

Orbital

OCTOBER-DECEMBER, 2013
 VOLUME 5, NUMBER 4
 ISSN 1984-6428

The Electronic Journal of Chemistry

Transformadas Wavelets em dados de espectroscopia no IV para a determinação de biodiesel e óleo vegetal

Published by the
 Institute of Chemistry of the Federal
 University of Mato Grosso do Sul
 Campo Grande, Brazil

www.orbital.ufms.br

Orbital - Vol. 5 No. 4 - October-December 2013

Table of Contents

FULL PAPERS

<u>DFT Study of conformational flexibilities and interaction profiles of new class of nucleoside analogs having nucleic acid bases pairs (Pyrimidine analogues-Adenine) linked through a 1,2,3-triazole spacer</u>	
<i>Abderrahim Boutalib, Hanane Elayadi, Hassan Bihi Lazrek</i>	218-224
<u>Aplicação da Cromatografia de Permeação em Gel na Avaliação da Interação entre Metais Pesados e a Matéria Orgânica - Lagoa de Patos, RS, Brasil</u>	
<i>Ana Hilda Romero Costa, Rommel B. Viana, Nicolai Mirlean, Paulo R. M. Baisch, Rivelino M. Cavalcante</i>	225-232
<u>Coagulation-flocculation of TiO₂ in Suspension Used in Heterogeneous Photocatalysis</u>	
<i>Jomilson M. Santos, José P. S. Valente, Sônia Maria Alves Jorge, Pedro M. Padilha, Margarida J. Saeki, Gustavo R. Castro, Ariovaldo O. Florentino</i>	233-241
<u>Aplicação das Transformadas Wavelets em Dados de Espectroscopia no Infravermelho para a Determinação de Biodiesel e Óleo Vegetal em Blendas Biodiesel/Óleo Vegetal/Diesel</u>	
<i>Márcia Werlang, Luciano Marder, Rubén Edgardo Panta Pazos, Rosana de Cássia de Souza Schneider, Daniela Fachini, Annelise Engel Gerbase, Marco Flôres Ferrão</i>	242-248
<u>Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA</u>	
<i>Filipe Quadros Mariani, Juan Carlo Villalba, Fauze Jacó Anaissi</i>	249-256
<u>Cyano Bridged Bimetallic Compounds of the Type M₂⁺-NC-Fe³⁺ (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd) Using the [Fe(CN)₆]³⁻ Building Block and their Antibacterial Evaluation</u>	
<i>Mohammad Nasir Uddin, Jashmin Akter, Mohammed Abul Manchur</i>	257-263
<u>Óxidos Mistos de Al₂O₃/ZrO₂ como Inibidores de Corrosão do Aço SAE 1020</u>	
<i>Marcelo Rodrigues da Silva, Andressa Del Fraro Fredericoa, Aruã Clayton da Silva, Jonatan Renan Montanucci, Osmar Batista Junior, Rafael Melquiades, Luiz Henrique Dall'Antonia</i>	264-270

PAPERS ON EDUCATION

<u>Análise Térmica Aplicada na Determinação da Energia de Ativação. Um Experimento para o Laboratório Didático de Físico-química</u>	
<i>Mariane Dalpasquale, Mauro Chierici Lopes, Fauze Jacó Anaissi</i>	271-278



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

DFT Study of Conformational Flexibilities and Interaction Profiles of New Class of Nucleoside Analogs Having Nucleic Acid Bases Pairs (Pyrimidine Analogues-Adenine) Linked Through a 1,2,3-Triazole Spacer

Hanane Elayadi^a, Abderrahim Boutalib^{b*} and Hassan Bihi Lazrek^a

^aUnité de Chimie Biomoléculaire et Médicinale (URAC 16) Département de Chimie, Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, B.P. 2390 Marrakech, Morocco.

^bUnité Réactivité Chimique (URAC 16) Département de Chimie, Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, B.P. 2390 Marrakech, Morocco.

Article history: Received: 10 March 2013; revised: 22 October 2013; accepted: 30 October 2013. Available online: 30 December 2013.

Abstract: DFT calculations predict the existence of three stable conformations (one opened and two closed conformations) of the new class of nucleoside with various substituents (X = H, CH₃, F, Cl, and Br). The calculations predict also that the two closed conformation are stabilized by intramolecular hydrogen bond. The N₁₇-H₃₄ stretching is large red shift by as much 380–455 cm⁻¹ due to the intramolecular N₁₇-H₃₄...N₈ hydrogen bonding. The red shift is accompanied by a large enhancement of the N₁₇-H₃₄ absorption intensity. It shows that these intramolecular hydrogen bonds are classical H-bonds.

Keywords: red shift; hydrogen bond; quantum chemical calculation; DFT; conformational analysis; triazolo-nucleoside.

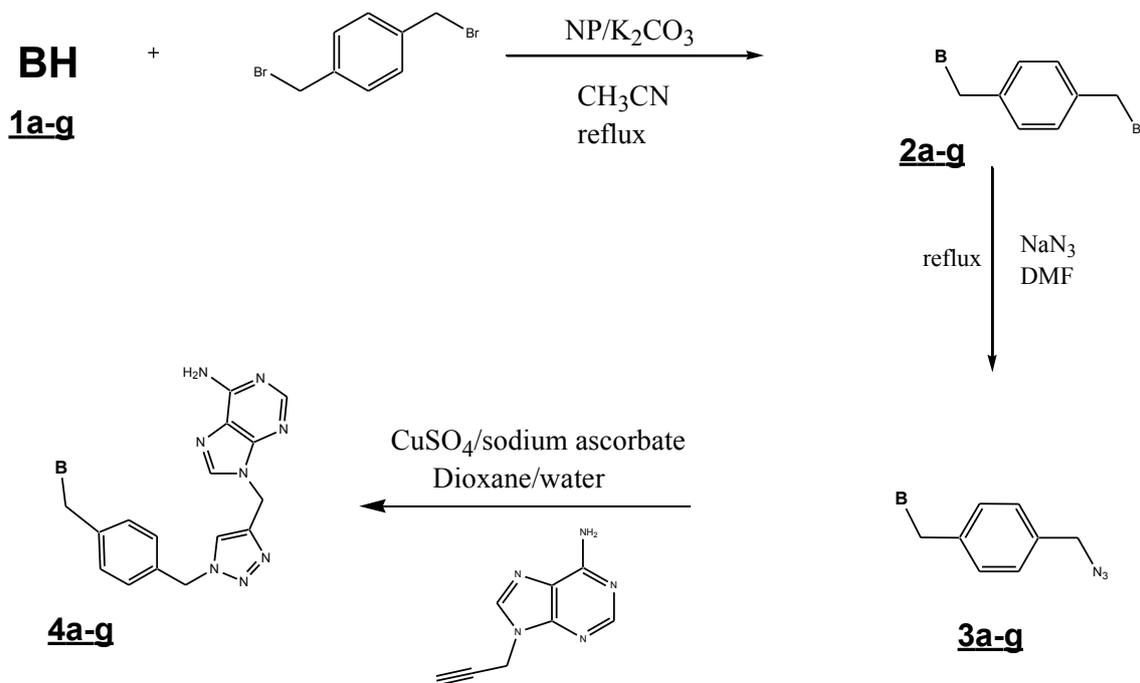
1. INTRODUCTION

Synthesis of nucleoside analogs with biomimetically modified sugar or the nucleobase moieties is an area of tremendous interest due to their potential to target pathogens such as human immunodeficiency virus (HIV), hepatitis B virus (HBV), hepatitis C virus (HCV) and cytomegalovirus (CMV)[1,2] and cancer. Given the involvement of the Matrix metalloproteinases (MMPs) in the latter pathology, MMP-specific inhibitors would be very valuable as therapeutic agents [3]. On the other hand, nucleoside analogs with varying degrees of conformational flexibilities have been investigated. For example, nucleoside analogs in which the furanose ring has been replaced by other heterocyclic rings such as isoxazoles, isoxazolines, or triazoles [4]. Furthermore, some important prototypes analogs in which saturated, unsaturated [5-8], or fused carbon rings replace the furanose moiety [9]. Synthetic compounds having these moieties exhibit a wide range of biological activities, and most of the ongoing research is aimed at identifying new skeletons with a

correct balance of potency and selectivity. Recently, the Huisgen 1,3 dipolar cycloaddition of azides to alkynes to yield 1,2,3 triazoles has emerged as a highly useful and premier example of click chemistry [10–15]. In previous work we described the synthesis of several 1,2,3 triazole analogues [16–21].

In continuation of our works, we report in the present paper conformational flexibilities details and interaction profiles of new class of nucleoside analogs hybrids in which the nucleic acid bases pairs (Uracil analogues-Adenine) are linked through a 1,2,3-triazole spacer replacing the sugar ring (Scheme 1). Since hydrogen bond interactions had proven to be particularly important to stabilize double helix DNA, we opted to increase the number of heteroaromatic units (1,2,3-triazole, Adenine, pyrimidine residues) in the hybrid molecule, in an attempt to maximize binding (hydrogen bond) between Adenine and pyrimidine residues (Scheme 1). The structure-activity relation study and biological evaluation of such compounds will be reported in due course [22]. Furthermore, compound **4c** showed very interesting activity with 10 μM against leukemia.

*Corresponding author. E-mail: boutalib@uca.ma



BH = base: Uracil **a**, 6-Azauracil **b**, Thymine **c**, 5-F-uracil **d**, 5-Cl-uracil **e**, 5-I-uracil **f**, 5-Br-uracil **g**.

Scheme 1

Taking these factors into consideration, we have designed a series of triazole-centred ligands, flanked by adenine and pyrimidine residues and we studied three conformations (one opened and two closed conformations) of the new class of nucleoside with various substituents ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{and Br}$) stabilized by intramolecular hydrogen bond aimed to confirm this anti-leukemic activity.

2. MATERIAL AND METHODS

Calculations were performed using the Gaussian 09W program [23]. The geometries for all structures presented here were optimized at the density functional theory (DFT) level by using Becke's three parameter hybrid exchange functional [24] and correlation functional by Lee, Parr and Yang [25] (B3LYP) in order to take into account the effect of electron correlation. The double split-valence 6-31G(d,p) basis set of Pople, which included a d-type polarization functions on all non-hydrogen atoms and p-type polarization functions on hydrogen atom was used in the calculations [26,27]. Harmonic vibrational frequencies and intensities for the studied molecules were obtained at the same level of theory using the same basis set. The absence of imaginary wavenumber values confirms that all the structures correspond to equilibrium minima on the potential energy surfaces. The assignment of the calculated

wavenumbers is aided by the animation option of the GaussView 5.0 graphical interface [28] for the Gaussian program, which gives a visual presentation of the shape vibrational modes.

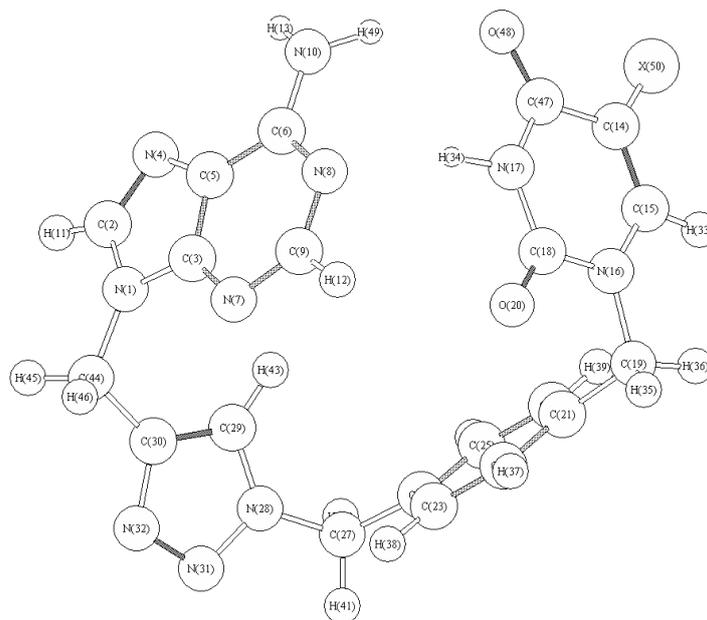
3. RESULTS AND DISCUSSION

We have localized and optimized three structures of the selected molecules with various substituents ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{and Br}$): two hydrogen bonded conformations (closed conformations) and one non hydrogen bonded conformation (opened conformation). The first hydrogen bonded conformation is stabilized by two $\text{N}_{10}\text{-H}_{49}\dots\text{O}_{48}$ and $\text{N}_{17}\text{-H}_{34}\dots\text{N}_8$ intramolecular hydrogen bonds. The second one (Closed_2) is stabilized by one $\text{N}_{10}\text{-H}_{49}\dots\text{O}_{48}$ intramolecular hydrogen bond. It is obtained by internal rotation by 180° around the $\text{C}_{19}\text{-N}_{16}$ bond from the first one. The open conformation, without hydrogen bond is obtained from the first one by internal rotation around the $\text{C}_{26}\text{-C}_{27}$ and around the $\text{C}_{30}\text{-C}_{44}$ bonds (Figure 1). All the optimized conformations were characterized as minima. The optimized bond lengths around the N-H and C=O bonds and relative energies of the calculated structures in their minima are presented in Table 1.

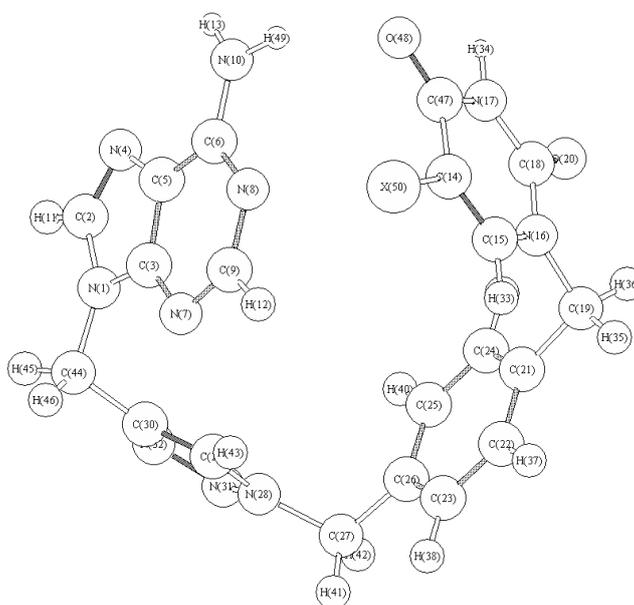
The data in Table 1 shows the lengths of the $\text{C}_{14}\text{-X}_{50}$ ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{and Br}$) and $\text{N}_{10}\text{-H}_{13}$

bonds are almost equal in the closed_2, closed_1 and open conformation of the studied molecules. However, the N₁₀-H₄₉ and C₄₇-O₄₈ bonds are all contracted on going from the open conformation to closed ones indicating the intramolecular C₄₇-O₄₈...H₄₉ hydrogen bond formation in the later conformations. There are shortened by more than 0.58 Å with respect to the sum of van der Waals radii (2.72 Å [29]) indicating the formation of the relevant hydrogen bonds.

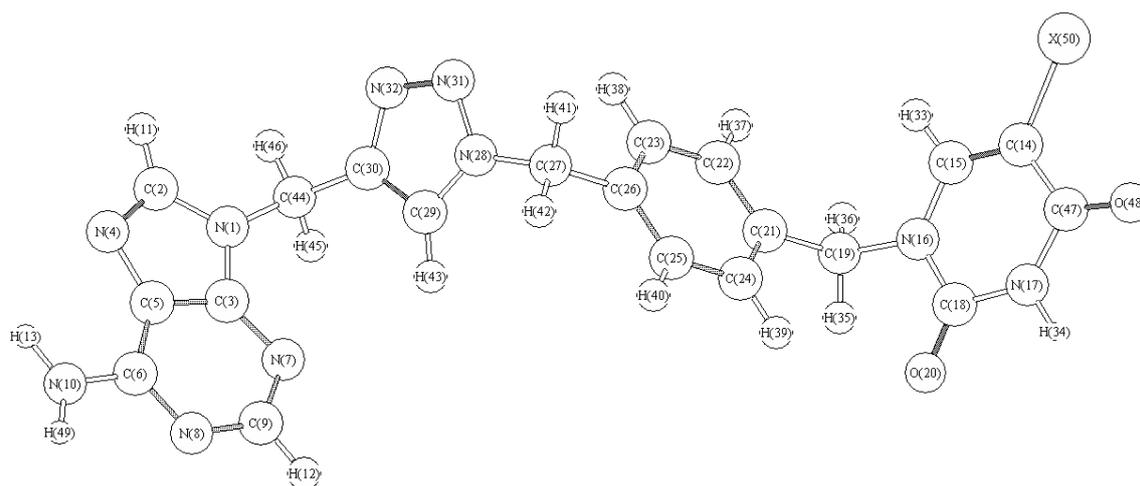
On the other hand, the N₁₇-H₃₄ bonds is strongly contracted by about 0.021-0.025 Å on going from the open conformation to closed_1 conformation indicating the intramolecular N₁₇-H₃₄...N₈ hydrogen bond formation in the later conformation. Indeed, the optimized intramolecular bonds in the closed_1 conformers (X =H, CH₃, F, Cl, and Br) are 1.945, 1.950, 1.942, 1.911, and 1.913 Å, respectively. There are shortened by more than 0.8 Å with respect to the sum of van der Waals radii (2.75 Å [29]) indicating the formation of the strong hydrogen bonds.



Hydrogen bonded conformation (Closed_1)



Hydrogen bonded conformation (Closed_2)



Non hydrogen bonded conformation (Opened)

Figure 1. The three conformations considered in this study. (X = H, CH₃, F, Cl, and Br).

Table 1. Selected optimized bond lengths and relative energies of the studied conformers.

Compound	Conformer	ΔE (KJ/mol)	Bond Lengths, Å						
			O ₄₈ ...H ₄₉	N ₈ ...H ₃₄	N ₁₀ -H ₄₉	N ₁₀ -H ₁₃	N ₁₇ -H ₃₄	C ₄₇ =O ₄₈	C ₁₄ -X ₅₀
X = H	Closed_1	0	2.023	1.945	1.019	1.009	1.035	1.231	1.081
	Closed_2	13.24	2.141		1.015	1.009	1.013	1.228	1.082
	Opened	23.33			1.007	1.007	1.013	1.220	1.081
X = CH ₃	Closed_1	0	2.030	1.950	1.019	1.009	1.034	1.233	1.501
	Closed_2	1.76	2.111		1.015	1.009	1.013	1.229	1.501
	Opened	22.50			1.007	1.007	1.013	1.222	1.501
X = F	Closed_1	0	2.049	1.942	1.018	1.009	1.038	1.228	1.341
	Closed_2	8.89	2.119		1.010	1.008	1.013	1.221	1.339
	Opened	23.72			1.007	1.007	1.013	1.217	1.339
X = Cl	Closed_1	0	2.059	1.911	1.018	1.009	1.039	1.226	1.737
	Closed_2	22.03	2.136		1.013	1.007	1.013	1.221	1.733
	Opened	33.76			1.007	1.007	1.013	1.215	1.735
X = Br	Closed_1	0	2.063	1.913	1.018	1.009	1.038	1.226	1.889
	Closed_2	16.85	2.138		1.013	1.007	1.013	1.222	1.882
	Opened	33.81			1.007	1.007	1.013	1.216	1.887

The harmonic vibrational frequencies for all the studied structures were calculated. For the sake of simplicity, we report in Table 2 the calculated wavenumbers for the C=O, C=N, and N-H stretches, involving in hydrogen bonding. It is interesting to reminder that in experimental or theoretical results, an important way to identify the formation of hydrogen bond is to compare the vibration spectra between the molecules without hydrogen bond and the molecules with intramolecular hydrogen bond. For a classical

H-bond, the red shift of the involving bond stretching frequency should be observed and its infrared intensity would increase greatly.

According to the vibrational frequencies analysis, the N₁₇-H₃₄ stretching vibrational frequency moves to lower frequencies in the closed_1 conformation with respect to the open conformation. Indeed, large red shifts of about 380–455 cm⁻¹, due to the intramolecular N₁₇-H₃₄...N₈ hydrogen bonding, are exhibited for all studied molecules. The

corresponding infrared intensities also increase greatly. On the other hand, it should be stressed that the positions of the symmetric and antisymmetric NH₂ (N₁₀-H₄₉ and N₁₀-H₁₃) stretching vibrations also moved to lower frequencies on going from the opened to the closed₁ and closed₂ conformations. Therefore, a red shift of the NH₂ mode due to the

intramolecular N₁₀-H₄₉...O₄₈ hydrogen bonding in the two closed conformations is accompanied by an increase of the intensity of this stretching vibration mode. These changes are more important for the symmetric stretching (Table 2). Thus the two intramolecular hydrogen bonds in the closed₁ conformation are classical H bond.

Table 2: Computational IR frequencies (cm⁻¹) and intensities (km/mol) of the studied conformers.

Compound	Closed ₁		Closed ₂		Opened		Assignment
	Freq.	Int.	Freq.	Int.	Freq.	Int.	
X = H	1692	323	1682	235	1675	750	C(6)=N(10) str.
	1768	620	1779	726	1811	445	C(48)=O(49) str
	1802	379	1803	407	1798	699	C(18)=O(20) str
	3225	794	3615	70	3617	70	N(17)-H(34) str.
	3468	459	3530	285	3618	113	N(10)H ₂ sym. str
	3682	92	3691	80	3757	53	N(10)H ₂ asym. str
X = CH ₃	1692	278	1682	391	1675	684	C(6)=N(10) str.
	1753	555	1763	648	1811	323	C(48)=O(49) str
	1799	443	1799	456	1802	745	C(18)=O(20) str
	3233	812	3617	62	3614	81	N(17)-H(34) str.
	3472	458	3537	264	3618	114	N(10)H ₂ sym. str
	3682	91	3697	91	3758	54	N(10)H ₂ asym. str
X = F	1692	325	1669	467	1675	744	C(6)=N(10) str.
	1775	578	1797	824	1815	447	C(48)=O(49) str
	1800	333	1805	177	1800	627	C(18)=O(20) str
	3179	922	3614	78	3615	79	N(17)-H(34) str.
	3491	389	3604	141	3618	114	N(10)H ₂ sym. str
	3686	99	3736	68	3758	54	N(10)H ₂ asym. str
X = Cl	1692	351	1678	619	1675	756	C(6)=N(10) str.
	1774	496	1787	614	1815	379	C(48)=O(49) str
	1807	428	1805	371	1802	697	C(18)=O(20) str
	3160	1035	3618	64	3615	81	N(17)-H(34) str.
	3496	381	3551	229	3619	114	N(10)H ₂ sym. str
	3683	101	3724	108	3758	54	N(10)H ₂ asym. str
X = Br	1692	349	1678	592	1675	684	C(6)=N(10) str.
	1769	468	1783	579	1811	323	C(48)=O(49) str
	1807	454	1804	439	1802	745	C(18)=O(20) str
	3163	1051	3615	68	3614	81	N(17)-H(34) str.
	3496	384	3553	231	3618	114	N(10)H ₂ sym. str
	3683	99	3726	105	3759	54	N(10)H ₂ asym. str

On the other hand, the DFT calculations show that the closed₁ conformation of the studied structures with various substituents (X = H, CH₃, F, Cl, and Br) stabilized by the two intramolecular N-H...O and N-H...N hydrogen bonds is lower in energy by 23.33, 22.50, 23.69, 33.76, and 33.81 KJ/mol, respectively, than the open conformation (Table 1), in agreement with previously vibrational frequencies analysis. On the other hand, the closed₂ conformation of the studied structures (X = H, CH₃, F, Cl, and Br) stabilized by the intramolecular N-H...O hydrogen bond is lower in energy only by 10.09, 20.74, 14.81, 11.73, and 16.25 KJ/mol,

respectively, than the open conformation (Table 1).

4. CONCLUSION

Quantum calculations predicted the existence of three stable conformations, (closed₁, closed₂, and opened) of the new class of nucleoside with various substituents (X = H, CH₃, F, Cl, and Br). The structure of the closed₂ conformations is stabilized by the intramolecular hydrogen bond between the NH₂ group and O₄₈ atom. On the other side, the structure of the closed₁ conformers is stabilized by two intramolecular hydrogen bonds between the NH₂

group and O₄₈ atom and N₁₇H₃₄ group and N₈ atom. The strength of this hydrogen bond is demonstrated by the short O₄₈...H₄₉ (2.023-2.141 Å) and N₈...H₃₄ (1.911-1.950 Å) distances. The vibrational frequencies analysis shows that these intramolecular hydrogen bonds are classical H-bonds. On the other hand, these compounds were tested as anticancer agents and compound **4c** showed very interesting activity with 10 microM against leukemia.

5. REFERENCE AND NOTES

- [1] a) Siddiqui, A. Q.; Ballatore, C.; MacGuigan, C.; De Clercq, E.; Balzarini, J. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 393. [[CrossRef](#)] b) Jordheim, L. P.; Durantel, D.; Zoulim, F.; Dumontet, C. *Nature Reviews Drug Discovery* **2013**, *12*, 447. [[CrossRef](#)]
- [2] a) Mathé, C.; Gosselin, G. *Antiviral Res.* **2006**, *71*, 276. [[CrossRef](#)] b) Bobeck, D. R.; Schinazi, R. F.; Coats, S. J. *Antiviral Therapy* **2010**, *15*, 935. [[CrossRef](#)]
- [3] Lee, M.; Fridman, R.; Mobashery, S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 401. [[CrossRef](#)]
- [4] Romeo, G.; Chiacchio, U.; Corsaro, A.; Merino, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3337. [[CrossRef](#)]
- [5] El Ashry, E. S. H.; El Kilany, Y. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1997**, *68*, 1. [[CrossRef](#)]
- [6] Shaban, M. A. E.; Nasr, A. Z. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1997**, *68*, 223. [[CrossRef](#)]
- [7] El Ashry, E. S. H.; El Kilany, Y. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1997**, *69*, 129. [[CrossRef](#)]
- [8] Yan, Z.; Zhou, S.; Kern, E.R.; Zemlicka, J. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2608. [[CrossRef](#)]
- [9] Štambaský, J.; Hocek, M.; Kočovský, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6729. [[CrossRef](#)]
- [10] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596. [[CrossRef](#)]
- [11] Tormø, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057. [[CrossRef](#)]
- [12] Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today* **2003**, *24*, 1128. [[CrossRef](#)]
- [13] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004. [[CrossRef](#)]
- [14] Rodionov, V. O.; Presolski, S. I.; Díaz, D. D.; Fokin, V. V.; Finn, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12705. [[CrossRef](#)]
- [15] Elayadi, H.; Smietana, M.; Pannecouque, C.; Leyssen, P.; Neyts, J.; Vasseur, J. J.; Lazrek, H. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 7365. [[CrossRef](#)]
- [16] Kabbaj, Y.; Lazrek, H. B.; Barascut, J. L.; Imbach, J. L. *Nucleosides Nucleotides & Nucleic Acids* **2005**, *24*, 161. [[CrossRef](#)]
- [17] Elayadi, H.; Mesnaoui, M.; Korba, B. E.; Smietana, M.; Vasseur, J. J.; Secrist, J. A.; Lazrek, H. B. *Arkivoc* **2012**, *76*. [[CrossRef](#)]
- [18] Elayadi, H.; Ait Ali, M.; Mehdi A., Lazrek, H. B. *Catalysis comm.* **2012**, *26*, 155. [[CrossRef](#)]
- [19] Lazrek, H. B.; Taourirte, M.; Oulih, T.; Barascut, J. L.; Imbach, J. L.; Pannecouque, C.; Witrouw, M.; Clercq, E. D. *Nucleosides Nucleotides & Nucleic Acids* **2001**, *20*, 1949. [[CrossRef](#)]
- [20] Moukha-chafiq, O.; Taha, M. L.; Lazrek, H. B.; Vasseur, J. J.; Pannecouque, C.; Witvrouw, M.; Clercq, E. D. *Farmaco* **2002**, *57*, 27. [[CrossRef](#)]
- [21] Moukha-chafiq, O.; Taha, M.L.; Lazrek, H. B.; Vasseur, J. J.; Pannecouque, C.; Witvrouw, M.; Clercq, E.D. *Nucleosides Nucleotides & Nucleic Acids* **2001**, *20*, 1811. [[CrossRef](#)]
- [22] Elayadi, H.; Faraj, A.; Boutalib, A.; Lazrek, H. B. to be published.
- [23] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr. J.A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 (Revision A.02)*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- [24] Beke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. [[CrossRef](#)]
- [25] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. P. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785. [[CrossRef](#)]
- [26] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, S.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650. [[CrossRef](#)]
- [27] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.

- [CrossRef]
- [28] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.; GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, **2009**.
- [29] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441. [CrossRef]

Aplicação da Cromatografia de Permeação em Gel na Avaliação da Interação entre Metais Pesados e a Matéria Orgânica - Lagoa de Patos, RS, Brasil

Ana Hilda Romero Costa^{a*}, Rommel Bezerra Viana^b, Nicolai Mirlean^c, Paulo Roberto Martins Baisch^d, Rivelino Martins Cavalcante^{e*}

^aSecretaria Municipal de Saúde, Departamento de Vigilância Sanitária, SEMSA/DVISA, Manaus, AM, Brasil.

^bInstituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.

^cInstituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil.

^dDepartamento de Geociências, Laboratório de Oceanografia Geológica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil.

^eLaboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

Article history: Received: 16 May 2013; revised: 18 August 2013; accepted: 27 August 2013. Available online: 30 December 2013.

Abstract: Gel permeation chromatography method was applied to evaluate the Zn metal distribution levels in the organic fraction from sediments collected in the Patos Lagoon estuary. The analysis was performed based in metal distribution levels comparing with the dissolved organic carbon one and the molecular mass of the organic fraction. Initially, it was considered the analysis of three different metals: Cu, Pb and Zn. Nevertheless, while Cu and Pb levels were below the detection limit, Zn concentration ranges from 5 to 205 $\mu\text{g L}^{-1}$. In this study was analyzed four different points: I {[Zn] = 4.88-24.47 $\mu\text{g L}^{-1}$ } and II {[Zn] = 11.33-91.06 $\mu\text{g L}^{-1}$ } in north region; III {[Zn] = 5.82-39.26 $\mu\text{g L}^{-1}$ } and IV {[Zn] = 22.78-205.41 $\mu\text{g L}^{-1}$ } in south region. The Zn levels in south were ten times higher than in north region, which is due to several industrial and port activities in this area. In both regions, there are significant amounts of Zn associated with the organic fraction (1.8 Da-1.4 kDa), while in south region there is a high level of Zn in its free form. It is important to comment that Zn complexation in the estuary was highly variable between north and south region (Lagoon estuary), which may be attributable to the lower salinity level in north region when compared with south one.

