, durante a simulação.

Considerações Finais

A partir da análise dos resultados já obtidos, pode-se concluir que a presença de água altera comprimento e ângulos de ligação do IAA. Em especial, observou-se a formação de ligação de hidrogênio entre os átomos H6 e H9 do IAA e átomo O212 e O288 da água e entre o átomo O202 do IAA e H39 da água. Essa investigação sugere que um estudo detalhado com um solvente, como a água, fornece resultados interessantes sobre a solvatação do IAA.



Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da UEG.

Referências

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, p. 2471–2474, 1985.

DYNAMICS, C. M. **CPMD manual 4.3**. [s.l: s.n.].

ENDERS, T. A.; STRADER, L. C. Auxin activity: Past, present, and future. **American Journal of Botany**, v. 102, n. 2, p. 180–196, 2015.

KOUL, V.; ADHOLEYA, A.; KOCHAR, M. Sphere of influence of indole acetic acid and nitric oxide in bacteria. **Journal of Basic Microbiology**, v. 55, n. 5, p. 543–553, 2015.

PAGNUSSAT, G. C.; LANTERI, M. L.; LAMATTINA, L. Nitric oxide and cyclic GMP are messengers in the indole acetic acid-induced adventitious rooting process. **Plant Physiology**, v. 132, n. 3, p. 1241–1248, 2003.

RODRIGUES, A. C. C. *et al.* Aqueous solvation study of melatonin using ab initio molecular dynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 117451, 2021.



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E AREIA USADOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES

Lorranny Oliveira Lemes¹ (PG)*, Renato Rosseto¹ (PQ)

*lorranny.lemes@gmail.com

¹ Campus Central Anápolis: Ciências Exatas e Tecnológicas, BR 153 Km 98, Universidade Estadual de Goiás

Resumo: Indústrias de papel, têxtil, farmacêutica entre outras consomem grandes volumes de água e necessitam de tratamentos de remoção de contaminantes eficientes e de baixo custo. A adsorção é uma técnica seletiva, eficiente e economicamente viável para tratamento de efluentes. Materiais adsorventes, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL) apresentam alto potencial de aplicações e a possibilidade de combinação com outros materiais. Neste trabalho, combinamos HDL ZnAl-CO₃ com areia comercial para remoção de uma mistura de corantes alaranjado de metila e azul de metileno, aniônico e catiônico, respectivamente. Os dados indicam que a combinação dos materiais apresentou remoções de aproximadamente 80% para ambos, em 2h. Neste sentido, a combinação de materiais abre uma ampla possibilidade de combinação de adsorventes para tratar misturas complexas.

Palavras-chave: materiais lamelares. Adsorção de misturas binárias.

Introdução

Os efluentes oriundos das indústrias de plástico, papel, ramo farmacêutico, têxtil, entre outros contêm em sua composição muitos corantes, além de outras substâncias. Os corantes por sua vez, quando não recebem o devido tratamento são descartados no meio ambiente e podem gerar subprodutos tóxicos e carcinogênicos, sendo prejudicial para a fauna e flora (XU *et al.*, 2018; YASEEN; SCHOLZ, 2019). Entre os tratamentos de remoção de corantes, a adsorção se destaca devido sua versatilidade e viabilidade. Os materiais adsorventes mais utilizados estão o carvão



ativado, zeólitas, areia modificadas, hidróxidos duplos lamelares, entre outros.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são formados por lamelas com cátions divalentes e trivalentes coordenados com hidroxilas e moléculas de água e ânions e devido sua propriedade físico-químicas apresentam capacidade de adsorção, podendo ser usados como adsorventes (KHAN *et al.*, 2009). A areia pode ser usada com um material combinado com HDL para remoção de corantes, pois apresenta em sua composição características como área superficial, tamanho de poros e distribuição uniformes que permitem sua aplicação como adsorventes (SHENG *et al.*, 2018). Na busca por materiais alternativos para remoção de contaminantes em misturas complexas, este trabalho tem como objetivo investigar a combinação de hidróxidos duplos lamelares e areia comercial para remoção de corantes catiônico e aniônico em uma mistura.

Material e Métodos

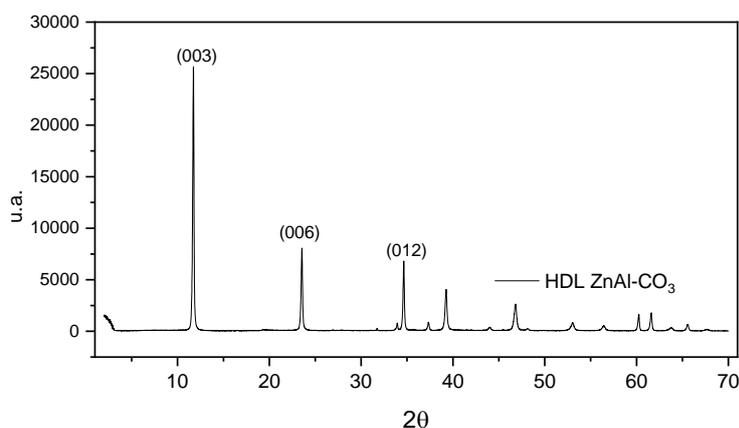
A síntese do HDL- Zn/Al (razão molar 2:1) foi realizada pelo método de coprecipitação, descrito por (KHAN *et al.*, 2009). Uma solução básica contendo NaOH (83mmol) e Na₂CO₃ (45 mmol) foi gotejada em uma solução com ZnCl₂ (27,7 mmol) e AlCl₃.6H₂O (14,0 mmol), aquecida a 80°C por 18 horas. O produto obtido foi lavado e seco. Os compostos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X de pó (DRX). A areia foi obtida comercialmente, sem tratamento prévio. Os ensaios de remoção dos corantes alaranjado de metila (AM) (327 g.mol⁻¹) e azul de metileno (AzM) (319,8 g.mol⁻¹) usando o HDL ZnAl e areia foram realizadas a partir de 100 mL (10mg.L⁻¹ cada), com 75 mg de HDL ZnAl-CO₃ e HDL ZnAl-CO₃ 75 mg e areia 75 mg. As cinéticas foram acompanhadas por espectrofotometria eletrônica na região do UV-vis no espectrofotômetro do Centro de Análise, Inovação e Tecnologia (CAITEC).



Resultados e Discussão

Os dados de DRX apresentaram padrões de difração característicos de compostos do tipo lamelares, com plano característico (003) em $2\theta = 11.7^\circ$ que corresponde ao espaçamento interlamelar do HDL ZnAl-CO₃ $d_{(003)} = 7.60\text{Å}$, indicando a formação do material lamelar com boa cristalinidade (Figura 1).

Figura 1- Difratoograma HDL ZnAl-CO₃



Os ensaios de remoção da mistura de corantes usado HDL ZnAl-CO₃ e HDL ZnAl-CO₃ e areia foram realizados em temperatura ambiente, e os dados são apresentados nas Figuras 2 e 3 a seguir.

Os dados dos ensaios de remoção mostram que o HDL ZnAl-CO₃ (75 mg) removeu cerca de 80% do AM nos tempos iniciais, 15 min, e a remoção do AzM no mesmo sistema apresentou valores de cerca de 40% de remoção. Na literatura são encontrados trabalhos para remoção de corantes catiônicos e aniônicos usando HDL calcinados como precursor, com Starukh e Levytska (2019) que estudaram a remoção do índigo de carmim e azul de metileno usando HDL ZnAl calcinado.