Keywords: GPC; organic material; DOM; estuary

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de metais pesados no meio ambiente é um fenômeno perfeitamente natural, uma vez que vários destes são essenciais como micronutrientes aos ciclos biológicos [1]. Entretanto, alguns metais pesados podem ser perigosos para os ecossistemas devido a sua acumulação nas cadeias tróficas [1-4]. Os metais antropogênicos mais abundantes nos ambientes aquáticos são Cu, Cd, Ni, Pb e Zn [2]. A característica mais importante que diferencia os metais de outros poluentes, além do fato destes não serem biodegradáveis, é que o seu potencial tóxico é controlado por sua especiação, ou seja, por suas formas ou espécies químicas [5].

A maior parte da descarga antropogênica de metais pesados no ambiente aquático torna-se parte do

material em suspensão nos rios, que atua como um eficiente carreador [1-4]. Os sedimentos representam o depósito final de muitos contaminantes transportados pelos rios aos oceanos, e desta forma desempenham papel chave nos sistemas estuarinos como fontes potenciais e sumidouros dessas substâncias [2,5]. Após a deposição em sedimentos, mudanças nas condições redox frequentemente liberam (mobilizam) alguns metais pesados para a água intersticial dos sedimentos. Em sedimentos ricos em matéria orgânica, processos diagenéticos proporcionam a liberação de metais dissolvidos para a água intersticial, particularmente nas camadas superficiais dos sedimentos [1,2,5].

A afinidade de metais pesados por substâncias

*Corresponding author. E-mail: anahildar@yahoo.com.br, rivelino@ufc.br.

orgânicas é de grande importância para a compreensão do comportamento dessas espécies no ambiente aquático, uma vez que a disponibilidade de metais pesados é influenciada pela concentração da matéria orgânica dissolvida. As substâncias orgânicas são capazes de complexar com metais e aumentar sua solubilidade, alterar a distribuição entre as formas oxidadas e reduzidas dos metais, alterar a toxicidade e disponibilidade dos mesmos para os organismos aquáticos, influenciando a extensão da adsorção de metais no material em suspensão, e afetando a estabilidade de espécies associadas a colóides [1,2,5].

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica de cromatografia líquida baseada na separação segundo o tamanho molecular, sendo amplamente utilizada para processos de desalifcação preparatória, purificação de tampões, remoção de substâncias radioativas de pequena massa molecular, determinação da massa molecular de polímeros naturais, entre outras aplicações [6,7].

A utilização da GPC no estudo da interação de contaminantes e fração da matéria orgânica possibilita a avaliação da extensão das associações entre os metais e a matéria orgânica no ambiente, pois permite a determinação simultânea das concentrações de carbono orgânico e metais tóxicos sob condições muito próximas dos sistemas naturais [7]. Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar as interações dos metais Cu, Zn e Pb com a fração da matéria orgânica no sedimento utilizando a GPC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

As amostras utilizadas foram provenientes da zona estuarina da Lagoa dos Patos localizada na cidade de Rio Grande, Rio Grande do Sul, RS - Brasil. A região é caracterizada por abrigar o distrito industrial de Rio Grande, constituído de indústrias de fertilizantes, têxtil, extração e refino de óleo vegetal, pescado, refinaria de petróleo, conservas alimentícias, moagem e beneficiamento de farinha, bem como atividade portuária. A cidade é responsável pela existência de vários pontos de descarga de efluentes de natureza variada e sem tratamento para o estuário, principalmente efluentes domésticos e industriais.

Visando a caracterização da distribuição natural dos complexos dos metais Cu, Zn e Pb com a matéria orgânica dissolvida nos sedimentos, foram utilizados quatro pontos de amostragem. Os pontos I e

II estão localizados no norte da laguna, enquanto que os pontos III e IV estão na região sul (Figura 1). Os pontos I e II estão localizados na saída do sistema Guaíba, o qual é considerado como uma região onde se encontram geralmente menores níveis de poluição antropogênica. O ponto III está situado na zona estuarina, enquanto o ponto IV está localizado em uma enseada semi-fechada, denominada Saco do Justino, caracterizando-se como um ambiente protegido, utilizado como local de cultivo de peixes e crustáceos.

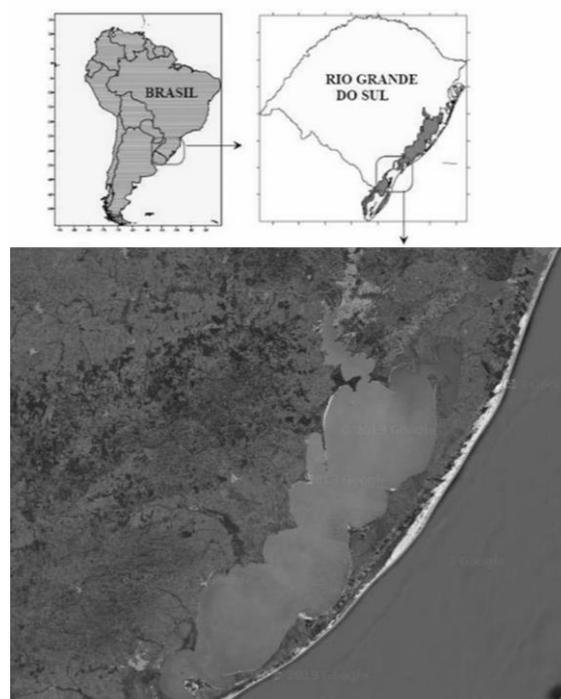


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

Coleta e Amostragem

As amostragens de sedimento de fundo foram realizadas mediante o uso de testemunhadores do tipo “Van Veen” e de “gravidade”. As amostras de sedimento foram acondicionadas em sacos plásticos, sem ar no interior destes, e mantidas resfriadas até a realização das análises.

Tratamento das Amostras

A extração da água intersticial foi realizada segundo metodologia utilizada por Mirlean *et al.* [8], baseada na suspensão do sedimento em água destilada, na proporção 1:4 (sedimento:água), sob agitação por um período de 30 minutos. As fases sólidas e líquidas são separadas através de

centrifugação. O sobrenadante é então filtrado e pré-concentrado.

Métodos de Separação e Analíticos

a) Gel Cromatografia

Segundo o modelo de FLODIN, para gel cromatografia a distribuição líquido-gel depende de efeitos estéricos. O gel, formado de partículas com ligações cruzadas, ocupa um espaço grande e intrincado ao qual somente tem acesso moléculas pequenas, enquanto as moléculas maiores, cujo acesso é mais difícil, apresentam distribuição em favor do líquido e tendem a eluir da coluna mais cedo que as moléculas menores, sem considerar efeitos de adsorção.

O gel utilizado neste trabalho foi o gel de Dextrano (Sephadex), mais especificamente o Sephadex G-25, indicado em procedimentos de separação de substâncias, sendo de fácil manuseio e apresentando poucos problemas. A coluna foi calibrada utilizando-se soluções de polietilenoglicol com massa molecular variando de 400 até 3000g mol⁻¹. Os limites de inclusão (inferior) e de exclusão (livre) da coluna G-25, foram determinados utilizando-se as soluções de glicose e de Blue Dextran 2000, respectivamente, ambos com concentração de 2mg ml⁻¹. Estes limites determinam a zona de trabalho da coluna, definida pela passagem de dois compostos, um de baixa e outro de alta massa molecular.

Posteriormente a pré-concentração em gelo, as amostras foram submetidas à cromatografia em gel. No processo de separação na coluna foi utilizado um volume de 5 mL de cada amostra e o volume das alíquotas coletadas foi também de 5 mL. Foram empregadas colunas de 25 cm por 1 cm diâmetro. O fluxo da coluna foi mantido em 1mL min⁻¹. A coluna foi empacotada com uma suspensão de gel em solução salina (NaCl, 0,3% w/v) com um fluxo de 1 mL min⁻¹ da fase móvel. Após o acondicionamento da coluna, a partir de 200 mL de eluente a um fluxo de 1,5 mL min⁻¹, as soluções padrões foram eluídas individualmente com água bidestilada, (com resistividade de 19 MΩ-cm *Barnstead Easy Pure System*[®]). Ao final da eluição, foi adicionado uma solução de citrato de sódio (0,1 mol L⁻¹, 2,6 mS cm⁻¹) para remover traços de metais que podem ter sido adsorvidos pelo gel. Neste ponto é importante comentar que devido à pequena quantidade de

amostra obtida em cada ponto na época, não foi possível realizar as análises em triplicata, ou mesmo duplicata.

b) Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os metais traço foram dosados nas alíquotas segundo a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica. As determinações em chama foram realizadas por aspiração das soluções em chama de ar/acetileno. Nas análises dos metais em forno grafite, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco. Foram realizadas réplicas para cada amostra.

c) Espectrofotometria de UV/Vis:

As análises de carbono orgânico foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de UV/VIS. As medidas da absorção foram realizadas em um comprimento de onda de 280 nm, segundo recomendações de Chin *et al.* [9].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calibração da Coluna G-25

A Figura 2 mostra as curvas de eluição de cada composto padrão utilizado na calibração da coluna. O limite de inclusão da coluna foi de 200 mL e o volume de exclusão ou volume livre (V₀) foi de 100mL.

Na Tabela 1, estão os resultados da calibração da coluna G-25 com as soluções padrão de glicose e polietilenoglicol. Podemos perceber que o volume de eluição (V_e) do padrão de polietilenoglicol de massa molecular de 3000g mol⁻¹ é idêntico ao V_e do polietilenoglicol de massa molecular de 1500 g mol⁻¹. Este resultado indica que o limite de exclusão desta coluna G-25 está entre 1500 e 3000 g mol⁻¹.

Segundo Collins e Braga [6], para uma série de compostos com moléculas de formas e densidades similares, existe uma relação linear entre os valores de K_{av} (constante de distribuição) e o logaritmo de suas massas moleculares. Da mesma forma, podemos verificar que, em um intervalo razoável, existe uma relação linear entre o volume de eluição (V_e) e o logaritmo de suas massas moleculares (Log MM). Através desta observação podemos construir uma curva de calibração ou de seletividade para a coluna G-25, utilizando a razão entre o volume de eluição (V_e) e o volume livre (V₀), denominada de volume de

eluição relativo (V_e/V_o), e relacionar este volume relativo com o logaritmo dos pesos moleculares dos padrões (Log MM), como mostra a Figura 3. Para a calibração da coluna, o valor de V_o foi de 100 mL

sendo as análises realizadas em triplicata. A partir da equação de correlação linear é possível estimar o MM das espécies orgânicas presentes nas amostras para uma coluna específica.

Tabela 1. Resultados de calibração da coluna G-25: Massa molecular (MM, Da), volume de eluição (V_e , mL) e o volume de eluição relativo (V_e/V_o)*.

Composto Padrão	MM	Log MM	V_e	V_e/V_o
Glicose	180	2,25	200	2,00
Polietilenoglicol	400	2,60	160	1,60
Polietilenoglicol	600	2,77	145	1,45
Polietilenoglicol	1000	3,00	125	1,25
Polietilenoglicol	1500	3,17	110	1,10
Polietilenoglicol	3000	3,47	110	1,10

*os valores de V_e e V_e/V_o apresentados na tabela são referentes aos valores médios

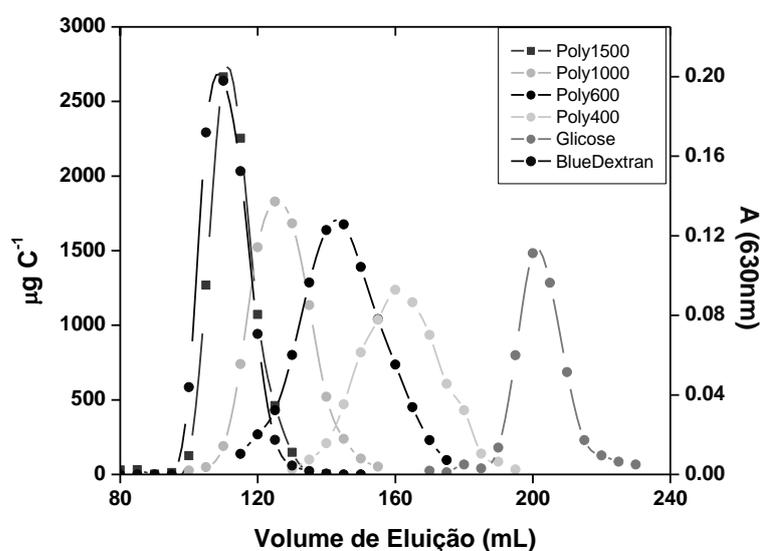


Figura 2. Curvas de eluição dos padrões de calibração da coluna G-25 ($\lambda = 630$ nm).

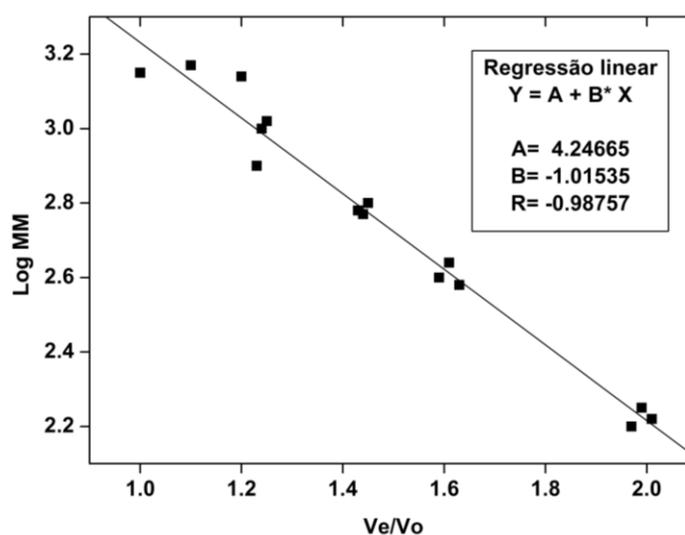


Figura 3. Reta de calibração da coluna G-25.

Distribuição dos Metais Complexados com a Matéria Orgânica

A análise dos pontos estudados foi realizada a partir da distribuição dos metais comparativamente com a distribuição do carbono orgânico dissolvido, e a massa molecular da fração orgânica. É importante observar que em todos os pontos estudados o metal predominante foi o Zn, enquanto que os demais analisados, Cu e Pb, encontram-se abaixo do limite de detecção. A distribuição do Zn em relação à fração de matéria orgânica dissolvida, nos pontos amostrados, é mostrada nas figuras 4-7.

Os menores valores relativos à concentração de Zn complexado com a fração da matéria orgânica dissolvida foram observados na região norte da laguna, compostas pelos pontos I e II. A avaliação dos pontos I e II podem ser observados nas Figuras 4 e 5, respectivamente. No ponto I, a concentração de Zn variou de 4,88 a 24,47 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que no ponto II apresentaram valores entre 11,33 e 91,06 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Considerando o volume de eluição, ao invés dos valores referentes à massa molecular das frações orgânicas, foi traçada uma curva de tendência entre a concentração de Zn e o volume de eluição das frações orgânica. No ponto I foi observada uma relação crescente entre ambos, apresentando um coeficiente de regressão linear de 0,867. A partir deste valor é possível afirmar que o Zn apresenta uma preferência pelas frações orgânicas que apresentam valores menores que 400 Da. É importante salientar que entre todos os pontos analisados nesse estudo, o ponto I foi o único que apresentou uma correlação linear entre a concentração de Zn e a massa molecular da matéria orgânica. Embora o ponto II seja localizado na mesma região, o mesmo comportamento não foi observado, sendo que nesse ponto o Zn complexou preferencialmente com as frações orgânicas de maior massa molecular. Outras tentativas foram realizadas para todos os pontos, no entanto não foi observada nenhuma relação linear do carbono orgânico com a massa molecular, ou mesmo entre a concentração de Zn e o carbono orgânico

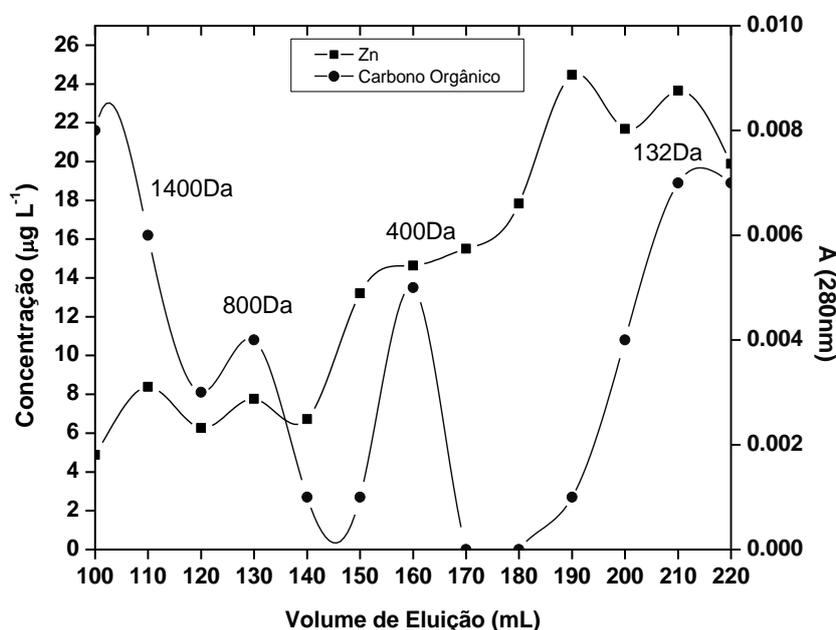


Figura 4. Distribuição do Zn com a matéria orgânica dissolvida no ponto I.

Na região sul do estuário da laguna foi detectado os níveis mais elevados de Zn associado às frações orgânicas. No ponto IV, a maior concentração determinada foi de 205,41 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que o menor valor foi de aproximadamente 22,78 $\mu\text{g L}^{-1}$. É importante ressaltar que o menor valor determinado nesta região é muito próximo dos valores máximos detectados na região norte. Já no ponto III o valor máximo e mínimo foi de 39,26 e 5,82 $\mu\text{g L}^{-1}$,

respectivamente. As distinções entre a região norte e sul não se limitam apenas aos níveis de Zn complexados à matéria orgânica dissolvida. Uma das diferenças é a absorbância da matéria orgânica entre ambas as regiões. Calculando a relação entre os valores de absorbância das duas regiões, $A_{\text{sul}}/A_{\text{norte}}$, em cada uma das frações, o resultado pode apresentar um valor mínimo de 0,07 e atingindo um máximo de 80. Outro fator importante referente à diferença entre

estas duas regiões é a massa molecular das frações orgânicas e a interação com o Zn. A associação preferencial do Zn, na parte norte da laguna, foi com a fração que apresentaram massa molecular de até 1.4 kDa e com mais leves, de massa molecular de até 180 Da. Em contrapartida, na região sul, no estuário da laguna, o Zn além de associado a fração de massa molecular de até 1.4 kDa, apresentou-se predominantemente em sua forma livre ou não associada à matéria orgânica. Quando esta interação ocorre com a fração de massa molecular abaixo de 180 Da é um forte indicativo de que as complexações do íon metálico estão ocorrendo principalmente com ácidos orgânicos simples [10]; como observado na região norte da laguna. No entanto, considerando o

método aplicado neste estudo, pesos moleculares abaixo de 180 Da estariam fora do limite de inclusão da coluna.

Alguns estudos têm sugerido que a quantidade total de Zn dissolvido é complexada por uma ou duas classes de ligantes orgânicos nas águas estuarinas, e que essa fração complexada pode variar de 1 a 95% [11,12]. Wells *et al.* [13] observou que na Baía de Narragansett aproximadamente 90% de todo Zn livre complexou com frações orgânicas menores que 1kDa. No entanto, outros estudos têm demonstrado que o Zn apresenta-se apenas dissolvido nas frações mais coloidais, com pesos moleculares acima de 10kDa [14,15].

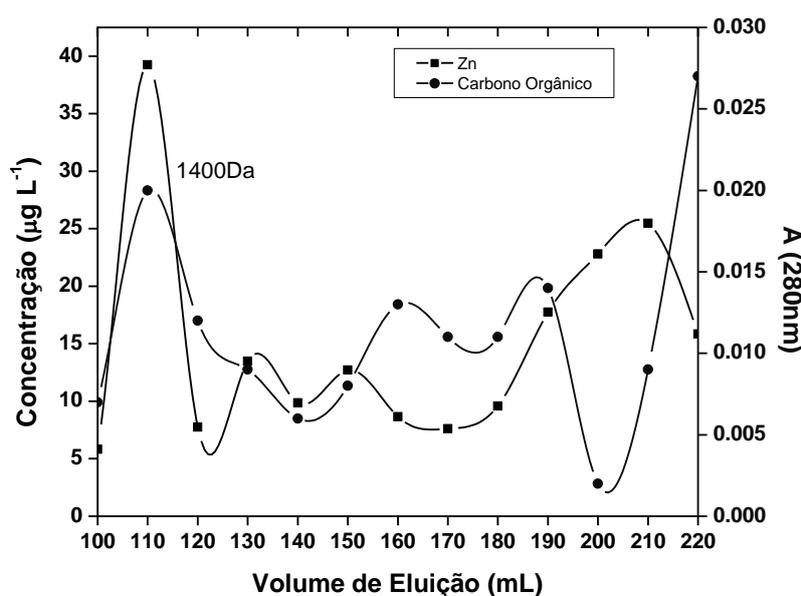


Figura 05: Distribuição do Zn com a matéria orgânica dissolvida no ponto II.

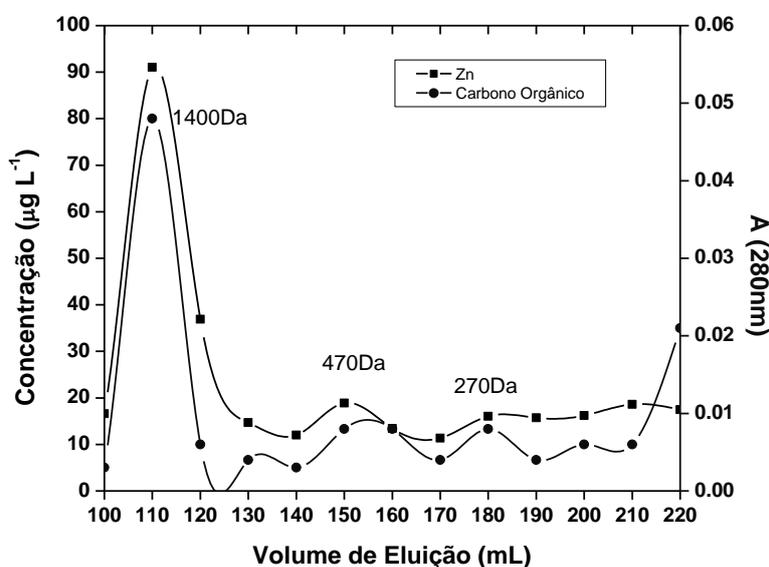


Figura 6: Distribuição do Zn com a matéria orgânica dissolvida no ponto III.

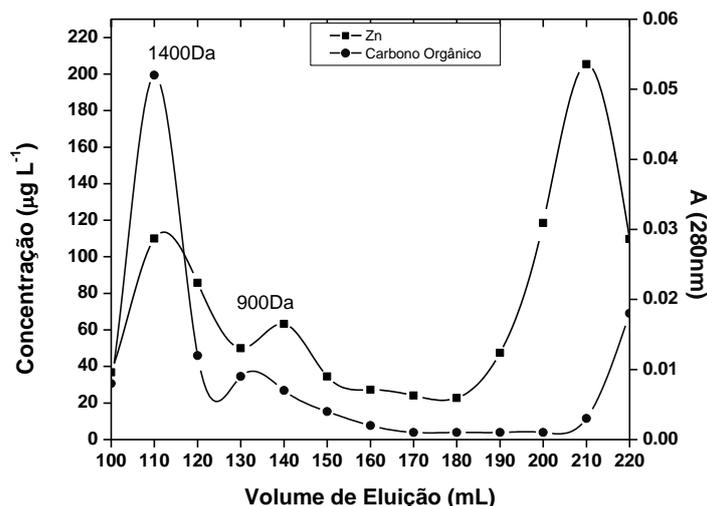


Figura 7: Distribuição do Zn com a matéria orgânica dissolvida no ponto IV.

Skrabal *et al.* [10] comenta que a massa molecular da fração orgânica e a interação do Zn dissolvido com as frações mais coloidais varia entre os estuários devido as distintas características da matéria orgânica de cada localidade, embora que algumas dessas variações observadas possa ser resultado dos diferentes métodos de fracionamento. Vale ressaltar que a distribuição e comportamento entre o Zn complexado e dissolvido não está necessariamente relacionado com a massa molecular da matéria orgânica, já que muitas vezes é possível que a partição entre outras fases (como o material particulado) seja mais relevante [16]. Neste caso, o Zn pode ser adsorvido ou incorporado em algumas fases como os sulfetos, oxi-hidróxidos de ferro e manganês ou a matéria orgânica que compõe os sedimentos [17, 18]. A remoção dessas fases pode ocorrer por meio de degradação (no caso da matéria orgânica), oxidação (sulfetos) ou redução (oxi-hidróxidos de ferro e manganês). No caso da matéria orgânica dissolvida, ela pode ser encontrada adsorvida ao oxi-hidróxidos [10].

Estudos realizados na Lagoa dos Patos com relação à influência da salinidade na liberação de metais para a coluna d'água, concluíram que a maioria dos metais é retirada da coluna d'água em regiões da laguna apresentando baixa salinidade, enquanto em regiões que apresentam alta salinidade essas espécies tendem a ser liberadas geralmente em associação com processos de remineralização da matéria orgânica [19,20]. Baseado nestes resultados é possível afirmar que, devido à influência da salinidade, a região sul da laguna apresenta uma tendência maior de liberar as espécies metálicas de seus sedimentos. É provável que este efeito seja o

responsável pelos níveis mais elevados de Zn na região sul do que na região norte da laguna. Uma possível explicação para este fenômeno é que devido o aumento da salinidade, há uma elevação nos níveis de alguns cátions (Na, K, Ca, Mg) que porventura competem com o Zn pela adsorção dos sítios ativos da matéria orgânica [21]. Em alguns casos, o aumento da salinidade pode vir a diminuir em até 20% a quantidade de Zn complexada à matéria orgânica sedimentar [21]. Em contrapartida, dependendo da elevação nos níveis de salinidade, a mesma pode vir a diminuir os efeitos tóxicos de alguns metais no estuário, como já demonstrado em alguns trabalhos [22]. Embora a toxicidade do Zn não seja tão afetada pela salinidade, em metais como o Pd esse efeito é mais acentuado, o que é atribuído ao fato destes metais complexarem com os íons de cloro [22].

Como previamente comentado, os níveis de Cu e Pb não foram possíveis de serem determinados, provavelmente devido a limitações da metodologia de determinação aplicada. De acordo com alguns estudos realizados em lagos e oceanos demonstraram que o Cu é mais fortemente complexado com a matéria orgânica, enquanto que a complexação do Zn apresentou valores menores resultando em uma grande concentração Zn fracamente ligado, ou mesmo livre no meio [12,16,18]. Esta diferença entre as constantes de estabilidade para o Zn e Cu é consistente com os valores determinados entre vários ligantes quelantes como, por exemplo, o ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA), o ácido nitrilotriacético (NTA) e a cisteína (Bradl, 2004). No entanto, é importante ressaltar que há uma divergência entre inúmeros estudos quanto à ordem de afinidade entre estes três metais e a matéria orgânica.

Enquanto que Millward e Liu [21] demonstraram a maior afinidade do Zn em relação aos outros dois metais (Zn > Pd > Cu), outros estudos observaram diferentes valores: Cu > Pb > Zn [23,24]; Pb > Cu > Zn [25]; Pb > Zn > Cu [4]. Estas diferenças entre os níveis de afinidade são devidas principalmente às diferentes características de cada matéria orgânica presente em cada localidade. Por fim, é possível assinalar três importantes fatores que são determinantes para estabelecer o nível de afinidade de cada elemento químico em questão: (i) a concentração total do metal dissolvido, (ii) a concentração de ligantes na matéria orgânica e sua respectiva afinidade pelo metal em questão e (iii) a constante de equilíbrio que determina a estabilidade dos complexos [2].

4. CONCLUSÕES

Os resultados do estudo da interação entre o metal tóxico Zn e as frações da matéria orgânica sedimentares da Lagoa dos Patos, mostraram que o metal se liga de forma diferenciada, mesmo quando essa comparação é entre locais do mesmo sistema flúvio-estuarino. O Zn apresentou uma maior associação com a fração da matéria orgânica de massa molecular entre 180 Da a 1.4 kDa na região norte da Lagoa dos Patos. Em contrapartida, na parte sul, o Zn além de associado à fração da matéria orgânica de massa molecular até 1.4 kDa, apresentou também predominância em sua forma livre ou não associada à matéria orgânica. Os resultados indicam que, possivelmente, devido à influência da salinidade, a região sul da laguna apresenta uma tendência maior de liberar as espécies metálicas de seus sedimentos do que a região norte, onde ocorre a predominância de água doce proveniente do sistema Guaíba. É provável assim que este efeito seja o responsável pelos níveis mais elevados de Zn na região sul do que na região norte da laguna.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo aporte financeiro. R. B. Viana agradece à FAPESP pela bolsa de pesquisa (12/19175-2).