Figura 3- Ensaio de remoção HDL ZnAl e mistura de corantes

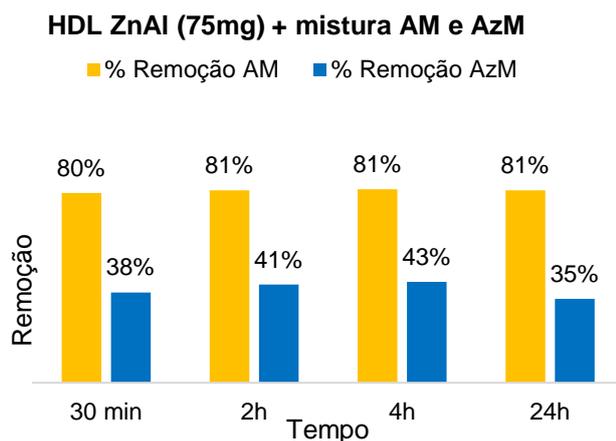
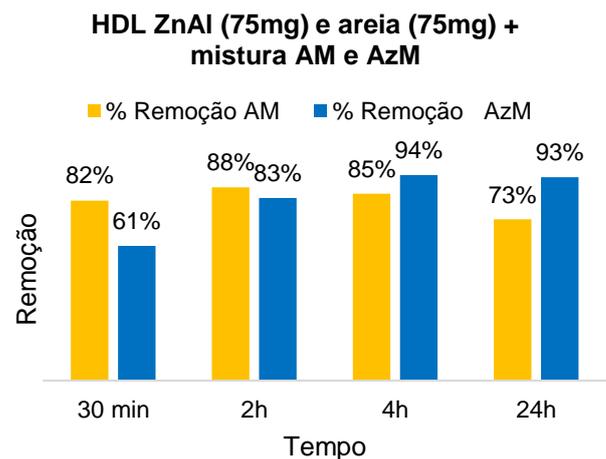


Figura 2- Ensaio de remoção HDL + areia e mistura de corantes



O HDL ZnAl calcinado a 600°C apresentou o melhor resultado para a remoção dos corantes. Entretanto, com o objetivo de diminuir etapas produção e custos do material adsorvente, foi usado HDL ZnAl sem calcinação.

A remoção da mistura de corantes alaranjado de metila e azul de metileno usando, HDL ZnAl-CO₃ e areia combinados, mostram que com 2h de remoção o sistema apresentou valores de 88% de remoção para alaranjado de metila (aniônico) e 83% de remoção para o azul de metileno (catiônico), valores estes superiores ao sistema usando somente HDL ZnAl-CO₃. A combinação do HDL com areia para remoção da mistura de corantes mostra um aumento da capacidade de remoção do corante catiônico, viabilizando a aplicação desses materiais para remoção de contaminantes em misturas.

Considerações Finais



A combinação de HDL ZnAl e areia comercial para remoção de uma mistura de corantes aniônicos e catiônicos indicam que a combinação dos materiais melhora significativamente a remoção dos contaminantes do meio. Os dados indicam que a combinação de materiais existentes pode abrir perspectivas viáveis para o tratamento efluentes em misturas complexas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Estadual de Goiás, a CAPES, FAPEG, a PrP/ UEG pelo apoio e suporte para a realização deste trabalho.

Referências

- KHAN, Aamir I. *et al.* Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 23, p. 10196–10205, 2009.
- SHENG, Liping *et al.* Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 257, p. 9–18, 2018.
- STARUKH, H.; LEVYTSKA, S. The simultaneous anionic and cationic dyes removal with Zn Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 180, n. June, p. 105183, 2019.
- XU, Ming *et al.* Polyoxometalate-intercalated ZnAlFe-layered double hydroxides for adsorbing removal and photocatalytic degradation of cationic dye. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 157, n. November 2017, p. 86–91, 2018.
- YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019.



Investigação da reação de policondensação do monoestearato de glicerol com ácido glutárico

Fabyana Aparecida Soares¹ (PG)* Soares, Olacir Alves Araújo¹ (PQ), Maisa Borges Costa¹ (PQ)

*fabyana.soares@aluno.ueg.br

1. Universidade Estadual de Goiás – Campus Central – Sede – Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo – Programa de Pós-graduação em Química, Doutorado em Associação UFGD/UFCat/UEG.

Resumo: Devido a crescente preocupação mundial com a melhoria do meio ambiente por meio da diminuição de gases tóxicos, têm-se aumentado a produção e utilização de biodiesel, provocando também o aumento de coprodutos como o glicerol. Devido a isso, novas alternativas para sua utilização estão sendo estudadas, dentre elas a esterificação do glicerol e a sua utilização como aditivo de combustíveis e como precursor na síntese de poliésteres, uma alternativa promissora para valorização deste subproduto. Este trabalho visou investigar as reações de policondensação do monoestearato de glicerol (MEG) com ácido glutárico a fim de se obter poliésteres. As reações foram realizadas com as proporções molares de MEG:ácido de 1:0,5, 1:0,75 e 1:1. A caracterização do produto foi realizada por meio de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

Palavras-chave: Glicerina, ácido 1,3-propanodicarboxílico, esterificação

Introdução

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, ou ceras. (GUIMARÃES, *et al.*, 2018). O aumento populacional leva ao aumento da necessidade de energia e conseqüentemente maior dependência e importância do petróleo. (TELLI, *et al.*, 2020)



O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores mundial de biodiesel, com uma capacidade de produção de mais de 8500 milhões de litros. Cada tonelada de biodiesel produzido gera aproximadamente 100 kg de glicerol bruto que é o principal coproduto da sua produção. Uma das grandes preocupações para este excesso de glicerol produzido é o seu descarte inadequado, gerando um elevado nível de poluição. (ORO, *et al.*, 2019)

Sendo assim, esse trabalho justifica-se pela necessidade da investigação de formas de converter o glicerol em um produto de maior valor agregado.

Material e Métodos

Reação de policondensação entre o monoestearato de glicerol (MEG) e o ácido glutárico

As reações de policondensação entre o estearato de glicerol e o ácido glutárico foram realizadas em pressão atmosférica, utilizando um reator de Kettle ao qual foi acoplado um tubo de Dean Stark e um condensador de bolas acoplado a um banho termostaticado com líquido de circulação a 5 °C. Aos sistemas contendo o MEG foram adicionadas quantidades pré-determinadas do ácido glutárico e teve como parâmetro os 25,0 mL de glicerol iniciais. Como catalizador foi utilizado o Nafion 417[®]. O sistema reacional foi aquecido, em manta aquecedora com o auxílio do controlador de temperatura, o qual foi programado para que o sistema fosse aquecido da temperatura de 25 °C para 100 °C em 10 minutos, em seguida a temperatura deveria aumentar para 150 em 30 minutos, em seguida o sistema seria aquecido até 180 °C, permanecendo nessa temperatura por 210 minutos. A agitação mecânica foi iniciada assim que ocorreu a fusão dos reagentes. Após 30 minutos do início da reação foi observado o início da coleta de água, permanecendo até o tempo final da reação. O término das reações de policondensação foi evidenciado por meio da diminuição da água eliminada e coletada. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho em um espectrômetro *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum Frontier*, e por análise



termogravimétrica em um equipamento Perkin Elmer modelo *Pyris 1* TGA. Esses equipamentos fazem parte da infraestrutura do Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG – CAITEC.

Os produtos MEG de proporção molar 1:1 foram utilizados como precursores na síntese de policondensação com ácido glutárico. O MEG 1:1 foi escolhido como precursor para a etapa de policondensação por possuir hidroxila primária e por teoricamente não possuir excesso do material de partida (glicerol e ácido esteárico) que não reagiu durante a condensação. Essas sínteses foram realizadas com as seguintes proporções molares entre glicerol:ácido dicarboxílico: 1:1; 1:0,5 e 1:0,75, sendo que cada uma destas sínteses foi realizada em triplicata, totalizando 9 sínteses nesta etapa, uma vez que foram realizadas reações com dois ácidos dicarboxílicos diferentes.