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Santos-Encheandia, J.; Prego, R.; Cobelo-Garcia, A.; Millward, G. E. *Mar. Chem.* **2009**, *117*, 77. [[CrossRef](#)]

- [2] Laing, D. U.; Rinklebe, J.; Vandecasteele, B.; Meers, E.; Tack, F. M. G. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 3972. [[CrossRef](#)]
- [3] Luengen, A. C. *Limnol. Oceanogr.* **2007**, *52*, 1112. [[CrossRef](#)]
- [4] Point, D.; Bareille, G.; Amouroux, D.; Etcheber, H.; Donard, O. F. X. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, 157. [[CrossRef](#)]
- [5] Bradl, H. K. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *277*, 1. [[CrossRef](#)]
- [6] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Introdução a Métodos Cromatográficos, Editora da UNICAMP. Série Manuais, 3 ed., 1998.
- [7] Janos, P. *J. Chromatogr. A* **2003**, *983*, 1. [[CrossRef](#)]
- [8] Mirlean, N.; Baraj, B.; Niencheski, L. F.; Baisch, P.; Robinson, D. *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, *42*, 1114. [[CrossRef](#)]
- [9] Chin, Y-P.; Aiken, G.; O'Loughlin, E. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1853. [[CrossRef](#)]
- [10] Skrabal, S. A.; Lieseke, K. L.; Kieber, R. J. *Mar. Chem.* **2006**, *100*, 108. [[CrossRef](#)]
- [11] Kozelka, P. B.; Bruland, K. W. *Mar. Chem.* **1998**, *60*, 267. [[CrossRef](#)]
- [12] Bruland, K. W. *Limnol. Oceanogr.* **1989**, *34*, 269. [[CrossRef](#)]
- [13] Wells, M. L.; Kozelka, P. B.; Bruland, K. W. *Mar. Chem.* **1998**, *62*, 203. [[CrossRef](#)]
- [14] Sanudo-Wilhelmy, S. A.; Rivera-Duarte, I.; Flegal, A. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 4933. [[CrossRef](#)]
- [15] Wen, L.; Santschi, P.; Gill, G. A.; Paternostro, C. *Mar. Chem.* **1999**, *63*, 185. [[CrossRef](#)]
- [16] Shafer, M. M.; Hoffmann, S. R.; Overdier, J. T.; Armstrong, D. E. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3810. [[CrossRef](#)]
- [17] Cooper, D. C.; Morse, J. W. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 327. [[CrossRef](#)]
- [18] Shank, G. C.; Skrabal, S. A.; Whitehead, R. F.; Kieber, R. J. *Mar. Chem.* **2004**, *88*, 21. [[CrossRef](#)]
- [19] Windom, H. L.; Niencheski, L. F.; Smith, R. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **1999**, *48*, 113. [[CrossRef](#)]
- [20] Windom, H. L.; Smith, R.; Niencheski, L. F.; Alexander, C. *Mar. Chem.* **2000**, *68*, 307. [[CrossRef](#)]
- [21] Millward, G. E.; Liu, Y. P. *Sci. Total Environ.* **2003**, *314*, 613. [[CrossRef](#)]
- [22] Verslycke, T.; Vangheluwe, M.; Heijerick, D.; De Schampelaere, K.; Van Sprang, P.; Janssen, C. R. *Aquat. Toxicol.* **2003**, *64*, 307. [[CrossRef](#)]
- [23] Li, X.; Shen, Z.; Wai, O. W.; Li, Y. S. *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, *42*, 215. [[CrossRef](#)]
- [24] Gardner, M. *Chemosphere* **1999**, *38*, 2117. [[CrossRef](#)]
- [25] Kerndorf, H.; Schnitzer, M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 1701. [[CrossRef](#)].

Coagulation-flocculation of TiO₂ in Suspension Used in Heterogeneous Photocatalysis

Jomilson M. Santos, José P. S. Valente, Sônia M. A. Jorge*, Pedro M. Padilha, Margarida J. Saeki, Gustavo R. Castro and Ariovaldo O. Florentino**

Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Biociências-UNESP, C. Postal 510,18618-970 Botucatu-SP-Brasil

Article history: Received: 27 June 2013; revised: 15 October 2013; accepted: 28 October 2013. Available online: 30 December 2013.

Abstract: The coagulation-flocculation of TiO₂ in aqueous suspensions of low and intermediate ionic strength was investigated as a function of pH, of addition of aluminum sulfate and of stirring the suspension. This process was maximized after the addition of aluminum sulfate when the mixture was subjected to rapid and slow shaking and by using tap water at pH 7.0. Under these conditions, the turbidity of a suspension with 0.5 g L⁻¹ of TiO₂, which is higher than 4000 NTU, can be lowered to less than 10 NTU in 120 minutes. The filtration of the remaining suspension after coagulation-flocculation was 70 times faster than that of the initial suspension.

Keywords: coagulation-flocculation; aluminum sulfate; titania

1. INTRODUCTION

Heterogeneous photocatalysis has received a great deal of attention as an advanced oxidation process (AOP) for degrading persistent organic compounds, reducing chemical oxygen demand (COD) and eliminating microorganisms in contaminated waters [1-4]. The advantage of this process is that it leads to the complete mineralization of organic contaminants, whether they are simple or complex molecules. To date, the most efficient procedure for the treatment of contaminated waters by heterogeneous photocatalysis consists of UV light irradiation on suspensions of TiO₂ catalyst in solutions containing the organic substrate to be degraded. Although this process allows for good photodegradation, the recovery or separation of this oxide makes the large-scale use of this technique unfeasible owing to the high stability and turbidity of TiO₂ suspensions [5-10]. TiO₂ is chemically and biologically inert (nontoxic). However, its highly stable aqueous suspensions (opaque with a milky aspect) may cause problems when discharged into the environment, due to their notable ability to scatter

light, and should therefore be removed from the suspension. It is very difficult to separate TiO₂ particles from the suspension by conventional methods and removal efficiency rates are considered low. Microfiltration is an efficient technique, but the cost of separating the fine particles from TiO₂ agglomerates is high [7]. To overcome these limitations, many researchers have studied the immobilization of TiO₂ on supports in the form of films, but, face the problem of reduced photo-oxidative efficiency due to the diminution of mass transport to the catalyst surface [11, 12].

The coagulation-flocculation of natural and waste waters is effective in removing a broad range of impurities from water, including colloidal particles (organic and metal oxides) and dissolved organic substances [13]. The difficulty of separating TiO₂, especially in crystalline anatase form, from aqueous suspensions by sedimentation is due to the strong repulsive forces between the surface loads that stabilize the colloidal solution. Thus, despite the high density of TiO₂ (~3.8 g mL⁻¹), it does not sediment easily because the forces of gravity are

* Corresponding author. E-mail: smajorge@ibb.unesp.br

**A. O. Florentino - *In memoriam*

counterbalanced by the electrostatic forces of repulsion among the oxide particles. Kagaya *et al.* [14] reported briefly that they achieved the separation of TiO₂ from 100 mL of suspension by adding 2 mL of 1% basic aluminum chloride solution. Their experiments were performed in a 100 mL cylinder and the pH of the suspensions prepared with distilled water was adjusted using 0.1 mol L⁻¹ of sodium hydroxide solution. A pH of 8-9 was suitable for the sedimentation of at least 100 mg of titanium in 100 mL of the suspensions. In a major study, Fernández-Ibáñez *et al.* [7] examined two procedures to induce aggregation and fast sedimentation, namely, the change in the pH of suspensions to the isoelectric point (IEP), and the addition of an electrolyte (NaCl). These researchers removed about 97% of TiO₂ from the suspension in approximately 5 hours. This result was considered excellent when compared to the sedimentation obtained in a suspension with adjustment of the pH or the addition of NaCl, which took more than 24 hours to reduce about 30% of the particles. However, the authors do not recommend the use of NaCl when the catalyst is to be reused, because the chloride ions adsorbed in the oxide interfere in the speed of the photocatalytic degradation. They also reported that the addition of sedimentation aids such as aluminum sulfate is another possibility that should be investigated for the separation of TiO₂. Baran *et al.* [8] devised a method to separate TiO₂ from the suspension, whereby the photocatalytic reaction for the degradation of Acid Orange 7 is conducted in the presence of TiO₂/FeCl₃/UV. After photodegradation of the dye, the pH of the suspension was corrected with a solution of NaOH (1.0 mol L⁻¹) while simultaneously stirring with strongly compressed air. After 3 minutes of stirring, the solutions were allowed to rest for 60 minutes in order to settle.

This work investigated the coagulation-flocculation mechanism and the sedimentation speed of TiO₂ in aqueous suspensions of low ionic strength (distilled water) and intermediate ionic strength (tap water) as a function of pH and of the addition of aluminum sulfate. The influence of stirring the suspension immediately after the addition of the coagulant was also evaluated.

2. MATERIAL AND METHODS

The coagulation-flocculation study was performed using TiO₂ suspensions of low ionic strength (electric conductivity 18 μS cm⁻¹) and intermediate ionic strength (electric conductivity 55

μS cm⁻¹). The mechanism of coagulation-flocculation was evaluated as a function of the solution's pH and the added Al₂(SO₄)₃.

Characteristics of the TiO₂

The TiO₂ used here was P25 from Degussa. The main characteristics of this oxide are: it is nonporous; has cubic particles with rounded edges; more than 99.5% purity; its crystal structure consists of about 70% anatase and 30% rutile; density of approximately 3.8 g mL⁻¹; specific surface area of about 50 ± 15 m² g⁻¹ and average primary particle size of about 21 nm (with 90% of its primary particles having a size of 9-38 nm). However, it should be noted that this semiconductor does not exist as isolated particles but as aggregates that cannot be modified [10-16].

Concentration of the TiO₂

The initial speed of a photocatalytic reaction is up to a limit directly proportional to the mass of the catalyst used. This speed limit corresponds to the concentration at which all the particles of the catalyst are exposed to light. Higher concentrations of TiO₂ cause light scattering and reduction of the amount of light penetrating into the suspension, with the effect of concealing part of the particles of the catalyst that are not illuminated by the light. The speed limit of the photocatalytic reaction also depends on the type of organic substrate, and the diameter and geometry of the reactor [15, 16]. Mills & Wang [17] recommend a concentration of 0.5 g L⁻¹ as the standard for the heterogeneous photocatalysis of aqueous samples. In general, this value is below the aforementioned limit, so it was used in our experiments a concentration of 0.5 g L⁻¹ for the suspensions of titania.

pH

The pH was studied in the range of 3.0 to 9.0, with variations of one unit. It was adjusted by adding dropwise a strong acid (H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹) or strong base (NaOH 0.1 mol L⁻¹). Above or below this range, there is a great resistance to change the pH values, requiring for this a relatively high amount of acid or base.

Jar Test and Turbidity Measures

The coagulation-flocculation was performed in

a Milan JT 101 jar test apparatus. Immediately after the addition of the coagulant to the suspension, the mixture was subjected to rapid shaking and slow shaking, after which it was allowed to rest and settle for a given period of time. Preliminary tests indicated that the suitable conditions for this procedure were: rapid shaking for 1 min at 120 rpm, followed by slow shaking for 9 min at 60 rpm, 4 min at 25 rpm, and 2 min at 10 rpm. The turbidity of the supernatant suspension was then measured with a Hach 2100P turbidimeter. These readings were carried out in a matter of seconds to minimize error of the dynamic sedimentation.

Filtration

The TiO_2 in the suspension (0.5 g L^{-1}) and the particles remaining in the water after coagulation-flocculation were separated by filtration, using a vacuum system (Marconi) under 80 kPa of pressure and a filtering membrane with $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ and 47 mm diameter size pores (Millipore).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The addition of TiO_2 in distilled water (0.5 g in

a liter) caused a gradual reduction of the pH of the suspension, which stabilized naturally at 4.4. The measured electrical conductivity was $18 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$. In tap water, the pH stabilized at pH 5.5 and the electrical conductivity was $55 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$. This behavior can be explained by hydroxylation of the TiO_2 surface due to the chemical adsorption of water on the TiO_2 . More specifically, when dissociative adsorption of water occurs on the surface of the TiO_2 001 crystallographic phase, two groups of hydroxyl sites are generated, which Candal *et al.* [18] called sites (A) and (B), Fig.1.

The Ti^{4+} ion is hexacoordinated inside the TiO_2 crystal, while the O^{2-} is tricoordinated. When the crystal is cleaved, the Ti^{4+} and O^{2-} coordination numbers on the surface shift, respectively, to penta- and dicoordinated. These and other defects confer a greater reactivity to the titania surface, since the reactions occur to complete the coordination in the empty orbitals. Moreover, Ti^{4+} is better stabilized by OH^- ions than by divalent O^{2-} ions because its structure allows for a better approximation of the Ti^{4+} charge center. This greater charge stabilization causes a decrease of the electrostatic potential, resulting in better neutralization of charges, so that stabilization occurs at the observed pHs [19].

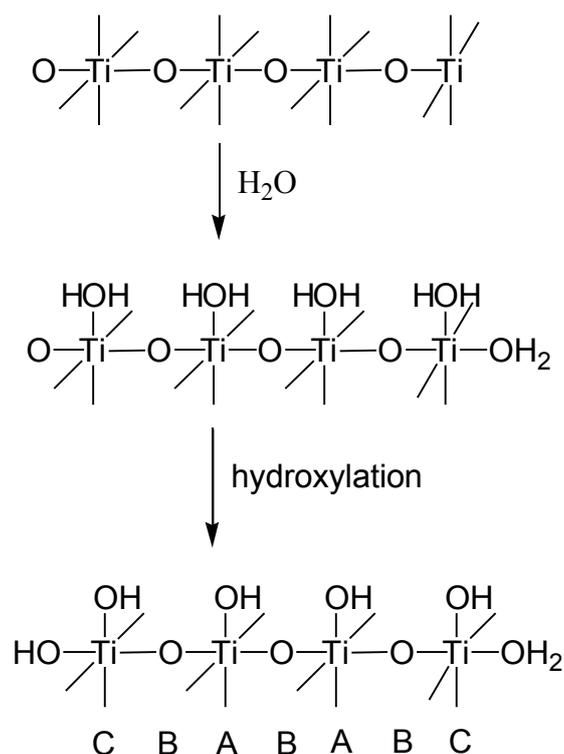


Figure 1. Schematic representation of the OH groups on the surface of the TiO_2 : site (A), –OH groups bound to a single titanium atom; site (B), –OH group bound to two titanium atoms; site (C), –OH group bound to the crystal's edges. Adapted from Candal *et al.* [18].

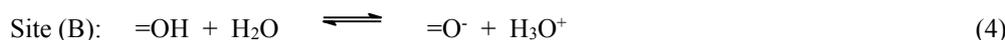
Since the bonds in TiO₂, as in most oxides, are not purely ionic, the OH⁻ ionic groups can be represented by OH groups. Hence, in this article, the

hydroxylated sites will be represented by ≡Ti-OH, site (A), and =OH, site (B).



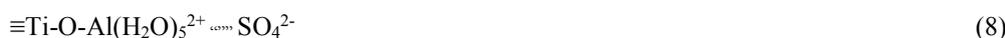
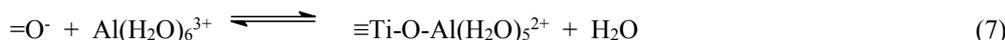
In TiO₂ anatase, approximately 40% of the surface is hydroxylated, and these hydroxyl groups have an amphoteric nature, with one half displaying an acid characteristic and the other half basic, which can be exchanged for other anions [19]. The (A) sites

act as Brönsted bases while the (B) sites act as Brönsted acids. Thus, the lowering of the suspension's pH to 4.4 in distilled water is explained by the predominance of reaction (4):



The addition of quantities of Al₂(SO₄)₃ to the TiO₂ suspension to give 0.1 g L⁻¹ or higher concentration causes the pH of the solution to drop naturally to 3.8. At this pH, the Al³⁺ ions predominate in the form of Al(H₂O)₆³⁺. Surface complexation

models describe adsorption phenomena as chemical equilibria [18], and the variation of the suspension's pH can be explained by reactions (5), and especially by (6).



It should be pointed out that this type of chemical adsorption is only possible with hydrolysable cations, since the reaction can be considered a surface hydrolysis.

The adsorption-hydrolysis of aluminum ions caused coagulation-flocculation of the TiO₂, which was evaluated based on the decrease of turbidity. Fig. 2 shows that the concentration of aluminum sulfate for this process should be higher than 0.05 g L⁻¹. At concentrations between 0.1 g L⁻¹ and 0.8 g L⁻¹ there was practically no variation in the coagulation-flocculation rate, so that the optimal dosage of coagulant was 0.1 g L⁻¹.

The coagulation-flocculation studies using TiO₂ suspensions in low strength and intermediate strength ionic solutions, with and without the addition of aluminum sulfate, were carried out in different values of pH. The results are showed in Table 1.

TiO₂ suspensions in distilled water (low ionic strength) were significantly coagulated-flocculated at pHs 3.0, 6.0 and 7.0 without adding aluminum sulfate, indicating that this process depends basically on the oxide surface. Although pH 3.0 aids the sedimentation, the high acid consumption for the pH adjustment and the need for neutralizing the treated water at the final process, turns this condition economically unfeasible.

The addition of aluminum sulfate increased sedimentation significantly at pH 4.0, 5.0, 8.0 and 9.0. However, it has little influence in the coagulation-flocculation process in tap water (intermediate ionic strength).

Flocculation was higher with increasing ionic strength. High concentrations of positive and negative ions (high ionic strength) lead to an increase in the number of ions in the diffusion layer that, to keep

itself electrically null, has its volume decreased (decreased thickness) causing the Van der Waals

forces to predominate and eliminating the electrostatic stabilization [20].

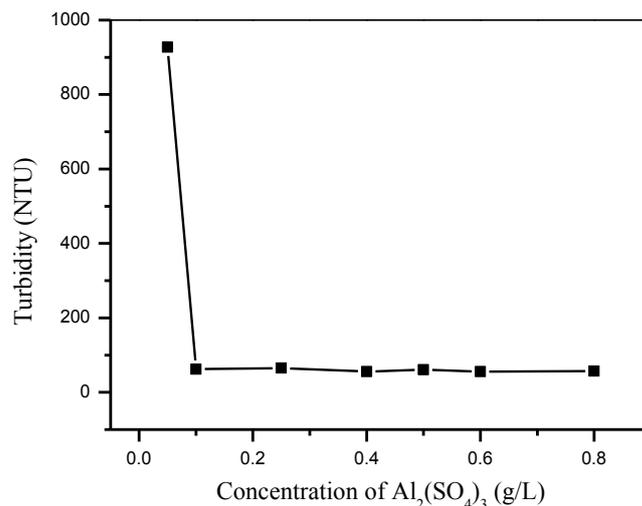


Figure 2. Sedimentation of suspensions of 0.5 g L^{-1} of TiO_2 P25 in pH 4.4 as a function of the concentration of aluminum sulfate after 60 min at $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Table 1. Sedimentation of TiO_2 suspensions, 0.5 g L^{-1} , in distilled water and in tap water, with and without added aluminum sulfate (0.1 g L^{-1}), as a function of pH, after 60 min of sedimentation at $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Initial turbidity: $>4000 \text{ NTU}$ in titania suspensions of distilled water and tap water.

pH of the suspension	Turbidity of the distilled water (NTU)		Turbidity of the tap water (NTU)	
	Without aluminum	With aluminum	Without aluminum	With aluminum
3.0*	47	69	88	71
4.0	>4000	63	92	60
5.0	>4000	121	103	65
6.0	63	106	73	67
7.0	35	71	13	9.3
8.0	>4000	101	54	56
9.0	>4000	162	56	51

*A relatively large amount of H_2SO_4 was added to adjust the pH.

As described earlier, the stability of the aqueous suspension of TiO_2 is due to the adsorption of water molecules on the surface of the oxide, causing hydroxylation and the formation of surface charges as the hydroxyl groups become ionized (acid and base sites). This leads to the formation of a double electrical layer that mutually repels the colloidal particles, preventing agglomeration and sedimentation. Variations in pH modify the surface charges, and there is a pH at which the surface hydroxyl groups are not ionized, i.e., there are no surface charges. This pH, called point zero charge (PZC), causes the oxide to precipitate. In practice, it is

more common to use the pH of the isoelectric point (IEP), which is the pH at which the zeta potential is zero [21-24]. The zeta potential, an indicator of surface charges, is measured on the shear plane (potential difference between shear plane and bulk liquid). In the absence of potential determining ions (H^+ and OH^-), the pH of the PZC and the IEP are similar; in fact, they are usually considered the same in practice [21-24]. In the presence of other potential determining ions such as hydrolysable ions, the difference between the pH of the PZC and the IEP may be significant, depending on the concentration of these ions. For TiO_2 P25 used, the IEP occurs near pH

7.0 [7, 25, 26]. Neutralization of the charges on the surface of the oxide takes place close to this pH, allowing for its coagulation and flocculation.

So, the addition of aluminum sulfate causes coagulation-flocculation in the entire range of pH examined here, occurring by the adsorption-hydrolysis of Al^{3+} ions, according to the chemical equations (5) to (8). So, the titania surface becomes more positively charged and attracts with more intensity the anions in suspension, leading to the neutrality of TiO_2 favoring the coagulation-flocculation process. However, this process is maximized by the addition of Al^{3+} ions at pH close to the IEP (7.0), as indicated in Table 1. Then, comparisons were made between this pH and normal pH, nonadjusted, under the following conditions: distilled water and tap water, with and without the addition of aluminum sulfate and with and without shaking. The suitable shaking conditions were described in item jar test and turbidity measures (Material and Methods). The results, depicted in figures 3 to 6, indicate that shaking the mixture improves efficiency of TiO_2 removal regarding spontaneous decantation, and corroborate that the process of decantation occurs through coagulation-flocculation.

Furthermore, the addition of aluminum sulfate to the suspensions with distilled water and tap water caused the electrical conductivity to increase to $71 \mu\text{S cm}^{-1}$ and $87 \mu\text{S cm}^{-1}$ and the pH to drop to 3.7 and 4.1,

respectively. Upon adjusting the pH of the suspensions containing aluminum sulfate to 7.0, the electrical conductivity increased to $66 \mu\text{S cm}^{-1}$ and $84 \mu\text{S cm}^{-1}$ in distilled water and tap water, respectively. In the TiO_2 suspensions adjusted to pH 7.0, without added aluminum sulfate, the electrical conductivity did not vary significantly compared to that of the suspensions whose pH was not adjusted.

Figures 2 to 6 do not plot the turbidity values at time zero. The turbidity of the initial suspension (0.5 g L^{-1} de TiO_2) is very high, above 4000 NTU, which is the uppermost limit of quantification of the turbidimeter. Fig. 5 does not show two turbidity decay curves of the suspensions with distilled water because their values continued to exceed 4000 NTU after the 120 minutes of the test.

The results showed that the coagulation-flocculation process was maximized when the mixture was subjected to rapid and slow shaking, after the addition of aluminum sulfate in suspension at pH 7.0 (Figs. 3 and 4). In this condition, the turbidity of a suspension with 0.5 g L^{-1} of TiO_2 , which is higher than 4000 NTU, can be removed to less than 10 NTU in 120 minutes (a removal rate of more than 99.8%).

Filtration is a necessary procedure when treated water is to be reused. Therefore, it was compared the filtration time of 500 mL of the remaining suspension, after separation by siphoning, to that of the initial suspension.

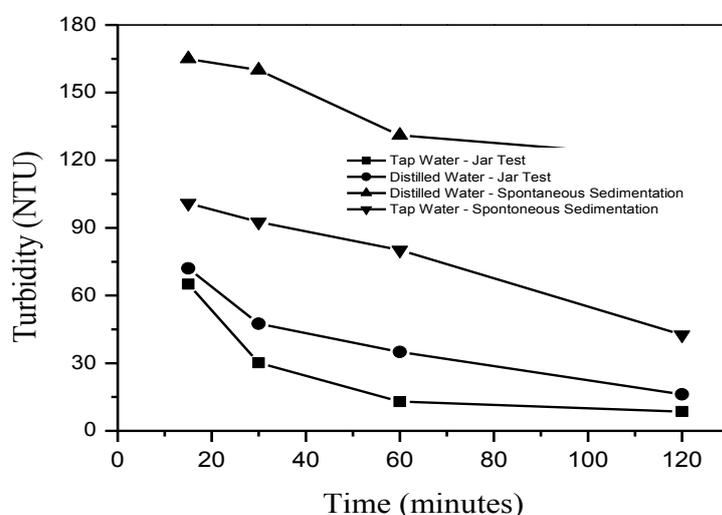


Figure 3. TiO_2 sedimentation, spontaneous and in the Jar Test, at pH adjusted to 7.0 and without the addition of aluminum sulfate. The initial turbidity of each suspension was higher than 4000 NTU at 27°C .

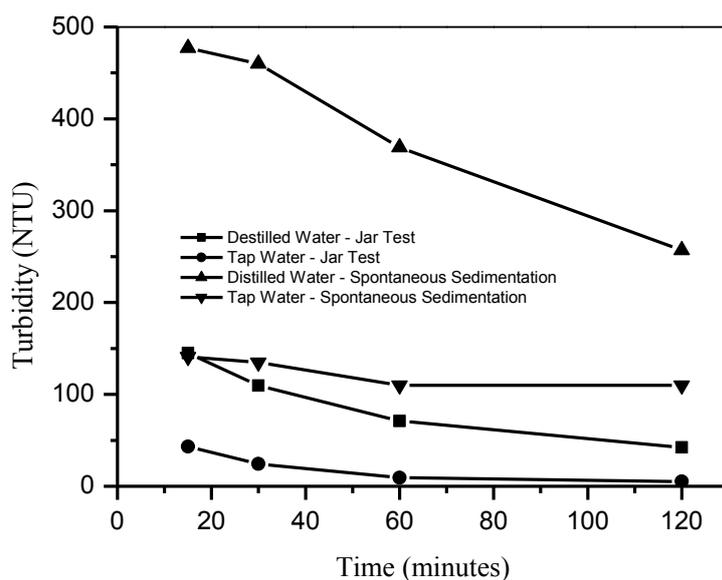


Figure 4. TiO₂ sedimentation, spontaneous and in the Jar Test, at pH adjusted to 7.0 and with the addition of aluminum sulfate. The initial turbidity of each suspension was higher than 4000 NTU at 27 °C.

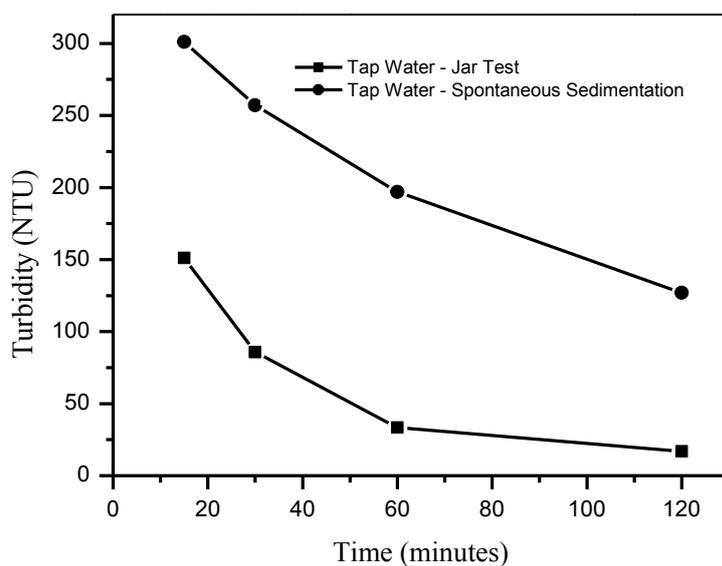


Figure 5. TiO₂ sedimentation, spontaneous and in the Jar Test, without adjustment of pH and without the addition of aluminum sulfate. The turbidity of the suspensions with distilled water did not fall below 4000 NTU in 24 hours.

The filtration of the remaining suspension was about 70 times faster than that of the initial suspension when vacuum filtered (80 kPa) using a 47 mm diameter filtering membrane with 0.22 μ m

diameter pores. This comparison indicated that filtering the remaining suspension prolongs the time required for the filter to become saturated and thus increases the filtration speed, reducing the costs of the

procedure.

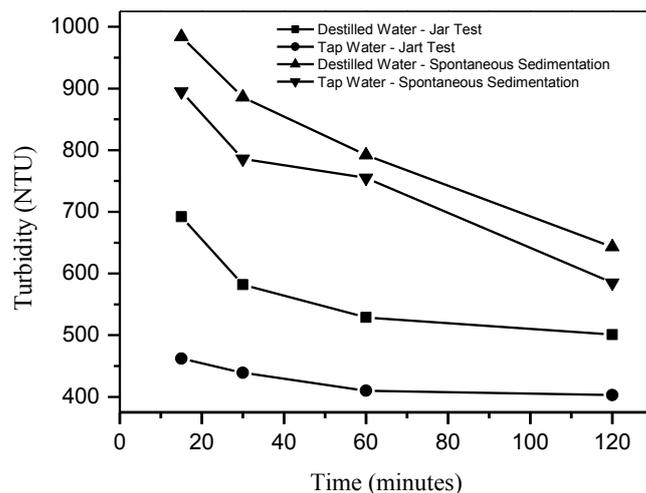


Figure 6. TiO₂ sedimentation, spontaneous and in the Jar Test, without adjustment of pH and with the addition of aluminum sulfate. The initial turbidity of each suspension was higher than 4000 NTU at 27 °C.

The TiO₂ removed could be used for two purposes: a) considering that this oxide is used in small quantities and is relatively cheap (US\$1.5/Kg), it could be discarded in a landfill; b) the TiO₂ could be recovered for reuse. Currently, however, the cost of its treatment for reuse with the same efficiency as the initial oxide is higher than the purchase price of the new catalyst

4. CONCLUSION

The coagulation-flocculation of TiO₂ in aqueous suspensions can be carried out by adjusting the suspension's pH to close to the IEP of TiO₂ P25, by increasing the ionic strength using indifferent electrolytes, or by adsorption-hydrolysis of aluminum ions. TiO₂ coagulation-flocculation is maximized at pH 7.0, by adding aluminum sulfate and shaking the mixtures rapidly and slowly before allowing the suspension to rest and settle. Tap water has sufficient ionic strength to favor faster sedimentation. The results presented here, in principle, indicate the feasibility of using the coagulation-flocculation process for the separation of TiO₂ in aqueous suspensions used in heterogeneous photocatalysis.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the

financial support of FAPESP, CNPq, CAPES and FUNDIBIO, Brazil.

6. REFERENCES AND NOTES

- [1] Byrne, J. A.; Fernández-Ibáñez, P.; Dunlop, P. S. M.; Alrousan, D. M. A.; Hamilton, J. W. J. *Int. J. Photoenergy* **2011**, 1. [[CrossRef](#)]
- [2] Ibhaddon, A. O.; Fitzpatrick, P. *Catalysts* **2013**, 3, 189. [[CrossRef](#)]
- [3] Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Brown, R.; Hashib, M. A. *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 311. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- [4] Giovanni, G.; Valente, J. P. S.; Padilha, P. M.; Jorge, S. M. A.; Saeki, M. J.; Florentino, A. O. *J. Applied Sci.* **2010**, 10, 731. [[CrossRef](#)]
- [5] Enzweiler, R. J.; Mowery, D. L.; Wagg, L. M.; Dong, J. J. In: *Solar Engineering*. Klett, D. E.; Hogan, R. E.; Tanaka, E., eds. New York: Asme, 1994, pp155.
- [6] Nahar, M. S.; Hasegawa, K.; Kagaya, S. *Chemosphere* **2006**, 65, 1976. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- [7] Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; De las Nieves, F. J. *Water Res.* **2003**, 37, 3180. [[CrossRef](#)]
- [8] Baran, W.; Makowski, A.; Wardas, W. *Chemosphere* **2005**, 59, 853. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- [9] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J. Gernjak, W. *Catal.Today* **2009**, 147,1. [[CrossRef](#)]
- [10] Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, 9, 1.

- [11] Parent, Y.; Blake, D.; Magrini-Bair, K.; Lyons, C.; Turchi, C.; Watt, A.; Wolfrum, E.; Prairie, M. *Solar Energy* **1996**, *56*, 429. [[CrossRef](#)]
- [12] Balasubramanian, G.; Dionysiou, D. D.; Suidan, M. T.; Baudin, I.; Lainé, J.-M. *Appl. Catal. B* **2004**, *47*, 73. [[CrossRef](#)]
- [13] Renault, F.; Sancey, B.; Badot, P.-M.; Crini, G. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1337. [[CrossRef](#)]
- [14] Kagaya, S.; Shimizu, J.; Arai, R.; Hasegawa, K. *Water Res.* **1999**, *33*, 1753. [[CrossRef](#)]
- [15] Mills, A.; Hunte, S. L. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *108*, 1.
- [16] Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. *Water Res.* **2010**, *44*, 2997. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- [17] Mills, A.; Wang, J. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *118*, 53.
- [18] Candal, J. C.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Blesa, M. A., ed. La Plata: Red CYTED VIII-G, 2001, pp 266.
- [19] Boehm, H. P. *Discuss Faraday Soc.* **1971**, *52*, 264. [[CrossRef](#)]
- [20] Di Bernardo, L.; Di Bernardo, A.; Centurione Filho, P. L. In: Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água, São Carlos: RiMa, 2002, chapter 4.
- [21] Gulicovski, J. J.; Cerovic, L. S.; Milonjic, S. K. *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 23. [[CrossRef](#)]
- [22] Guedes, C. D.; Pereira, J. G.; Lena, J. C.; Paiva, J. F. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 715.
- [23] Castro, R. H. R.; Gouvêa, D. *Cerâmica* **2000**, *46*, 214. [[CrossRef](#)]
- [24] Kosmulski, M. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *298*, 730. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- [25] Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A. *Appl. Catal. B* **2000**, *28*, 163. [[CrossRef](#)]
- [26] Fernández-Ibáñez, P.; De las Nieves, F. J.; Malato, S. *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, *227*, 510. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Aplicação das Transformadas Wavelets em Dados de Espectroscopia no Infravermelho para a Determinação de Biodiesel e Óleo Vegetal em Blendas Biodiesel/Óleo Vegetal/Diesel

Márcia Werlang^a, Rubén Edgardo Panta Pazos^a, Luciano Marder^a, Rosana de Cássia de Souza Schneider^b, Daniela Fachini^c, Annelise Engel Gerbase^c e Marco Flôres Ferrão^c

^aMestrado em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul. Av. Independência, 2293, Universitário. CEP: 96815-900. Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.

^bDepartamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul. Av. Independência, 2293, Universitário. CEP: 96815-900. Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.

^cDepartamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970. Porto Alegre, RS, Brasil.

Article history: Received: 15 March 2013; revised: 19 September 2013; accepted: 14 October 2013. Available online: 31 December 2013.

Abstract: Partial least squares (PLS) calibration models were compared for the determination of biodiesel and vegetable oil in different blends using infrared spectra data (FTIR/ATR). Eighty binary and ternary blends containing biodiesel, vegetable oil and diesel were made, 48 were employed to compose the calibration set and 32 for prediction set. Initially the spectral signals of samples containing biodiesel and vegetable oil between 0 and 8%(v/v) were compressed using Discrete Wavelet Transform. The best models with compressed or uncompressed signals were compared, using the interval partial least squares algorithm (iPLS), also identifying which region of the infrared showed better correlation. The results using the compressed data showed similar errors in the determination of the vegetable oil and of the biodiesel in blends. The combination of the regression algorithm iPLS applied to data obtained by FTIR/ATR has shown considerable promise in the development of a simple, rapid and non-destructive method for the determination of adulteration with vegetable oil in biodiesel or biodiesel/diesel blends

Keywords: wavelets; infrared; multivariate calibration; biodiesel; adulteration

1. INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas mais empregadas para a verificação da qualidade das blendas biodiesel/diesel, encontram-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a cromatografia gasosa (CG), a cromatografia por exclusão de tamanho (CE) e a cromatografia por camada delgada (CCD) [1]. Entretanto, algumas destas metodologias além de destrutivas são laboriosas, consomem reagentes químicos e destroem as amostras analisadas.

Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho, empregando reflexão total atenuada (ATR), é uma metodologia que vem se consolidando, principalmente por ser uma técnica rápida e não destrutiva, não gerando subprodutos químicos tóxicos [2]. Tanto os espectros obtidos na região do infravermelho médio, quanto próximo, podem conter

um número elevado de variáveis chegando a mais de 4.000 por espectro o que torna o tempo computacional elevado para a obtenção de modelos de calibração multivariados, como no caso da regressão por mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares*) empregando validação cruzada [3].

Interessados em desenvolver uma metodologia analítica limpa, rápida e não destrutiva capaz de quantificar os teores de biodiesel nas blendas biodiesel/diesel, bem como as possíveis adulterações por óleos vegetais brutos nestas blendas empregadas como combustível, propõe-se neste trabalho a utilização de wavelets na compactação dos dados espectrais obtidos por FT-IR/ATR para a construção de modelos multivariados por regressão por mínimos quadrados parciais.

Transformada Discreta Wavelet

*Corresponding author. E-mail: marco.ferrao@ufrgs.br

Os sinais obtidos por FT-IR/ATR geralmente apresentam um número considerável de variáveis, cerca de 2.000 por espectro, o que acarreta em consumo computacional elevado para a construção dos diversos modelos de regressão multivariada a serem comparados. Neste sentido aplicar algoritmos de compactação da matriz de dados gerada, conduz na redução significativa do custo computacional associado no desenvolvimento de técnicas limpas através de dados espectroscópicos.

Uma das alternativas adequadas para a transformação desta matriz de dados é através da utilização da Transformada Discreta *Wavelet* (TDW) que realiza o tratamento do sinal, com todas as suas características, independente do tempo e da frequência. Atuando diretamente na frequência do sinal analítico, que contribui para aumentar a diferenciação entre sinal e ruído, e a conservação de picos estreitos com a respectiva informação [4].

Para Daubechies [5], a função “*wavelet mãe*” (*mother wavelet*), do ponto de vista matemático, gera as funções *wavelets* filhas (*daughters wavelets*) que irão se decompor hierarquicamente, conforme esquema apresentado na Figura 1. Para cada decomposição são gerados dois subsinais de comprimentos $n/2$, onde n representa o comprimento do sinal inteiro. O primeiro subsinal corresponde aos sinais escalas (*scalings*, $A1$), enquanto que o segundo, aos sinais *wavelets*, $D1$.

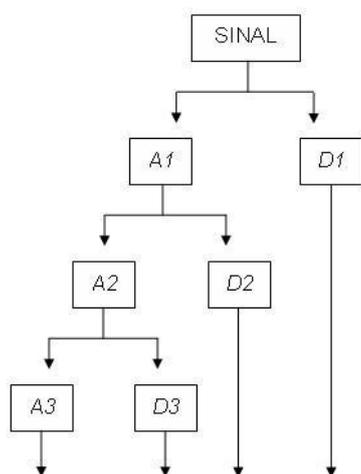


Figura 1. Esquema do processo de decomposição da Transformada Discreta *Wavelet*.

Para criar as funções *wavelets* filhas, além de escolher o tipo de *wavelets* é necessário utilizar um banco de filtros, compostos por coeficientes especiais [5]. Toda TDW, decompõe um sinal discreto em dois

subsinais com a metade do seu tamanho [5-6].

Nesse processo são empregados filtros digitais, de passa-baixa, os quais produzem os coeficientes de aproximação do sinal ($A1$), e de passa-alta que produzem os coeficientes de detalhamento do sinal ($D1$). O ruído do sinal estará mais concentrado nessa segunda metade, conforme Dantas Filho (2007), e dependendo da aplicação esta parte pode ser descartada ou não [7]. Processando os coeficientes de aproximação ($A1$) novamente como dados de entrada com o mesmo banco de filtros, gera-se assim outro conjunto de coeficientes de aproximação e de detalhe com um nível de resolução inferior [5-7]. Porém, é desejável que o sinal que se pretende compactar, esteja com dimensão 2^n , com n pertencendo aos números naturais ou de valor par, já que este sinal é sempre reduzido à metade em cada nível de compactação [5].

Uma família de *wavelets* bastante comum e utilizada neste artigo trata-se da TDW Daubechies com quatro coeficientes (Daub4). As funções escalas e *wavelets* e seus respectivos subsinais são gerados por estes coeficientes [5]:

$$h_0 = \frac{1 + \sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \quad h_1 = \frac{3 + \sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$$

$$h_2 = \frac{3 - \sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \quad h_3 = \frac{1 - \sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$$

e

$$g_0 = h_3 \quad g_1 = -h_2 \quad g_2 = h_1 \quad g_3 = -h_0$$

Do ponto de vista algorítmico, a TDW, harmoniza as técnicas de decomposição e alisamento (*smoothing*) [8]. A seleção do nível adequado de decomposições e do tipo de ondaletas (*wavelets*) dependerá da natureza do sinal.

Para obter os sinais escalas da Daub4 é necessário multiplicar os coeficientes escalas pelo sinal (s), conforme equação 1 [5,7].

$$a_i = h_0 s_{2i} + h_1 s_{2i+1} + h_2 s_{2i+2} + h_3 s_{2i+3}, \quad (\text{Eq. 1})$$

com $i = [0, \infty)$

E para obtenção dos sinais *wavelets*, procede-se da mesma forma, calculando-se conforme equação 2.

$$c_i = g_0 s_{2i} + g_1 s_{2i+1} + g_2 s_{2i+2} + g_3 s_{2i+3}, \quad (\text{Eq. 2})$$

com $i = (0, \infty)$

Uma vez que se pretende compactar os sinais espectrais obtidos, utilizaram-se somente os subsinais escalas, por que nesta porção se concentra a parte da informação espectral necessária na construção dos modelos de regressão multivariados.

Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

No PLS a calibração multivariada é realizada utilizando a informação do espectro inteiro para construir um modelo de regressão, relacionado à propriedade de interesse. Por esta razão é chamado de método *full-spectrum* [9]. Neste trabalho o PLS foi utilizado com o MATLAB, o qual integra computação matemática, visualização e linguagem eficiente em ambiente flexível para computação técnica.

A base matemática do PLS é a decomposição da matriz \mathbf{X} , entendida como a soma de várias matrizes com dimensões unitárias \mathbf{M}_i para $i = 1, 2, \dots, n$, acrescida da matriz de resíduos (correspondendo ao erro), como representado na equação 3:

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_n + \mathbf{E} \quad (\text{Eq.3})$$

na qual n representa o número de fatores utilizados para truncar a igualdade (as variáveis latentes) e \mathbf{E} a matriz de resíduos relacionada com esse número de fatores. A decomposição da matriz \mathbf{X} é realizada conforme as equações 4 e 5:

$$\mathbf{X} = t_1\mathbf{p}_1^t + t_2\mathbf{p}_2^t + \dots + t_n\mathbf{p}_n^t + \mathbf{E} \quad (\text{Eq.4})$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad (\text{Eq.5})$$

Dessa forma a matriz \mathbf{X} , que contém todas as informações espectrais, passa a ser representada por uma nova matriz \mathbf{X} , com dimensão menor, descrita pelas matrizes \mathbf{M}_n sem a perda de informações relevantes das variáveis originais.

E de forma análoga para a matriz \mathbf{Y} , resultando na equação 6:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} \quad (\text{Eq.6})$$

onde \mathbf{T} e \mathbf{U} são os escores (*scores*) de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , e \mathbf{P} e \mathbf{Q} são os pesos (*loadings*) de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente. O relacionamento de \mathbf{X} e \mathbf{Y} resulta na equação linear 7 representando a curva de calibração:

$$\mathbf{c} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad (\text{Eq.7})$$

onde \mathbf{X} representa uma matriz de resposta para as amostras da calibração, \mathbf{c} é um vetor com os valores das concentrações das amostras, \mathbf{e} indica os erros do modelo e os ruídos dos espectros e \mathbf{b} é um vetor

representando os parâmetros do modelo.

Regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS)

Existem várias maneiras de selecionar a região espectral utilizando critérios objetivos, como por exemplo, avaliar a raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV), e ainda utilização de algoritmos que indicam o conjunto de variáveis espectrais que poderá dar melhores resultados com base no RMSEP. Dentre os mais empregados encontram-se os métodos heurísticos como o algoritmo genético e a busca tabu [10], ou determinísticos como, por exemplo, o método de mínimos quadrados parciais por intervalo (*Interval Partial Least Squares – iPLS*).

O método iPLS é uma extensão do PLS, no qual divide-se o conjunto de dados (espectros) em um determinado número de intervalos equidistantes, onde para cada intervalo é construído um modelo PLS, além do modelo construído para o espectro inteiro, sendo os resultados apresentados em um gráfico para facilitar a comparação. O método é planejado para dar uma visão geral dos dados e pode ser útil na interpretação de quais sinais do espectro são mais representativos na construção de um bom modelo de calibração multivariado [11-12]. Entretanto, deve-se atentar para o tamanho do intervalo, pois, se ele for muito grande o modelo pode utilizar informações que não são representativas para o problema, ao passo que, se for muito pequeno, pode acontecer o inverso, isto é, não conseguir utilizar as informações necessárias para prever a propriedade de interesse [11].

Apesar da simplicidade na utilização do iPLS, este foi pouco empregado nos primeiros anos após sua disponibilização como um pacote para o ambiente MATLAB por Norgaard et al. [11], porém nestes últimos anos vem ocorrendo uma retomada da sua aplicação na seleção de variáveis, como por exemplo nos trabalhos de Pataca et al. na determinação de diversos parâmetros em amostras de mel de abelha empregando FT-IR [13]; de Parisotto et al. (2009) que empregaram este algoritmo para aumentar a seletividade dos espectros obtidos por DRIFTS no estudo de formulações de medicamentos [14]; de Parisotto et al. (2010) que empregando dados de ATR-FTIR selecionaram com êxito a melhor faixa espectral para a quantificação da acidez total em resíduos da destilação do Petróleo [15] e, do trabalho

de Müller et al. que empregaram o iPLS na construção de modelos de calibração para a quantificação simultânea do ácido clavulânico e amoxicilina em formulações farmacêuticas [16].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Um total de 80 blendas binárias e ternárias foi formulado a partir de óleo diesel, fornecido pelo Labcom da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, de biodiesel de palma, doado pela Agropalma S/A, e de biodiesel de soja e respectivo óleo de soja, fornecidos pela OleoPlan S.A. Tanto para os biodiesel empregados, como para o óleo vegetal, a faixa de concentração destes nas misturas variou de 0-8% (v/v), sendo o menor valor quantificado de 0,2%.

Para o conjunto de calibração foram empregados espectros obtidos por FT-IR/ATR de 48 amostras destas blendas. As amostras com valores extremos de óleo e ou biodiesel foram incluídas nesse conjunto, sendo assim obtido os respectivos valores de RMSECV.

Já para o conjunto de previsão foram empregados os espectros obtidos por FT-IR/ATR das 32 amostras restantes, com os quais obteve-se o RMSEP.

Obtenção dos espectros no infravermelho

As amostras foram submetidas à homogeneização antes da aquisição dos espectros, sendo os mesmos obtidos em duplicata na faixa de 4000-650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, utilizando um espectrofotômetro da Nicolet Magna 550 e um acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe, acoplado. Para a construção da matriz de dados foi empregada a média das duplicatas.

Compactação dos sinais com transformada discreta *wavelets*

Foi empregada a transformada *Wavelet* Daubechies com quatro coeficientes (Daub4) para tratar os dados dos espectros das blendas binárias e ternárias contendo biodiesel, óleo vegetal e diesel, conforme anteriormente apresentado, sendo realizados 2 níveis de compactação: 1/4, 1/16, sendo utilizados

somente os subsinais escalas para a construção da matriz a ser modelada.

Construção dos modelos multivariados

Para a construção dos modelos de regressão multivariados os dados foram autoescalados, o que consiste em centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda. A opção de autoescalar os dados, deve-se ao fato da faixa de concentração estudada ser pequena, o que resulta em sinais de pouca intensidade para os analitos. Foram construídos modelos com os dados espectrais não compactados (matriz \mathbf{X}) e os valores % de biodiesel e de óleo vegetal (vetores \mathbf{y}) utilizados para a formulação das blendas, sendo estes dados modelados usando ambiente MATLAB versão 6.1 (The Math Works, Natick, USA) empregando o pacote iToolbox [11] para desenvolver os modelos com algoritmo iPLS, sendo os espectros divididos em 15 e 30 intervalos afim de selecionar a região espectral mais representativa para quantificar o biodiesel e óleo vegetal nas blendas. As rotinas foram rodadas num microcomputador IBM - compatível Intel Pentium 4 CPU 3.00 GHz com 1 Gb de RAM.

Posteriormente novas matrizes \mathbf{X} foram construídas com os sinais provenientes das compactações de 1/4 e 1/16, independentemente modeladas, de forma análoga a descrita anteriormente.

Para calcular o erro dos modelos de calibração foi empregado o RMSE (*Root Mean Square Error*), conforme equação 8 a seguir:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Eq.8})$$

onde n é o número de espectros médios, y_i e \hat{y}_i são os valores de % utilizados na formulação das blendas e preditos pelo modelo do PLS, respectivamente, utilizando as amostras do conjuntos de validação cruzada (RMSECV) e de previsão (RMSEP).

Na Figura 2 é apresentado o gráfico fornecido pela rotina iPLS do pacote iToolbox, para a divisão do espectro em 15 intervalos. A linha tracejada corresponde ao valor do RMSECV para o modelo contendo as informações do espectro inteiro com 5 variáveis latentes, as barras correspondem ao RMSECV dos intervalos e o número na base da barra

corresponde ao número de variáveis latentes (VLs) utilizadas para construir o modelo.

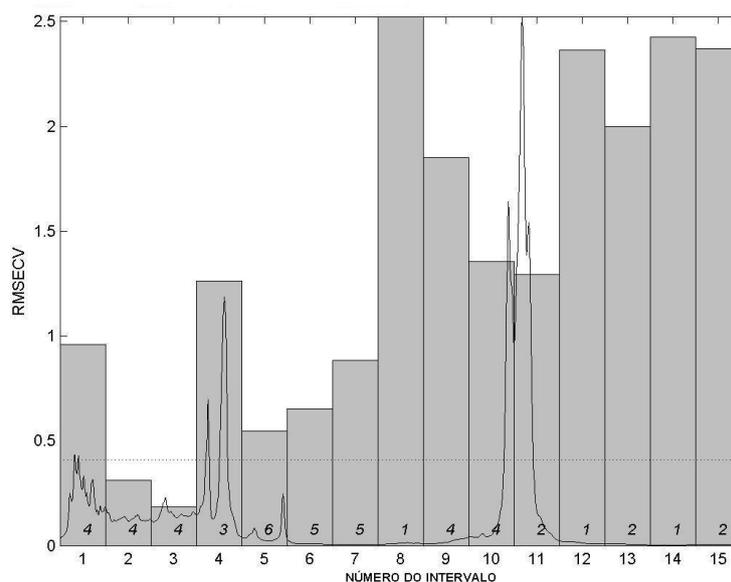


Figura 2. Valores de RMSECV para o modelo global (linha tracejada) e para os intervalos (barras). Os números dentro das barras correspondem às VLs para cada intervalo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados para os modelos multivariados, onde foi empregado o algoritmo de seleção *i*PLS para a construção desses modelos, com a utilização dos dados compactados subdivididos em 15 e 30 intervalos. Consta-se que ao variar a quantidade de intervalos para a construção dos modelos, o algoritmo

*i*PLS selecionou sempre a região espectral que compreende a faixa de 1100-1300 cm^{-1} (intervalo 3 na Figura 2), que corresponde a uma deformação C-O para os ésteres presentes no biodiesel conforme Colthup *et al.* [17], tanto para a determinação de biodiesel como para o óleo vegetal, sendo esta região espectral a que identifica a presença qualitativa e quantitativa destes.

Tabela 1. Resultados obtidos na quantificação do biodiesel em blendas biodiesel/óleo, empregando *i*PLS.

NT	NI	RMSECV	RMSEP	R ²	VL	IS
0	15	0,1853	0,1352	0,9967	4	3
2	15	0,1814	0,1397	0,9966	4	3
4	15	0,1814	0,1279	0,9938	3	3
0	30	0,1866	0,1542	0,9967	3	5
2	30	0,1896	0,1413	0,9966	4	5
4	30	0,1812	0,1530	0,9969	2	5

NT – número de transformadas

NI – número de intervalos

RMSECV e RMSEP – valores expressos em v/v

R² – coeficiente de determinação

VL – variáveis latentes

IS – intervalo selecionado

Para a determinação da quantidade de biodiesel nas blendas, os erros de validação cruzada (RMSECV) tiveram comportamentos semelhantes

quanto ao total de número de intervalos e de transformadas empregados. Entretanto os erros de previsão (RMSEP) foram mais baixos para os

modelos nos quais os espectros foram subdivididos em 15 intervalos. Nesta determinação, o modelo mais representativo (Figura 3) emprega 1/16 da dimensão

da matriz espectral original (108 variáveis), apresentando uma capacidade preditiva superior ao modelo sem os dados compactados (1736 variáveis).

Tabela 2. Resultados obtidos na quantificação do óleo vegetal em blendas biodiesel/óleo, empregando iPLS.

NT	NI	RMSECV	RMSEP	R ²	VL	IS
0	15	0,1604	0,1524	0,9966	3	3
2	15	0,1500	0,0988	0,9980	6	3
4	15	0,1568	0,1427	0,9967	3	3
0	30	0,1428	0,1409	0,9973	7	5
2	30	0,1450	0,1321	0,9972	7	5
4	30	0,1796	0,1570	0,9957	3	5

NT – número de transformadas

NI – número de intervalos

RMSECV e RMSEP – valores expressos em v/v

R² – coeficiente de determinação

VL – variáveis latentes

IS – intervalo selecionado

No caso da quantificação de óleo vegetal, propositalmente presente em algumas amostras, os resultados de RMSEP para os modelos subdividindo os espectros em 30 intervalos mostraram uma maior uniformidade, o que não foi observado nos modelos construídos com os espectros subdivididos em 15 intervalos. Para esta determinação o segundo nível de transformada possibilitou a construção de um modelo com o menor erro de previsão, como pode ser observado na Figura 4.

As Figuras 3 e 4 apresentam as amostras de validação cruzada e de previsão bem ajustadas na curva, indicando que os modelos, tanto para o biodiesel como para o óleo, conseguem quantificar a presença destes nas blendas estudadas.

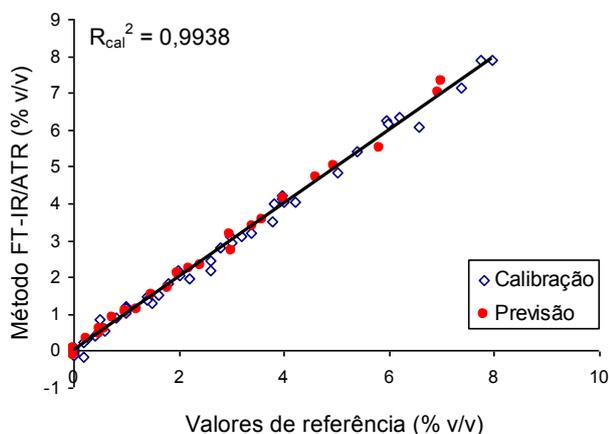


Figura 3. Valores de referência versus valores previstos para o modelo iPLS para a determinação do biodiesel usando o intervalo 3 para os sinais FTIR-ATR com 4 transformadas.

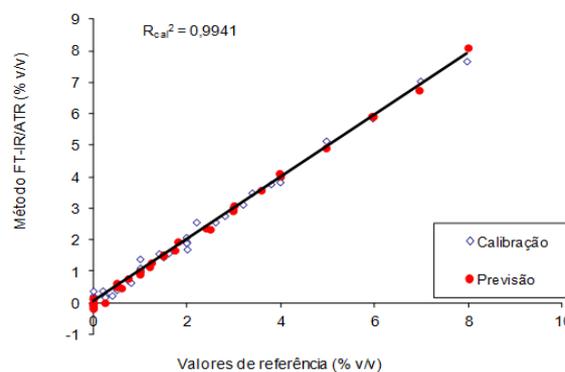


Figura 4. Valores de referência versus valores previstos para o modelo iPLS para a determinação do óleo vegetal usando o intervalo 3 para os sinais FTIR-ATR com 2 transformadas.

Outro aspecto importante que deve ser salientado é que apesar de terem sido utilizados dois tipos distintos de biodiesel (biodiesel de palma e biodiesel de soja) na formulação das blendas binárias e ternárias, os modelos para a quantificação do total de biodiesel presente em cada amostra apresentaram coeficientes de determinação maiores ou iguais a 0,9938, empregando poucas variáveis latentes (de 2-4 variáveis latentes).

4. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a contribuição das *wavelets* Daub4 na redução da dimensionalidade da matriz espectral com a retenção de informações das estruturas químicas presentes, possibilitando assim, a construção de modelos de calibração iPLS mais

robustos, para a quantificação de biodiesel e óleo vegetal nas blendas de biodiesel/óleo vegetal/diesel empregando os sinais de FT-IR/ATR.

Outra importante contribuição deste trabalho foi indentificar qual região do espectro no infravermelho, obtido por reflexão total atenuada, pode modelar tanto a presença do biodiesel nas misturas, quanto a presença de uma provável adulteração, que é o próprio óleo vegetal que deu origem a este biodiesel.

A combinação da regressão *i*PLS aos dados obtidos por FTIR/ATR se mostrou promissora no desenvolvimento de metodologias mais simples, rápidas e não destrutivas para a determinação de biodiesel e adulterações com óleo vegetal em blendas comercializadas desde 1º de janeiro de 2008, quando a adição do biodiesel ao diesel se tornou obrigatória em todo o território nacional.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da FAPERGS, do CNPq e da CAPES.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Knothe, G. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, *10*, 823. [[CrossRef](#)]
- [2] Ferrão, M. F.; Viera, M. D. S.; Pazos, R. E. P.; Fachini, D.; Gerbase, A. E.; Marder, L. *Fuel* **2011**, *90*, 701. [[CrossRef](#)]
- [3] Brereton, R. G. *Chemometrics data analysis for the laboratory and chemical plant*, Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [4] Dantas Filho, H.A. Desenvolvimento de técnicas quimiométricas de compressão de dados e de redução de ruído instrumental aplicadas a óleo diesel e madeira de eucalipto usando espectroscopia NIR, 2007, 111p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [5] Daubechies, I. *Ten lectures on wavelets*. SIAM, Philadelphia, PA, 1992.
- [6] Mallat, S. *A wavelet tour of signal processing*. New York: Academic Press, 1998.
- [7] Jensen, A.; La Cour-Harbo, A. *Ripples in mathematics: The Discrete Wavelet Transform*. Berlin: Springer, 2001.
- [8] Chau, Y.; Liang, J.G.; Xue-Guang, S. *Chemometrics: from basics to wavelet transform*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2004.
- [9] Haaland, D.M.; Thomas, E.V. *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1193. [[CrossRef](#)]
- [10] Konzen, P.H.A.; Furtado, J.C.; Carvalho, C.W.; Ferrão, M.F.; Molz, R.F.; Bassani, I.A.; Hüning, S.L. *Pesquisa Operacional* **2003**, *23*, 189. [[CrossRef](#)]
- [11] Norgaard, L.; Saudland, A.; Wagner, J.; Nielsen J.P.; Munck, L.; Engelsen, S.B. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 413. [[CrossRef](#)]
- [12] Leardi, R.; Nørgaard, L. *J. Chemom.* **2004**, *18*, 486. [[CrossRef](#)]
- [13] Pataca, L.C.M.; Borges Neto, W.; Marcucci, M.C.; Poppi, R.J. *Talanta* **2007**, *71*, 1926. [[CrossRef](#)]
- [14] Parisotto, G.; Marques, M.; Hermes, A.L.; Flores, E.M.M.; Ferrão, M.F. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2009**, *1*, 38. [[Link](#)]
- [15] Parisotto, G.; Ferrão, M.F.; Muller, A.L.H.; Müller, E.I.; Santos M.F.P.; Guimarães R.C.L.; Dias J.C.M.; Flores E.M.M. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5474. [[CrossRef](#)]
- [16] Müller, A. L. H.; Picoloto, R. S.; Ferrão, M. F.; Silva, F. E. B.; Müller, E. I.; Flores, E. M. M. *Drug Test. Anal.* **2012**, *4*, 500. [[CrossRef](#)]
- [17] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, third ed., London: Academic Press, 1990.

Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA

Filipe Q. Mariani, Juan Carlo Villalba, Fauze J. Anaissi*

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos, Rua Simeão Varela de Sá, 03. CEP: 85040-080 – Guarapuava, Paraná.

Article history: Received: 26 August 2013; revised: 14 November 2013; accepted: 21 November 2013. Available online: 31 December 2013.

Abstract: This work describes the structural characterization of commercial clays Argel[®] and Volclay[®] using synchrotron x-ray diffraction. The x-ray diffraction peaks were indexed using the PDF-ICDD crystallographic card, identifying phases such as bentonite, illite, quartz and kaolinite. The most important phase for purposes of intercalation is Bentonite, in which the peak (001) shifts to lower 2 theta angles. Scanning electron microscopy images showed the presence of small crystals on the surface of Argel[®], which differentiated it from Volclay[®]. Analytical data from energy dispersive spectroscopy permitted estimation of the chemical composition, while the vibrational spectra and thermogravimetric curves contributed to the characterization and differentiation of the two clays.

Keywords: clays; bentonite; characterization; X-ray diffraction; synchrotron light

1. INTRODUÇÃO

O uso de argilas tem relatos nos primórdios da civilização, colaborando para satisfazer as necessidades de estética, habitação, alimentação e vestuário. As argilas são uma classe de argilominerais que compõem quase todo tipo de solo e geralmente encontram-se no estado puro em depósitos minerais [1]. São de grande importância na indústria, uma vez que, após extração, beneficiamento e caracterização, são utilizadas como matéria-prima nas indústrias de processamento químico, como na catálise, agente tixotrópico, remoção de poluentes, em cosméticos, nas indústrias: petrolífera, metalúrgica, de borracha, aeronáutica, entre outras [2,3].

Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, com a presença de outros elementos em fases distintas. Devido a sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas de óxido de silício e tetraedros de alumínio (ou outro metal). O empilhamento dessas folhas tetraédricas com octaédricas forma as lamelas [4,5]. A maneira com

que as folhas estão empilhadas difere para os vários tipos de argilominerais e vários tipos de sequências regulares e irregulares podem existir [3]. As ligações fracas entre as camadas são responsáveis pela fácil clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo c, isto é, paralela aos planos basais, de onde resulta a forma, morfologia ou hábito lamelar de grande parte dos argilominerais [1,2].

O que define o tipo de interação existente no argilomineral é a natureza elétrica das lamelas, que podem ser neutras, predominando assim as forças de van der Waals, ou ainda carregadas positivamente (muito rara) ou negativamente (mais comum) predominando as interações eletrostáticas. Por serem fracas, essas ligações se rompem facilmente em determinadas circunstâncias, produzindo uma série de folhas. Esse processo é conhecido como esfoliação, no caso das montmorilonitas, isso ocorre com um aumento da distância basal de até 40 Å [5].