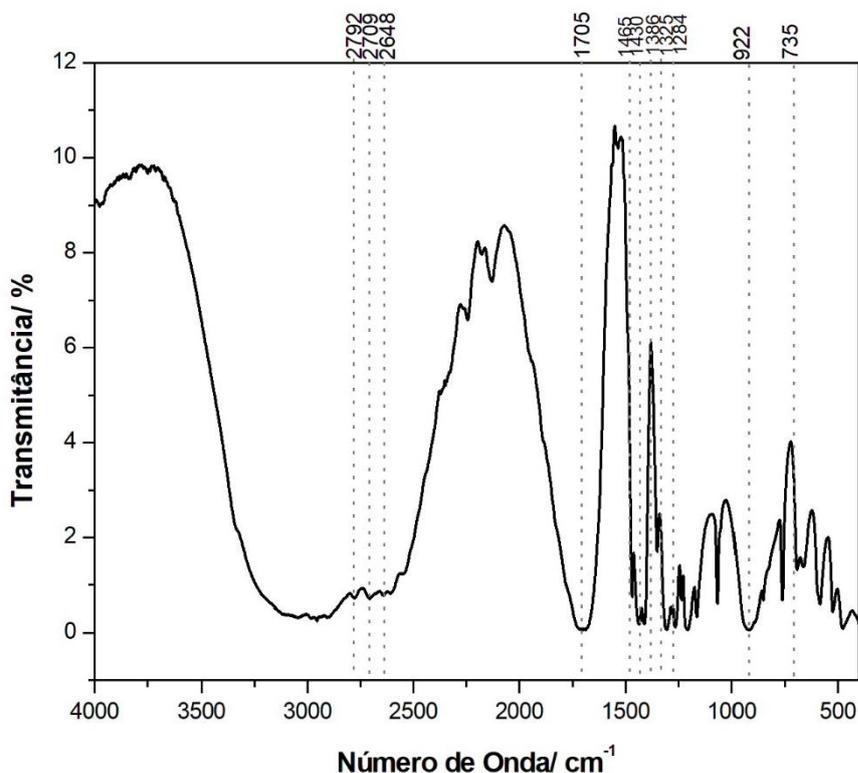
Resultados e Discussão

Os produtos obtidos a partir da síntese com o ácido glutárico foram identificados como PEAG. A Figura 1 mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ácido glutárico. Observa-se uma banda alargada na região de 3642 a 2377 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. As absorções em 2792, 2709 e 2648 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico C—H de grupos metilenos, CH_2 . A banda em 1705 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O do ácido carboxílico. A absorção em 1386 cm^{-1} corresponde ao dobramento angular simétrico fora do plano tipo balanço (*wagging*) de C—H em CH_2 . A absorção em 1325 cm^{-1} corresponde ao dobramento angular assimétrico fora do plano tipo torção (*twist*) de C—H em CH_2 . As bandas localizadas em 1284 e 922 cm^{-1} foram atribuídas respectivamente às absorções de estiramento C—O e dobramento fora do plano de C—O—H de ácidos carboxílicos. Observa-se uma absorção em 735 cm^{-1} , referente ao dobramento angular assimétrico no plano (*rocking*) de C—H em CH_2 típico de cadeias alifáticas com mais de 4 carbonos (BARBOSA, 2013).

Figura 1. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ácido



glutárico disperso em KBr.

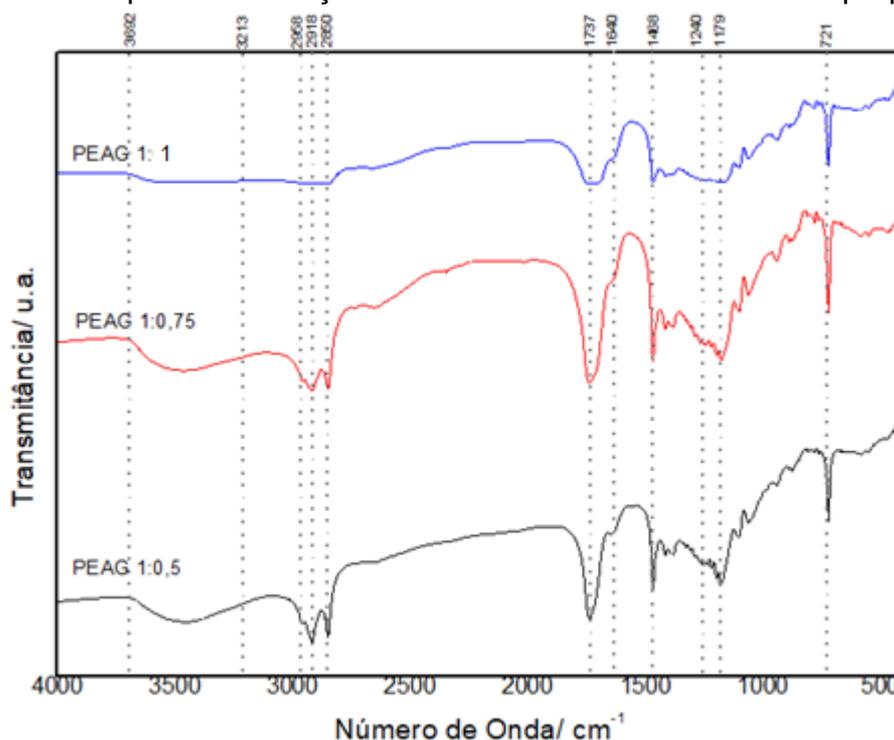


A Figura 2 mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho das amostras de PEAG nas proporções 1:0,5, 1:0,75 e 1:1. As amostras PEAG 1:0,5 e 1:0,75 apresentam uma banda alargada entre 3692 e 3213 cm^{-1} indicando a presença de grupos O–H do MEG que não reagiram. Na amostra do PEAG 1:1, a intensidade relativa dessa banda diminuiu, quando comparada às outras amostras, sendo um indicativo que a reação envolveu uma quantidade maior de grupos hidroxilas, quando comparada com as amostras 1:0,5, 1:0,75. Observa-se três bandas em 2958, 2918 e 2850 cm^{-1} correspondentes ao estiramento C–H de grupos metilenos. Nos espectros das amostras PEAG 1:0,5 e PEAG 1:0,75 aparece uma banda intensa em 1737 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de C=O de grupos ésteres. Já na amostra PEAG 1:1 nessa mesma região aparecem duas bandas, indicando que a reação foi incompleta, ou seja, uma absorção é atribuída ao grupo éster do poliéster e a outra refere-se ao grupo C=O do ácido que não reagiu. Os espectros das três amostras apresentam absorção na região de 1640 cm^{-1}



¹, indicando a deformação angular das ligações O—H e, portanto, a presença de hidroxilas livres. Pode ser observada uma banda em 1468 cm^{-1} referente ao dobramento angular simétrico no plano tipo tesoura (*scissoring*) de C—H em CH_2 . As absorções em 1240 e 1179 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C—O em um éster. A absorção em 721 cm^{-1} foi atribuída ao dobramento angular assimétrico no plano (*rocking*) de C—H em CH_2 , característico de cadeias com mais de 4 carbonos (BARBOSA, 2013). Essa análise indica que houve esterificação parcial do EG nessa amostra, necessitando de demais estudos para levar as condições ideais para conversão total do EG ao poliéster de interesse.

Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho obtido por dispersão em KBr do produto de policondensação do GFAE e o Ácido Glutárico na proporção 1:1.

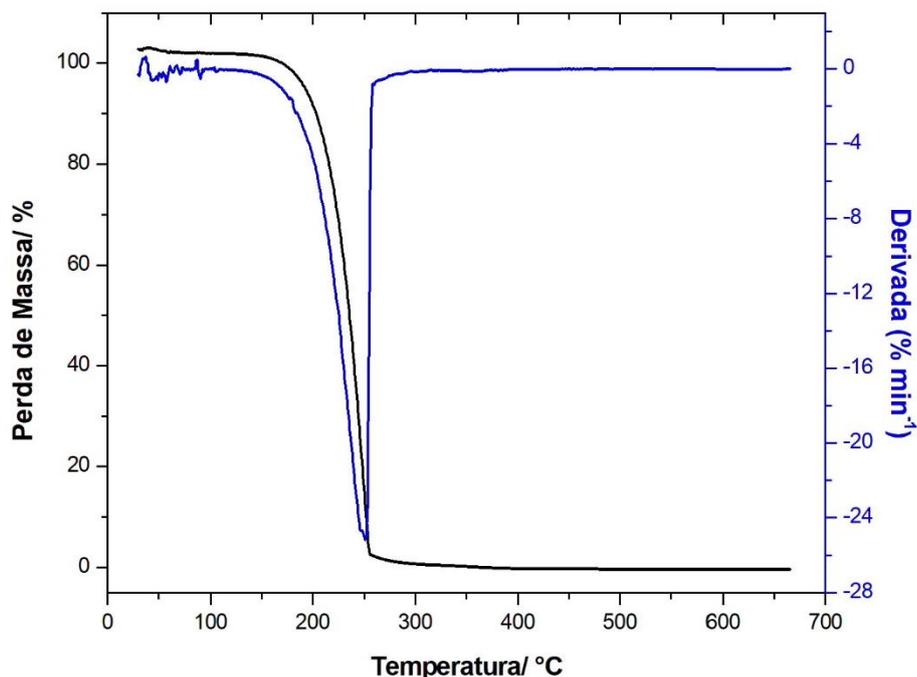


A curva termogravimétrica e a respectiva curva derivada do ácido glutárico apresentadas na Figura 3 mostram um único estágio de perda de massa que inicia em 172 °C e termina em 256 °C , com velocidade máxima de perda de massa em 248 °C e 97% de perda de massa, com perfil de uma inclinação instantânea, que é relacionado a eventos térmicos associados à vaporização por ebulição. Sendo



assim, a perda de massa é atribuída principalmente à vaporização da substância por ebulição.