As argilas compreendem um grupo de minerais que se encontram muito bem caracterizado, no entanto, por se tratar em sua maior parte de materiais naturais, está sujeito ao intemperismo. Os intempéries tendem a modificar, ainda que levemente, a maior parte desses e de outros minerais, por isso, ainda que

*Corresponding author. E-mail: fjanaissi@gmail.com

exista uma argila comercial com características bem definidas, essas características tendem a mudar com o tempo fazendo com que o mineral tenha de ser caracterizado novamente e por técnicas mais sensíveis ou de maior energia, como a difração de raios X com fonte de luz síncrotron.

A fonte de luz síncrotron utilizada na análise de difração de raios X de argilas, óxidos, novos materiais, etc., é um tipo de radiação de alta energia, monocromática, produzida por elétrons de alta energia em um acelerador de partículas, sendo de grande utilidade para refinamento estrutural. Um exemplo é a luz síncrotron gerada no acelerador de partículas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na cidade de Campinas, SP. A luz síncrotron abrange ampla faixa do espectro eletromagnético: raios X, luz ultravioleta, e infravermelha, além de luz visível. Esse equipamento permite a montagem de estações de trabalho em suas linhas, onde a radiação gerada pelo acelerador, na faixa espectral de interesse (no caso de difração, os raios X monocromáticos), pode ser dirigida para a amostra, obtendo-se um difratograma de alta resolução e baixo ruído [6].

Dentre os tipos de argila, é de especial interesse o grupo da Bentonita, no qual se encontram as argilas do tipo montmorilonita, que apresentam as menores partículas encontradas em um argilomineral. Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas, dispostas em um arranjo T-O-T (2:1), indicando que se repetem duas camadas tetraédricas alternadas por uma octaédrica de metais (que pode ser Fe, Mg, entre outros; porém, mais comum é o Al) [6]. A camada tetraédrica de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions livres como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , os quais são os responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são passíveis de troca [7]. Na verdade, a natureza dos cátions presentes pode determinar o comportamento da argila em uma variedade de situações; por exemplo, se na estrutura estiverem presentes íons Na^+ , a argila pode expandir-se e absorver água, enquanto que, se o íon for Ca^{2+} , a quantidade de água que permeia entre as lamelas é limitada, de modo que essas não se expandem e permanecem unidas umas às outras por atrações eletrostáticas, que são mais fortes que interações de van der Waals [8-10].

As propriedades de troca iônica das argilas podem ocorrer por duas vias. A primeira é a adsorção

na superfície, e a segunda é o que se chama de troca iônica verdadeira, que é a troca de íons através da camada basal (lamelas) [11, 13]. A troca iônica que ocorre no espaço basal é denominada de intercalação. Outra propriedade importante, conforme inúmeros trabalhos publicados, é com relação a seu potencial catalítico ou suporte para catalisadores [14-19] e síntese orgânica [19-23]. Basicamente, as propriedades de uma argila estão relacionadas diretamente à sua superfície, e essa pode ser modificada, dando origem a novos materiais.

Neste sentido, apresentamos a caracterização estrutural por difração de raios X com luz síncrotron de duas argilas comerciais, acompanhadas de imagens por microscopia eletrônica de varredura, espectros vibracionais e curvas de análise térmica simultânea. A caracterização possibilita um entendimento prévio das argilas para posterior utilização como substrato para modificação com géis inorgânicos para aplicação em catálise, eletrocatalise, fotocatalise, dispositivos eletroquímicos, sensores químicos, etc.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas esmectitas comerciais utilizadas são denominadas de Argel[®] e Volclay[®], pela Buntech (<http://www.bentonit.com.br/>). As argilas foram pulverizadas em almofariz de ágata e classificadas com uma peneira granulométrica de inox (212 μm e 65 mesh) da marca Berbel. A pulverização visa homogeneizar o tamanho de partículas e evitar partículas grandes que ocasionam desvios ou distorções nas medidas físicas. A composição estimada pelo fornecedor é $(\text{Si}_8\text{Al}_{(4-x)}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca})_x)$.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando a linha de luz síncrotron XDR1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A energia de 6,99994 keV, comprimento de onda na borda do ferro (1,77122 Å), com monocromadores de cristal de Si com cortes especiais para as faces Si (111, pico em 16,4163 e FWHM 0,0038 graus) e Si (333, pico em 57,9353 e FWHM 0,0260 graus). A largura do passo utilizado foi de 0,5 graus, com ângulos de varredura entre 4-90° (2 θ). O detector utilizado para a realização das medidas foi por cintilação. O tratamento e indexação dos dados foram realizados utilizando-se os softwares Crystal Diffract[®], Crystal Maker[®], DIFFRAC.EVA[®] e comparados com cartas cristalográficas do PDF2-ICDD. Imagens de microscopia eletrônica de

varredura (MEV) foram obtidas num microscópio MEV-FEG Zeiss modelo ultra Zeiss 55. A análise química quantitativa por energia dispersiva (EDS) foi realizada num MEV-LV Jeol, modelo 5900-LV, equipado com um detector Noram Voyager, disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas-SP. Análises complementares foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da Hitachi, modelo TM3000, acoplado a um espectrômetro por energia dispersiva da Bruker, modelo SwiftED3000. Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Nicolet FTIR, modelo 120, na região de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Curvas de análise térmica simultânea foram realizadas em um equipamento da Seiko, modelo SII 6300/TG-DTA, na faixa temperatura de 30 °C à 1200 °C, razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 ml·min⁻¹).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difratometria de raios X (DRX)

A fonte de luz síncrotron proporciona a utilização de uma radiação eletromagnética emitida

quando partículas relativísticas (elétrons com energia entre 100 MeV a 10 GeV) são defletidas por campos magnéticos. Essa radiação é de várias ordens de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios X e abrange uma ampla faixa espectral. A alta intensidade de fótons gera um número de contagens por segundo (CPS) na ordem de 1×10^4 , dando origem a picos estreitos para os planos de maior cristalinidade, dificultando a indexação dos planos de menor cristalinidade. Essa diferença de intensidade entre os picos no difratograma pode ser minimizada quando optamos pelo uso da escala logarítmica de contagens (Figura 1).

O perfil de difração de raios X para as argilas é bem conhecido, a análise difratométrica revela fases diversas, como ilita, caulim, quartzo e cristobalita (mineral a base de silício), fases comuns em argilominerais naturais e que podem ser decorrentes do intemperismo [24]. Outra característica importante em tais argilas é a posição do pico (001), pois está relacionado com a distância basal das lamelas e é utilizado para identificar argilas esmectitas (Figura 1). Esse pico sofre deslocamento de posição quando incorpora/intercala matéria orgânica, sais, entre outros [24], sendo assim, um parâmetro importante na química de intercalação.

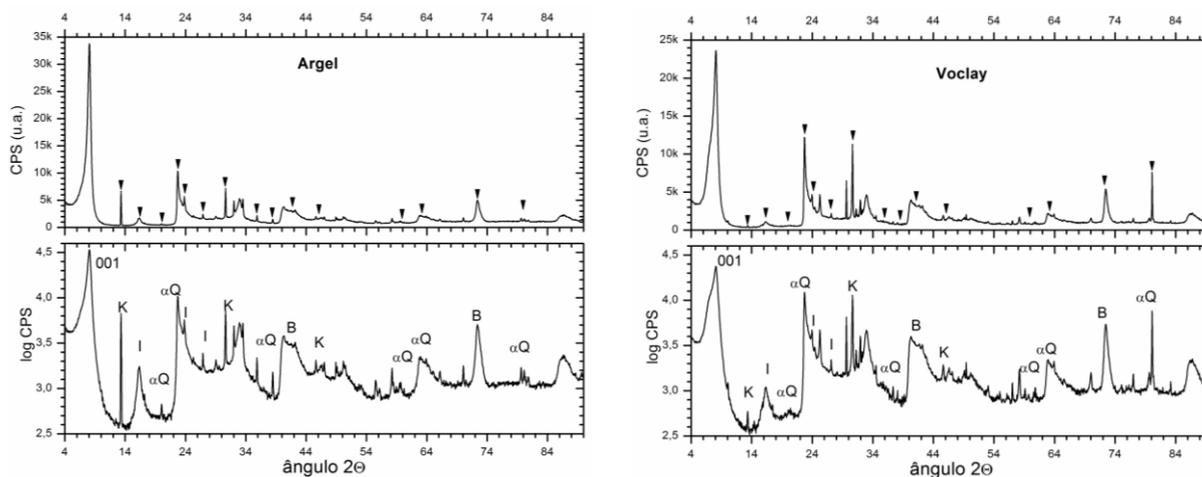


Figura 1. Difratometria de raios X por luz síncrotron para as argilas Argel e Volclay.

Para a argila Argel, o pico (001) encontra-se na posição $2\theta = 8.05^\circ$ e corresponde a uma distância basal 12,60 Å. Enquanto que, o difratograma para argila Volclay, o pico (001) encontra-se na posição $2\theta = 8.07^\circ$ com distância basal de 12,57 Å. Os demais picos foram indexados de acordo com as cartas

relacionadas na Tabela 1. Como em um difratograma de raios X, a intensidade do pico é diretamente proporcional à concentração das espécies, podemos concluir, portanto, que a quantidade de ilita e caulinita, bem como de quartzo estão presentes em maior quantidade na argila Argel. Essas argilas

apresentam outras fases ainda não identificadas, mas que de acordo com a posição e dados da literatura podem ser minerais da classe dos carbonatos ou sulfatos [24].

Tabela 1. Picos indexados dos difratogramas de raios X (Fig. 1) baseado nas cartas do PDF2-ICDD.

Índice	ARGEL				VOLCLAY				Carta ICDD
	[2 θ]	CPS	d	[%]	[2 θ]	CPS	d	[%]	
(001)	8,058	29966	12,60	100	8,07	24605	12,57	100,00	03-0015
K	13,31	6567	6,65	21,91	13,33	317	6,64	1,29	72-2300
I	16,38	1249	5,41	4,17	16,30	645	5,44	2,62	35-0652
α -Q	20,06	190	4,43	0,63	20,02	219	4,43	1,09	03-0015 72-2300
α -Q	22,69	9780	3,92	32,64	22,71	12449	3,92	50,59	75-0443
I	23,82	5164	3,74	17,23	23,98	7732	3,71	31,43	72-2300
I	26,88	1897	3,32	6,33	25,27	3348	3,52	13,61	72-2300 35-0652
K	30,64	6535	2,92	21,81	30,64	7349	2,92	29,87	72-2300
	32,04	4373	2,79	14,59	31,88	766	2,81	3,11	72-2300
	33,03	4340	2,71	14,48	33,02	3238	2,71	13,16	72-2300
α -Q	38,47	710	2,34	2,37	38,08	439	2,36	1,78	72-2300
B	39,95	1942	2,26	6,48	40,01	2141	2,25	8,70	72-2300 75-0443
	42,18	1863	2,14	6,22	41,68	2570	2,17	10,44	72-2300 75-0443
K	45,62	669	1,99	2,23	45,59	551	1,99	2,24	35-0652 75-0443
	46,99	660	1,93	2,2	46,50	519	1,95	2,11	72-2300
	49,02	499	1,86	1,67	49,14	2288	1,85	9,30	03-0015 72-2300
	50,19	861	1,82	2,87	49,22	734	1,82	2,99	72-2300 75-0443
	53,04	150	1,73	0,5	53,11	484	1,73	1,97	72-2300
	55,54	407	1,65	1,36	56,29	111	1,63	0,45	72-2300
	58,22	827	1,58	2,76	58,21	1042	1,58	4,23	72-2300
α -Q	59,61	282	1,55	0,94	59,14	1064	1,56	4,32	72-2300 75-0443
α -Q	62,71	1084	1,48	3,62	62,80	952	1,48	3,87	72-2300
	64,08	918	1,45	3,06	64,08	1139	1,45	4,63	72-2300 75-0443
B	72,34	3761	1,31	12,55	72,42	4627	1,31	18,81	03-0015
α -Q	79,63	604	1,20	2,01	80,51	7739	1,19	31,45	75-0443

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar (EDS)

A Figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para as argilas Argel e Volclay, cuja principal característica são superfícies rugosas. Argila Argel apresenta adicionalmente pequenos prismas retangulares (270 nm de diâmetro x 82 nm de largura) e alguns bastonetes (160 nm x 32

nm), possivelmente quartzo.

Para estimar a composição química aproximada das argilas utilizou-se da técnica de (EDS) acoplada ao MEV. A voltagem utilizada durante a análise foi de 20 kV, com aumento de 1000-5000 vezes. Foram analisados no mínimo cinco pontos por amostra. A análise gerou os dados apresentados na Tabela 2.

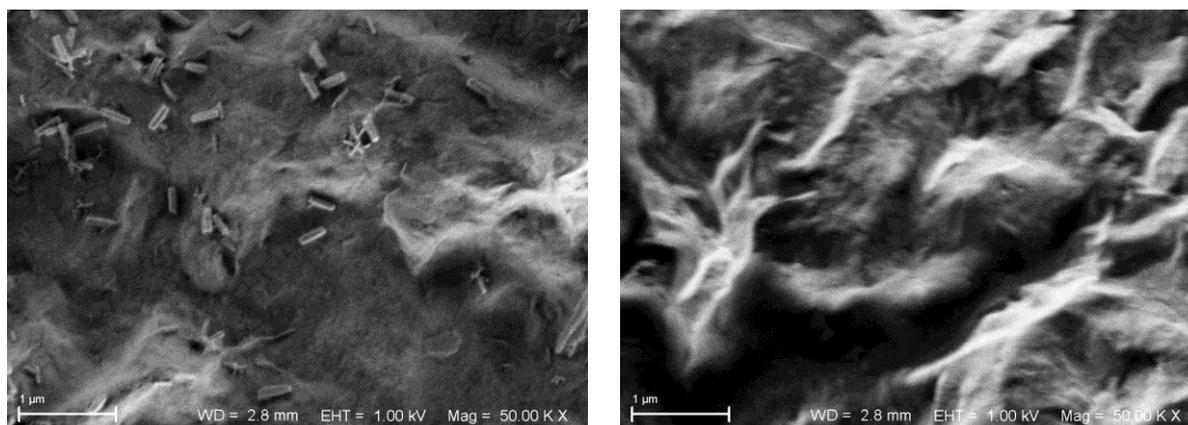


Figura 2. Imagens de MEV para as argilas Argel e Volclay (Mag. 50.000).

Tabela 2. Composição elemental (EDS) e fórmula química para das argilas.

Porcentagem atômica (%)						Fórmula Mínima Aproximada*
Si	O	Al	Mg	Na	Ca	
30,17	27,84	10,06	2,36	2,17	0,97	Argel (Na ₆ ,Mg ₆ ,Ca)·9(Si ₈ ·Al ₃)·5(O ₂₀ (OH) ₄)·30(H ₂ O)
18,68	33,52	7,01	1,11	1,01	0,49	Volclay (Na ₄ ,Mg ₄ ,Ca)·7Si ₈ ·8Al ₃ ·8O ₂₀ ·(OH) ₄ ·15(H ₂ O)

*Quantidade de água estimado por TG-DTA.

Espectroscopia vibracional (FTIR)

Os espectros vibracionais no infravermelho das argilas são mostrados na Figura 3. Espectro para argila Argel apresenta bandas de OH relacionadas à água de hidratação em 3622 cm⁻¹ e 3435 cm⁻¹ e interlamelar 1633 cm⁻¹ [25]. A banda em 1633 cm⁻¹ pode ser utilizada também como parâmetro no estudo de intercalação e modificação da Argel [26,27]. Para a argila Volclay observa-se os mesmos modos vibracionais, que ocorrem nas regiões de 3625 cm⁻¹, 3440 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹. As bandas em 3622 cm⁻¹ e 3625 cm⁻¹ são atribuídas mais especificamente ao estiramento Al₂-OH. As bandas em 3435 cm⁻¹ e 3440 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento Fe-Al-OH, porém, tal atribuição ainda não está bem definida na literatura. As interações das ligações químicas com radiação infravermelha estão associadas aos cátions aos quais a OH⁻ se encontra ligada, o que pode fornecer informações estruturais da argila [28, 29]. As bandas intensas em 1024 cm⁻¹ e 1046 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento Si-O [27].

As bandas em 928 cm⁻¹ e 922 cm⁻¹ correspondem à deformação angular Al₂-OH e, por ser pouco intensa, porém bem definida, indica presença de pouco Fe³⁺ e Mg²⁺. A posição dessas bandas também é dependente da quantidade de alumínio tetraédrico, quanto de Fe³⁺ e Mg²⁺ octaédricos. Variações nas concentrações desses elementos podem causar deslocamento na posição da banda. O ferro e o magnésio deslocam a banda para números de onda menores, à medida que sua concentração aumenta, enquanto que o alumínio desloca para números de onda maiores [25].

Em 798 cm⁻¹ e 795 cm⁻¹, temos um pico, que pode ser associado a uma interação Al-Mg-OH, devido ao fato da argila conter pouco ferro [25]. Tais bandas estão relacionadas à deformação angular tanto da ligação Fe-OH, quanto Mg-OH [25]. Essa banda também pode ser atribuída à mistura dos minerais illita-bentonita, sendo que esta região pode variar de 750-960 cm⁻¹ [29]. As bandas em 450 cm⁻¹ e 464 cm⁻¹ podem ser associadas à deformação Si-OH [29,30].

Os principais modos vibracionais e suas respectivas

atribuições estão sumarizados na Tabela 3.

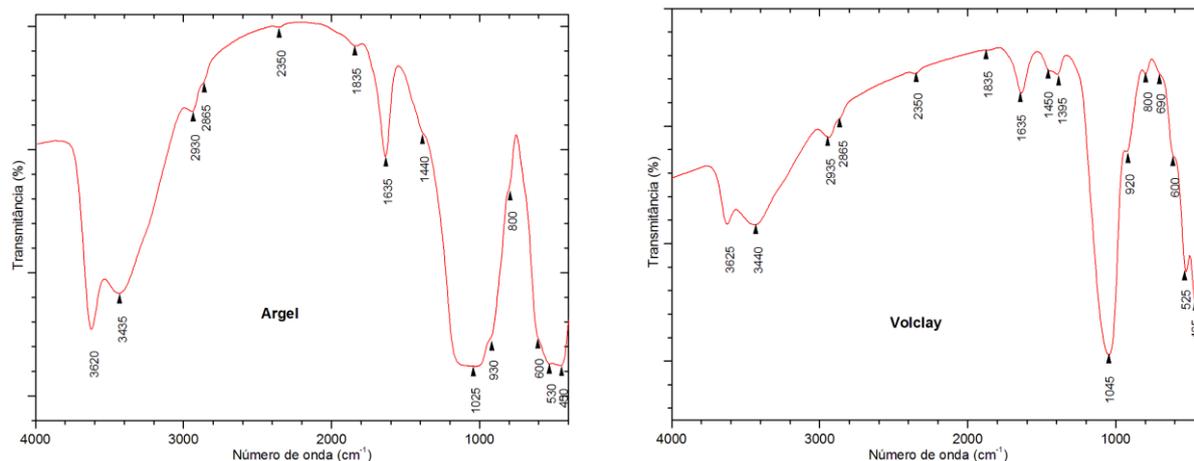


Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho para as argilas.

Tabela 3. Principais modos vibracionais encontrados para as argilas e suas respectivas atribuições (Fig. 3).

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de ligação	Tipo específico de ligação
450	Si-O-Si	Deformação angular
525	Si-O-Al	Si no sítio tetraédrico e Al no octaédrico
660	Al-O, Si-O	Fora do plano acopladas
798	Si-O-Al	Troca de Si por Al nos tetraedros e/ou Quartzo
920	Al-OH-Al	Hidroxila ligada a alumínio e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico
1050	Si-O-Si	Fora do plano
1640	H-O-H	Deformação angular da água interlamelar
3420	H-O-H	Deformação axial da água de hidratação
3620	Al ₂ OH	Deformação axial de hidroxila estrutural da bentonita

Comportamento térmico simultâneo (TG-DTA)

As curvas TG-DTG-DTA da Figura 4 mostram o comportamento térmico das argilas Argel e Volclay na forma de pó. Destaca-se que um primeiro evento de perda de massa ocorre entre 60 °C e 130 °C (evento endotérmico), atribuído a saída de água de hidratação. Esse evento ocorre em duas etapas evidenciando a presença de dois tipos de interação da lamela da argila com a água, fato atribuído à diferença de interação das hidroxilas envolvendo energias diferentes. Assim, as curvas DTA e DTG distinguem a presença de camadas de água ou água em diferentes pontos, ligadas de maneira diferente, atribuímos como água fortemente ou fracamente ligada. Por isso tem-se nas curvas DTG e a DTA três picos de temperaturas diferentes, mas relacionados à saída de água contida no mineral [8,9]. Por exemplo, a água que sai em 160 °C também é chamada de água zeolítica [29].

Um segundo evento característico ocorre acima de 600 °C devido a etapa de desidroxilação dos

argilominerais, para argila Argel esse evento ocorre em 660 °C e para Volclay em 690 °C, tipificando a argila. Esse processo de decomposição é atribuído à ruptura das hidroxilas estruturais, seguido da liberação de água e, devido a isso, é considerado como sendo irreversível. Nas argilas isentas ou contendo muito pouco ferro, o pico de perda de massa ocorre próximo de 700 °C, o que faz com que o número de coordenação do Al⁺³ varie de 6 para 5 [9]. No caso das esmectitas dioctaédricas, a estrutura da argila é mantida até cerca de 800 °C, desta forma, podemos concluir que a Argel apresenta maior quantidade de ferro se comparada com a Volclay.

A presença de picos entre 800-950 °C está associada a quebra do retículo cristalino da argila e formação de quartzo alfa ou de beta mulita, dependendo do tipo de esmectita [9, 30]. Essa transição de fase é de natureza endotérmica e está destacada na curva de DTA (900 °C e 915 °C) e não envolve perda de massa. Para as argilas utilizadas, esse processo é característico na argila Volclay.

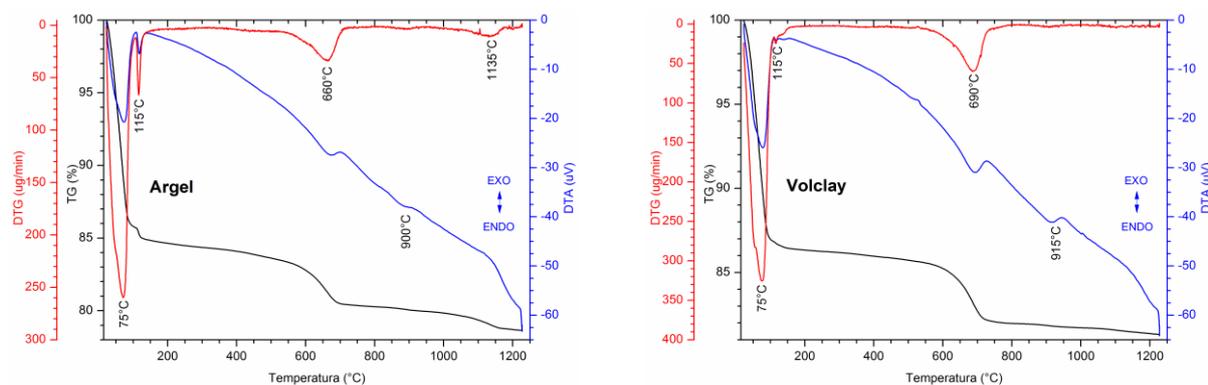


Figura 4. Curvas simultâneas TG-DTG-DTA para as argilas.

4. CONCLUSÕES

A caracterização estrutural de argilas ou sólidos precursores de novos materiais é importante para prever o comportamento mono, bi ou tri-dimensional. O perfil de difração de raios X é a etapa primordial para descrever esse comportamento, e quando obtido via luz síncrotron, a indexação de todas as fases presentes torna-se facilitada. A caracterização estrutural acompanhada de análise morfológica e química possibilitou diferenciar as argilas quanto a sua composição e presença de cristalitos na superfície da Argel. Técnicas complementares de espectroscopia vibracional e análise térmica resultaram na caracterização completa das duas argilas denominadas Argel e Volclay.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento Capes (PNPD-Capes 1456/2013), CNPq, FINEP e Fundação Araucária (Pronex-116-2010/17378) pelo suporte financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). F.Q. Mariani agradece a bolsa DS-Capes.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Moore, D. M.; Reynolds, R. C. Jr. X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals, 2nd ed., New York: Oxford University Press, 1997.
- [2] Cótica, L. F.; Freitas, V. F.; Santos, I. A.; Barabach, M.; Anaissi, F. J.; Miyahara, R. Y.; Sarvezuk, P. W. C. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 187. [[CrossRef](#)]
- [3] Villalba, J. C.; Constantino, V. R. L.; Anaissi, F. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 49. [[CrossRef](#)]
- [4] Lee, O. J.; Kang, I. O.; Cho, W. *J. Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 99. [[CrossRef](#)]
- [5] Anaissi, F. J.; Villalba, J. C.; Fujiwara, S. T.; Souza, C. R. L.; Zamora-Peralta, P. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2006. [[CrossRef](#)]
- [6] Melo, V. F.; Alleoni, L. R. Química e Mineralogia do Solo, Parte I, Viçosa - MG, 529, 2009.
- [7] Available from: <http://lnls.cnpem.br/xrd/>. Access August, 2013.
- [8] Brownlow, A. H. Geochemistry, 1 ed, USA: Prentice Hall, 1975.
- [9] Meunier, A. Clays, 1 ed., Springer Verlag, 2005.
- [10] Santos, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.
- [11] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. Thermal Analysis. In: Bergaya, F.; Theng B. K. G.; Lagaly, G. editors. Handbook of Clay Science. China, 2006. [[CrossRef](#)]
- [12] Nogueira, F. G. E.; Lopes, J.H.; Silva, A. C.; Lago, R. M.; Fabris, J. D.; Oliveira, LCA. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 385. [[CrossRef](#)]
- [13] Murray, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygoskite-Sepiolite and Common Clays, 1 ed. Elsevier, 2007.
- [14] Garrido-Ramírez, E. G.; Theng, B. K. G., Mora, M. L. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 182. [[CrossRef](#)]
- [15] Lenarda, M.; Ganzerla, R.; Storaro, L.; Enzo, S.; Zanoni, R. *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 201. [[CrossRef](#)]
- [16] Zhou, C. H. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53*, 87. [[CrossRef](#)]
- [17] Feng, J.; Hu, X.; Yue, P. L. *Water Res.* **2005**, *39*, 89. [[CrossRef](#)]
- [18] Acchar, W.; Rulff, B. M.; Segadães, A. M. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *42*, 657. [[CrossRef](#)]
- [19] Belver C.; Aranda P.; Martín-Luengo M. A.; Ruiz-Hitzky E. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *147*, 157. [[CrossRef](#)]
- [20] Chamoun, R.; Demirci, B.; Cornu, D.; Zaatari, Y.; Khoury,

- R.; Khoury, A.; et al. *Fuel*, **2011**, *90*, 1919. [[CrossRef](#)]
- [21] Choudhary, V. R.; Mantri, K.; Jana, S. K. *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 57. [[CrossRef](#)]
- [22] Nagendrappa, G. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53*, 106. [[CrossRef](#)]
- [23] Reddy, C. R.; Iyengar, P.; Nagendrappa, G.; Jai, Prakash B. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *229*, 31. [[CrossRef](#)]
- [24] Jha, A.; Garade, A. C.; Shirai, M.; Rode, C. V. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *74*, 141. [[CrossRef](#)]
- [25] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2 ed, Springer, 2009.
- [26] Bish, D. I.; Johnston, C. T. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 297. [[CrossRef](#)]
- [27] Cuadros, J.; Altaner, S. P. *Eur. J. Mineral.* **1998**, *10*, 111.
- [28] Lima Jr., L. G.; Frederico, C. W.; Fernandes, M. V. S.; Loiola, A. R.; Andrade, J. C. R. A.; Moura, C. P.; Mattos, I. C.; Nogueira Neto, J. A.; Silva, L. R. D. *Geochim. Brasili.* **2012**, *25*, 7.
- [29] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llwellyn, P. Thermal Analysis. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Handbook of Clay Science*. China: Elsevier, 2006. [[CrossRef](#)]

Cyano Bridged Bimetallic Compounds of the Type M^{2+} -NC- Fe^{3+} ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) Using the $[Fe(CN)_6]^{3-}$ Building Block and their Antibacterial Evaluation

Mohammad Nasir Uddin*, Jashmin Akter, and Mohammed Abul Manchur

Department of Chemistry, University of Chittagong, Chittagong-4331, Bangladesh.

Article history: Received: 30 August 2013; revised: 06 November 2013; accepted: 16 November 2013. Available online: 31 December 2013.

Abstract: Reactions between $[M(L)]^{2+}$ [$M = Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II)$ and $Ni(II)$] and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ give rise to cyano-bridged assembled bimetallic complexes. Their structures have been proposed by elemental analyses, IR, UV-VIS and ^{13}C NMR spectra, conductance and magnetic measurements studies. The structure is supposed to consist of zigzag chains formed by an alternate array of the cations and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ anion having neutral Ni_3Fe_2 units. Each hexacyanoferrate(III) ion connects three nickel(II) ions using three cis CN⁻ groups and the remaining CN⁻ groups are terminal. The bridging cyanide ligands co-ordinate to the metal ion in a *trans* fashion forming *trans*- $ML(CN)_2$ moieties. Antibacterial activity of some of the prepared complexes has also been investigated against three human pathogen bacteria.

Keywords: cyano-bridged bimetallic complex; $[M(L)]^{2+}$ cations; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ anion; antibacterial studies

1. INTRODUCTION

Multimetallic species are ubiquitous in nature as active sites in a variety of metalloenzymes and are playing a significant and expanding role in industrial chemical catalysts. Such complexes are useful in the storage and transport of active substances through membranes. Mixed ligand complexes have been used in the analysis of semiconductor material. The importance of multimetallic species has prompted a wide range of theoretical treatment including orbital modes for magnetic exchange coupling. Use of two dissimilar metals in the design of coordination compounds can potentially give rise to more complex physical properties and also to an even greater diversity of the polymeric structures [1-3].