Figura 3. Curva termogravimétrica e respectiva derivada do ácido glutárico.



O comportamento térmico da amostra de PEAG nas proporções 1:0,5, 1:0,75 e 1:1, obtidas da reação do MEG 1:1 com ácido glutárico, catalisadas por Nafion é mostrado nas Figuras 4a e 4b por meio das curvas termogravimétricas e respectivas curvas derivadas, juntamente com as curvas do MEG 1:1 e do Ácido Glutárico. Os percentuais e respectivas etapas de perda de massa são apresentados na Tabela 1.

As amostras PEAG 1:0,5 e PEAG 1:1 apresentaram três etapas de perda de massa, enquanto a amostra PEAG 1:0,75 apresentou duas etapas de perda de massa. Observa-se que os valores de temperatura máxima de volatilização dos produtos aumentaram em relação aos constituintes iniciais, monoestearato de glicerol e ácido glutárico, mostrando que essas amostras apresentam estabilidade térmica maior do que os materiais de partida. Esse aumento na estabilidade térmica é um indicativo da formação de uma nova espécie química e pode ser explicada pelo aumento da massa molar que ocorre com a incorporação do ácido glutárico ao monoestearato de glicerol. As inclinações das curvas mostram que a taxa de perda



de massa ocorre de forma gradativa, o que indica a ocorrência de diferentes eventos térmicos simultâneos, como a liberação de mais de um tipo de espécie química por etapa.

Na amostra de PEAG 1:0,5 a primeira etapa ocorreu no intervalo de 25-150 °C, com 7,3% de perda de massa e é atribuída a vaporização de água residual produzida durante a síntese. A segunda etapa ocorreu em 150-304, com 11,7% de perda de massa, sendo atribuída a vaporização de ácido glutárico que não reagiu. A terceira etapa ocorreu no intervalo de 304-478 °C, com 81% de perda de massa e refere-se à vaporização por ebulição com simultânea degradação térmica da amostra. Na amostra de PEAG 1:0,75 a primeira etapa ocorreu na faixa de 141-314 °C, com 12% de perda de massa, e foi atribuída a vaporização de ácido glutárico residual. A segunda etapa ocorreu no intervalo de 314-491°C, com 88% de perda de massa, sendo atribuída a vaporização por ebulição com simultânea degradação térmica da amostra. Na amostra de PEAG 1:1 a primeira etapa ocorreu na faixa de 42-132 °C, com 3 % de perda de massa, e foi atribuída a vaporização de água residual produzida durante a síntese. A segunda etapa ocorreu no intervalo 132-321, com 7% de perda de massa, sendo atribuída a vaporização de ácido glutárico que não reagiu. A terceira etapa ocorreu em 321-479 °C, com 90% de perda de massa, sendo atribuída a vaporização por ebulição com simultânea degradação térmica da amostra. Os resultados de termogravimetria mostram que houve a formação de uma nova espécie química por meio das reações de policondensação com a presença de água residual nas amostras PEAG 1:0,5 e PEAG 1:1, obtida como subproduto nas reações de condensação e que não foi completamente eliminada, bem como a presença de ácido glutárico que não reagiu em todas as amostras. Estes resultados são coerentes com os obtidos por FTIR.

Figura 4. (a) Curvas termogravimétricas do ácido glutárico, monoestearato de glicerol 1:1 e das amostras do poliéster de monoestearato de glicerol e (b) derivadas das curvas termogravimétricas do ácido glutárico, monoestearato de glicerol 1:1 e das amostras do poliéster de monoestearato de glicerol.

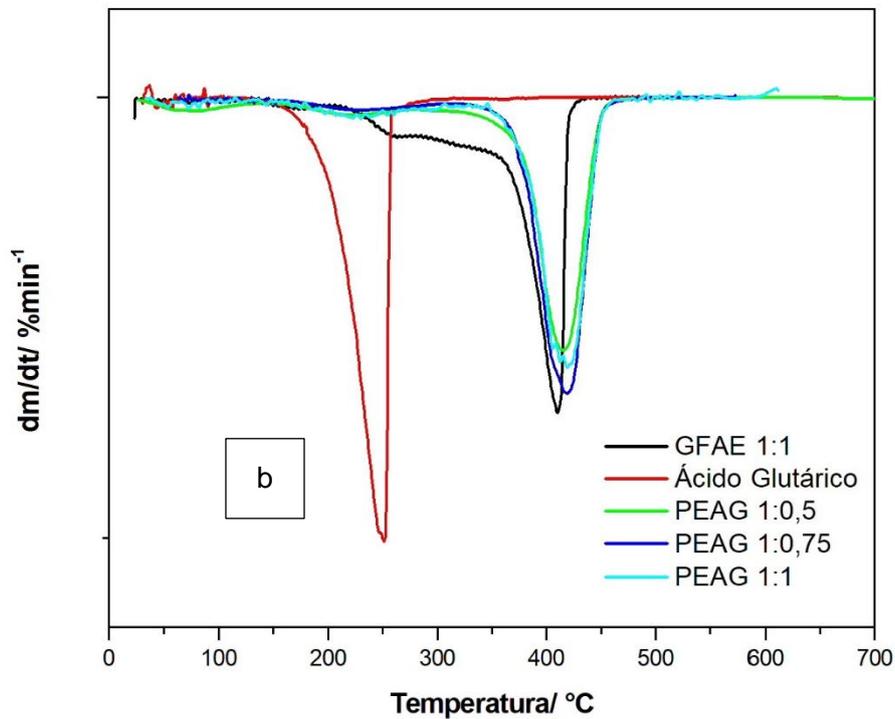
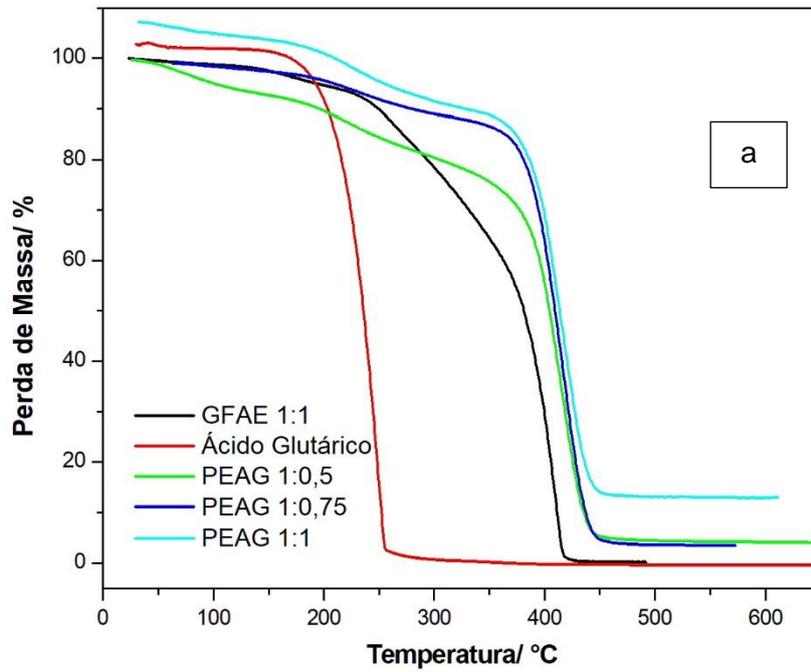


Tabela 1. Temperaturas e percentuais de perda de massa para as amostras do ácido glutárico, do monoestearato de glicerol 1:1 e da amostra de PEAG.



Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		TMDV
	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	
Ácido glutárico	172-256	97	-	-	-	-	248
GFAE 1:1	78-207	6	207-303	13,03	303-462	80,7	408
PEAG 1:0,5	25-150	7,3	150-304	11,7	304-478		416
PEAG 1:0,75	141-132	12	314-491	88			419
PEAG 1:1	42-132	3	132-321	7	321-479	90	420

T = faixa de temperatura; M = percentual de massa perdida; TMDV = Temperatura de máxima velocidade de degradação.

Considerações Finais

Os resultados de espectroscopia vibracional de absorção na região no infravermelho, associados aos resultados de termogravimetria, indicam que ocorreu a reação de policondensação entre o MEG e o ácido glutárico, formando poliésteres, e a presença de reagentes residuais. Uma próxima etapa desse trabalho envolve o desenvolvimento de estratégias de crescimento de cadeia dos poliésteres sintetizados

Agradecimentos

À FAPEG pela concessão da bolsa.

Referências

- Barbosa, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 1ª Edição – 3ª Reimpressão, 189p, 2013.
- Guimarães, C. C.; dos Santos, V. M. L.; Cortez, J. W.; dos Santos, L. D. G. Redução da emissão de material particulado em função da inserção de misturas do biodiesel de soja e mamona ao diesel. **Eng Sanit Ambient**, 23 (2), 355-362, 2018.
- Oro, C. E. D.; Bonato, M.; Oliveira, J. V.; Tres, M. V.; Mignoni, M. L.; Dallago, R. M. A new approach for salts removal from crude glycerin coming from industrial biodiesel production unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, 1-6,



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



2019.

Telli, G. D.; Altafini, C. R.; Costa, C. A.; Rosa, J. S.; Rocha, L. A. O.; Lorenzini, G.; Experimental Study of a Dual-Fuel Generator Set Operating on Diesel Fuel Direct Injected and Hydrous Ethanol Fumigation at Different Loads. **International Journal of Design & Nature and Ecodynamics**, 15 (6), 777-784, 2020.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



O ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE TiO_2 FASE RUTILO (110) COMO SENSOR PARA DIMETILAMINA

Rafael Dias^{PG*}, José D. dos Santos^{PQ}, Jeziel R. dos Santos^{PG}

Universidade Estadual de Goiás, Anápolis Campus, Cep: 75.132-93, GO, Brasil

Departamento de Química, CDMF, LIEC, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil

*rafa.slayer90@gmail.com

Resumo: Nanotubos de Dióxido de Titânio (NT- TiO_2) são materiais utilizados nas mais variadas aplicações como sensores a gás, dopagem e fotocatalise, devido seu baixo custo de produção, possuir propriedades semicondutoras devido seu *band gap*, tornando-os atrativos em dispositivos eletrônicos. São materiais com alta afinidade com certos gases, tornando os fortes candidatos como sensores a gás. Métodos teóricos através de modelagem molecular e simulações nos permitem compreensão das propriedades químicas e físicas, como energia de formação e comprimento do nanotubo, e aperfeiçoar suas propriedades eletrônicas, por exemplo sua *band gap*. Não há registros de estudos teóricos envolvendo interações entre dimetilamina e NT- TiO_2 . Através de cálculos teóricos visamos compreender a eficiência das propriedades sensoriais de NT- TiO_2 com gases dimetilamina, um indicador na degradação de frutos do mar. Os resultados demonstraram redução no $\Delta E = -5,19890$ eV do modelo após a interação com dimetilamina, aumento no gap, comprovando que dopagem com espécies dimetilamina alteram de forma significativa as propriedades elétricas do material, logo nanotubos de TiO_2 são fortes candidatos para sensores a gás da dimetilamina.

Palavras-chave: Nanotubos TiO_2 , dimetilamina, sensores a gás, DFT

Introdução

O óxido metálico dióxido de titânio (TiO_2) tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, por ser um material com propriedades semicondutoras



com uma *band gap* de 3,2 eV (Heffner et al., 2021), não tóxico e de baixo custo (ZU et al., 2020), possui três fases distintas, rutilo, anatase e brookita, sendo rutilo o estado termodinamicamente mais estável do TiO_2 (Nada et al., 2019), obtido em altas temperaturas (BAUERFEIND et al., 2022). O plano (110) é o mais estável termodinamicamente para o TiO_2 na fase rutilo (KIEJNA; PABISIAK; GAO, 2006). Nanotubos de TiO_2 receberam destaque devido suas propriedades físicas e químicas, é um material versátil que possui aplicações como sensor a gás, fotocatalise e dopagem (TONG et al., 2017).

Dimetilamina (DMA) é uma base orgânica, obtido a partir da decomposição de peixes, É um material altamente tóxico, prejudicial á saúde humana provocando doenças como câncer, bronquite e pneumonia (ZHANG et al., 2017).

Óxidos metálicos como o TiO_2 devido sua *band gap* destacam-se como material para sensor a gás (DAVID et al., 2019), devem possuir alta sensibilidade ao gás tóxico, pela capacidade de identificar um gás específico em ambientes com múltiplos gases (ABBASI; SARDROODI, 2018b).

Material e Métodos

Para o desenvolvimento dos softwares e a modelagem molecular foi utilizado um computador pessoal com sistema operacional *Linux ubuntu* versão 7.3, para visualização dos modelos utilizou-se o *software molder*, para análise, para realização de cálculos semi-empíricos o *MOPAC* nas bases PM6-D3, para B3LYP e cálculos *ab initio* a base DFT base 6-31G utilizou-se o *gaussian09*, para análise de



orbitais o *software GABEDIT*.

Este trabalho ocorreu em 3 etapas distintas: a) Obtenção dos modelos; b) Efetuou-se cálculos semi-empíricos e DFT; c) coleta e análise das interações, cargas, ΔE , distâncias de ligações, HOMO-LUMO, degradações.

Resultados e Discussão

Gerou-se modelos que continham nanotubos de TiO_2 com 14 unidades de repetição e crescidos em 2 níveis (14,2), a molécula de gás dimetilamina, posicionada dentro, ao lado e acima do nanotubo, rotacionada em 90° nos eixos (x,y,z).

Efetuuou-se cálculos semi-empíricos com e sem interação, a energia (E) do nanotubo $E = -36467,72$, a energia da dimetilamina é dada por $E = -519,75$. Para determinar o $\Delta E = (\text{energia do modelo após interação}) - [(\text{energia do nanotubo}) + (\text{energia do gás})]$. Após a interação os modelos com resultados mais satisfatórios posicionados dentro do nanotubo na rotação x (NT+A-14-2-DT-X) apresentou $E = -36993,16$ e seu $\Delta E = -5,686$ eV, indicando redução na energia total do sistema, e o modelo com rotação no eixo z posicionado ao lado (NT+A-14-2-LD-Z) com $E = -36992,67$ e $\Delta E = -5,198$ eV. Estes resultados demonstram uma redução no ΔE do modelo após a absorção do gás dimetilamina.

Os modelos obtiveram os seguintes valores para os orbitais moleculares de gap antes da absorção: (NT+A-14-2-DT-X): gap = -2,056 eV; (NT+A-14-2-LD-Z) = -1,731 eV.

Após absorção entre o nanotubo e a molécula de gás, os modelos



apresentaram os seguintes valores de gap: (NT+A-14-2-DT-X): gap = -2,253 eV; (NT+A-14-2-LD-Z) = -2,256 eV.

Comparando os resultados dos modelos antes e depois das interações observou-se redução em seu *gap* e ΔE indicam modificações relevantes em suas propriedades eletrônicas, logo nanotubos de TiO_2 demonstram ser sensores a gás viáveis na detecção de gases dimetilamina.