It is well known that the cyanide ion can coordinate to one metal ion through the carbon atom acting as a monodentate ligand or connect two metal ions as a bridging ligand through both the carbon and nitrogen atoms. Magnetic interactions between paramagnetic metal ions through the cyanide bridge have been extensively investigated. Stair-shaped 2D honeycomb networks, $[NiL_1]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ and $[NiL_1]_3[Cr(CN)_5(NO)]_2 \cdot 10H_2O$ ($L_1 = 3,10$ -dimethyl-1,3,6,8,10,12-hexaazacyclotetradecane 3,10-dimethyl-

1, 3, 6, 8, 10, 12-hexaazacyclotetradecane), have been reported [4]. Cyanide-bridged bimetallic assemblies based upon hexacyanometalate building blocks, $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M = Fe, Cr, Mn, Co$), provide a rich variety of magnetic and magneto-optical properties [5, 6]. Mallah and co-workers have recently presented a cyano-bridged NiII-CrIII assembly, $[Ni(cyclam)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ [7]. Ohba *et al.* [8] synthesized the interesting polymeric complex, $[Ni(pn)_2][Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot 2H_2O$ ($pn = 1,2$ -diaminopropane), bridged by cyanide ligands between Ni(II) and Fe(III). The addition of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ to $[Cu(L)]^{2+}$ ($L = (N\text{-ethyl})ethylenediamine, (N\text{-propyl})ethylenediamine, diethylenetriamine$) gives a polynuclear complex with cyanide bridges between Cu(II) and Fe(III) of the formula $[Cu(L)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ [9,10]. Suzuki *et al.* [11] and Zou *et al.* [12] prepared and characterized cyanide-bridged complexes of $[Cu(L)]_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ ($L = dipropylenetriamine$).

The literature survey reveals that such cyanide-bridged complexes show some exceptional structural behavior especially when one of the metals is iron. The mixed metal complexes have been found to be of the type $[ML_x][M'Ly]$ where, $M = Cu, Cd, Ni, Co, Zn$ and $M' = Hg, Lx = ethylenediamine, aniline, NH_3$

*Corresponding author. E-mail: nasircu72@gmail.com

and $Ly = I, SCN^-$ [13]. In continuation, an attempt has been taken to prepare some of the bimetallic complexes using $[Fe(CN)_6]^{3-}$ block. Spectral studies (UV, FTIR, NMR), magnetic susceptibility and conductance values of the prepared complexes help to characterize their structural features. Antibacterial activities of some of the prepared complexes have also been investigated.

2. MATERIAL AND METHODS

Chemicals

Ethylenediamine, aniline, methanol, chloroform and N, N-dimethylformamide (DMF) were obtained from Aldrich Chemical Company Ltd. Ammonium nitrate and potassium hexacyanoferrate were obtained from M/S Merak (Germany). Perchloric acid, nitric acid, sulphuric acid and ammonia were obtained from BDH Chemicals Ltd. All chemicals except solvent were used as received. Solvents were dried by standard methods and distilled under an inert atmosphere.

Analytical Methods

The analyses of the metal contents of the prepared complexes were obtained by Atomic Absorption Spectrophotometer (model Thermo Scientific ICE-3000) from Biological Laboratory of Chittagong University, Chittagong. The Infrared spectra of the prepared complexes were obtained by FTIR spectrophotometer (Model- 8900, Shimadzu, Japan) using KBr as the matrix in the range $400-4000\text{ cm}^{-1}$ from research laboratory of the Department of Chemistry, C.U. Chittagong. Polystyrene was used as the standard to calibrate the spectrophotometer. Electronic absorption spectra were run on Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer (Model-1800) using 1 cm cells. An electro thermal melting point apparatus was used for the determination of the melting or decomposition points of the complexes. Using N, N-dimethylformamide (DMF) as the solvent, solutions of the complexes (of the order of 10^{-3} M) were used for conductivity measurements. Conductivity measurement was performed on a Philips Conductivity Meter (Model-HI 9255). Determination of conductivity of an electrolytic solution involves measuring of the electrical resistance of that solution at a particular temperature, usually 25°C . Magnetic susceptibility values of some of the prepared complexes were determined using the

Magnetic Susceptibility Balance, (Sherwood Scientific) from in the laboratory of Chittagong University, Bangladesh.

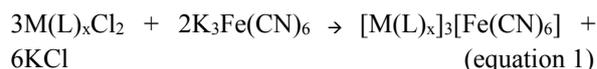
Preparation of Bimetallic Complexes

Preparation of $[M(L)_x]_3[Fe(CN)_6]_2$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ Solution: 2 mmol (0.65 g) potassium hexacyanoferrate was dissolved in about 40 mL of water. A clear solution of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ solution was formed.

$[M(L)_x]^{2+}$ solution: In another beaker, 2 mmol (0.589 g) of water soluble metal salts, chloride, nitrate or sulphate was dissolved in about 50 mL of water. An excess amount of ethylenediamine, concentrated ammonia or aniline was added to it drop wise. The mixture solution was heated to boil for about 12-15 minutes.

$[M(L)_x]_3[Fe(CN)_6]_2$: Both the solutions were mixed together in their hot states (equation 1). The mixture was stirred for sometimes and allowed to cool with frequent stirring. The precipitate was formed almost immediately and the solid product formed was filtered off and washed with water and dried over calcium chloride.



The following bimetallic complexes were prepared by procedure as stated above:

$\{[Zn(en)_3]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color : Yellow; Yield : 95%; m. p. : $>200^\circ\text{C}$); $\{[Cd(en)_3]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Yellow; Yield : 95%; m. p. : $>200^\circ\text{C}$); $\{[Ni(en)_3]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: black; Yield : 95%; m. p. : $>200^\circ\text{C}$); $\{[Co(en)_3]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Brown; Yield: 95%; m. p.: $>200^\circ\text{C}$); $\{[Cu(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Deep green; Yield: 95%; m.p. : $>200^\circ\text{C}$); $\{[Zn(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Yellow; Yield: 90%; m. p.: $>200^\circ\text{C}$); $\{[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Green; Yield: 95%; m. p.: $>210^\circ\text{C}$); $\{[Cu(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Brown; Yield: 95%; m.p.: $>200^\circ\text{C}$); $\{[Co(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Redish brown; Yield: 95%; m.p.: $>200^\circ\text{C}$); $\{[Cd(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Orange; Yield: 95%; m.p.: $>200^\circ\text{C}$); $\{[Cd(\text{Aniline})_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color : Whitish Brown; Yield: 90%; m. p. : $>210^\circ\text{C}$); $\{[Cu(\text{Aniline})_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Deep green; Yield: 95%; m.p.: $>200^\circ\text{C}$); $\{[Ni(\text{Aniline})_6]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (Color: Dark green; Yield: 95%; m.p.: $>200^\circ\text{C}$).

Test For of Antimicrobial Evaluation

Some of the new synthesized complexes were screened for their antibacterial activity against 6 different types of bacteria, gram positive- *Bacillus cereus*, gram negative- *Salmonella typhi*, *Escherichia coli* regarded as pathogen to man by the agar well diffusion method. All media and bacteria suspension were prepared using a suitable method. The in-vitro evaluation of antimicrobial activities was performed according to the diffusion technique. The bacteria were grown in nutrient broth at 37°C for 24 hours. The complexes were tested using diffusion on solid media. Sterile (5 mm) diameter sensitivity paper disc were impregnated with concentration of dimethyl formamide (DMF) and their bimetallic complexes at concentration of 50 $\mu\text{g cm}^{-3}$ and placed in the nutrient agar. The plates were then incubated for 24 hours. Additionally antibiotics disc for cephalosporin were tested as positive control. The results were recorded by measuring the growth inhibition (% zones of inhibition) surrounding the disc [13,14].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Bimetallic mixed-ligand complexes were prepared by the reaction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ with a different metal complexes using water as the solvent. All the complexes were obtained almost immediately after mixing of the component metal complex solutions. The reaction mixture was heated for about one hour at low temperature. The precipitate formed was separated out by filtration and preserved in a desiccator. During preparation of $\{[\text{Cd}(\text{aniline})_6]_3[\text{FeCN}_6]_2\}$, the $[\text{Cd}(\text{aniline})_6]^{2+}$ complex solution was heated to dissolve the oily layer formed due to the presence of aniline. No sharp melting point was obtained. All complexes were decomposed at respective point. All complexes are insoluble in chloroform. Some of them are moderately soluble in methanol. All complexes are highly soluble in DMF.

Qualitative Characterization

Primarily, the complexes of mixed metals were characterized qualitatively by the following procedure:

A little amount of the prepared complex was taken in a test tube. Then concentrated nitric acid (HNO_3) was added to the sample and gently warmed on a water bath for the decomposition.

(a) Identification test of Cd^{2+} ions: The sample which is acidic, add a few drops of potassium ferrocyanide $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Greenish white precipitate or coloration confirms Cd^{2+} ion.

(b) Identification test of Cu^{2+} ions: The sample which is acidic, add a few drops of potassium ferrocyanide $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. If copper is present, a maroon precipitate of $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ will appear and the coloration confirms Cu^{2+} ion.

(c) Identification test of Fe^{3+} ions: Add 1 mL of $\text{HCl}(\text{conc.})$, 2 mL of H_2O and a few drops of KSCN to a test tube. The appearance of a dark red color due to the production of $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ complex ion confirms the presence of iron.

(d) Identification test of Ni^{2+} ions: Make the solution slightly alkaline with NH_4OH . Add a few drops of alcoholic dimethylglyoxime, ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$). If nickel is present, a red solution of nickel(II) dimethylglyoxime, $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2$ should appear.

(e) Identification test of Zn^{2+} ions: In the solution, NaOH is carefully added in a drop wise manner, white $\text{Zn}(\text{OH})_2$ will precipitate and if excess NaOH is added, then it is dissolve in excess NaOH .

The Ni^{2+} and Fe^{3+} ions can be separated by adding ammonia. The Ni^{2+} ion is converted to the deep-blue hydroxo-complex ion, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, which stays in solution. While the Fe^{3+} ion, which does not readily form a hydroxo-complex with ammonia, re-precipitate as iron(III) hydroxide.

IR Spectra

The infrared spectra for the present complexes were taken in the range 400-4000 cm^{-1} that help to indicate the main $\nu\text{C-H}$, $\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, $\nu\text{C-N}$, $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{M-N}$ etc. stretching modes. With few exceptions, it is a general observation that the spectrum behavior of the free ligands changes by the interpretation of the band shifts which depends on the attribution of the observed frequencies. For the present systems the infrared spectra of the metal complexes ([Table 1](#)) provide information about their formation.

The bands 3320–3295, 2990–2965, 1600–1585 and 1580-1520 assigned to $\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ (aromatic) for the bimetallic complexes have been stated by Pryma and Hamza *et al.* [15-16]. Otherwise, broad absorption bands due to the N–H ($\sim 3234 \text{ cm}^{-1}$) or C–H ($\sim 3095 \text{ cm}^{-1}$) stretching as well as deformation vibrations (NH_2 , 1630–1578 cm^{-1}) are

present together with the pattern of fingerprint region corresponding to the three coordinated molecules of en [17]. The bands appearing at 1315-1400 cm^{-1} have been assigned to $\nu_{\text{C-N}}$ mode [13].

A number of authors have assigned a band near 2060 - 2136 cm^{-1} to $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ for bimetallic complexes [18-21]. The frequencies near 2115 cm^{-1} are assigned as the nonbridging CN stretching vibrations. The vibration frequency of free CN^- anion of terminal coordinated cyanide groups at 2080 cm^{-1} is blue shifted due to a coordination, removing electrons from weakly antibonding 5σ orbital during metal-carbon σ bond formation, like in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ which displays one sharp absorption band at 2118 cm^{-1} [17]. The shift of $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ to higher wave number (2140 cm^{-1}) compared with that of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ or $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (2119 cm^{-1}) suggests a lowered symmetry about the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ entity and the formation of CN^- bridges [5,6,22]. The higher frequencies of $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ that appear at 2153- 2146 cm^{-1} than the peak observed in $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, are assigned to the stretching vibration of the equatorial CN^- ligands in agreement with the M-CN-M' bridging nature of these cyano groups. The $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ stretching frequencies of these CN groups depend on the electronegativity, crystal field stability, oxidation number, and coordination number of the metal ion [23].

On the basis of these studies, the band observed for the present complexes in the regions of 970-1260, 1520-1600, 1332-1468, 2040-2361 cm^{-1} have been assigned as due to $\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C-N}}$, and $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, respectively. Appearance of strong $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ modes of the prepared bimetallic complexes in the regions 2040-2100 and 2100-2361 cm^{-1} is a good indication of M-CN-Fe coordination of the cyanato group. For all the complexes, the presence of $\nu_{\text{M-N}}$ vibration at 420-690 cm^{-1} confirms coordination and N- donor character of the ligands to the metal ion [24, 25].

The Electronic Spectra

The visible ultraviolet spectroscopy is a simple but powerful tool for the interpretation of chemical bonds and structure of most chelates. Because of the insolubility of the presently prepared complexes in common organic solvents, the spectra of the prepared complexes were run in dimethylformamide. The peaks observed below 350 nm are assumed as due to $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \sigma^*$ transitions. And the peaks observed near 420 nm may be assigned as LMCT due to the presence of ferrichexacyanate which is assumed

by comparison with the solution spectrum of the complex. Some intense bands below 500 nm can be assigned to the absorptions of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [26]. All show an absorption band at longer wavelengths compared to that of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. The bands at around 530 nm in the visible region for the prepared complexes can be assigned to $d-d$ transition. The shift to longer wavelengths is attributed to stabilization of the Fe(III) d orbitals due to the weakening of the σ -donor properties of the CN^- ligands. The observation of a near-IR absorption band for the Zn(II) complex as well as the Cd(II) complex suggests that this band is not an inter valence charge transfer band [5].

^{13}C NMR Spectra

Splitting of the ^{13}C NMR signal approximately at 132.5 (δ) for the complex, $[\text{Zn}(\text{Ani})_6]^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^{3-}$ indicates the presence of both nonbridged and bridging cyanate [27]. In addition multiplet at 135(δ) complies with phenyl group of aniline.

Magnetic Measurements

From the experimental values of magnetic measurements of some of the prepared complexes, it is revealed that $\{[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$ and $\{[\text{Cd}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$ complexes are diamagnetic thus indicating the d^{10} electronic configuration in such complexes. The effective magnetic moment for remaining complexes at room temperature was above 2.00 B.M. and it is higher than expected the spin-only value but similar to the value of 2.25 B.M. obtained for $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. From the experimental values of magnetic measurements of some of the prepared complexes, it is found that magnetic moments of some of the complexes are lower than the expected theoretical spin only values. The possible reason of such lower magnetic moment may be due to some antiferromagnetic interactions in the mixed metal complex. The exchange interactions seem to be super exchange type and most likely through the cyanato groups. However, weak bonds and longer bond lengths may hide or prevent possibility of exchange interactions.

Molar Conductance

The molar conductance values of the presently prepared complexes are shown in Table 1 (Solution of complexes is ca. 10^{-3} M). The low conductance values

03-106 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ of the prepared complexes in DMF solutions strongly support proposed formulation of the prepared complexes. This suggests +2 oxidation states of the metal ions present in such complexes.

Structure of Compounds

Discussion on structures of bimetallic assemblies available in the literature helps to exploit the probable geometry of the presently prepared complexes. The structure of compound $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ shows polymeric zigzag chains which is formed by an alternated array of *cis*- $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ cations and $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anions. Nitroprusside anions are bridged to two *cis*- $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ units through two CN- equatorial ligands in *cis*. The NO ligand and the other three CN- ligands are monodentate [23]. The unique structure of

$[\text{Zn}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ consists of polymeric anionic chains of alternating $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ units and cationic trinuclear entities, $[\text{Zn}(\text{cyclam})-\text{Fe}(\text{CN})_6-\text{Zn}(\text{cyclam})]$ [28]. In Bimetallic assemblies, $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ both *cis* and *trans* $[\text{Ni}(\text{en})_2]$ and $[\text{M}(\text{CN})_6]$ moieties are linked to give S-shaped Ni-NC-M-CN-Ni-NC-M-CN-Ni units which are cross linked to give ribbons. The asymmetric unit consists of two $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions, two *cis*- $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ cations, one *trans*- $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$. A polymeric zigzag chain is formed by the alternate array of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and *cis*- $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ ions, and two zigzag chains are combined by *trans*- $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$, providing a novel rope-ladder chain [29]. Present prepared bimetallic complexes, $[\text{M}(\text{L})_x]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ are supposed to possess the zigzag chains formed by an alternate array of the *cis*- $[\text{M}(\text{L})_x]^{2+}$ cations and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anion having neutral Ni_3Fe_2 units as shown in Figure 1. However, actual geometry is difficult to elucidate without crystallographic studies.

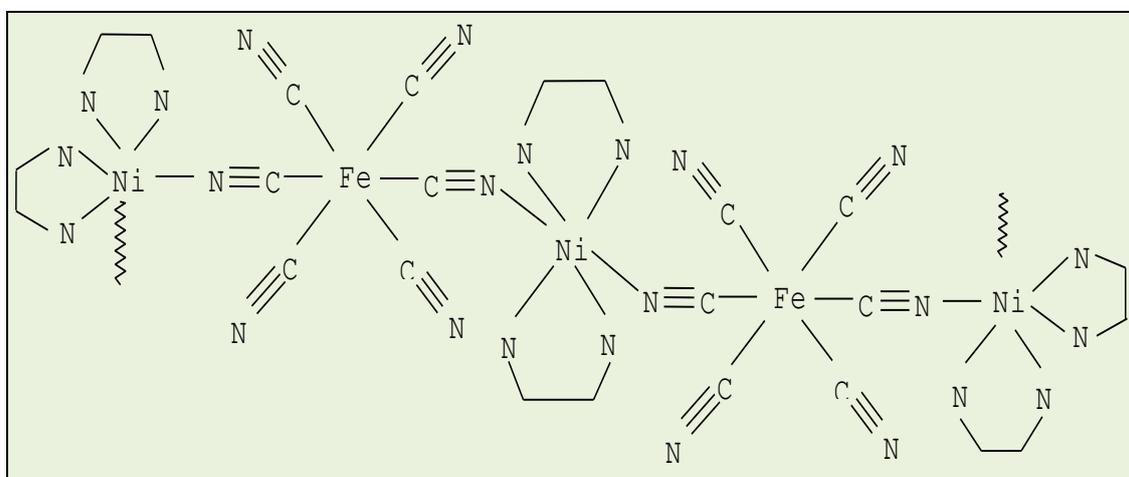


Figure 1. Proposed structure of the $[\text{M}(\text{L})_x]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ complexes.

Effect of Chemicals on Bacterial Growth

In the present work, the some of the prepared complexes, S_1 , S_3 , S_4 , S_6 , S_8 , S_{11} , S_{12} , were selected for antibacterial activity against three human pathogenic bacteria. The results of the inhibition zone of the selected bacteria due to the effect of compounds are graphically presented in figure 2. The enhanced activity of the complexes is shown in figure 3.

It is found that, compounds S_6 , S_8 , S_{11} , S_{12} are comparatively more effective against *all* testec organisms. They are quite effective against *Salmonella typhi*. S_4 , S_5 are less effective against the tested organisms. S_1 , S_4 and S_7 are found to be almost

inactive against *Bacillus cereus*. Antibacterial activity of the complexes can be explained by the some important factors such as nature of the metal ion, metal ion coordinating site, hydrophilicity, hypophilicity and presence of co-ligands may have considerable influence on the antibacterial activity. The chelate complexes may deactivate various cellular enzymes which play vital role in various metabolic pathways of these microorganisms. Other factors such as solubility, conductivity and dipole moment affected by the presence of metal ions, may be the reasons for the increased biological activities of the metal complexes. Therefore the antibacterial activity of the metal complexes cannot be ascribed to

chelation alone but it's an intricate blend of all of the above contributions.

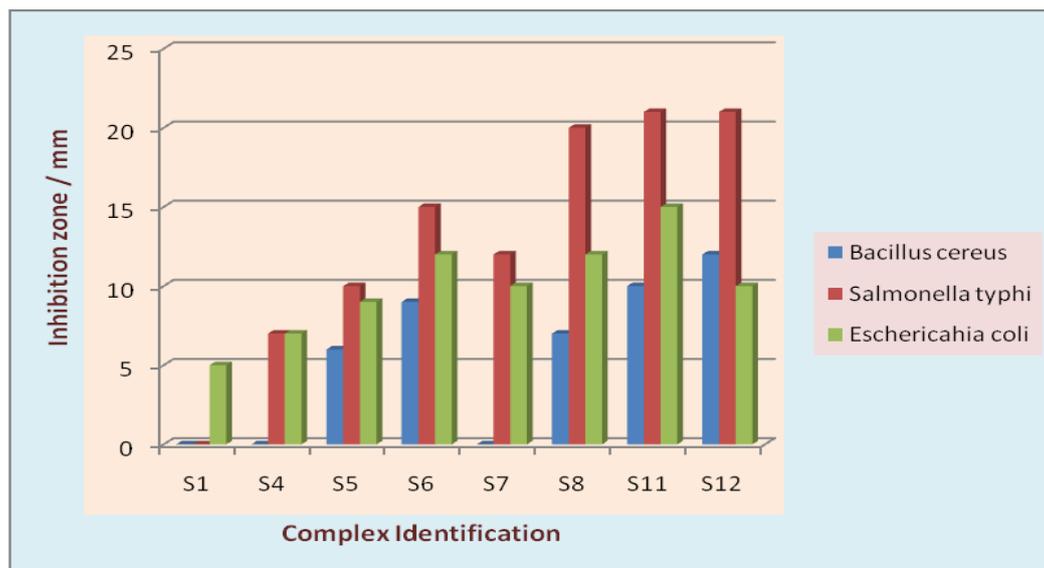


Figure 2. The antibacterial activity of the tested metal complexes.

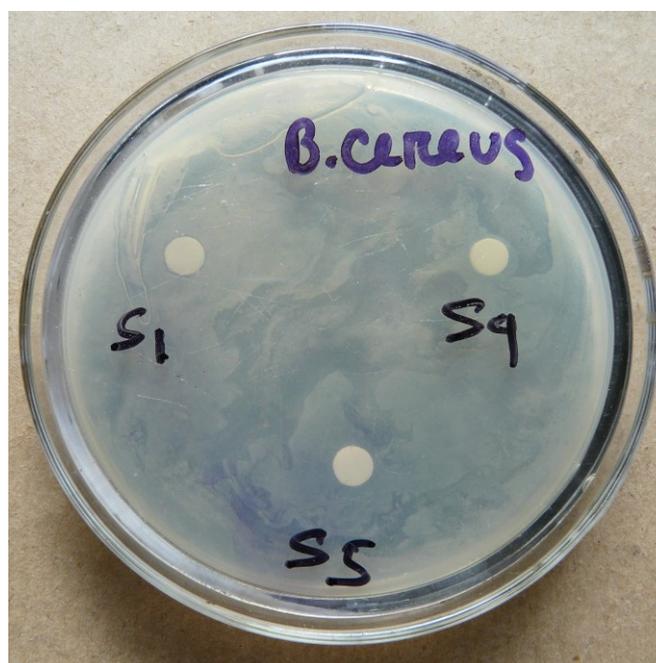


Figure 3. Zone of inhibition against *Bacillus cereus* by complexes S₁, S₄, and S₅.

4. CONCLUSION

A series of new bimetallic materials based on the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ building block has been described. The coordination chemistry of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anion has been extended to its association with the $[\text{M}(\text{L})_6]^{2+}$ complexes. The complexes have been found to be of the type $[\text{ML}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ where, M = Cu,

Cd, Ni, Co, Zn and L = ethylenediamine, aniline, NH_3 . The infrared spectra and metal analysis data indicate the formation of such complexes. Conductivity measurements indicate their electrolytic nature and +2 oxidation state of the metal ions present in such complexes. The magnetic measurements indicate some of the complexes to show antiferromagnetic interactions. The high yield of the

complexes indicates good possibilities of their analytical uses to determine metal contents of some related compounds. Further works are required to exploit and ascertain such possibilities. Biological screening of these compounds demonstrated their promising activity against different microbes.

5. REFERENCES AND NOTES

- [1] Chandra, S.; Tyagi, M. *J. Indian Chem. Soc.* **2008**, *85*, 42.
- [2] Prasad, R. N.; Sharma, K. M.; Agrawal, A. *Indian J. Chem.* **2007**, *46A*, 600.
- [3] Prasad, R. N.; Sharma, K. M.; Agrawal, A. *J. Indian Chem. Soc.* **2007**, *84*, 742.
- [4] Kou, H.Z.; Gao, S.; Ma, B.Q.; Liao, D.Z. *Chem. Commun.* **2000**, 713. [[CrossRef](#)]
- [5] Tchouka, H.; Meetsma, A.; Browne, W. R. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10557. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- [6] Bellouard, F.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C.J.; Woike, Th. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1615. [[CrossRef](#)]
- [7] Ferlay, S.; Mallah, T.; Vaissermann, J.; Bartolome, F.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2481. [[CrossRef](#)]
- [8] Ohba, M.; Ōkawa, H.; Ito, T.; Ohto, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1545.
- [9] Bertini, I.; Luchinat, C.; Mani F.; Scorzafava, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1333. [[CrossRef](#)]
- [10] Kou, H. Z.; Liao, D. Z.; Cheng, P.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Wang, G. L.; Yao, X. K.; Wang, G. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1503.
- [11] Suzuki, M.; Uehara, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3134. [[CrossRef](#)]
- [12] Zou, J.; Xu, Z.; Huang, X.; Zhang, W. L.; Shen, X. P.; Yu, Y. P. *J. Coord. Chem.* **1997**, *42*, 55. [[CrossRef](#)]
- [13] Uddin, M. N.; Chowdhury, D. A.; Islam, J. *Chiang Mai J. Sci.* **2013**, *40(X)*, 1.
- [14] Uddin, M. N.; Chowdhury, D. A.; Islam, M. T.; Hoque, F. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2012**, *4*, 273. [[Link](#)]
- [15] Pryma, O. V.; Petrusenko, S. R.; Kokozay, V. N.; Shishkin, O. V.; Zhigalko, M. V.; Linert, W. *Heterometallic Coordination Polymers, Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1117.
- [16] Hamza, A.; Bashammakh, A. S.; Al-Sibaai, A. A.; Al-Saidi, H. M.; El-Shahawi, M. S. *J. Hazardous Materials* **2010**, *178*, 287. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- [17] Trávníček, Z.; Zbořil, R.; Matiková-Mařarová, M.; Drahoš, B.; Černák, J. *Chemistry Central J.* **2013**, *7*, 28. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- [18] Dobrzanska, L.; Wrzeszcz, G.; Grodzicki, A.; Rozploch, F. *Polish J. Chem.* **2000**, *74*, 1017.
- [19] Cernak, J.; Skorsepa, J.; Aboud, K. A.; Meisel, M. W.; Orendac, M.; Orendacova, A.; Feher, A. *Inorganica Chimica Acta.* **2001**, *326*, 3. [[CrossRef](#)]
- [20] Rao, K. M.; Rymmai, E. K. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2001**, *113*, 29.
- [21] Tomkiewicz, A.; Klak, J.; Mrozinski, J. *Materials Sci-Poland* **2004**, *22*, 253.
- [22] Kou, H.; Gao, S.; Bu, W.; Liao, D.; Ma, B.; Jiang, Z.; Yan, S.; Fan Y.; Wang, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2477.
- [23] Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Woike, Th.; Clemente-Juan, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 87. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- [24] Ajaily, M. M. El.; Maihub, A. A.; Aboukrisha M.; Salem, A. I. *Jerash for Res. and Studies*, Part 1, **2002**, *6*, 7.
- [25] Raman, N.; Raja, Y. P.; Kulandaisary, A.; *J. Indian Academy of Sci.* **2001**, *113*, 183. [[CrossRef](#)]
- [26] Dai, Y.; Chen, X.; Cheng, P.; Liao, D.; Yan S.; Jiang, Z. *Transition Metal Chem.* **2004**, *29*, 12. [[CrossRef](#)]
- [27] Janial, C.; Dorn, T.; Paulsen, H.; Wrackmeyer, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1663.
- [28] Colacio, E.; Ghazi, M.; Stoeckli-Evans, H.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4876. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- [29] Eriksen, J.; Hazell, A.; Jensen, A.; Jepsen J.; Poulsen R. D. *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 551.

Óxidos Mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ como Inibidores de Corrosão do Aço SAE 1020

Marcelo Rodrigues da Silva^b, Andressa Del Fraro Frederico^a, Aruã Clayton da Silva^a, Jonatan Renan Montanucci^a, Osmar Batista Junior^a, Rafael Melquiades^a, Luiz Henrique Dall'Antonia^{a,*}

^aDepartamento de Química, Centro de Ciências Exatas, UEL, CP 6001, 86051-980 Londrina, PR, Brasil.

^bFaculdade de Engenharia/Colégio Técnico Industrial (CTI), UNESP, CP 473, 17033-360 Bauru, SP, Brasil.

Article history: Received: 04 October 2013; revised: 24 October 2013; accepted: 28 October 2013. Available online: 31 December 2013.

Abstract: This paper describes the use of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ mixed oxides synthesized by sol-gel process with different amounts of ZrO_2 (5%, 10%, 15% and 20% by mass) in the Al_2O_3 matrix and different temperatures of calcination, such as interesting inhibitor materials of corrosive processes of SAE 1020 steel. The materials were characterized by Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques. FTIR spectra show the typical Al-O and Zr-O bonds vibrations in the mixed oxides. The XRD patterns of the samples calcined at 800 °C and 1000 °C shows the ZrO_2 tetragonal and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ face-centered cubic (FCC) phases. The corrosion tests showed that the SAE 1020 steel covered with mixed oxides have an anodic passive region, thereby inhibiting the corrosive processes on the metal surface. Furthermore, the found values for steel coated with mixed oxide synthesized indicate a decrease in corrosion potentials (E_{cor}) and corrosion current (i_{cor}). With respect to different samples of mixed oxides, the sample with 20 % of ZrO_2 in the Al_2O_3 matrix proved to be the best inhibitor of steel corrosion, with the lowest values of corrosion potential and corrosion current, - 1.32 V and 0.31 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectively.

Keywords: corrosion inhibition; nanoceramic; oxides; steel

1. INTRODUÇÃO

Processos corrosivos estão presentes a todo o momento no nosso cotidiano: eletrodomésticos, automóveis, grades e, principalmente, na construção civil. Economicamente, os prejuízos gerados pela corrosão são de custo extremamente elevado. Para amenizar estes prejuízos, as peças metálicas podem passar por pré-tratamentos com inibidores de corrosão antes que uma cobertura orgânica seja aplicada, a fim de melhorar a adesão entre o polímero (tinta) e o metal e fornecer a proteção anti-corrosiva por um longo prazo [1, 2].

Os processos clássicos de pré-tratamento utilizados hoje em dia são a base de soluções de ácido fosfórico e com metais dissolvido (zinco, níquel, manganês), mais conhecidos como fosfatos de zinco/níquel e tricatônico que contém os três metais dissolvidos [3, 4]. Devido a alta geração de resíduos dos pré-tratamentos clássicos, novos pré-tratamentos ecologicamente corretos estão sendo desenvolvidos.

Estes novos tratamentos são preparados com materiais à base de nanopartículas isentas de metais pesados e fósforo [5, 6].