Considerações Finais

Os métodos teóricos aplicados neste estudo mostraram eficiência na obtenção dos modelos, otimizações, coleta e análise de dados. Segundo os resultados obtidos antes e depois da interação, constatou-se uma redução significativa em seu *gap* e energia total dos modelos, causando alterações significativas nas propriedades eletrônicas, tornando os sensores viáveis.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao bom Deus por tudo, sem ele não seria nada, á minha família por toda confiança e apoio todo o tempo, ao meu orientador José D. dos Santos que é mais que um orientador, mas sim uma pessoa excepcional, sou grato a Deus por te-lo conhecido, ao colaborador Jeziel R. dos Santos, que além de toda ajuda e paciência, foi um grande amigo.



Referências

- ABBASI, A.; SARDROODI, J. J. Investigation of the adsorption of ozone molecules on TiO₂/WSe₂ nanocomposites by DFT computations: Applications to gas sensor devices. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 27–41, 1 abr. 2018.
- BAUERFEIND, K. C. L. et al. Metal Substitution in Rutile TiO₂: Segregation Energy and Conductivity. **Journal of Electronic Materials**, v. 51, n. 2, p. 609–620, 1 fev. 2022.
- DAVID, T. M. et al. Chemo-resistive detection of hydrogen in argon using Pd nanoparticles on TiO₂ nanotubes prepared via rapid breakdown anodization. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, 17 jul. 2019.
- HEFFNER, H.; FACCIO, R.; LÓPEZ-CORRAL, I. C-doped TiO₂(B): A density functional theory characterization. **Applied Surface Science**, v. 551, 15 jun. 2021.
- KIEJNA, A.; PABISIAK, T.; GAO, S. W. The energetics and structure of rutile TiO₂(110). **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 17, p. 4207–4217, 3 maio 2006.
- NADA, H.; KOBAYASHI, M.; KAKIHANA, M. Anisotropy in Stable Conformations of Hydroxylate Ions between the {001} and {110} Planes of TiO₂ Rutile Crystals for Glycolate, Lactate, and 2-Hydroxybutyrate Ions Studied by Metadynamics Method. **ACS Omega**, v. 4, n. 6, p. 11014–11024, 25 jun. 2019.
- TONG, X. et al. A fast response and recovery H₂S gas sensor based on free-standing TiO₂ nanotube array films prepared by one-step anodization method. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14200–14209, 1 nov. 2017.
- ZHANG, K. et al. Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, p. 721–730, 1 maio 2017.
- ZU, M. et al. Designing robust anatase-branch@hydrogenated-rutile-nanorod TiO₂ as accurate and sensitive photoelectrochemical sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 321, 15 out. 2020.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE Al_2O_3 E POLIANILINA

Cristina R. Barbosa (PG)*¹, Olacir A. Araújo (PQ)

*cristinarbarbosa@hotmail.com

Universidade Estadual de Goiás: Br 153 nº 3.105 – Fazenda Barreiro do Meio - Caixa Postal: 459.
CEP: 75.132-903.

Resumo

Neste trabalho foram obtidos materiais híbridos da polianilina dopada com ácido cítrico e Al_2O_3 , utilizando o persulfato de amônio como agente oxidante. Esses materiais híbridos foram preparados por meio da polimerização química *in situ* da anilina na presença do Al_2O_3 em suspensão aquosa, usando o ácido cítrico como dopante. No preparo dos híbridos considerou-se as razões molares de anilina/ Al_2O_3 de 1:1, 1:2, e 2:1. O teor de ácido cítrico foi mantido em 1,5 vezes a quantidade em mols de anilina. Os híbridos foram caracterizados por análise termogravimétrica e determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. A polianilina tem despertado muito atenção por sua condutividade elétrica controlável, síntese fácil e baixo custo, bem como capacidade de interagir com substâncias na forma gasosa. Assim, será avaliada a influência da absorção de umidade na condutividade elétrica dos híbridos, para a possível aplicação como sensor de umidade.

Palavras-chave: Sensores, Polianilina, Óxido de alumínio, híbridos

Introdução

A Polianilina tem se destacado dentre os materiais semicondutores, por apresentar polimerização relativamente simples, boa estabilidade ambiental e térmica, simplicidade no processo de dopagem/desdopagem com ácidos protônicos e custo do processo de produção em grande proporção relativamente baixo (DEMIR, 2021). A PAni é um polímero semiconductor que associado a semicondutores inorgânicos pode formar materiais híbridos (junção de materiais orgânico e inorgânicos), os quais podem apresentar conjuntos de propriedades elétricas, mecânicas e sensoriais que possibilitem sua aplicação tecnológica (MANJUNATHA et al., 2019a). Os ácidos orgânicos, especificadamente ácido acético, tartárico e cítrico tem sido empregados como dopantes da polianilina. O processo com ácido cítrico (AC) tem manifestado bons resultados em comparação aos outros ácidos carboxílicos, quando se analisa o melhoramento da condutividade elétrica. Além disso, o AC por possuir em sua estrutura molecular três grupos carboxílicos e um grupo hidroxila, pode atuar como agente de compatibilização entre a PAni e as superfícies hidroxiladas de óxidos metálicos na preparação de materiais híbridos



(GAUTAM; SINGH; YADAV, 2018; MACASOI et al., 2021).

O óxido de alumínio (Al_2O_3), ou alumina, é uma substância caracterizada por seu relativo baixo custo e que apresenta uma série de aplicações. Baseando-se em várias propriedades, como sua alta temperatura de fusão, elevada dureza, boa estabilidade química e condução elétrica, a alumina é comumente utilizada em materiais refratários, revestimentos antidesgaste, componentes eletrônicos, entre outros (RAMANATHAN; PRADEEP, 2021).

O monitoramento da umidade é um aspecto muito importante para a produção e manutenção da qualidade de vários produtos, como na agricultura, processamento de alimentos, indústrias médicas, dentro outras (CHETHAN et al., 2019).

Este trabalho visa à obtenção e caracterização de materiais híbridos de óxido de alumínio com polianilina dopada com ácido cítrico, com intuito de avaliar a influência da umidade na condutividade desses híbridos.

Resultados e Discussão

SÍNTESE DA PANi/AC/ Al_2O_3

Os materiais híbridos foram obtidos por meio da polimerização química *in situ* da anilina na presença do Al_2O_3 em suspensão aquosa. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2,0 L, foi adicionando 1,5 L de solução aquosa de ácido cítrico (AC) sob agitação mecânica constante. Em seguida foi adicionado o Al_2O_3 , sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente, e em seguida adicionou-se a anilina. As quantidades de AC e Al_2O_3 foram calculadas tendo como referência a concentração inicial de anilina de $0,1 \text{ molL}^{-1}$, e no preparo dos híbridos foram consideradas as razões molares de anilina/ Al_2O_3 de 1:1 (H-1), 1:2 (H-2), e 2:1 (H-3). O teor de ácido cítrico foi mantido em 1,5 vezes a quantidade em mols de anilina. O sistema permaneceu em banho de gelo com sal grosso, e a temperatura foi mantida no intervalo de 0 – 5 °C. 100 mL da solução de PSA, na proporção molar de 1:1,25 de anilina:PSA, foi adicionado ao meio reacional, gota a gota. Após 4 horas no banho de gelo finalizou-se a agitação, o material foi filtrado à pressão reduzida, lavado com água e seco em estufa a vácuo a temperatura de 50 °C. Identificou-se mudança na coloração e na viscosidade logo após adição do agente oxidante PSA, gerando uma coloração verde esmeralda e um aumento na viscosidade da suspensão. Esses



híbridos serão usados na fabricação das pastilhas e avaliados como sensor de umidade.

CARACTERIZAÇÃO DA PANi/AC/Al₂O₃

As curvas obtidas nas análises de termogravimétrica TG/DTG foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio de 20 mL min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ na faixa de temperatura de 25 – 900 °C, em um analisador termogravimétrico TGA Pyris 1 Perkin Elmer, no CAITEC

Na Figura 1 estão as curvas termogravimétricas a PANi(AC) e dos híbridos, e as respectivas curvas derivadas, e na Tabela 1 estão os valores de temperatura e percentual de perda de massa. Observa-se que as curvas das amostras PANi/AC e dos híbridos 1, 2, 3 apresentaram 4 etapas de perda de massa. A primeira etapa na faixa de temperatura de 30°C-128°C com um percentual de 9% de perda de massa, foi associada à vaporização de moléculas de água absorvida na amostra. O segundo estágio de perda de massa em 130-298 °C, foi associado à volatilização e decomposição de ácido cítrico livre e resíduos de anilina presentes na amostra. As perdas de massa foram de 24%, 7%, 2% e 1% para as amostras de PANi(AC), H-1, H-2 e H-3, respectivamente. A terceira etapa de perda de massa ocorreu no intervalo de 300-600 °C, e foi associada a à degradação do ácido cítrico ligado a cadeia da PANi ((ZHANG et al., 2021). Já a quarta e última etapa de perda de massa acima de 600°C a 800 °C, foi associada à degradação térmica da cadeia molecular de PANi, com massa residual de 42,2 % para a PANi, 34,4 % para H-1, 12% para H-2, 48,3% para H-3. (PARTHIBAN; KALAIVASAN; SUDARSAN, 2021; XAVIER et al., 2021).

Tabela 1. Temperaturas e percentuais de perda de massa das amostras de PANi(AC) e híbridos analisadas por termogravimetria.

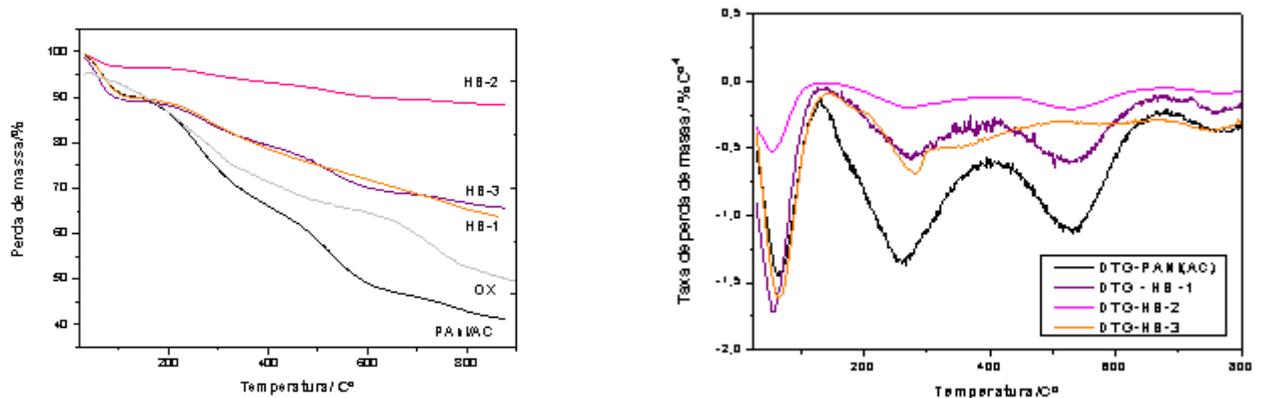
Amostra	Etapas e percentuais de perda de massa				TMVD / °C
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	
PANi(AC)	30-128°C	130 – 400	400–580 °C	580 – 877 °C	246
	9%	24 %	20 %	5 %	
H-1	31-129°C	129-297 °C	297– 584 °C	584 – 794 °C	256
	9 %	7 %	12 %	6 %	
H-2	28-129 °C	129-297 °C	297–577 °C	577 – 799°C	378



	2,4 %	2 %	5 %	2,4 %	
H-3	32-140	140 – 220 °C	220–319 °C	319 – 796 °C	400
	9 %	1,5 %	6 %	19 %	

TMVD: Temperatura de máxima velocidade de degradação.

Figura 01: Curva termogravimétrica da PANi/Ac, híbridos e a derivada.



Determinação de condutividade elétrica

Na determinação da condutividade elétrica dos materiais semicondutores PANi(AC), PANi(AC)/Al₂O₃, utilizou-se o método da sonda de quatro pontas.

Seguindo a ordem de grandeza do mais condutor para o menos condutor tem-se a seguinte sequência: PANi(AC)/Al₂O₃ 2:1 = 9,83x10⁻² Scm⁻¹, PANi(AC) = 3,6 x10⁻² Scm⁻¹, PANi(AC)/Al₂O₃ = 2,09x10⁻² Scm⁻¹, PANi(AC)Al₂O₃ 1:2 = 1,47x10⁻⁴ Scm⁻¹. Nota-se que a condutividade elétrica das amostras se manteve na mesma ordem de grandeza da PANi(AC), mesmo adicionando-se o óxido de alumínio.

Considerações Finais

Por meio das técnicas de caracterização foi possível confirmar a preparação da polianilina dopada com ácido cítrico e dos híbridos PANi(AC)Al₂O₃. Todas as amostras apresentaram condutividade elétrica na faixa da semicondução, o que possibilitará dar continuidade no projeto avaliando os híbridos como sensores de umidade.



Agradecimentos

Agradeço a Universidade Estadual de Goiás pela concessão da bolsa de Pós- Graduação *Stricto Sensu*, e ao Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG - CAITEC

Referências

- ALVES, F. H. DE O. et al. Preparation and characterization of PANi(CA)/Magnetic iron oxide hybrids and evaluation in adsorption/photodegradation of blue methylene dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, n. December 2020, p. 100954, 2021.
- ARJOMANDI, J. et al. Polyaniline/aluminum and iron oxide nanocomposites supercapacitor electrodes with high specific capacitance and surface area. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 810, n. November 2017, p. 100–108, 2018.
- CHETHAN, B. et al. Enhancing humidity sensing performance of polyaniline/water soluble graphene oxide composite. **Talanta**, v. 196, n. October 2018, p. 337–344, 2019.
- DEMIR, F. Effect of aluminum reinforcement on the structural, physicochemical, and electrochemical properties of polyaniline-derived polymer/aluminum composites by in situ polymerization. **Electrochimica Acta**, v. 385, p. 138444, 2021.
- ELHALAWANY, N. et al. Polyaniline/zinc/aluminum nanocomposites for multifunctional smart cotton fabrics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, n. February, p. 123210, 2020.
- GAUTAM, V.; SINGH, K. P.; YADAV, V. L. Multicomponent Template Effects - Preparation of Highly Porous Polyaniline Nanorods Using Crude Lemon Juice and Its Application for Selective Detection of Catechol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2256–2268, 2018.
- MACASOI, C. et al. Increasing the bromazepam solubility by forming eutectic mixture with citric acid. **Thermochemica Acta**, v. 702, p. 178954, 2021.
- PARTHIBAN, E.; KALAIVASAN, N.; SUDARSAN, S. Facile Fabrication of Magnetic Nanocomposite Based on the Itaconic Acid-Polyaniline Functional Modification. **Journal of Cluster Science**, v. 9, 2021.
- ZARE, E. N. et al. Progress in Conductive Polyaniline-Based Nanocomposites for Biomedical Applications: A Review. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 1–22, 2020.
- ZHANG, C. et al. Regulation of PANI nanofiber conductivity and its influence on the DC dielectric properties of LDPE. **Polymer Testing**, v. 101, p. 107299, 2021.
- ZHU, J. et al. Electrical and dielectric properties of polyaniline-Al₂O₃ nanocomposites derived from various Al₂O₃ nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3952–3959, 2011.
- XAVIER, P. A. F. et al. Enhanced electrical properties of polyaniline carbon nanotube composites: Analysis of temperature dependence of electrical conductivity using variable range hopping and fluctuation induced tunneling models. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 300, n. April, p. 122232.



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



Síntese e caracterização de um Benzodiazepínico derivado de Cumarina

Juliana G. de Moraes Lima¹ (PG)*; Luciana M. Ramos¹ (PQ); Vanessa C. S. Amaral¹ (PQ)

*julianamoraism@gmail.com

¹Universidade Estadual de Goiás, Laboratório de Química Medicinal e Síntese Orgânica, Anápolis-GO.

Os compostos heterocíclicos representam uma importante fonte para obtenção de fármacos. Os benzodiazepínicos (BZD), constituem o núcleo chave de uma série de compostos bioativos. Essa classe apresenta propriedades anticonvulsivantes, hipnóticas e ansiolíticas. Os derivados cumáricos possuem propriedades anti-inflamatórias, antibióticas e anticoagulantes. Compostos benzodiazepínicos associados a cumarina podem ter suas propriedades farmacológicas potencializadas. Nesse trabalho, é desenvolvido a síntese de derivados benzodiazepínicos-cumáricos e caracterizados através de métodos espectroscópicos para que possa ser realizado testes biológicos para investigação do perfil farmacológico.