Atualmente, o processo de fosfatização, um dos mais tradicionais, vem sendo substituído significativamente por processos a base de nanotecnologia através da deposição de filmes nanocerâmicos, que são de fácil aplicação, apresentam redução no consumo de água, energia e insumos químicos, bem como a redução da linha de tratamento e o tempo de exposição ao processo conferindo maior condutividade [5]. Neste contexto, filmes finos nanocerâmicos a base de zircônia e alumina surgem como interessante materiais, pois são de fácil síntese e fácil aplicação nos substratos metálicos e apresentam resultados satisfatórios na inibição da corrosão do aço, aço galvanizado e do alumínio [7-10].

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um material cerâmico de grande aplicação tecnológica devido ao

*Corresponding author. E-mail: luizh@uel.br

seu elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste, elevada estabilidade química, baixa condutividade elétrica, resistência ao ataque químico e estabilidade a elevadas temperaturas [11, 12]. Dentre suas inúmeras aplicações tecnológicas, destacam-se a utilização do óxido como catalisador, suporte para catalisadores metálicos nanoparticulados, material isolante devido sua baixa condutividade elétrica, material inibidor de corrosão, entre outras [13-15]. Contudo, a cerâmica de alumina isoladamente apresenta algumas restrições quanto as suas propriedades, tais como a baixa tenacidade à fratura e, para cerâmicas de alumina mais comuns (microestrutura mais grosseira), baixa resistência a flexão, que limitam sua aplicação isoladamente. Neste contexto, a inclusão de outros óxidos na matriz do Al_2O_3 proporciona melhoras em suas propriedades. Por exemplo, com a adição de ZrO_2 em diferentes proporções em massa obtém-se um óxido misto com maior tenacidade [12, 16, 17].

O dióxido de zircônio (ZrO_2) é um dos mais importantes óxidos cerâmicos devido suas inúmeras propriedades, destacando-se: elevada dureza, excelente estabilidade química, estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência a abrasão, entre outras [18, 19]. Considerando estas interessantes propriedades, o ZrO_2 pode ser usado como catalisador, suporte para ancorar diversos catalisadores na forma de nanopartículas, na forma de filmes finos podem ser usados como isolantes térmicos [20, 21, 22] e na forma de nanopartículas tem se destacado como um excelente material a ser usado em peças metálicas como revestimento anticorrosivo [7, 23, 24].

A inclusão de determinadas quantidades em massa de ZrO_2 na matriz de Al_2O_3 , formando óxidos mistos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{xZrO}_2$ é uma metodologia interessante do ponto de vista científico e tecnológico, pois obtém-se um material com propriedades superiores aos materiais isolados [25-27]. Pierre et al. [25] investigaram as propriedades mecânicas de óxidos mistos de Al_2O_3 com diferentes quantidades em massa de ZrO_2 . Os resultados mostraram que a inclusão de nanopartículas de ZrO_2 na matriz da alumina inibi o crescimento de grãos do material, acarretando em um aumento das propriedades mecânicas [25]. Uma das aplicações dos óxidos mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ que mais tem chamado a atenção é a utilização dos mesmos como inibidores de corrosão, aplicados no pré-tratamento da peça metálica [13, 28]. São inúmeros os processos de obtenção dos óxidos mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, destacando-se: deposição química a vapor (CVD)

[29], sputtering [6], deposição eletroforética [30], eletrodeposição [31, 31], sol-gel [32], entre outras. Dentre os processos de obtenção mencionados, o processo sol-gel se destaca como um técnica simples e eficiente na obtenção de materiais nanoparticulados.

Neste trabalho, óxidos misto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ com diferentes quantidades em massa de ZrO_2 foram sintetizados pelo processo sol-gel e caracterizados fisicamente por FTIR e DRX. O objetivo principal é mostrar que estes óxidos são eficientes no tratamento anticorrosivo do aço SAE 1020, como verificado pela técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção dos Óxidos Misto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xZrO}_2$

Os óxidos mistos foram sintetizados pelo processo sol-gel baseados em métodos descritos na literatura com algumas modificações [32-36]. Primeiramente, duas soluções com os precursores de alumínio e zircônio foram misturadas: uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de alumínio nonahidratado 98 % ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) com uma solução de cloreto de zircônio (IV) octahidratado ($\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) nas seguintes proporções em massa, 5 %, 10 %, 15 % e 20 %, formando diferentes soluções para produzir o óxido misto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio (Biotec, P.A.) gota a gota, sob agitação em banho de ultra-som e monitoramento do pH até atingir um valor de pH igual a 9, formando uma solução viscosa, um hidrogel. Estes hidrogéis foram envelhecidos em temperatura ambiente por um período de 48 horas. Após este período, os mesmos foram filtrados, lavados com água em ebulição para remover íons cloreto e nitrato e filtrados novamente. Por fim, foram levados a mufla e calcinados por 2 horas, em diferentes temperaturas, 500°C , 800°C e 1000°C .

Deposição dos Óxidos Mistos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xZrO}_2$: Preparo dos Corpos de Prova

Foram utilizados como corpos de prova placas de aço com dimensões de 2 cm x 2 cm previamente desengraxadas com acetona (Biotec, P.A.) e secas em estufa a 110°C por 10 min. O aço utilizado foi o SAE 1020 e em sua composição química os teores de carbono variam de 0,18 a 0,23%, manganês 0,30 a 0,60%, fósforo no máximo 0,030% e enxofre no

máximo 0,050%. Para a deposição dos óxidos mistos nos corpos de prova foi preparada uma suspensão com 50 mL de água ultra pura, 0,02 g do óxido misto e 0,0002 g de brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) ($C_{19}H_{42}BrN$; Vetec), utilizado como dispersante do óxido no meio aquoso. Em seguida, mergulhou o corpo de prova na suspensão por 1 min, retirou e lavou com água ultra pura por imersão e por fim os corpos de prova foram secos em estufa a 110 °C por 10 min.

Caracterização Física dos Óxidos Mistos

Os ensaios de Difração de Raios-X (DRX), na configuração de pó, foram realizados por intermédio de um equipamento da Rigaku RINT 2000 Diffractometer com fonte de radiação Cu-K α 1. O objetivo da utilização desta técnica foi a de identificar a estrutura cristalina do material em questão, assim como verificar a existência de fases secundárias na composição do produto final, comparando o perfil de difração destes óxidos com sua respectiva ficha cristalográfica encontrada no banco de dados (PCPDFWin, version 2.4, JCODS – ICDD). Os difratogramas foram coletados a uma velocidade de 1º/minuto, nos intervalos de $2\theta = 20 - 80^\circ$. Após a obtenção dos difratogramas, corrigiu-se o fundo de escala e as radiações secundárias. Os ensaios de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos por intermédio de um espectrômetro SHIMADZU FITR – 8300, com varredura entre 400 e 4000 cm^{-1} . As amostras dos óxidos mistos foram dispersas em KBr e maceradas para formação de pastilhas.

Ensaio Eletroquímico

Os ensaios de corrosão foram realizados por intermédio de um potenciostato MQPG 01 da Microquímica interfaciado a um microcomputador para aquisição de dados. Os experimentos foram conduzidos em um sistema eletroquímico de três eletrodos: um eletrodo de Ag/AgCl (1 mol L $^{-1}$ KCl) como eletrodo de referência, um fio de platina em espiral (10 cm de comprimento x 0,5 cm de diâmetro) como contra eletrodo e placas de aço SAE 1020 (2 cm de comprimento x 2 cm de largura) com os respectivos óxidos mistos depositados, com área geométrica exposta de 0,5 cm^2 , como eletrodos de trabalho. O corpo de prova era pressionado contra a parede da cela eletroquímica, por meio de um parafuso isolante. Na parede da cela havia um furo no

diâmetro de 0,5 cm^2 , Mantendo sempre a área exposta constante. Uma solução de NaCl 3 % foi utilizada como eletrólito suporte. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas em temperatura ambiente e os corpos de prova foram imersos na solução de teste aerada naturalmente, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão. Partiu-se do potencial -1,8 V com uma velocidade de varredura de 2 $mV s^{-1}$ contínua e ascendente, e encerrou-se o ensaio ao se atingir o potencial de +0,5 V.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR das amostras tratadas em diferentes temperaturas, 500 °C, 800 °C e 1000 °C, e em diferentes quantidades de ZrO $_2$ em massa na matriz do Al $_2$ O $_3$, 5 %, 10 %, 15 % e 20 %, estão ilustrados na Figura 1. Para todas as amostras é possível observar uma banda de absorção referente ao estiramento da ligação O–H em aproximadamente 1630 cm^{-1} , região hachurada, que corresponde à água livre. A presença de estiramentos O–H nos óxidos calcinados a 500 °C, 800 °C e 1000°C pode estar associado a adsorção de água superficial a pastilha de KBr durante os experimentos, ou durante a confecção das pastilhas [35]. Outra banda de absorção que aparece em aproximadamente 1382 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Al–OH [36]. Com relação às amostras tratadas a 500 °C, mais especificamente a amostra com 5 % de ZrO $_2$, observa-se duas bandas de absorção entre 1300 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} não identificadas, demarcadas com asterisco (*) [37]. Estas duas bandas podem estar associadas com alguma impureza orgânica presente na amostra, oriundas de sua preparação ou da manipulação da mesma, ou na pastilha de KBr. Uma banda que aparece em aproximadamente 826 cm^{-1} está associada à vibração do Al–O em um sítio tetraédrico onde cada Al é coordenado por quatro átomos de oxigênio. A vibração referente à ligação Zr–O está localizada entre 745 cm^{-1} a 770 cm^{-1} conforme visualizado nos espectros de FTIR [38]. Outra banda de absorção referente ao estiramento da ligação Al–O, uma banda relativamente larga e intensa, aparece em aproximadamente 590 cm^{-1} [38]. Esta banda larga e intensa de absorção da ligação Al–O pode estar sobrepondo outra banda de vibração do Zr–O que deveria aparecer em aproximadamente 525 cm^{-1} , caracterizada por uma banda de baixa intensidade [38]. Esta banda de baixa intensidade do Zr–O aparece apenas nas amostras tratadas a 1000 °C, conforme Fig. 1(c).

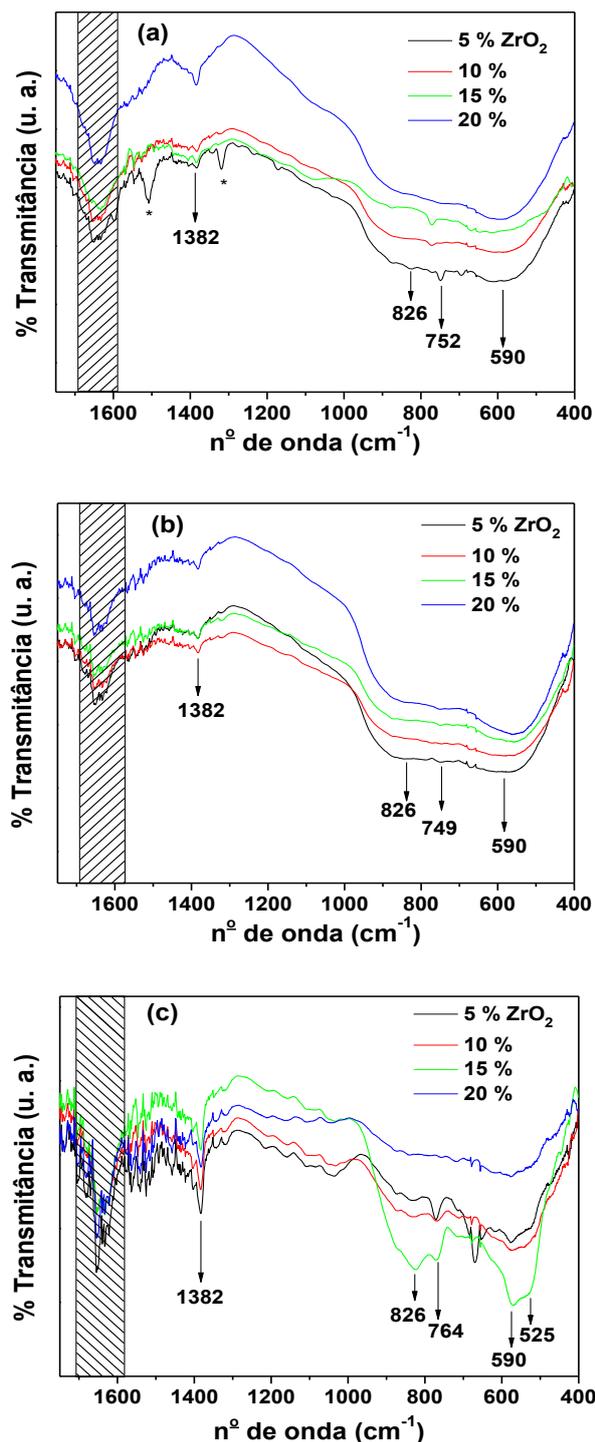


Figura 1. Espectros de FTIR das amostras calcinadas a (a) 500 °C, (b) 800 °C e (c) 1000 °C, com diferentes quantidades em massa de ZrO_2 (5 %, 10 %, 15 % e 20 %).

Os difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas e em diferentes quantidades de ZrO_2 na matriz do Al_2O_3 estão ilustrados na Figura 2.

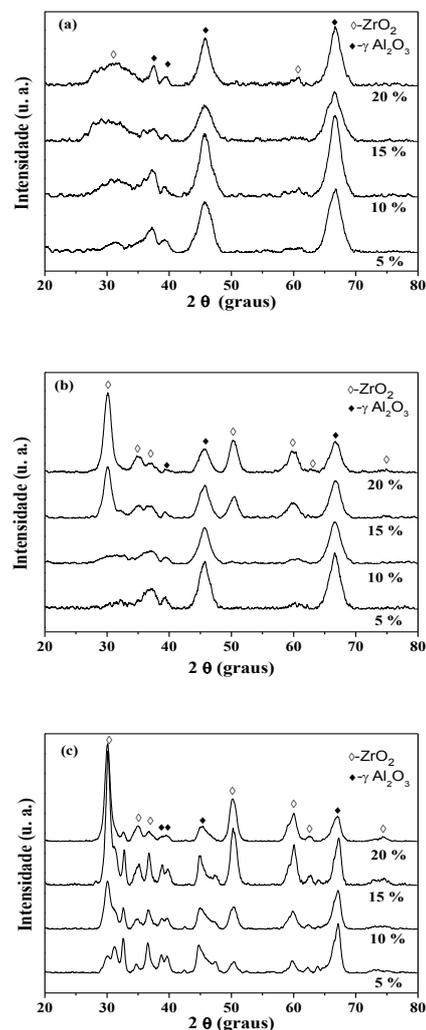


Figura 2. Difratogramas das amostras calcinadas a (a) 500 °C, (b) 800 °C e (c) 1000 °C, com diferentes quantidades em massa de ZrO_2 (5 %, 10 %, 15 % e 20 %).

Com relação às amostras calcinadas a 500 °C, observa-se a predominância da fase $\gamma-Al_2O_3$ Cúbica de Face Centrada (CFC) [39] obtida para todas as quantidades de ZrO_2 na matriz da alumina, conforme difração dos picos demarcados na Fig. 2 (a). A fase $\gamma-Al_2O_3$ pertence ao grupo espacial $Fd3m$ (227) com parâmetros de rede $a = 7,93 \text{ \AA}$, conforme comparação com a ficha cristalográfica nº 50-0741 obtida através do software PCPDFWIN, versão 2,4, JCODS-ICDD. Esta fase apresenta baixa cristalinidade conforme perfil de difração, picos largos com baixa intensidade. Além disso, é possível verificar a presença de uma fase do ZrO_2 , conforme picos de difração em $2\theta = 30^\circ$ e 61° , também com características de material amorfo. Com relação às amostras calcinadas a 800 °C (Fig. 2 (b)), observa-se que ocorre uma mudança estrutural

do ZrO_2 , de amorfo para cristalino, conforme picos de difração em $2\theta = 30^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 50^\circ, 59^\circ, 62^\circ$ e 74° , referente a fase tetragonal do ZrO_2 com grupo espacial $P4_2/nmc$ (137) e parâmetros de rede $a = 3,59 \text{ \AA}$ e $c = 5,18 \text{ \AA}$, conforme comparação com a ficha cristalográfica nº 79-1769 (PCPDFWIN, versão 2,4, JCODS-ICDD). Além disso, é possível observar também que com o aumento da quantidade de ZrO_2 na matriz do Al_2O_3 ocorre uma diminuição na intensidade dos picos em $2\theta = 46^\circ$ e 67° pertencentes a fase $\gamma-Al_2O_3$. Com relação às amostras tratadas a 1000°C (Fig. 2 (c)), observa-se que para todas as quantidades de ZrO_2 na matriz do Al_2O_3 observa-se a presença da fase cristalina tetragonal do ZrO_2 , assim como uma maior cristalinidade da fase $\gamma-Al_2O_3$. No geral, pode-se concluir que com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, observa-se uma maior cristalinidade das duas fases presentes, a fase tetragonal do ZrO_2 e a fase $\gamma-Al_2O_3$ [27, 40].

Para melhor entendimento do comportamento de inibição de corrosão do aço SAE 1020 pelo óxido misto, primeiramente foi obtida a curva de polarização para o respectivo aço sem recobrimento, como apresentado na Figura 3. Através do método de extrapolação de Tafel, os valores estimados do potencial de corrosão (E_{cor}) e corrente de corrosão (i_{cor}) são $-0,63 \text{ V}$ e $9,78 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. Pelo perfil da curva de polarização não foi observado a região de passivação (região anódica passiva) onde em determinado potencial ocorre deposição no substrato metálico da camada de óxido formado pela corrosão. Esta camada de óxido acaba contribuindo para a inibição dos processos corrosivos.

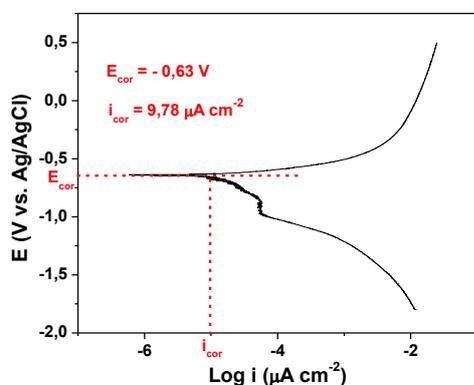


Figura 3. Curvas de polarização para o aço SAE 1020 sem recobrimento.

As curvas de polarização para o aço SAE 1020

recobertos com os óxidos mistos podem ser visualizadas na Figura 4.

Observa-se que os perfis das curvas de polarização são semelhantes e os valores estimados de potencial de corrosão e corrente de corrosão estão visualizados na Tabela 1. Analisando os perfis

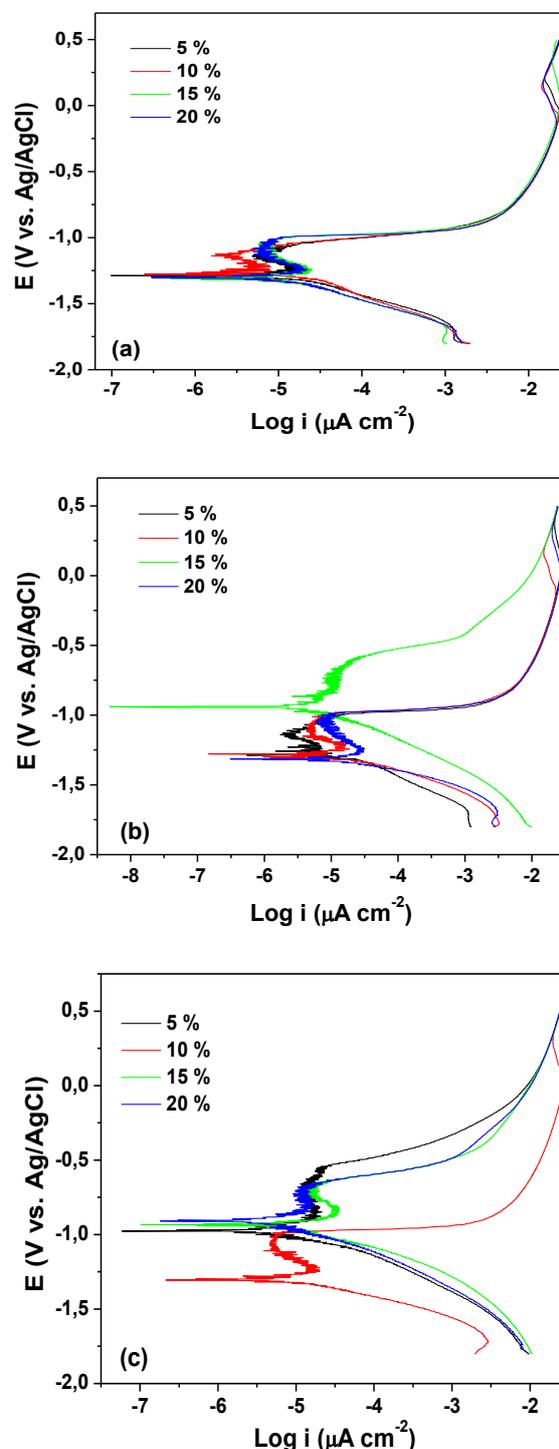


Figura 4. Curvas de polarização das amostras calcinadas a (a) 500°C , (b) 800°C e (c) 1000°C , com diferentes quantidades em massa de ZrO_2 (5 %, 10 %, 15 % e 20 %).

das curvas de polarização observa-se a formação de uma região anódica passiva, região que não foi observada no aço sem o recobrimento com os óxidos mistos, favorecendo assim a inibição de processos corrosivos na superfície metálica. Os valores encontrados para o aço revestido com os óxidos mistos sintetizados apontam para a diminuição dos potenciais de corrosão bem como a diminuição das correntes de corrosão, quando comparados com o aço sem o revestimento dos óxidos, indicando assim a inibição dos processos corrosivos no aço SAE 1020. Comparando os valores estimados de E_{cor} e i_{cor} , valores encontrados na Tabela 1, entre as amostras tratadas a 500 °C, observa-se que o óxido misto com 20 % de ZrO_2 apresentou melhor desempenho a inibição dos processos corrosivos do aço SAE 1020, conforme menores valores de E_{cor} e i_{cor} , - 1,32 V e 0,31 $\mu A\ cm^{-2}$, respectivamente. Com relação aos óxidos tratados a 800 °C observa-se o mesmo

comportamento dos óxidos tratados a 500 °C, ou seja, o óxido misto com 20 % de ZrO_2 apresentou melhor desempenho a inibição da corrosão do aço, com os valores estimados de E_{cor} e i_{cor} , - 1,32 V e 0,35 $\mu A\ cm^{-2}$, respectivamente. Já as amostras tratadas a 1000 °C, o melhor desempenho de inibição dos processos corrosivos do aço foram obtidos com a amostra com 10 % de ZrO_2 conforme os valores de E_{cor} e i_{cor} , - 1,31 V e 0,37 $\mu A\ cm^{-2}$. Apesar destes valores de potencial de corrosão e corrente de corrosão ser semelhantes para as amostras que apresentaram os melhores resultados como inibidores dos processos de corrosão do aço, a amostra com tratamento térmico de 500 °C e com 20 % de ZrO_2 demonstrou ser o melhor material. Estes resultados estão de acordo com alguns trabalhos previamente publicados, utilizando os óxidos mistos de Al_2O_3/ZrO_2 ou os óxidos isolados [1, 27, 34, 41-43].

Tabela 1: Potenciais de corrosão (E_{cor}) e correntes de corrosão (i_{cor}) obtidos a partir das curvas de polarização de cada amostra dos óxidos misto com diferentes quantidades de ZrO_2 na matriz do Al_2O_3 .

x % ZrO_2	T (°C)	E_{cor} (V vs. Ag/AgCl)	i_{cor} ($\mu A\ cm^{-2}$)
5%	500	-1,29	2,93
10%	500	-1,28	0,81
15%	500	-1,30	3,06
20%	500	-1,32	0,31
5%	800	-1,29	6,29
10%	800	-1,28	0,32
15%	800	-1,00	1,42
20%	800	-1,32	0,35
5%	1000	-0,98	1,29
10%	1000	-1,31	0,37
15%	1000	-0,94	3,90
20%	1000	-0,91	0,20

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por FTIR e DRX mostraram a eficiência do processo sol-gel na obtenção de óxidos mistos de Al_2O_3/ZrO_2 com diferentes quantidades de ZrO_2 na matriz da alumina. Os espectros FTIR mostraram as vibrações típicas das ligações Al-O e Zr-O e os difratogramas mostraram a cristalinidade das amostras calcinadas a 1000 °C, sendo possível identificar a fase tetragonal do ZrO_2 e a fase cúbica de face centrada do $\gamma-Al_2O_3$. As curvas de polarização para o aço SAE 1020 recobertos com os óxidos mistos mostraram a existência de uma região anódica passiva, favorecendo assim a inibição de processos corrosivos na superfície metálica. Além

disso, os valores encontrados para o aço revestido com os óxidos mistos sintetizados apontam para a diminuição dos potenciais de corrosão (E_{cor}) bem como a diminuição das correntes de corrosão (i_{cor}).

Sendo assim, os óxidos mistos de Al_2O_3/ZrO_2 se apresentam como interessantes materiais a serem utilizados na etapa de pré-tratamento de corrosão do aço SAE 1020, antes da deposição do material polimérico (tinta).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária (10015/2003; 15585/2010), NEMAN Pronex

Fundação Araucária/CNPq (17378/2009) e CNPq (478272/2007) pelo apoio financeiro e Andressa Del Fraro Frederico agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem aos dois revisores anônimos que muito contribuíram para a melhoria do manuscrito.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Behzadnasab, M.; Mirabedini, S. M.; Kabiri, K.; Jamali, S. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 89. [[CrossRef](#)]
- [2] Quartarone, G.; Ronchin, L.; Vavasori, A.; Tortato, C.; Bonaldo, L. *Corros. Sci.* **2012**, *64*, 82. [[CrossRef](#)]
- [3] Gentil, V. *Corrosão*. 4. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.
- [4] Salve, A. A.; Kozhukharov, S.; Pernas, J. E.; Matter, E.; Machkova, M. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy.* **2012**, *47*, 319.
- [5] Mikhail, L.; Zheludkevich, R. S.; Montemor, M. F.; Ferreira, M. G. S. *Electrochem. Comm.* **2005**, *7*, 836. [[CrossRef](#)]
- [6] Trinh, D. H.; Ottosson, M.; Collin, M.; Reineck, I.; Hultman, L.; Högberg, H. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4977. [[CrossRef](#)]
- [7] Kozhukharov, S.; Tsaneva, G.; Kozhukharov, V.; Gerwann, J.; Schem, M.; Schmidt, T.; Veith, M. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy* **2008**, *43*, 73.
- [8] Balamurugan, A.; Kannan, S.; Rajeswari, S. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 4202. [[CrossRef](#)]
- [9] Li, H.; Liang, K.; Mei, L.; Gu, S.; Wang, S. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 1081. [[CrossRef](#)]
- [10] Shibli, S. M. A.; Chacko, F.; Divya, C. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 518. [[CrossRef](#)]
- [11] Ravikiran, A. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1302. [[CrossRef](#)]
- [12] Lee, B. T.; Sarkar, S. K.; Gain, A. K.; Yim, S.-J.; Song, H. Y. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *432*, 317. [[CrossRef](#)]
- [13] Luo, H.; Cai, Q.; He, J.; Wei, B. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 1341. [[CrossRef](#)]
- [14] Guidi, F.; Moretti, G.; Carta, G.; Natali, M.; Rossetto, G.; Pierino, Z.; Salmasso, G.; Rigato, V. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4609. [[CrossRef](#)]
- [15] Munro, R. G. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 1919. [[CrossRef](#)]
- [16] Lee, B.-T.; Hiraga, K. *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 1199. [[CrossRef](#)]
- [17] Lee, B. T.; Lee, K. H.; Hiraga, K. *Scripta Mater.* **1998**, *38*, 1101. [[CrossRef](#)]
- [18] Shukla, S.; Seal, S.; Vanfleet, R. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, *27*, 119. [[CrossRef](#)]
- [19] Wong, M. S.; Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 165. [[CrossRef](#)]
- [20] Kustov, A. L.; Kustova, M. Y.; Fehrmann, R.; Simonsen, P. *Appl. Catal. B-Environ.* **2005**, *58*, 97. [[CrossRef](#)]
- [21] Domínguez-Crespo, M. A.; García-Murillo, A.; Torres-Huerta, A. M.; Carrillo-Romo, F. J.; Onofre-Bustamante, E.; Yáñez-Zamora, C. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2932. [[CrossRef](#)]
- [22] Kumari, L.; Du, G. H.; Li, W. Z.; Vennila, R. S.; Saxena, S. K.; Wang, D. Z. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 2401. [[CrossRef](#)]
- [23] Gusmano, G.; Montesperelli, G.; Rapone, M.; Padeletti, G.; Cusmà, A.; Kaciulis, S.; Mezzi, A.; Di Maggio, R. *Surf. Coat. Tech.* **2007**, *201*, 5822. [[CrossRef](#)]
- [24] Quinson, J. F.; Chino, C.; De Becdelievre, A. M.; Guizard, C.; Brunel, M. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 5179. [[CrossRef](#)]
- [25] Pierri, J. J.; Maestrelli, S. C.; Pallone, E. M. J. A.; Tomasi, R. *Cerâmica* **2005**, *51*, 8. [[CrossRef](#)]
- [26] Bermejo, R.; Torres, Y.; Baudin, C.; Sánchez-Herencia, A. J.; Pascual, J.; Anglada, M.; Llanes, L. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 1443. [[CrossRef](#)]
- [27] Gao, J.; He, Y.; Wang, D. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 731. [[CrossRef](#)]
- [28] Zhang, J.; Kobayashi, A. *Vacuum* **2008**, *83*, 92. [[CrossRef](#)]
- [29] Caballero, A.; Leinen, D.; Fernandez, A.; Gonzalez-Elipse, A. R. *Surf. Coat. Tech.* **1996**, *80*, 23. [[CrossRef](#)]
- [30] Hadraba, H.; Maca, K.; Cihlar, J. *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 853.
- [31] Aghazadeh, M.; Barmi, A.-A. M.; Hosseinifard, M. *Mater. Lett.* **2012**, *73*, 28. [[CrossRef](#)]
- [32] Hao, Y. X.; Li, J. S.; Yang, X. J.; Wang, X.; Lu, L. D. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *367*, 243. [[CrossRef](#)]
- [33] Carmona, N.; Villegas, M. A.; Navarro, J. M. F. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1320. [[CrossRef](#)]
- [34] Paussa, L.; Navarro, N. C. R.; Bravin, D.; Andreatta, F.; Lanzutti, A.; Aparicio, M.; Durán, A.; Fedrizzi, L. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *74*, 311. [[CrossRef](#)]
- [35] Low, I. M.; Mcpherson, R. *Chem. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 892.
- [36] Sarkar, D.; Mohapatra, D.; Ray, S.; Bhattacharyya, S.; Adak, S.; Mitra, N. *Ceram. Int.* **2007**, *33*, 1275. [[CrossRef](#)]
- [37] Castro, Y.; Ferrari, B.; Moreno, R.; Durán, A. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, *35*, 41. [[CrossRef](#)]
- [38] Minor-Perez, E.; Mendoza-Serna, R.; Mendez-Vivar, J. J. *Porous Mat.* **2006**, *13*, 13. [[CrossRef](#)]
- [39] Cava, S.; Ttebcherani, S. M.; Souza, I. A.; Pianaro, S. A.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Varela, J. A. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 394. [[CrossRef](#)]
- [40] Li, W.; Chen, M.; Wang, C.; Zhu, S.; Wang, F. *Surf. Coat. Tech.* **2013**, *218*, 30. [[CrossRef](#)]
- [41] Gaertner, W.; Hoppe, E.; Omari, M.; Sorbello, R.; Aita, C. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2004**, *22*, 272. [[CrossRef](#)]
- [42] Ruhi, G.; Modi, O. P.; Jha, A. K.; Singh, I. B. *Indian J. Chem. Technology* **2009**, *16*, 216.
- [43] Vathsala, K.; Venkatesha, T.V. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8929. [[CrossRef](#)]

Análise Térmica Aplicada na Determinação da Energia de Ativação. Um Experimento para o Laboratório Didático de Físico-química

Mariane Dalpasquale, Mauro C. Lopes, Fauze J. Anaissi*

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos, Rua Simeão Varela de Sá, 03. CEP: 85040-080 – Guarapuava, Paraná, Brasil.

Article history: Received: 05 July 2013; revised: 12 November 2013; accepted: 16 December 2013. Available online: 31 December 2013.

Abstract: This work describes an experiment applied to determine the activation energy of samples of commercial diesel fuel from thermogravimetric curves obtained in a simultaneous thermogravimetric analyzer (TG-DTA). After collecting data, a mathematical method was used to calculate the activation energy for each sample of diesel oil. The results show coherent values of activation energy, corresponding to the fact that the higher the sulfur content of the fuel, the higher the activation energy found. From the variation of the heating ramp was possible to generate a graph of the kinetic model linearized. The experiment proved dynamic and efficient to understand physicochemical concepts, being applicable to both undergraduates and graduates in chemistry.

Keywords: thermal analysis; diesel oil; chemical kinetics; activation energy

1. INTRODUÇÃO

A modernização do ensino experimental ainda é um desafio para os cursos de graduação em química no Brasil. Por um lado, é necessário superar a simples realização de experimentos demonstrativos e buscar atividades instigantes que despertem no estudante o interesse pela investigação científica e pela aplicação tecnológica do conhecimento. Por outro lado, é fundamental trazer para o laboratório didático práticas que envolvam instrumentação científica moderna.

Um obstáculo à modernização dos laboratórios didáticos é obviamente o elevado custo de aquisição e manutenção de instrumentação científica e, por essa razão, um considerável esforço no desenvolvimento de experimentos alternativos de baixo custo tem sido feito. Entretanto, é notório o avanço de todas as instituições do país na aquisição de instrumentação científica e estruturação de laboratórios de ensino e pesquisa, tornando as técnicas instrumentais cada vez mais disponíveis. Para que o aproveitamento didático desta instrumentação possa ser realizado, é necessário o desenvolvimento de experimentos bem planejados, que tenham um grau de complexidade experimental e

conceitual adequado à graduação, bem como possam ser inseridos em um contexto científico e tecnológico mais amplo.

Nesse sentido, experimentos envolvendo analisador termogravimétrico (TG-DTA) são bastante adequados para este propósito, uma vez que este equipamento vem se tornando disponível na maioria das instituições, sua operação é relativamente simples e não exige insumos caros. A técnica de termogravimetria ou análise termogravimétrica está baseada no estudo da variação da massa de uma amostra, em decorrência de uma transformação física ou química, em função da temperatura ou do tempo. Através desta técnica é possível medir a variação da massa de um material, quando este é submetido a um controlado programa de temperatura, estabelecendo faixas de temperatura onde se iniciam processos de decomposição, mudança cristalina, sinterização, etc. e possibilitando a obtenção de resultados sobre a composição, estabilidade dos compostos intermediários, bem como sobre a composição do produto formado após o aquecimento.

A análise térmica diferencial consiste em medir a diferença de temperatura entre uma substância e um

*Corresponding author. E-mail: fanaissi@gmail.com

material de referência termicamente estável, enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. Qualquer transformação endotérmica ou exotérmica na amostra, seja ela física ou química, irá resultar em diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referência. Assim, as curvas de DTA mostrarão picos cujas áreas são proporcionais à entalpia da reação por unidade de massa de substância presente na amostra [1,2]. Diversos autores propuseram experimentos didáticos envolvendo análise térmica da decomposição da uréia [3], desidratação/decomposição de sais inorgânicos [4,5], fibras têxteis [6], alótropos de carbono [7] e outros [8].

No presente trabalho, propomos um experimento para determinação da energia de ativação de uma reação. A energia de ativação é um conceito chave para a química. Considerando a natureza abstrata do conceito, alguns autores propuseram analogias com sistemas físicos para facilitar a sua visualização e compreensão [9,10]. Utilizando a expansão térmica do etanol ao longo de um capilar, Rocha-Filho [11] criou uma engenhosa visualização do diagrama de energia em função da coordenada de reação para reações exotérmicas e Li [12] estendeu a ideia para reações endotérmicas. Pacey [13] e Truhlar [14] abordaram o conceito de um ponto de vista teórico, enquanto Vijh [15] e Bindel [16] demonstraram a sua aplicação em situações cotidianas.

Diversos experimentos didáticos para a determinação de energia de ativação de diferentes reações foram propostos utilizando espectrofotometria [17, 18], fluorescência [19], titulação volumétrica [20], potenciometria [21] e outros [22]. Todos estes experimentos seguem um procedimento padrão que consiste em realizar a reação repetidas vezes, em condições isotérmicas, para determinar a constante de velocidade da reação em diferentes temperaturas. Posteriormente, um gráfico de Arrhenius é utilizado para determinar a energia de ativação. Alternativamente a este arranjo clássico, a energia de ativação pode ser determinada em condições não isotérmicas [23], porém esta possibilidade tem sido muito menos explorada em experimentos didáticos.

Especificamente, propomos a determinação termogravimétrica da energia de ativação para a combustão de óleo diesel. Esta abordagem permite uma interessante discussão sobre as implicações tecnológicas da energia de ativação no contexto de motores automotivos, uma vez que a energia de ativação é um parâmetro importante para o desempenho do combustível [24]. Por outro lado,

reações complexas como a degradação térmica de óleos diesel não são facilmente explicadas por modelos cinéticos que podem ser aplicados, por exemplo, para analisar reações de primeira ou segunda ordem. Em decorrência disso, utilizaremos o modelo denominado *Model Free Kinetics* no qual a expressão exata da equação de velocidade não precisa ser conhecida. LEIVA [24] mostrou que este modelo se aplica bem à determinação termogravimétrica da energia de ativação para óleos combustíveis. Entretanto, óleos combustíveis tem composição complexa, dependente do tipo de processo e mistura pelo qual passa nas refinarias e da origem do petróleo [25].

Considerando a natureza pedagógica do presente trabalho, propomos o uso de óleo diesel que apresenta uma composição mais bem definida e pode ser obtido em qualquer posto de abastecimento. Diversas amostras foram analisadas e os resultados foram comparados em função da composição de cada amostra. Baseado nos aspectos químicos e físico químicos, podemos afirmar que o experimento proposto apresenta as seguintes abordagens: 1) Introduz o uso da técnica de análise termogravimétrica através de um experimento simples; 2) Apresenta uma maneira não convencional de analisar a cinética de uma reação heterogênea através de um método não isotérmico; 3) Permite discutir as implicações da energia de ativação em um contexto tecnológico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do experimento foram coletados quatro tipos de óleos diesel comerciais: S10, S50, S500 e S1800, adquiridos em diferentes postos de abastecimento veicular. A Tabela 1 sumariza algumas propriedades e especificações dos óleos estudados. As curvas de análise térmica foram realizadas em um analisador termogravimétrico simultâneo (TG-DTA) da Seiko, modelo 6300 com porta amostra de platina e atmosfera dinâmica de ar comprimido com fluxo de 200 mL/min. Para cada óleo foi obtido um conjunto de 5 termogramas na faixa de temperatura de 30 a 600°C e com razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 °C/min. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando amostras de aproximadamente 20 mg para cada experimento.

Método Cinético “Model – Free Kinetics”

Como mencionado anteriormente, devido à complexidade das reações de combustão analisadas,

um modelo cinético mais sofisticado do que os usualmente tratados em um curso de graduação deve ser utilizado. Uma derivação detalhada do modelo

estaria além do escopo de um curso de graduação, contudo uma compreensão razoável do mesmo pode ser obtida com a descrição que apresentamos a seguir.

Tabela 1. Características de óleos combustíveis comerciais.

Características	Tipos de Óleos			
	S10	S50	S500	S1800
Aspecto	Límpido e imune de impurezas			
Cor	De incolor a amarela		Vermelho	Amarelo
Teor de biodiesel (% volume)	5 (±0,5)			
Enxofre Total (mg/Kg)	10	50	500	1800
Massa Específica a 20°C (Kg)	820 a 850		820 a 865	820 a 880
Ponto de Fulgor (mínimo, °C)	38,0			
Viscosidade a 40°C (mm²/s)	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0		
Número de Cetano Mínimo	48	46	42	42
Temp. de Decomposição (°C)	400			

Fonte: ANP - Agência Nacional de Petróleo; FISPQ - Fichas de Informação de Segurança de Segurança Sobre Produto Químico [26].

Primeiramente é importante que o estudante compreenda que a reação a ser analisada é uma reação heterogênea entre um líquido (o óleo diesel) e um gás (o oxigênio) e, portanto, as equações de velocidade em termos de concentração utilizadas para reações em solução não são aplicáveis. Em vez disso, a velocidade de reação é expressa em termos da conversão α [27]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Considerando que $\alpha = \frac{m(t)-m_0}{m_\infty - m_0}$, onde $m(t)$ é a massa da amostra que foi consumida no tempo t , m_0 é a massa inicial da amostra e m_∞ é massa remanescente, é trivial mostrar que o lado esquerdo da reação é proporcional à velocidade de reação. No lado direito da equação 1, $k(T)$ representa a constante de velocidade da reação que é uma função da temperatura T e $f(\alpha)$ o modelo de reação. O tratamento utilizado não requer a explicitação da função $f(\alpha)$ para a determinação da energia de ativação. Contudo, a discussão dos diferentes modelos cinéticos existentes é oportuna para introduzir ao estudante de graduação as particularidades de reações heterogêneas e suas diferenças em relação às reações em solução. O ponto central a ser enfatizado é que a cinética das reações heterogêneas não está determinada pela concentração dos reagentes e sim por fenômenos de outra natureza

tais como variação da atividade superficial, transporte de massa, formação de novas fases, etc., levando a expressões distintas para $f(\alpha)$ que não são análogas às expressões convencionais para velocidade de reação em termos de concentrações. Contudo, o modelo assume que existe uma única etapa determinante, o que implica em uma única constante de velocidade, e que $f(\alpha)$ é independente da temperatura.

O segundo ponto a ser enfatizado é que o experimento termogravimétrico é realizado em condições não isotérmicas e, portanto, a variação da constante de velocidade da reação ao longo do experimento deve ser levada em conta. Utilizando a relação de Arrhenius para expressar a constante de velocidade na equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2)$$

Dividindo a equação 2 pela razão de aquecimento $\beta = \frac{dT}{dt}$ e rearranjando:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3)$$

Integrando a equação 3, obtém-se:

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (4)$$

A integral no lado direito da equação 4 não

tem solução analítica, mas uma aproximação pode ser obtida por expansão em série [28]:

$$\int_{T_0}^{T_\alpha} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{RT_\alpha^2}{E_a} \left(1 - \frac{2RT_\alpha}{E_a}\right) e^{-\frac{RT_\alpha}{E_a}} \quad (5)$$

Para a combustão do óleo diesel, é razoável assumir que $E_a \gg 2RT$, logo o termo entre parênteses na equação 5 pode ser desconsiderado. Substituindo a equação 5 na equação 4 e rearranjando, tem-se a equação 6:

$$\frac{\beta}{T_\alpha^2} = \frac{RA}{E_a g(\alpha)} e^{-\frac{E_a}{RT_\alpha}} \quad (6)$$

Aplicando logaritmo em ambos os lados da equação 6, tem-se a equação 7:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{RA}{E_a g(\alpha)}\right] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (7)$$

Portanto, plotando-se $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ em função de $\frac{1}{T_\alpha}$,

obtem-se uma reta cujos coeficientes angular e linear são respectivamente $-\frac{E_a}{R}$ e $\ln\left[\frac{RA}{E_a g(\alpha)}\right]$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada óleo diesel comercial (ODC: S10, S50, S500 e S1800) foram realizadas medidas de TG-DTA em duplicata. Na Figura 1 são mostradas as curvas termogravimétricas na rampa de aquecimento de 10 °C/min para cada um dos ODCs utilizados. As curvas obtidas em outras rampas de aquecimento mostram comportamento muito similar. Um único evento de perda de massa, que se estende continuamente entre 50 °C e 400 °C é observado para todas as amostras. Após este evento, uma conversão próxima a 100 % é atingida em todos os casos.

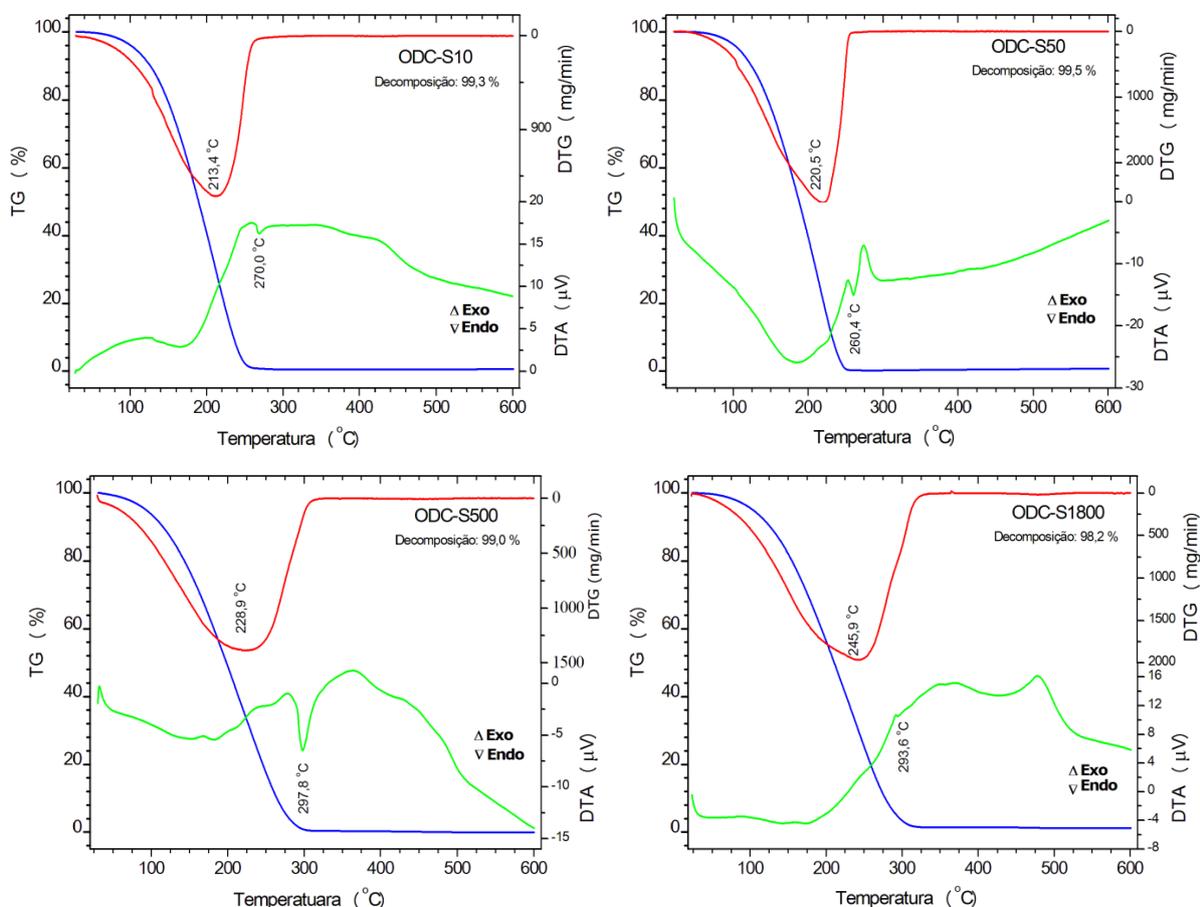


Figura 1. Curvas simultâneas TG-DTG-DTA para os ODCs: S10, S50, S500 e S1800. Razão de aquecimento 10 °C/min, atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo 200 mL/min), porta amostra de platina, massa média de 20,0 mg.

As curvas de DTG mostram picos não muito bem definidos, sugerindo a presença de diferentes

processos químicos simultâneos devido à composição química complexa da amostra. Contrariamente ao que se observa em óleos combustíveis [24], não é possível separar a degradação térmica de óleos diesel em duas regiões distintas de temperatura. Apenas a região denominada de oxidação a baixas temperaturas aparece, devido à menor massa molecular dos constituintes do óleo diesel.

Os picos largos de DTG são acompanhados por picos endotérmicos correspondentes nas respectivas curvas de DTA. Embora esteja além do escopo do trabalho analisar detalhadamente os processos de degradação térmica, é interessante fazer o estudante notar que não se trata de uma combustão completa, devido às baixas pressões em que o experimento foi realizado, mas sim da pirólise do óleo diesel que deve ser o primeiro estágio em uma câmara de combustão de um motor de combustão interna. É importante notar ainda que a energia de ativação determinada é um valor aparente, resultante da combinação de diversas reações químicas simultâneas.

Para aplicação do modelo cinético, é importante considerar o efeito da razão de aquecimento sobre a decomposição térmica dos materiais. A Figura 2 mostra curvas simultâneas típicas obtidas em diferentes rampas de aquecimento para o ODC-S50. As curvas térmicas são muito semelhantes, com diferença apenas na temperatura final do evento de perda de massa (T_{α}). Este é o parâmetro utilizado na equação 7, para a determinação da energia de ativação. Como este é o único evento de perda de massa, ao adotar este valor, estamos determinando a energia de ativação para 100% de conversão.

Na análise termogravimétrica de combustíveis, é usual calcular a variação de energia de ativação em função da conversão [24], entretanto para os propósitos didáticos do presente trabalho, a abordagem aqui adotada é suficiente.

A Tabela 2 relaciona os valores de T_{α} obtidos para os diferentes experimentos realizados com a amostra S50, incluindo as duplicatas. Os valores numéricos de $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^2}\right)$ e $\frac{1}{T_{\alpha}}$ utilizados para a linearização do modelo cinético estão incluídos na tabela. É fácil observar que a reprodutibilidade é satisfatória. Para as duas razões de aquecimento em que menores diferenças de temperatura foram obtidas (10 e 15 °C/min, curvas 1 e 2 da Figura 2), os valores de temperatura final do evento podem ser expressos respectivamente como $T_{\alpha} = 542 \pm 2$ °C e $T_{\alpha} = 550 \pm 2$ °C, não havendo, portanto sobreposição entre

os intervalos de variação experimental em cada razão de aquecimento.

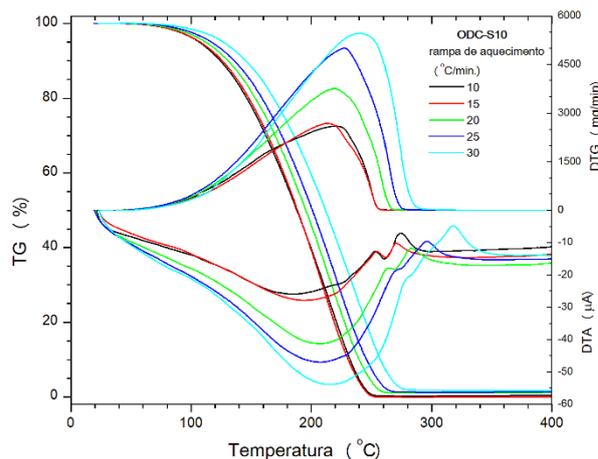


Figura 2. Curvas simultâneas TG-DTG-DTA para o ODC-S50 para diferentes rampas de aquecimento (10, 15, 20, 25, 30 °C/min), atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo 200 mL/min), porta amostra de platina, massa média de 20,0 mg.

Utilizando os dados da 4ª e 5ª colunas da Tabela 2 constrói-se o gráfico do modelo cinético linearizado (Figura 3). Para cada rampa de aquecimento foram realizadas duas medidas, uma representada por pontos em azul e outra por pontos em vermelho. A linha tracejada foi obtida por regressão linear considerando todos os pontos. Para menores razões de aquecimento (menores valores de T_{α}), os dados parecem estar mais dispersos. Este comportamento se repete para todas as outras amostras, indicando que se trata de um desvio do modelo teórico e não de um erro experimental. No entanto, mesmo utilizando todos os dados o coeficiente de correlação obtido foi de 0.992. De acordo com a equação 7, o coeficiente angular da reta multiplicado pela constante universal dos gases fornece a energia de ativação. Os valores obtidos para todos os ODCs são sumarizados na Tabela 3. A tabela mostra o aumento da energia de ativação na ordem S10<S50<S500<S1800. Este aumento está relacionado com a maior quantidade de cetanos e com o maior peso molecular dos constituintes dos óleos.

Sabe-se que o óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, amplamente utilizado em veículos de elevada potência. É constituído principalmente de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, que destilam na faixa de temperatura de 130 a 380°C. Dentre os constituintes do óleo diesel, os hidrocarbonetos saturados de cadeias longas de alcanos (de C₉ a C₃₀) são majoritários. Os compostos

aromáticos presentes no óleo diesel incluem os alquilbenzenos, naftalenos, tetralenos, entre outros. Cicloalcanos alquilados, como alquilciclohexanos e decahidronaftalenos também estão presentes. Além desses três tipos de hidrocarbonetos, existem em menor quantidade compostos que apresentam heteroátomos como: enxofre, nitrogênio e oxigênio [29]. Embora tenha composição complexa, a energia de ativação dos óleos diesel comercial é dada em kJ/mol, pois essa é uma propriedade intensiva do sistema, cujo valor medido é aparente, sendo o valor final uma média das etapas da decomposição.

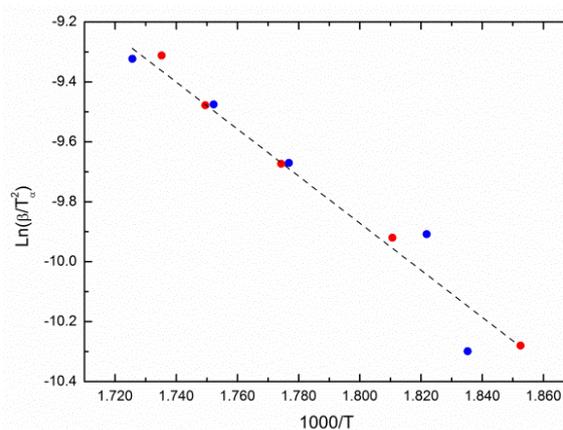


Figura 3. Modelo Cinético linearizado para o óleo S50. As análises foram realizadas em duplicata para cada razão de aquecimento.

Tabela 2. Dados físico-químicos obtidos das curvas TG-DTG-DTA para ODC-S50 (Fig. 2).

Razão de aquecimento (β / $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	T_{α} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{α} (K)*	$1/T_{\alpha}$	$\text{Ln}(\beta/T_{\alpha}^2)$	Massa Convertida (%)	α , (%)
10	271,9	544,9	0,00184	-10,29862	99,5	
	266,8	539,8	0,00185	-10,27981	100,0	
15	275,9	548,9	0,00182	-9,90778	99,9	
	279,3	552,3	0,00181	-9,92013	98,8	
20	289,8	562,8	0,00178	-9,67012	98,8	
	290,6	563,6	0,00177	-9,67296	99,3	
25	297,7	570,7	0,00175	-9,47485	98,7	
	298,6	571,6	0,00175	-9,47800	98,5	
30	306,5	579,5	0,00173	-9,32313	98,4	
	303,3	576,3	0,00174	-9,31206	99,1	

*OBS.: o modelo cinético utiliza a unidade de temperatura em kelvin (K), portanto foi realizado a conversão dos valores das temperaturas obtidas experimentalmente (graus Celsius, $^{\circ}\text{C}$).

Tabela 3. Energia de ativação de diferentes óleos diesel, considerando média das duplicatas realizadas.

Tipo de Óleo	Energia de Ativação (kJ/mol)
S10	$53,7 \pm 3,1$
S50	$65,3 \pm 6,7$
S500	$132,1 \pm 8,4$
S1800	$137,6 \pm 10,1$

Os ODCs utilizados e nomeados nas tabelas pertencem à bandeira de distribuidora de óleo “X” (S10, S50 e S500) e à bandeira “Y” (S1800). Para os

ODC-S50 e ODC-S500, outras análises também foram realizadas com óleos da bandeira “Z”. Para o ODC-S50, os valores da energia ativação encontrados tanto

para a marca “X” quanto para a marca “Z” foram parecidos. Enquanto que para o ODC-S500, pequenas diferenças entre as duplicatas realizadas com a mesma bandeira, e valores distintos quando comparadas duas bandeiras diferentes. As discrepâncias podem estar relacionadas à forma de armazenamento do óleo, a data da coleta, a validade do produto que acabam por influenciar os dados da análise térmica, gerando resultados incoerentes.

Devido a essas dificuldades, um teste foi realizado com o ODC-S50, que foi coletado e armazenado por quatro meses em um ambiente arejado, seco e sem contato com outros solventes. Passado o período de tempo, repetiram-se as medidas de TG-DTA, a qual confirmou a alteração da energia de ativação do óleo de 65,3 kJ/mol para 101,8 kJ/mol. Portanto, o armazenamento do óleo diesel por um longo período de tempo acaba por modificar suas propriedades, que irão influenciar nos resultados da análise térmica, que por fim vão modificar a energia de ativação do óleo. Desta forma, recomenda-se a realização das medidas com amostras novas de óleo diesel.

Portanto, a realização desse experimento, permite entender o conceito de energia de ativação e calcula-lo sem necessidade de conhecer o modelo de reação, numa equação não isotérmica, utilizando uma técnica moderna de caracterização de materiais. Permite ao estudante o entendimento e o domínio da técnica de análise térmica, bem como o funcionamento do equipamento, as condições envolvidas no experimento, a interpretação dos dados. Desta forma, a proposta combina uma técnica experimental e uma disciplina de físico-química, com conceitos geralmente complexos e de difícil entendimento por parte dos alunos, fazendo uso de amostras do cotidiano que pode ser explorado desde a sua coleta e armazenamento, até as propriedades e características, associando a áreas de química (propriedades físico-químicas) e ciência dos materiais (propriedades térmicas), por exemplo.

Com esse experimento é possível que ocorra uma (re)construção dos conhecimentos e não um simples repasse de conteúdos, focando numa educação formativa, na qual os alunos podem desenvolver um pensamento crítico, um espírito científico participativo, do qual são sujeitos do seu próprio processo de aprendizagem, constituindo uma forma importante de aprendizagem.

4. CONCLUSÃO

O experimento descrito permite a introdução da técnica de análise térmica em laboratórios didáticos do curso de química. A partir deste experimento, pode-se demonstrar a determinação da energia de ativação em condições não isotérmicas bem como discutir modelos cinéticos aplicados às reações heterogêneas, conceitos pouco tratados em cursos de graduação. Os resultados obtidos mostram que o experimento é bastante reprodutivo, embora com um desvio padrão elevado, para princípios de aprendizagem esse valor é aceitável, e se adéquam ao modelo cinético proposto.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento Capes, CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro. Dalpasquale agradece a bolsa DS-Capes.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Artliber, 2009.
- [2] Ionashiro, M. Giolito. *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimétrica Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial e Livraria, 2004.
- [3] Wine, A. M. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 180. [[CrossRef](#)]
- [4] Borchartd, H. J. *Chem. Educ.* **1956**, *33*, 103. [[CrossRef](#)]
- [5] Tanaka, H.; Koga, N. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 612. [[CrossRef](#)]
- [6] Gray, F. M.; Smith, M. J.; Silva, M. B. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 476. [[CrossRef](#)]
- [7] Crumptom, D. M.; Laitinen, R. A.; Smieja, J.; Cleary, D. A. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 590. [[CrossRef](#)]
- [8] Earnest, C. M. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, A373. [[CrossRef](#)]
- [9] Idoux, I. P. *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, A547. [[CrossRef](#)]
- [10] Kramer, F. A. *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 1002. [[CrossRef](#)]
- [11] Rocha-Filho, R. C. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 157. [[CrossRef](#)]
- [12] Li, J.; Dai, L.; You, L. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 948. [[CrossRef](#)]
- [13] Pacey, P. D. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 612. [[CrossRef](#)]
- [14] Truhlar, D. G. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 309. [[CrossRef](#)]
- [15] Vijh, A. K. *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 265. [[CrossRef](#)]
- [16] Bindel, T. H. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 356. [[CrossRef](#)]
- [17] Sattar, S. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 457. [[CrossRef](#)]
- [18] Barile, R. C.; Michiels, L. P. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 154. [[CrossRef](#)]
- [19] Ricci, R. W. *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 692. [[CrossRef](#)]

- [20] Bryan, M. A.; Olafsson, P. G. *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 248.
- [21] Ramaswamy, R.; Ganapathisubramanian, N.; Swamy, C. S.; Doss, K. S. G. *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 321. [[CrossRef](#)]
- [22] Benz, L.; Cesafsky, K. E.; Le, T.; Park, A.; Malicky, D. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 776. [[CrossRef](#)]
- [23] Chan, Kit-ha C.; Tse, R. S. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 547. [[CrossRef](#)]
- [24] Leiva, C. R. M.; Crnkovic, P. M.; dos Santos, A. M. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 940. [[CrossRef](#)]
- [25] Petróleo Brasileiro S/A – Petrobrás. Produtos para indústrias termelétricas. Rio de Janeiro, RJ.
- [26] Available from: <http://www.br.com.br>. Access January, 2013.
- [27] Vyzaovkin, S.; Wight, C. A. *Thermochimica Acta.* **1999**, *340*, 53. [[CrossRef](#)]
- [28] Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature* **1964**, *201*, 68. [[CrossRef](#)]
- [29] Braun, Silvana; Appel, Lucia Gorenstin; Schmal, Martin. *Quim. Nova* **2003**, *27*, 472. [[CrossRef](#)]