Palavras-chave: Síntese. Benzodiazepínico. Cumarina. Propriedades biológicas.

Introdução

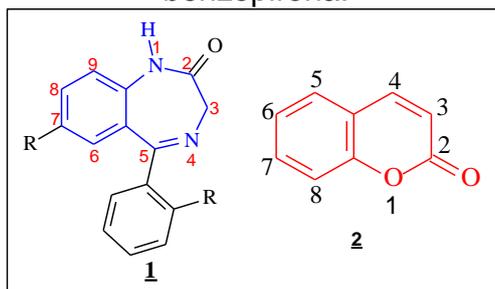
Os compostos heterocíclicos estão entre os mais relevantes como fontes de fármacos e são responsáveis por uma série de moléculas orgânicas. Na classe de compostos heterocíclicos, os benzodiazepínicos (BZDs) (**1**), que estruturalmente possuem um anel de sete membros com dois átomos de nitrogênio (Figura 1), são fármacos psicotrópicos que possuem importantes propriedades farmacológicas, sendo amplamente utilizados como hipnóticos, ansiolíticos, sedativos, relaxantes musculares e anticonvulsivantes, pois se ligam a sítios específicos presentes no Sistema Nervoso Central (MORAIS *et al.* 2018; SOBAŃSKA *et al.* 2015).

Além dos compostos BZDs, as cumarinas, despertam interesse em síntese



orgânica devido às suas propriedades farmacológicas, como: anti-inflamatórias, antibióticas, anticoagulantes e analgésicas. As cumarinas (**2**) são constituídas por um anel de lactona fundido em um núcleo aromático (Figura 1). Várias rotas sintéticas são abordadas e utilizadas conforme o padrão de substituição desejado para obtenção de cumarinas e seus derivados (SALEM *et al.* 2018).

Figura 1. Estrutura química da molécula de 1,4-benzodiazepínico substituída e 1,2-benzopirona.



Novos meios reacionais são explorados na literatura, a fim de desenvolver cumarinas e BZDs com substituintes específicos para gerar aumento significativo nas propriedades farmacológicas, visando redução de custo, tempo, utilização de solventes e catalisadores menos agressivos e verdes (NEJADSHAFIEE; NAEIMI; ISLAMI, 2019).

Dessa forma, a adição de grupos aromáticos como os BZDs articulados às cumarinas apresentam-se como uma interessante alternativa de síntese, principalmente devido à sua ação biológica.

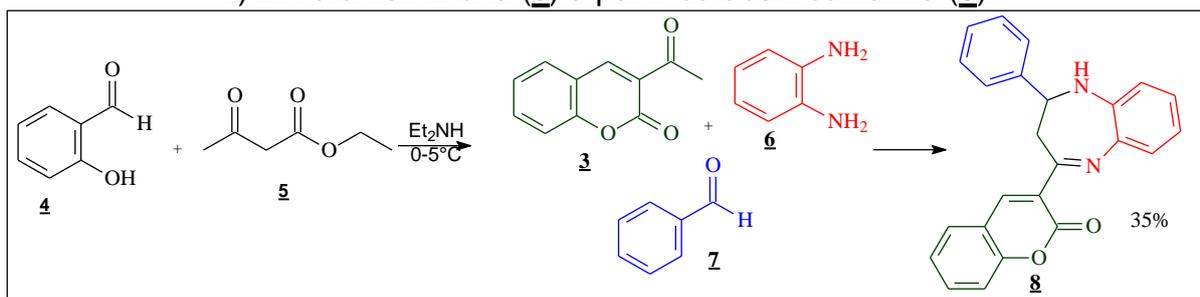
Material e Métodos

Inicialmente foi realizado a síntese da cumarina 3-acetil-2H-cromen-2-ona (**3**), empregada como material de partida para a síntese do derivado BZD. Em balão de fundo redondo, adicionou-se 0,2 mol de salicilaldeído (**4**) e 0,25 mol de acetoacetato



de etila (**5**). Adicionou-se 5 mL de dietilamina, a mistura foi mantida de 0 a 5°C por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, os derivados foram obtidos através da síntese de 1 mmol de benzaldeído (**7**), 1 mmol *o*-fenilenodiamino (**6**), 1 mmol acetil cumarina (**3**), 20 mol% de MAI.Cl⁻, Etanol:DMF (1:1) a mistura reacional foi mantida a 100°C por 24 horas, conforme Esquema 1.

Esquema 1. Síntese do derivado 3-(2-fenil-2,3-di-hidro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepin-4-il)-2*H*-cromen-2-ona (**8**) a partir da acetil cumarina (**3**).



Foram avaliadas as melhores condições reacionais através da otimização das reações, variando catalisador, solvente, temperatura e tempo reacional. Após a síntese, os derivados foram submetidos a análise espectroscópicas, pelos métodos de absorção na região do Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Massas (EM).

Resultados e Discussão

Inicialmente realizou-se a avaliação de diferentes catalisadores na reação para obtenção do produto cumarina-BZD. Os resultados podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Análise do efeito do catalisador na formação do produto cumarina-BZD

Entrada	Catalisador	Rendimento (%)	P.F (°C)
1	HCl	35	203-204
2	Diácido de Imidazol	27	260-265
3	PEI.Li	17	250-251
4	MAI.Cl	35	259-260
5	Dietilamina	-	-

*Condições: 1mmol cumarina, 1mmol *o*-fenilenodiamino, 1mmol de benzaldeído, 100°C, 24 horas de reação, 2mL de Etanol:DMF, 20 mol% de catalisador.

Foi observado o comportamento para catálise ácida para essa reação. O uso de líquidos iônicos apresenta interessantes benefícios devido à sua baixa toxicidade. O catalisador líquido iônico ácido MAI.Cl⁻ favoreceu a formação do produto com melhor rendimento de 35% (Entrada 5).

Em seguida, foi realizada avaliação de solvente e temperatura para melhor comportamento reacional. Notou-se que a mistura de solventes EtOH e DMF contribui para a formação dos produtos, sendo evidente nas análises espectroscópicas, assim como a temperatura reacional de 100°C. Ambos fatores são observados na literatura para formação de benzodiazepínicos.

Foi obtido sólido de coloração amarelo com 35% de rendimento e ponto de fusão de 259-260°C. O espectro vibracional na região do infravermelho, RMN ¹H e ¹³C e Massas apresentam todos os sinais indicativos da formação do produto.

Considerações Finais

O produto foi obtido via reação multicomponente com condições moderadas de síntese através da utilização de líquido iônico na catálise. As análises espectroscópicas validam a formação do produto. Outras investigações estão sendo



IX Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



realizadas para uma melhor otimização das condições, no intuito de melhorar os rendimentos e aplicar na síntese de diferentes derivados com potencial a fármaco.

Referências

MORAIS, J. G.; SIQUEIRA, C. S. C.; QUEIROZ, Y. B.; AMARAL, V. C. S.; RAMOS, L. M. Importância Sintética e Biológica de Benzodiazepínicos: Uma Revisão Sistemática. **Revista Virtual de Química**. No prelo 2022. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220107>

NEJADSHAFIEE, V.; NAEIMI, H.; ISLAMI, M. R. Sonochemical synthesis of library benzodiazepines using highly efficient molecular ionic liquid supported on Fe-MCM-41 nanocomposites as a recyclable catalyst. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 33, n. 9, 2019.

SALEM, M. A.; HELAI, M. H.; GOUDA, M. A.; AMMAR, Y. A.; EL-GABY, M. S. A.; ABBAS, S. Y. An overview on synthetic strategies to coumarins. **Synthetic Communications**, v. 48, n. 13, p. 1534-1550, 2018.

SOBAŃSKA, A. W.; ŻYDEK, G.; WŁODNO, P.; BRZEZIŃSKA, P. Comparative (Q)SAR analysis of benzodiazepine derivatives with different biological activity. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 89, p. 147-155, 2015.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás