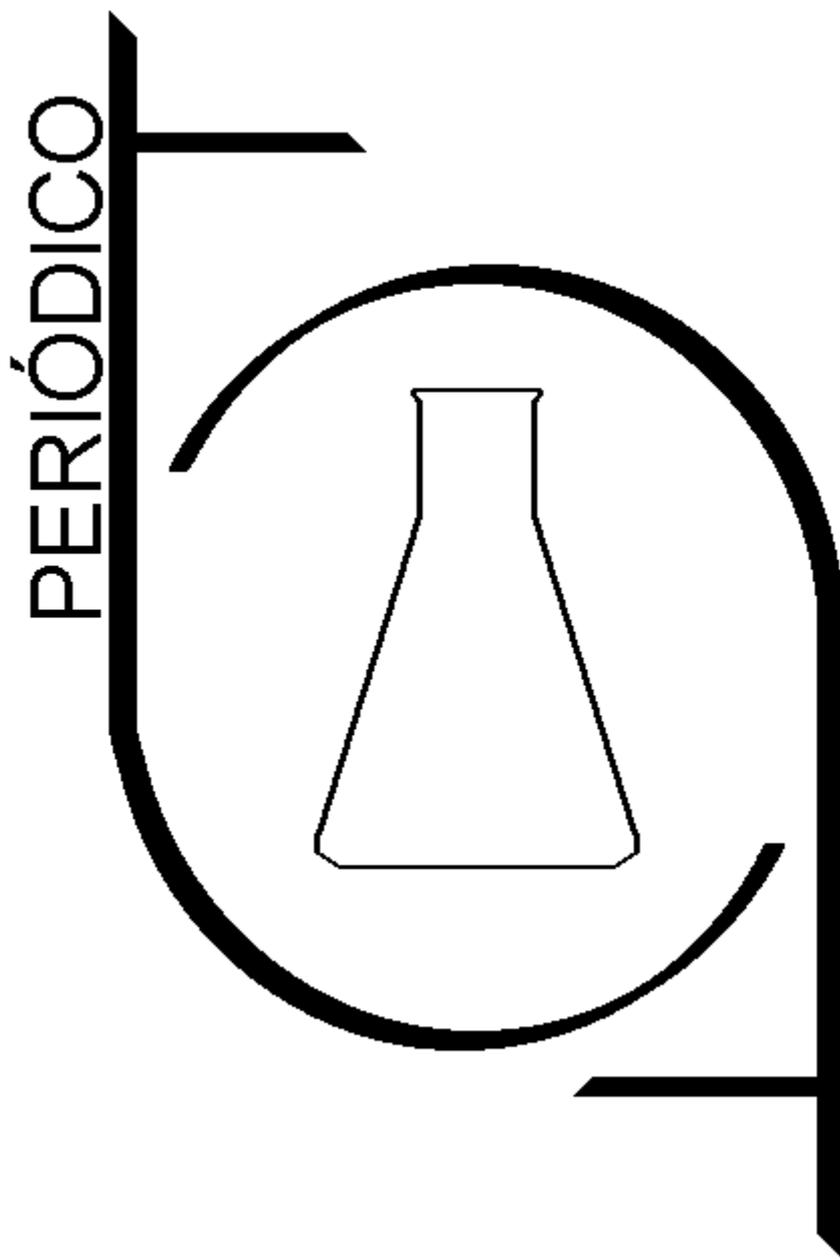


# Tchê Química

Volume 06 - Número 11 - 2009 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

[www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)

PERIÓDICO

# Tchê Química

Volume 06 – Número 11 – 2009

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 5, n. 10 (ago. 2008).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

**Bibliotecário Responsável**

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

PERIÓDICO

# Tchê Química

Volume 06 – Número 11 – 2009

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

## Comissão Editorial

- Luis Alcides Brandini De Boni,  
[deboni@tchequimica.com](mailto:deboni@tchequimica.com)
- Eduardo Goldani,  
[goldani@tchequimica.com](mailto:goldani@tchequimica.com)
- Ednei de Freitas Silveira  
– *Bibliotecário Responsável*
- Dr. Francisco José Santos Lima,  
[lima@tchequimica.com](mailto:lima@tchequimica.com), Brasil, UFRN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso,  
[cardoso@tchequimica.com](mailto:cardoso@tchequimica.com), Brasil, USS.
- Dr. Sérgio Machado Corrêa,  
[correa@tchequimica.com](mailto:correa@tchequimica.com), Brasil, UERJ.

## Conselho de Alto Nível

- Dr. Lavinel G. Ionescu,  
[lavinel@tchequimica.com](mailto:lavinel@tchequimica.com), Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar,  
[aguiar@tchequimica.com](mailto:aguiar@tchequimica.com), Brasil, UERJ.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos,  
[zecarlosufcg@tchequimica.com](mailto:zecarlosufcg@tchequimica.com), Brasil, UFCG.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino,  
[guarino@tchequimica.com](mailto:guarino@tchequimica.com), Brasil, UNIRIO.
- Dr. João Guilherme Casagrande Jr,  
[casagrande@tchequimica.com](mailto:casagrande@tchequimica.com), Brasil, EMBRAPA.
- Me. César Luiz da Silva Guimarães,  
[guimaraes@tchequimica.com](mailto:guimaraes@tchequimica.com), Brasil, FIMCA.
- Me. Daniel Ricardo Arsand,  
[arsand@tchequimica.com](mailto:arsand@tchequimica.com), Brasil, UNICRUZ.
- Me. Walmilson de Oliveira Santana,  
[santana@tchequimica.com](mailto:santana@tchequimica.com), Brasil, UFAL.
- Me. Marcello Garcia Trevisan,  
[trevisan@tchequimica.com](mailto:trevisan@tchequimica.com), Brasil, UNICAMP.
- Dra. Roseli Fernandes Gennari,  
[gennari@tchequimica.com](mailto:gennari@tchequimica.com), Brasil, USP.
- Márcio von Mühlen,  
[vonmuhlen@tchequimica.com](mailto:vonmuhlen@tchequimica.com), EUA, MIT.
- Me. Rodrigo Brambilla,  
[brambilla@tchequimica.com](mailto:brambilla@tchequimica.com), Brasil, UFRGS.

## Grupo de Consultores Especiais do Periódico Tchê Química

- Aline Maria dos Santos,  
[santos@tchequimica.com](mailto:santos@tchequimica.com), SP.
- Gabriel Rubensam,  
[grubensam@tchequimica.com](mailto:grubensam@tchequimica.com), Brasil, UFRGS.
- Masurquede de Azevedo Coimbra,  
[coimbra@tchequimica.com](mailto:coimbra@tchequimica.com), Brasil, UFRGS.

## Periódico Tchê Química

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em

<http://www.periodico.tchequimica.com> /

<http://www.tchequimica.com>

## Missão

Publicar artigos de pesquisa científica que versem sobre a Química e ciências afins.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Solicitam-se alterações, quando necessário.

## Correspondências e assinaturas

Rua Frederico Guilherme Gaelzer, 68.

Porto Alegre – RS. Brasil.

Bairro Jardim do Salso. CEP: 91410-140

Tefelone: (0-xx-51) 9919-9758.

[www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)

[tchequimica@tchequimica.com](mailto:tchequimica@tchequimica.com)

# Índice

## Artigo / Article



LIMA, F. J. S., LOPES, V. S. M.,  
SILVA, D. R., DANTAS, A. S. e  
MOURA, D. M. A.

**INFLUÊNCIA DO MEIO NA  
INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES E  
NAS POLARIZABILIDADES  
ELETRÔNICAS EM SISTEMAS  
QUÍMICOS UTILIZADOS COMO  
INIBIDORES DE CORROÇÃO**

UFRN- RN

Página - 6

## Artigo / Article



MELO, R. M., LIMA, F. J. S.,  
Silva, A. B., MEDEIROS, C.  
C.

**SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO DOS  
MALEATOS HIDRATADOS  
DE LANTÂNIO, NEODÍMIO  
E ÉRBITO**

UFRN-RN

Página – 31

## Artigo / Article



NUNES, A. O.; SANTOS, A. G. D.;  
SOUZA, F. das C. S.; OLIVEIRA, V. R.  
C. de.

**A HISTÓRIA DE SETE MULHERES NA  
QUÍMICA**

CEFET-RN

Página - 17

## Artigo / Article



DE ASSUMPTÃO, L. C. F.  
N.; MARQUES, M. R. da C.;  
CARBONELL, M. M.

**ESTUDO DA CO-PIRÓLISE  
DE POLIPROPILENO PÓS-  
CONSUMO COM GASÓLEO  
DA BACIA DE CAMPOS**

UERJ-RJ

Página – 23

## Artigo / Article



DE BONI, L. A. B.; PROCHNOW, T. R.;  
OCÁCIA, . C.

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES  
DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR  
DA RECICLAGEM DE  
CATALISADORES UTILIZADOS  
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

ULBRA- RS

Página – 43

## Artigo / Article

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. da C.

**UTILIZAÇÃO DE ARGILAS BRASILEIRAS PARA  
REMOÇÃO DE ÍONS CROMO PRESENTES EM  
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

UERJ-RJ

Página – 23

## Agenda

---

### 49° Congresso Brasileiro de Química

Data: 4 a 8 de outubro de 2009  
Local: Porto Alegre/RS – BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/>  
E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

### 7° Simpósio Brasileiro de Educação Química (SIMPEQUI)

Data: 12 a 14 de julho de 2009  
Local: Salvador/BA – BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>  
Email: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

### 2° Simpósio de Biocombustível

Data: 16 e 17 de abril de 2009  
Local: Recife/PE (UFPE) - BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/biocom/>  
Email: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

### 2° Encontro de Tecnologia Química

Data: 15 a 17 de julho de 2009  
Local: Salvador/BA – BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/entequi/>  
Email: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

### VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC)

Data: 27 e 30 de julho de 2009  
Local: Uberlândia/MG - BRASIL  
Realização: ABEQ  
Informações: <http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/>

### 25° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Data: 20 a 25 de setembro de 2009  
Local: - Recife/PE - BRASIL  
Realização: ABES  
Informações: <http://www.abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyPortal/Site/XP-PortalPaginaShow.php?id=491>  
Telefone: (0XX21) 2210-3221

### 3° Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos de AIDIS

Data: 6 a 8 de maio de 2009  
Local: Buenos Aires - ARGENTINA  
Realização: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental  
Informações:

<http://www.aidiscongreso.com.ar/index.php/CIRS/CIRS3>

### 8th IWA Specialist Group Conference on Waste Stabilization Ponds

Data: 26 a 30 de abril de 2009  
Local: Belo Horizonte/MG - BRASIL  
Realização: International Water Association  
Informações: Executive Secretariat  
Acqua Consultoria  
Rua Dr. Candido Espinheira, 560 - cj. 32  
05004-000 - São Paulo - SP  
Phone / Fax: 55 11 3871 3626  
[ponds2009@acquacon.com.br](mailto:ponds2009@acquacon.com.br)  
[www.acquacon.com.br/ponds2009](http://www.acquacon.com.br/ponds2009)

### Especialização em Gestão Ambiental

(<http://www.idhge.com.br/cursos/mbas/gestaoambiental.html>) e em **Gestão em Qualidade, Segurança, Meio Ambiente e Saúde do Trabalho** (<http://www.idhge.com.br/cursos/mbas/qsms.html>) da Funcefet. As inscrições encontram-se abertas e as aulas estão previstas para o início de fevereiro. Os interessados podem obter maiores informações pelo e-mail [mba.meioambiente.funcefet@gmail.com](mailto:mba.meioambiente.funcefet@gmail.com).

## Notas rápidas



**ESTRATÉGIA  
NACIONAL  
DE DEFESA**

Apresentada em 18 de Dezembro de 2008 pelo Governo Federal a Estratégia Nacional de Defesa.

Recomenda-se a leitura dos itens **Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I)** (pág. 43), **Ações Estratégicas** (pág. 48), **Ciência e Tecnologia** (pág. 48), **Recursos Humanos** (pág. 49), e **Ensino** (pág. 50).

Apresentado por:  
NELSON JOBIM  
Ministro de Estado da Defesa

ROBERTO MANGABEIRA UNGER  
Ministro Chefe da Secretaria de Assuntos Estratégicos

Disponível em: <[https://www.defesa.gov.br/eventos\\_temporarios/2008/estrategia\\_defesa\\_nacional.pdf](https://www.defesa.gov.br/eventos_temporarios/2008/estrategia_defesa_nacional.pdf)>



GOVERNO FEDERAL  
COMITÊ INTERMINISTERIAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA  
Decreto nº 6.263 de 21 de novembro de 2007

### **PLANO NACIONAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA - PNMC -**

**Versão para Consulta Pública  
Setembro, 2008**

**PLANO NACIONAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA**  
Versão para Consulta Pública, disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/169/\\_arquivos/169\\_29092008073244.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/169/_arquivos/169_29092008073244.pdf)>.

O Governo Federal apresentou à consulta pública, até 10 de Novembro de 2008, a atual versão do Plano Nacional sobre Mudança do Clima.

Mais detalhes no site:  
<<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=169>>.

Novo site da revista! [www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)



## INFLUÊNCIA DO MEIO NA INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES E NAS POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS EM SISTEMAS QUÍMICOS UTILIZADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

### INFLUENCE OF THE ENVIRONMENT IN THE INTENSITY OF THE TRANSITIONS AND IN THE POLARIZABILITIES ELECTRONICS IN CHEMICAL SYSTEMS USED LIKE INHIBITORS OF CORROSION

LIMA, F. J. S., LOPES, V. S. M., SILVA, D. R., DANTAS, A. S. e MOURA, D. M. A.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Ciências Exatas e da Terra  
Departamento de Química, Cidade Universitária  
Av. Senador Salgado Filho, s/n, Natal, RN, CEP 59072-970

e-mail: [limafjs@yahoo.com](mailto:limafjs@yahoo.com); [veva\\_ejac@yahoo.com.br](mailto:veva_ejac@yahoo.com.br); [djalma@ccet.ufrn.br](mailto:djalma@ccet.ufrn.br)

Received 4 January 2009; received in revised form 5 January 2009; accepted 7 January 2009

---

#### RESUMO

Sistemas químicos têm sido bastante estudados e alguns tem sido usados como inibidores de corrosão para materiais metálicos. Dentre estes, a uréia, a tiouréia e seus derivados tem sido alvo de estudos e aplicação em larga escala devido a seus custos reduzidos e suas propriedades físico-químicas favoráveis. Neste trabalho investigamos os espectros eletrônicos desses sistemas e estudamos os parâmetros de ligação e polarizabilidades eletrônicas, correlacionando com a capacidade inibidora de corrosão destes sistemas.

**Palavras-chave:** *uréia, tiouréia, polarizabilidades eletrônicas*

#### ABSTRACT

Chemical systems have been enough studied and some have been used as corrosion inhibitor for metallic materials. Among these, the urea, the thiourea and yours derived it has been objective of studies and application in wide scale due to your reduced costs and your physical-chemistries favorable properties. In this work we investigated the electronic spectra of those systems and we studied the connection parameters and electronic polarizability, correlating with the capacity inhibitor of corrosion of these systems.

**Keywords:** *urea, thiourea, electronic polarizabilities*

---

## Introdução

Sistemas químicos têm sido bastante estudados e alguns tem sido usados como inibidores de corrosão para materiais metálicos. Dentre estes, a uréia, a tiouréia e seus derivados tem sido alvo de estudos e aplicação em larga escala devido a seus custos reduzidos e suas propriedades físico-químicas favoráveis. Alguns pesquisadores, [EBENSO *et al.* 1999], observaram que compostos que contém o grupo tiocarbonil (tiouréia, tioacetamida e derivados), apresentam maior eficiência na inibição da corrosão do que os sistemas químicos similares que não os contém como por exemplo a uréia, acetamida, entre outros. Esta melhor eficiência tem sido explicada através de um mecanismo de fisiorção que ocorre na superfície do aço pelos compostos citados. Outros estudiosos, [FANG E LI, 2002], observaram uma correlação entre a eficiência de inibição de corrosão com as energias dos orbitais HOMO e LUMO. Segundo os pesquisadores, a presença do grupo tiocarbonil favorece a transferência do centro de coordenação do nitrogênio para o enxofre, permitindo uma interação química mais efetiva através de ligação covalente coordenada com possibilidades de retrodoação entre o átomo de enxofre e os átomos na superfície metálica através de adsorção química.

## Materiais e Métodos

Foram preparadas soluções metanólicas da uréia e da tiouréia de concentrações  $2,30 \times 10^{-2}$  e  $6,84 \times 10^{-4}$  respectivamente e registrados seus espectros eletrônicos na região do ultravioleta de 190 a 400 nm em um espectrofotômetro Cary 1E da Varian, tendo como branco o metanol. Os índices de refração foram medidos através de um refratômetro Leca Auto Abbe em torno de 28 °C.

A intensidade de transição e a dinâmica da banda de absorção foi quantificada pela equação abaixo e através do programa SIMP2FOS [LIMA, BRITO *et al.*, 1996], obtendo-se os baricentros das transições e a força do oscilador.

$$P_{ok} = 4,319 \times 10^{-9} \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \cdot \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

As polarizabilidades eletrônicas foram avaliadas a partir dos dados obtidos dos espectros eletrônicos e por intermédio da expressão 02 e do programa POLAZ-F [LIMA e SILVA, 2005].

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 Me} \sum \frac{P_{ok}(v_k^2 - v^2)}{(v_k^2 - v^2)^2 + 4v^2 v^2}$$

Foram realizados também, estudos preliminares de modelagem molecular, para a uréia e a tiouréia, com o intuito de se avaliar a influência da estrutura molecular e as cargas parciais, na influência das transições, nas polarizabilidades eletrônicas e na capacidade da eficiência do inibidor.

## Resultados

As figuras 01 e 02 ilustram os espectros de absorção para os sistemas uréia e tiouréia em solução metanólica, onde se observam maiores absorções na solução metanólica da tiouréia. As tabelas 01 e 02 também ilustram os parâmetros espectrais que revelam que a tiouréia apresenta maiores probabilidades de transição e polarizabilidades eletrônicas. A Figura 03 ilustra a modelagem molecular com a superfície de potencial coulômbico e as cargas parciais, indicando que na uréia, o oxigênio apresenta uma carga parcial de -0,2548 e na tiouréia o enxofre possui uma carga parcial de -0,0541.

## Discussão

Através dos espectros eletrônicos de absorção observamos que a tiouréia apresenta valores de absorvidades molares (Tabela 01) mais intensos o que revela um mecanismo de transições eletrônicas moleculares mais prováveis para este sistema, certamente originados pela modificação do grupo C-O presente na uréia pelo grupo C-S, presente na tiouréia.

Na Tabela 01 observa-se que a absorvidade molar e a força do oscilador para a solução de tiouréia em metanol apresentaram maiores valores que a solução da uréia, mostrando que a radiação interage mais com o sistema que apresenta maior efeito inibidor de

corrosão. Provavelmente este efeito de maiores magnitudes para a os dois parâmetros experimentais, se deve a regra da soma de Kuhn-Thomas,

$$\sum_j f_{ij} = N$$

o que mostra ser a força do oscilador proporcional ao número de elétrons presentes [ATKINS, 1983], e conseqüentemente, ao número de estados eletrônicos acessíveis no sistema, que eventualmente possam permitir e ocorrer transições eletrônicas, ocasionando uma redistribuição de elétrons mais favorável, avaliada também pelas polarizabilidades eletrônicas calculadas e mostradas na Tabela 02. Na tiouréia observamos a presença de uma segunda transição de menor energia, que ocorre em torno de 230 nm, que não ocorre no espectro da uréia, a qual provavelmente se deve a transições eletrônica e vibracionais (vibrônicas), ocasionadas nos orbitais moleculares da ligação C=S → Metal devido a existência de estados eletrônicos metaestáveis e podendo ser também associados a hibridização de orbitais atômicos na teoria de ligação de valência, relativos a  $sp^x \rightarrow sp^y d^z$  no sistema, estados eletrônicos excitados estes na molécula, que permitem, o aparecimento da ligação retrodoativa do tipo  $p-d$ , quando o sistema tiouréia é colocado na presença de cátions metálicos e ocorre a adsorção química, através de uma ligação covalente, do tipo retrodoativa. Este mecanismo, segundo alguns autores, é o que favorece a uma maior estabilidade química a interação metal-ligante favorecendo a atividade do inibidor, contribuindo para o aumento do caráter protetor de corrosão para a molécula da tiouréia [EBENSO *et al.*, 1999; FANG *et al.*, 2002]. A existência destes novos estados eletrônicos através da predisposição dos orbitais  $d$  vazios no enxofre, permite a ocorrência de transições eletrônicas entre os mesmos, o que favorece um espectro  $uv-vis$  mais composto, observado no aparecimento de mais uma banda de transição na molécula de tiouréia livre, tal como visualizado na Figura 02.

A modelagem molecular com a superfície de potencial coulômbico e as cargas parciais mostraram que na uréia, o oxigênio é o principal agente doador de elétrons e na tiouréia o enxofre é o elemento que o faz. A principal diferença química entre estes dois elementos, é

o fato de o oxigênio, ter mais propriedades de base dura, de certa forma favorecendo interações mais iônicas e o enxofre ter mais propriedades de base mole, favorecendo mais interações moleculares, que dependendo do tipo de ácido (metais de razão carga/raio baixa, mais polarizáveis), favorece ligações mais fortes, especialmente devido a efeitos retrodoativos, permitidos por orbitais  $d$  vazios em átomos não-metálicos da terceira fila da classificação periódica. Neste sentido, o oxigênio apresenta uma carga parcial maior (-0,2548) e o enxofre menor (-0,0541), fato que possibilita para o enxofre, esta predisponibilidade tanto do ponto de vista coulômbico como também na versatilidade da expansão da nuvem eletrônica, tornando o sistema com maior polarizabilidade.

## Conclusão

A força do oscilador mostrou que a tiouréia possui maior probabilidade de transição quando comparada com a uréia e também possui maior coeficiente de absorção integrado. Foi observado a partir da Tabela 02 que a facilidade de deformação da nuvem eletrônica é mais favorável na tiouréia, o que permite a este sistema, maiores disponibilidades de interações com sistemas deficientes de elétrons, devido a sua maior polarizabilidade. Acreditamos que compostos que apresentam polarizabilidades mais susceptíveis, oferecem uma maior eficiência aos ataques oxidativos dentro de um faixa de variáveis como pHs, temperatura e pressão, mais flexíveis. Obviamente, isto se deve a; natureza dos elementos na composição das moléculas, suas estruturas moleculares, suas reatividades localizadas, seus estados eletrônicos excitados alcançáveis e flexíveis às interações com o meio, e obviamente, a combinação simultânea de todos esses fatores.

## Referências Bibliográficas

- 1 - ATKINS, P. W. - **Molecular Quantum Mechanics** - 2ª Ed., Oxford University Press - Printed in Great Britain, (1983).
- 2 - EBENSO, E. E.; EKPE, U.J.; OFFIONG, O.E.; IBOK, U.J. 1999. "Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid". *Materials Chemistry and Physics* 60, 79-90.
- 3 - FANG, J. AND LI, J. 2002. "Quantum chemistry study on the relation ship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides". *Journal of Molecular Structure (Teochem)*, 593, 179-185.
- 4 - LIMA, F. J. S.; BRITO, H. F.; SILVA, A. G.; SILVA, A. O.; BRAGA, C. C. M.; LIMA, A. J. P. e CARDOSO,

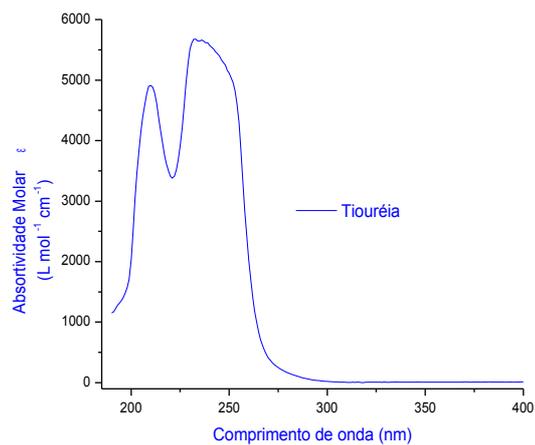
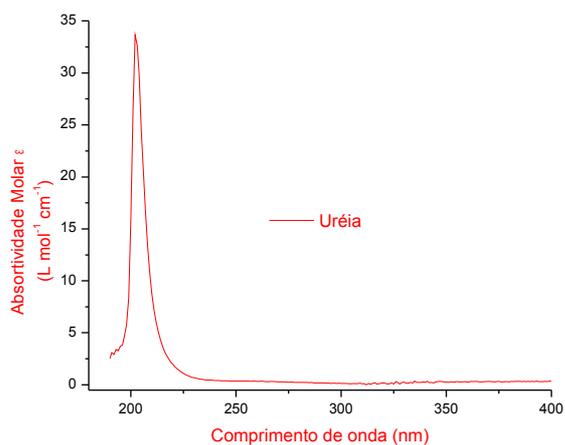
- M. C. C. 1996. "O uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais". *Anais da Associação Brasileira de Química*, 45 (1), 31-35.
- 5 - LIMA, F. J. S. E SILVA, M. A. A. 2005. "Polarizabilidades estáticas e dinâmicas em transições hipersensitivas nos compostos Nd(Pic)3.3(Tmso) e Nd(Pic)3.2(Rac-Besm) em soluções de acetronitrila e nitrometano". *Periódico Tchê Química*, Vol. 2, No.2, 31-38.

**Tabela 01 - Dados experimentais da uréia e tiouréia**

Composto	Concentração (*) (mol L <sup>-1</sup> )	Índice de refração	Comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absortividade molar $\epsilon_{\text{máx}}$ (mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> L)	Força do oscilador
Uréia O=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,30x10 <sup>-2</sup>	1,3266	202	33,662	2,277x10 <sup>-4</sup>
Tiouréia S=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,84x10 <sup>-4</sup>	1,3263	233	5676,471	0,1845

**Tabela 02 – Baricentros de transição e polarizabilidades estáticas e dinâmicas**

Composto	Baricentro da transição (x10 <sup>15</sup> ) Hz	Força do oscilador adim.	$\alpha_{\text{est}}$ stc <sup>2</sup> s <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ou  cm <sup>3</sup>	$\alpha_{\text{min}}$ stc <sup>2</sup> s <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ou  cm <sup>3</sup>	$\alpha_{\text{máx}}$ stc <sup>2</sup> s <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ou  cm <sup>3</sup>	$\alpha'$ stc <sup>2</sup> s <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ou  cm <sup>3</sup>
Uréia O=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,405	2,277x10 <sup>-4</sup>	7,409x10 <sup>-28</sup>	6,682x10 <sup>-21</sup>	-6,682x10 <sup>-21</sup>	1,336x10 <sup>-20</sup>
Tiouréia S=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,306	0,1845	6,947x10 <sup>-25</sup>	6,741x10 <sup>-18</sup>	-6,741x10 <sup>-18</sup>	1,348x10 <sup>-17</sup>



Figuras 01 e 02 – Espectro eletrônico de absorção na região ultravioleta da uréia e da tiouréia, respectivamente, em solução metanólica.

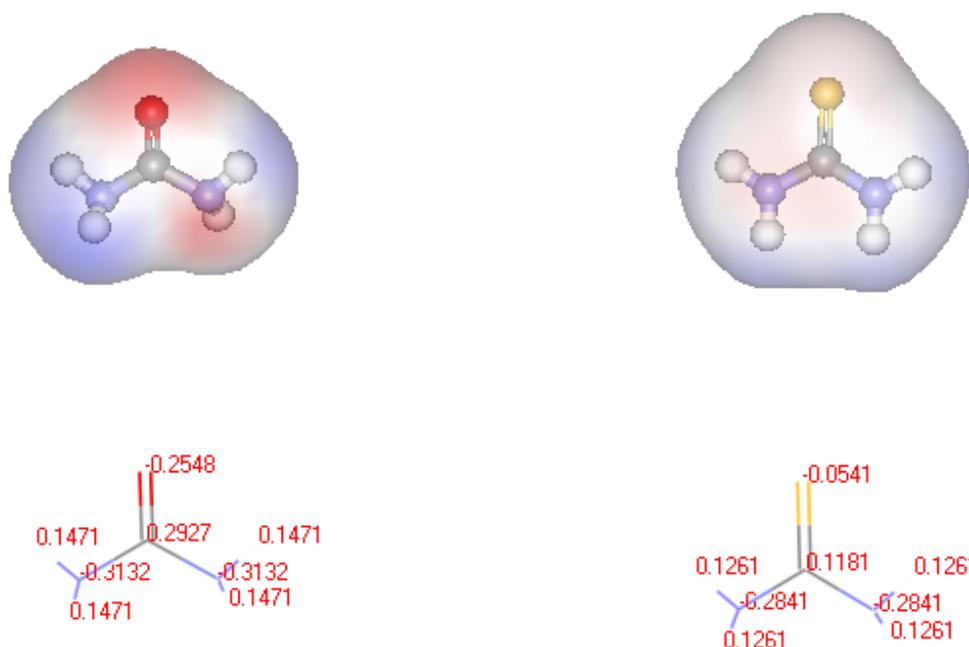


Figura 03 – Modelagem com superfície de potencial coulômbico para a uréia,  $O=C(NH_2)_2$  e a tiouréia,  $S=C(NH_2)_2$ , mostrando também as cargas parciais das mesmas. Extremidades azuis mostram deficiência de elétrons e vermelhas, extremidades com maior concentração eletrônica.



## UTILIZAÇÃO DE ARGILAS BRASILEIRAS PARA REMOÇÃO DE ÍONS CROMO PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

### USE OF BRAZILIAN CLAYS FOR THE REMOVAL OF CHROMIUM IONS PRESENT IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; MARQUES, Mônica Regina da Costa

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, LABTAM, Rua São Francisco Xavier, 524 PHLC sala 304, Cep 20550-013 – Maracanã – RJ - Brasil  
[monica@pesquisador.cnpq.br](mailto:monica@pesquisador.cnpq.br)

Received 19 October 2008; received in revised form 30 October 2008; accepted 14 December 2008

---

#### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de íons Cr (III) em efluente sintético utilizando uma argila brasileira. Foram avaliados a influência da concentração do cátion e o efeito do anion na capacidade de remoção dos íons cromo em efluentes inorgânicos sintéticos pela argila montmorilonita (F-II) Fornecida pela indústria Fulmont®. A argila foi caracterizada por difração de raios-X e análise química. Os testes de remoção foram efetuados por dois diferentes métodos: reator em batelada e filtração em uma coluna de argila. Foram realizados ensaios em diferentes pH's (2-10), a massa de argila e a solução de nitrato de cromo (III) empregada em cada ensaio foi de 2g e 25 ml respectivamente. A eficiência de remoção de cromo pela argila foi determinada por análise de absorção atômica dos sobrenadantes. Os resultados preliminares mostraram a eficiência de remoção de íons cromo pela argila brasileira. Foi observado que a concentração da solução, o procedimento experimental e a presença de ânions influenciaram o processo de troca, sendo os melhores resultados obtidos quando foram utilizadas soluções diluídas na presença do íon nitrato e a técnica de filtração em coluna obtendo-se remoções de até 100% de cromo (III).

**Palavras-chave:** *Argila, remoção de Cromo (III), Montmorilonita.*

#### ABSTRACT

This study aimed to evaluate the ability to remove an ion Cr (III) in synthetic wastewater using a Brazilian clay. We evaluated the influence of the concentration of cation and anion effect on the ability of removal of chromium ions in effluent inorganic synthetic clay for montmorillonite (F-II) Fulmont provided by the industry. The clay was characterized by X-ray diffraction and chemical analysis. The tests were performed by removal of two different methods: in batch reactor and filtration in a column of clay. Tests were conducted at different pH 's (2-10), the mass of clay and solution of chromium nitrate (III) used in each test was 2g and 25 ml respectively. The efficiency of removal was determined by atomic absorption analysis of the supernatants. Preliminary results showed the efficiency of removal of chromium ions by the Brazilian clay. It was observed that the concentration of the solution, the experimental procedure and the presence of anions influenced the process of exchange, with the best results when used dilute solutions in the presence of nitrate ion and technology in filtration column resulting in removal of up to 100% of chromium (III).

**Keywords:** *Clay, Removal chromium (III), Montmorillonite.*

---

## Introdução

Os ecossistemas aquáticos incorporam, ao longo do tempo, substâncias provenientes de causas naturais, sem nenhuma contribuição humana, em concentrações raramente elevadas que, no entanto, podem afetar o comportamento químico da água e seus usos mais relevantes. Entretanto, outras substâncias lançadas nos corpos d'água pela ação antrópica, em decorrência da ocupação e do uso do solo, resultam em sérios problemas de qualidade de água, que demandam investigações e investimentos para sua recuperação.

Os aspectos mais graves dos poluentes referem-se às substâncias potencialmente tóxicas, oriundas de processos industriais (FEEMA, 2008).

Os metais pesados são substâncias tóxicas até mesmo em baixíssimas concentrações, e, além disso, não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes de mineração, da lavoura e de descargas industriais.

As emissões de metais pesados constituem um perigo muito grande, pois seu comportamento em águas e sedimentos ainda não pode ser controlado. Além disso, as intoxicações com esses poluentes se desenvolvem lentamente e, muitas vezes, só podem ser identificadas após anos ou décadas, sendo responsáveis por muitas doenças características do mundo desenvolvido, como nervosismo e pouca resistência frente a infecções e câncer, dentre outros (Fellenberg, 1980).

A toxicidade do íon cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente. Os efeitos cancerígenos foram encontrados apenas para o cromo (VI), embora nos despejos de efluentes predominem os compostos de cromo trivalente. Entretanto, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI) pode ser favorecida colocando em risco a fauna a flora e a população que utilizam estas águas (Jordão *et al.*, 1999).

Os principais sintomas de contaminação por íon cromo (III) são: queratite, dermatite eczematosa, conjuntivite, hepatite, náuseas, vômitos, transtornos gástricos, diarreias e dores

abdominais (OAK RIDGE NATIONAL LAB, 1990 e MERCK, 1994).

Embora o elemento cromo exista em diversos estados de oxidação, somente Cr(III) e Cr(VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente (Matos *et al.*, 2008).

Eles são utilizados na produção de tintas, como compostos de proteção de manufaturados de madeira ou couro. No entanto, a questão da contaminação por Cr(VI) não é um problema que se restringe aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas é também um problema ambiental (Figura 1) (Ferreira, 2002).

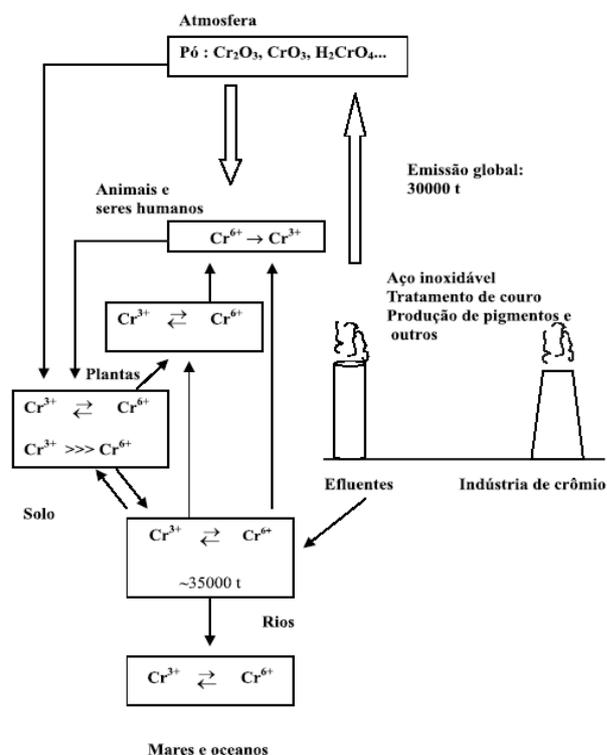


Figura 1 - Representação esquemática dos problemas ambientais causadas pelo cromo  
Fonte: Ferreira, 2002.

Os argilominerais do grupo das esmectitas, como as montmorilonitas utilizadas neste trabalho, são constituídos por duas folhas de silicato tetraédrico com uma folha central de alumínio octaédrico, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 2). A substituição isomórfica é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, que é equilibrada principalmente por cátions hidratados presentes entre as camadas estruturais (Novaes, 1998).

A capacidade de troca de um

argilomineral está diretamente relacionada com a quantidade e localização do alumínio presente na sua estrutura, que é responsável pelo aparecimento da carga negativa nas minúsculas partículas coloidais dos argilominerais. Essa carga negativa fará com que milhares de diferentes cátions hidratados sejam atraídos para cada cristal do colóide (Figura 3). Esses cátions, frouxamente retidos nas partículas, são deslocados com relativa facilidade, sendo por isso chamados de cátions trocáveis ou permutáveis (Buckman e Brady, 1967).

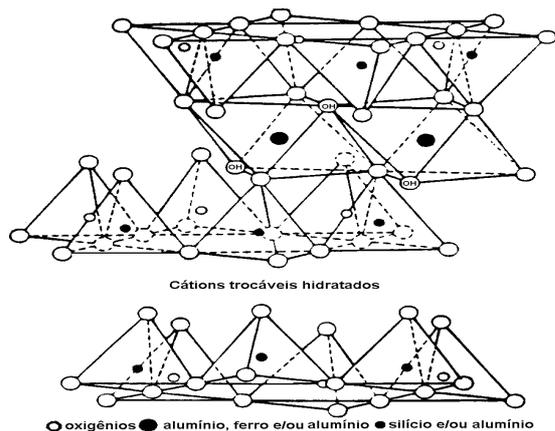


Figura 2 - Estrutura de uma montmorilonita

Fonte: Novaes, 1998.

Essa troca pode acontecer quando o argilomineral é colocado em uma solução aquosa contendo um outro cátion, como por exemplo alguns metais pesados, tais como  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$  e  $Cr^{+3}$ , dentre outros.

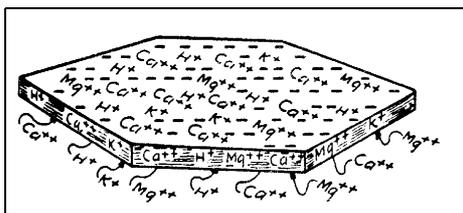


Figura 3 - Representação esquemática de um cristal de argila com inúmeras cargas negativas de cátions adsorvidos.

Fonte: Buckman e Brady, 1967.

Em trabalho anterior, nosso grupo avaliou a aplicabilidade de diferentes argilas brasileiras na remoção de íons cobre (II) presentes em efluentes industriais (Silva *et al*, 1999), onde foi observada elevada eficiência deste tipo de

adsorvente.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos no estudo sobre o efeito do tempo de agitação e pH para a remoção de íons cromo(III).

## Parte Experimental

A montmorilonita comercial ácida brasileira F-II foi fornecida pela Indústria Fulmont Mineração S/A e utilizada sem qualquer tratamento prévio.

As soluções iniciais de 20 e 100 mg L<sup>-1</sup> de cromo (III) foram preparadas a partir de nitrato de cromo com pureza P.A. Essas soluções foram analisadas por absorção atômica, de forma a se obterem os valores da concentração inicial de Cr(III) na solução. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica de chama fabricação Perkin-Elmer modelo 300 Analist, com lâmpadas de catodo oco e com chama de ar-acetileno, redutora. As leituras de absorvância dos padrões e das amostras, a 357,9 nm.

As soluções com diferentes pHs foram preparadas a partir de soluções tampão.

Os testes de remoção do íon Cr(III) foram realizados em reator de batelada e percolação em coluna.

A análise de DRX da argila F-II foi efetuada em um difratômetro de raios-X de fabricação SIEMENS modelo D 5000, equipado com contador e analisador de altura de pulso com filtro de Ni e radiação  $CuK\alpha$ , produzidos a 40 kV e 30 mA. O difratograma foi obtido numa velocidade de 4° (2θ/min) e intervalo de 2° a 50°. A análise foi feita em lâmina não orientada, sem qualquer tratamento prévio.

A espectrofotometria de emissão atômica foi utilizada para identificar e quantificar a composição química global da argila.

## Testes de Remoção de Íons Cromo

Os testes de remoção do íon Cr(III) foram realizados utilizando duas diferentes técnicas:

- em um reator tipo batelada de vidro de 100 ml com agitação magnética foram suspensos 2,00 g de argila e 25 ml da solução de cromo(III). Variou-se o tempo de contato até 10 minutos. Após o término de cada operação, a suspensão foi centrifugada por 2 minutos

com velocidade de 4000 rpm, e o sobrenadante analisado por absorção atômica.

- b) percolação em coluna: em uma coluna de vidro de borossilicato com 2,6 cm de diâmetro empacotada com 2,00 g de argila, foram adicionados sem interrupção, 25 ml da solução de cromo(III), estabelecendo assim um fluxo descendente. Após total eluição, a solução foi analisada por absorção atômica.

As soluções iniciais de cromo foram preparadas utilizando os respectivos sais de cloreto e nitrato. A solução de sulfato não pode ser preparada, pois a sua solubilidade é baixa em água. Foram utilizadas soluções de 20 e 100 mgL<sup>-1</sup>Cr(III). Essas soluções foram analisadas por absorção atômica, de forma a se obterem os valores da concentração inicial do íon Cr(III) na solução.

Em todos os experimentos realizados ao longo desse trabalho, as soluções empregadas foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza pró-análise, procedência Vetec.

## Resultados e Discussão

A primeira etapa deste trabalho consistiu na caracterização por DRX e a análise química da argila F-II.

O difratograma de raios-X (Figura 4) mostrou as reflexões em 18,3 Å ( $2\theta = 4,9^\circ$ ) e 4,44 Å ( $2\theta = 20^\circ$ ) referente aos planos 001 e 002, respectivamente, de argilomineral do grupo das esmectitas (E). Foi também observada a reflexão característica de quartzo (Q), em 3,33 Å ( $2\theta = 26,7^\circ$ ) (SANTOS, 1989).

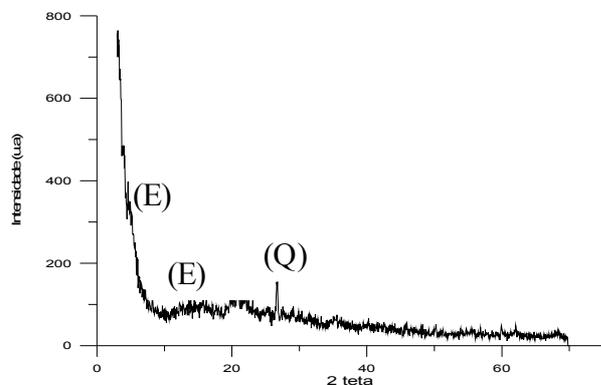


Figura 4 - Difratograma de raios-X da argila F-II (E: esmectita, Q: quartzo)

Os resultados obtidos por análise química da argila F-II estão apresentados na Tabela 1. O elevado teor de K, Ca e Mg sugere que o tratamento ácido imposto a essa argila não foi suficiente para promover a troca total dos cátions interlamelares pelos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. A elevada razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,29) indica um alto teor de silício nessa argila.

Devido às substituições isomórficas, os sítios de alumínio podem estar presentes tanto na camada tetraédrica quanto na octaédrica. A análise por RMN de Al-27 no estado sólido desta argila apresentou apenas o sinal correspondente ao sítio de Al octaédrico (Al<sup>VI</sup>), ou seja, a argila F-II não apresenta substituição isomórfica de Si<sup>+4</sup> – Al<sup>+3</sup> na camada tetraédrica. Com base nesse dado, concluiu-se que esta esmectita pode ser tanto uma hectorita quanto uma montmorilonita, já que apenas nesses dois argilominerais as substituições isomórficas ocorrem predominantemente na camada octaédrica (YARIV, 1992). Por outro lado, a ausência de átomos de lítio na estrutura da argila F-II, descarta a espécie hectorita, que apresenta esse metal em sua estrutura. Com isso, pode-se classificar a argila F-II com sendo uma esmectita da espécie montmorilonita.

No estudo da influência da concentração do cromo(III) no processo de sorção da argila, foram utilizados dois métodos experimentais: agitação da suspensão durante 10 min e a filtração. Foram utilizadas soluções de cromo(III) com concentração de 20 e 100 mgL<sup>-1</sup>, preparadas a partir do nitrato de cromo (III). O teor de remoção foi determinado em função da diferença entre as concentrações inicial e final do íon cromo (III), dividida pela concentração inicial e expresso em porcentagem.

A quantidade de cromo (III) retido na argila ou a capacidade de troca efetiva foi calculada através da seguinte reação:

$$M_f = \frac{N_i - N_s}{m}$$

onde  $N_i$  corresponde à quantidade inicial de cromo(III) presente na solução;  $N_s$  é a quantidade final de cromo(III) na solução em equilíbrio com a fase sólida,  $m$  é a massa de argila utilizada e  $M_f$  é a quantidade de cromo (III) retido no adsorvente.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.

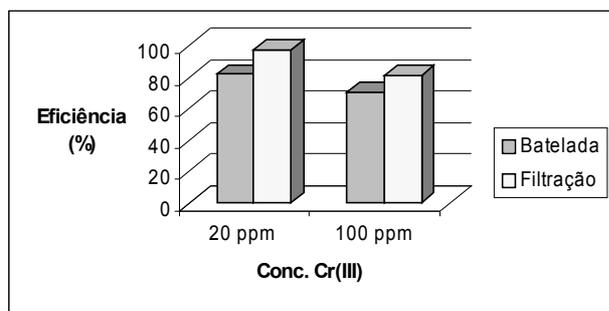


Figura 5 - Influência da concentração de Cr(III) no processo de sorção: massa de argila: 2 g e 25 mL de solução Cr(III).

Observa-se que a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração do íon cromo (III), porém com o aumento da capacidade de troca. Esse resultado foi análogo ao obtido por Rupp (1996). Os resultados obtidos, através da filtração, com a solução 20 mgL<sup>-1</sup> de Cr(III) apresentou uma eficiência de remoção de 98 % com uma capacidade de troca de 0,18 mg/g, enquanto para a solução 100 mgL<sup>-1</sup> a eficiência diminuiu para 85 % com um aumento da capacidade de troca para 0,8 mg/g. O mesmo comportamento foi observado para o sistema em batelada, porém, nesse caso foi observada uma eficiência menor comparada com a técnica de filtração.

A Figura 6 mostra a influência do tempo de contato dinâmico para ser atingido o equilíbrio de sorção entre a argila e os cátions cromo (III) em solução, em um reator batelada.

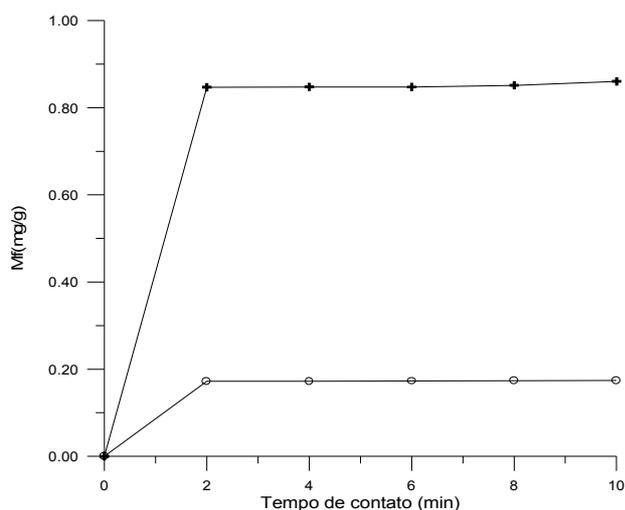


Figura 6 - Curvas de remoção do íon Cr(III) por 2g de argila em função do tempo de contato: + CrNO<sub>3</sub> (100 mgL<sup>-1</sup>); O CrNO<sub>3</sub>. (20 mgL<sup>-1</sup>).

Os resultados obtidos mostraram que em apenas dois minutos de agitação mecânica o equilíbrio de sorção entre a argila e os cátions cromo (III) foi atingido. Este resultado mostra a elevada afinidade da argila por este metal.

A troca iônica é influenciada por diversos fatores, tais como pH, temperatura e composição química da solução aquosa. A adição de ânions ou contra-íons, cátions competitivos, solventes e agentes complexantes pode também alterar o processo de troca.

A fim de determinar o efeito de diferentes ânions do processo de remoção de metais pesados, foram preparadas soluções de 100 mgL<sup>-1</sup> de cromo (III) a partir dos respectivos sais de nitrato e cloreto. Devido à baixa solubilidade em água do sal sulfato de cromo, não foi possível preparar a solução com esta concentração. Os testes foram realizados utilizando os dois métodos descritos anteriormente.

O efeito dos diferentes ânions no processo de sorção, expresso em função dos teores de remoção dos metais pesados estudados está apresentado na Figura 7.

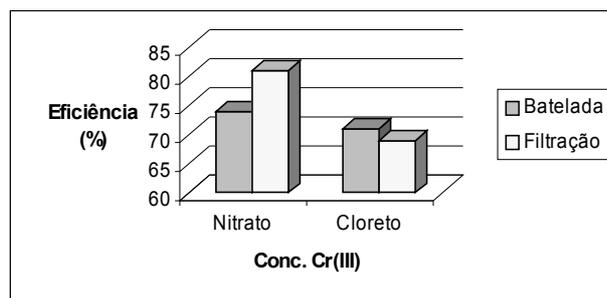


Figura 7 - Influência do ânion na eficiência de remoção: concentração de cromo(III) 100 mgL<sup>-1</sup>

Conforme pode ser observado, na presença do ânion nitrato a eficiência foi maior comparada com a obtida para o cloreto, resultado análogo ao obtido por SILVA e colaboradores (1999). Esse resultado sugere a formação de complexos coordenados aniônicos ou neutros, entre o cromo e o cloreto, diminuindo assim, a atração entre esse metal e a argila. No caso do nitrato, as espécies mais favorecidas deverão ser carregadas positivamente Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+3</sup> ou CrL<sub>n</sub><sup>3-n</sup>, onde L é o ligante NH<sub>3</sub> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Foram realizados testes com diferentes pHs (2–10), utilizando nitrato de cromo já que em testes anteriores obteve-se melhores resultados de adsorção.

Em pH<6 houve baixa remoção do cromo

devido provavelmente a solubilização dos metais.

Em pH>7 houve alto índice de remoção de cromo em torno de 98 – 100%. Em pH básico a argila se mostrou extremamente estável.

## Conclusões

O desenvolvimento de novas técnicas de baixo custo e simplicidade operacional para a remoção dos metais pesados presentes nos efluentes, torna-se cada vez mais necessário.

A elevada eficiência de remoção do cromo pela argila comercial brasileira ilustra a potencialidade desse material, principalmente em um processo contínuo e utilizando uma solução diluída do metal. Dessa forma, a partir desses resultados vemos surgir uma alternativa bastante promissora em relação aos processos atualmente utilizados no tratamento de efluentes inorgânicos.

Este trabalho teve como objetivo mostrar a possibilidade de utilização da argila montmorilonita (F-II) no tratamento de efluentes contendo íons Cr.

Agradecimento: À Faperj e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C., **Natureza e propriedade dos solos**, EMBRAPA, Rio de Janeiro, 1967.
2. FEEMA 2008, Disponível em <http://www.feema.rj.gov.br/qualidade-agua> Acesso em: out 2008.
3. FELLEMBERG, G., **Introdução aos problemas da poluição ambiental**, São Paulo, Ed. Pedagógica e Universitária LTDA. 1980.

4. FERREIRA, A. D. Q., O impacto do crômio nos sistemas biológicos, **Química Nova**, 25 (4) 572-578, 2002.
5. JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W., Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais, **Química Nova**, 22 (1): 47-52, 1999.
6. MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A., Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocromica, **Química Nova**, 31 (6), 1450-1454, 2008.
7. MERCK (1994) SAFETY DATA SHEET
8. NOVAES, A. C., **Utilização de aluminossilicatos na remoção de metais pesados**, Monografia de Química Ambiental, Especialização – IQ/UERJ, Rio de Janeiro, 1998.
9. OAK RIDGE NATIONAL LAB, **INSTALLATION RESTORATION PROGRAM TOXICOLOGY**, 1990.
10. RUPP, M. T. C., **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
11. SANTOS, S. P., **Ciência e tecnologia de argilas 1, 2 e 3**, 2<sup>o</sup> Edição, Ed. Edgar Blucher, SP, 1989.
12. SILVA, E. T.; GUARINO, A. W. S., AGUIAR, A. P., AGUIAR, M. R. M. P., **Influência do contra-íon na adsorção de cobre (II) por argila brasileira**, Anais da 22<sup>o</sup> reunião anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1999.
13. YARIV, S., **The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals**, Int. Rev. in Phys. Chem., 11 (2): 345-75, 1992.

**Tabela 1 - Composição percentual das amostras obtidas por absorção atômica.**

Composição	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO	Outros
%	83,82	8,14	3,95	1,06	0,15	0,51	0,96	1,23	0,18



# A HISTÓRIA DE SETE MULHERES NA QUÍMICA

## THE HISTORY OF SEVEN WOMEN IN CHEMISTRY



NUNES, Albino Oliveira<sup>1</sup>; SANTOS, Anne Gabriella Dias<sup>2</sup>; SOUZA, Francisco das Chagas Silva<sup>3</sup>; OLIVEIRA, Valéria Regina Carvalho de<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte, Unidade de Ensino Descentralizada de Ipanguaçu, Divisão de Extensão e Pesquisa, Povoado de Base Física, sn, Zona Rural, CEP : 59508-000 Ipanguaçu-RN , Brasil

\*e-mail: [albino@cefetrn.br](mailto:albino@cefetrn.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal – RN, Brasil

\*e-mail: [anne\\_gabriela@hotmail.com](mailto:anne_gabriela@hotmail.com)

<sup>3</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte, Unidade de Ensino Descentralizada de Mossoró, Divisão de Extensão e Pesquisa, Rua Raimundo Firmino de Oliveira, 400, Conjunto Ulrick Graff, Costa e Silva, CEP: 59628-330, Mossoró-RN, Brasil

\*e-mail: [franciscosouza@cefetrn.br](mailto:franciscosouza@cefetrn.br)

<sup>4</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte, Unidade de Sede, Diretoria de Assistência Estudantil, Av. Sen. Salgado Filho, 1559, Tirol, CEP 59015-000, Natal-RN, Brasil

\*e-mail: [valregina@cefetrn.br](mailto:valregina@cefetrn.br)

Received 7 November 2008; received in revised form 26 December 2008; accepted 5 January 2009

## RESUMO

O presente trabalho discute a participação feminina no desenvolvimento da química. Abordando os papéis nos quais as mulheres contribuíram ao longo da história desta ciência, e as limitações para seu envolvimento maior. Para tanto, trabalhou-se a história de ícones como: Almira Lincoln Phelps (escritora) e Marie Curie (física polonesa), uma vez que são representativas das funções assumidas pelas mulheres durante vários séculos de construção do conhecimento químico. Partindo de suas contribuições, pode-se traçar um perfil de conquistas gradativas no sentido de garantir a igualdade e possibilidade de construção de conhecimento nesta área. Cabendo a ressalva de que na Antiguidade, a atuação feminina pôde ser exercida em uma área de “ponta”, status só retomado no século XX.

**Palavras-chave:** *Ciências, Gênero, História da Química.*

## ABSTRACT

This work talks about female participation in the Chemistry development. Accounting the role that women contributed on this science history, and limitation to her bigger involvement. To this, historic icons like Almira Lincoln Phelp (writer) and Marie Curie (physicist) are studied, once they are representative of the assumed function of the women during many centuries of Chemistry's known building. Starting of her contributions, a profile can be plotted. Falling the qualification that in the Antiquity, the female action can be practice in a prevailing area, a status only recapture in the XX century.

**Keywords:** *Sciences, Gender, History of Chemistry*

## Introdução

A exclusão social da mulher ao longo da história é um fato inegável. A submissão feminina era legitimada pelos mitos e religiões. As decisões sobre o destino das comunidades ficaram sempre nas mãos dos homens, gerando uma relação dicotômica entre uma parte da sociedade que decidia e outra que apenas obedecia e ajustava-se às normas estabelecidas.

Assim, a gerência de governos, a educação formal e o desenvolvimento tecnológico funcionaram como mecanismos de auto-reprodução da sociedade patriarcal, onde os papéis de destaque cabiam aos homens, enquanto que os secundários e subalternos eram entregues às mulheres, uma vez que “o gênero expressa-se nos símbolos culturais” (SCOTT, 1991). O que dentro de uma análise sob perspectiva feminista de gênero, revela uma construção social e cultural dos sexos, tendo como ponto de partida o que é definido e esperado como masculino, relativo ao homem em oposição e contrariamente ao que é definido, e aguardado como feminino e relativo à mulher. Sendo assim, para ambos, o sexo social traduzido no comportamento dos homens e das mulheres segundo a história da formação social concreta. De forma que na Antiguidade, na Idade Média e na Modernidade, a interferência feminina nos caminhos históricos é menosprezada e nunca percebida como uma participação ativa, capaz de guiar as decisões.

A história da ciência também é caracterizada pela exclusão da mulher “tendo sido alijadas do poder, da política e dos centros de decisão, por séculos aprenderam a desenvolver estratégias de ação (...) e foram formadas em contextos sociais e culturais diferenciados dos masculinos, sofreram outras exigências morais e corporais” (RAGO, 2004), o que pode ser facilmente percebido pela pouquíssima projeção de cientistas do sexo feminino que até o século XX. No qual, ocorre a revolução feminista “provocando não apenas o acesso das mulheres à cidadania, mas acentuando o fenômeno” de feminização da cultura, igualmente profundo e menos perceptível (RAGO, 2004). Além dos fatores citados anteriormente, essa exclusão também pode ser explicada pelo pouco acesso das mulheres à educação.

Com base no exposto, não é de se estranhar a pouca participação feminina no meio acadêmico. Apesar dos avanços verificados no

século XX, de acordo com pesquisas realizadas na década de 90 e no início do XXI, ainda há alguns resquícios do passado de exclusão. Os estudos revelaram que cientistas do sexo feminino quando comparadas com os do sexo masculino, em geral, têm (a) desempenho/produtividade inferior, (b) menor acesso aos altos cargos acadêmicos, (c) recursos menores para pesquisa e (d) salários mais baixos. Obviamente, as causas para tamanhas diferenças e discrepâncias são muito complexas por envolverem múltiplos fatores, sejam eles de ordem social, cultural ou econômica (LETA, 2003).

A literatura sobre gênero na ciência vem ganhando destaque e importância entre os acadêmicos, principalmente, a partir dos anos de 1980. Analisada e discutida por estudiosos de diversas áreas, essa temática tornou-se em pouco tempo uma linha de pesquisa de múltiplas abordagens, entre as quais podemos citar: histórica, sociológica e filosófica. Além disso, é importante mencionar o papel de órgãos internacionais tal como a da Unesco que, desde a década de 1990, vem realizando estudos, pesquisas e, também, atividades, tal como conferências, que visam discutir e propor ações para a maior inclusão das mulheres nas atividades de ciência e tecnologia (C&T) (LETA, 2003).

Consideramos urgente a recuperação das figuras femininas silenciadas e esquecidas na história da ciência, tendo em vista a formação de uma percepção mais aproximada da construção científica real e como ponto de desmistificação da incapacidade feminina para as ciências “duras”. Dessa forma, dada à vastidão da temática, procuraremos nesse trabalho fazer um resgate histórico da participação e contribuição das mulheres para os avanços da Química.

## Desenvolvimento e percurso metodológico

A pesquisa baseia-se em uma revisão de literatura sobre história das ciências, estudos de gênero e desenvolvimento da química, abordando como categorias de estudo a participação feminina ativa na educação química, divulgação do conhecimento na área e efetiva participação na pesquisa de ponta.

## Químicas na antiguidade – cosmética e instrumentos

Apesar das poucas oportunidades dadas às mulheres ao longo da história da humanidade, reproduzindo-se essa exclusão no campo acadêmico e mais marcadamente nas ciências exatas. A Química apresenta personagens emblemáticas que contribuíram significativamente para o seu desenvolvimento. Através de estudos sobre o progresso ciência, pode-se destacar algumas mulheres que trabalharam, desenvolveram pesquisas e/ou participaram ativamente na divulgação desta ciência, ajudando a estabelecê-la enquanto ciência moderna, tal como a conhecemos hoje.

A alquimista babilônica *Tapputi-Belatekallim*, nascida em 1200 a.C., foi a primeira mulher de que se tem notícia a trabalhar com química na produção de perfumes. Não se tem, no entanto, muitas informações sobre sua biografia, contudo pode-se abstrair que ela atuava em um campo avançado da tecnologia química para a época, uma vez que a produção de cosméticos, fármacos e a metalurgia eram os ramos de conhecimento que se apresentavam como desafios de desenvolvimento.

Quanto à vanguarda do conhecimento, o mesmo se pode dizer de *Maria*, a Judia (Século I d.C.), inventora de diversos equipamentos e procedimentos dentre os quais podemos destacar o “banho maria”, ainda hoje ferramenta utilizada em todos os laboratórios. Ela teria descoberto o ácido clorídrico e, ainda, desenvolvido dois instrumentos de destilação (*Dibikos* e *Tribikos*) e um aparelho de sublimação. Apesar de toda a aura de mistério que envolve sua vida e sua atuação científica, por tratar-se de uma alquimista, é preciso ressaltar que naquele dado momento, a ciência não se constituía como a conhecemos hoje, e os mesmos questionamentos que se pode fazer sobre suas visões místicas poderiam ser feitas às visões de eminentes cientistas como Isaac Newton (BARBATTI, 1999), e mesmo assim não se pode desconsiderar os significativos avanços de ambos para a história de suas ciências.

## Desenhistas e escritoras – popularizando a química

Após os relatos da atuação de Maria, a Judia, encontra-se um longo período histórico no qual, não se tem relatos de atuação feminina na química. Pode-se inferir, portanto, que na Idade

Média e durante o Renascimento acentuou-se ainda mais a exclusão feminina. Somente no século XVIII, retornam os relatos de uma incursão das mulheres na ciência química.

Entre elas podemos citar Marie Anne Pierrette Paulze (1758-1836), esposa e auxiliar de Lavoisier. Traduzia para o marido e os intelectuais da época os artigos que eram publicados em inglês, sueco e latim, línguas nas quais era fluente. Além disso, ela foi responsável pela publicação de algumas deste importante químico obras após sua execução durante a Revolução Francesa. Muito provavelmente, sem a sua intervenção Lavoisier teria tido maiores dificuldades para elaborar as teorias que o consagraram como “pai da química moderna”, dada sua dificuldade com línguas, notadamente o inglês. É importante lembrar que suas observações e hipóteses baseavam-se e se contrapunham a diversos autores ingleses, como Richard Kirwan, um dos maiores defensores da teoria do flogisto (EAGLE, 1998). Outras significativas contribuições de Marie foram suas gravuras. Ela foi responsável por desenhar para os livros de seu marido diversos aparelhos e procedimentos, com o objetivo de facilitar a compreensão dos leitores.

Merece destaque também, Jane Haldimand Marcet (1769-1858). Ela desenvolveu um papel importante no desenvolvimento da química enquanto ciência. O que foi possível graças a sua formação baseada em filosofia, astronomia, matemática, química, música e dança (FARIAS, 2005). Jane, logo ao se casar com o médico suíço Alexander Marcet, começou a escrever textos de divulgação científica. Dentre seus textos, destaca-se *Conversations on Chemistry*, onde a autora brilhantemente descreve aspectos da química em linguagem simples. Usando para tanto um diálogo onde três mulheres tomam parte: Mrs. B., Caroline e Emile. Sendo dentre elas, a primeira a mais experiente, e a responsável por explicar os fenômenos químicos às outras que a questionam. Nessa obra, o livro didático mais popular do século XIX (ROSENFELD, 2001), *Jane Haldimand Marcet* demonstra uma preocupação com a necessidade de vincular o ensino de química à atividade prática.

Podemos citar ainda, entre as mulheres que participaram deste despertar feminino para a química, Almira Lincoln Phelps (1793-1884), professora e autora de diversos livros didáticos, que apresentava em seus escritos um papel fundamental para a atividade prática dentro do

ensino-aprendizagem da química. Além disso, demonstrava uma preocupação com as ilustrações em seus textos, pois compreendia que em muitos casos os estudantes não teriam acesso a atividades práticas, necessitando, portanto de gravuras para apoiar a interpretação do texto científico.

Tanto Almira quanto Jane foram inovadoras ao propor textos de linguagem extremamente acessível e direcionarem seus esforços no sentido de oferecer um material didático voltado para as mulheres, algo inédito até então (BADILESCU, 2001). Ao empreenderem esta obra, no entanto, sua linguagem adequada, sua preocupação com a descrição de experimentos e as gravuras impecáveis de seus livros despertaram o interesse de toda a sociedade, principalmente para a aprendizagem de iniciantes, uma vez que os livros utilizados até então eram manuais complexos, de linguagem inadequada a aprendizes. Assim, o *Conversations* tornou-se o livro de química mais adotado durante décadas nos Estados Unidos.

Essa disposição encontrada em ambas para a divulgação da ciência através de uma linguagem simples e precisa, significou uma quebra de paradigma, uma vez que, antes não havia a preocupação em facilitar o acesso ao conhecimento científico produzido. Além disso, representa a ocupação de um espaço vago, onde os homens não tinham ingressado, e passam a exercer depois do sucesso das obras femininas.

Almira pode também ser tida como uma síntese da mulher cientista da época, pois agia nos nichos onde as mulheres podiam atuar. Além de exercer o magistério, Almira era desenhista, assim como Marie Anne e, autora de livros como Jane. Sua figura emblemática, porém não parece ter podido ascender à posição de pesquisadora. Esse fato pode ser entendido como uma barreira, não transposta. Idéia reforçada pelo fato de pode-se dizer o mesmo de suas contemporâneas européias.

### **Marie e Irene Curie – incursões femininas no prêmio nobel**

Marie Sklodowska Curie (1867-1934) foi a primeira mulher a obter o título de doutora em Física pela Sorbonne, a primeira professora de física desta Universidade, a única pessoa a receber dois prêmios Nobel em áreas distintas: um em Física no ano de 1903 (juntamente com seu marido Pierre Curie e Henry Becquerel), e

outro em Química, 1911, pelas suas contribuições a essa ciência ao descobrir os elementos rádio e polônio. Enquanto ícone de cientista bem sucedida, dentro de um ambiente marcadamente masculino como era então o ambiente científico, representa o rompimento com a premissa de que as mulheres não podiam ascender ao conhecimento das ciências exatas e naturais. Seu papel chega a ser determinante até mesmo no futuro profissional de seu marido, que mesmo já possuindo pesquisas consolidadas em outras áreas migra para o estudo da radioatividade a partir dos avanços obtidos por Marie durante o desenvolvimento de sua tese (MARTINS, 2003).

Mas que fatores teriam sido determinantes para que esta cientista viesse a concretizar tais feitos?

Analisando sua biografia podemos perceber que Maria Sklodowska (seu nome polonês) nasceu em um ambiente culturalmente favorecedor. Tanto seu pai quanto sua mãe eram educadores, sendo esta última diretora de uma escola para moças. Talvez este fato tenha sido preponderante para sua futura escolha de se dedicar aos estudos acadêmicos. Outras circunstâncias que, podem ter sido relevantes, foram as perseguições políticas, uma vez que sendo marginalizada, pôde se acostumar a possuir um pensamento divergente. Há ainda que ressaltar o casamento com Pierre Curie, também cientista, que a incentivava em sua carreira acadêmica.

Marie, ao trabalhar com o fenômeno da radioatividade, leva para o mundo subatômico a explicação do processo que até então era confundido com outros processos originados na decomposição molecular. Seu olhar de pesquisadora (ainda que inexperiente à época) pôde traçar a teoria que, posteriormente, foi comprovada: a de que as emissões radioativas estavam relacionadas a emissões atômicas e não ao comportamento que determinados compostos apresentariam pela interação entre os átomos a partir das ligações químicas formadas, como até então se pensava.

Quanto ao ambiente cultural como aspecto favorecedor, o mesmo que se disse de Marie pode ser dito de sua filha, Irène Joliot-Curie (1897-1956), que também foi agraciada com o prêmio Nobel em 1935 por juntamente com seu esposo, Jean Frederic, terem sido os primeiros a sintetizarem isótopos radioativos. Irène possuiu desde cedo uma formação científica esmerada, tendo como professores,

sua mãe e os amigos do casal Curie (FARIAS, 2005 b), proeminentes cientistas da época. Química de formação, Irène dedicou-se a estudar fenômenos subatômicos e de radioatividade, chegando a produzir o primeiro isótopo radioativo do fósforo.

Um traço em comum entre mãe e filha é o engajamento de ambas em questões sociais. Tanto Marie quanto Irène trabalharam como enfermeiras durante a Primeira Guerra Mundial. Além disso, Marie antes de mudar-se para Paris participou de movimentos positivistas na Polônia e Irène permaneceu com seu marido atuando no movimento francês de resistência a ocupação alemã. Esse traço de personalidade questionador e atuante, também é encontrado em outra química conquistadora do prêmio Nobel - Dorothy Hodgkin, que no ano de 1964 utilizando técnica de raio X descobriu a forma de combate da anemia perniciosa. O que nos remete ao papel inovador destas mulheres.

## Um percurso histórico das mulheres na química

Baseado nas biografias destas mulheres pode-se traçar um perfil histórico do desenvolvimento da participação feminina nesta ciência. Na Antiguidade, as duas cientistas citadas anteriormente (*Tapputi-Belatekallim e Maria – a hebréia*) participaram de uma ciência que pode ser vista como de “ponta”, pois desenvolveram produtos (perfumes) e equipamentos, que em se levando em conta as limitações técnicas e o pouco desenvolvimento da química à época, são grandes feitos.

No período posterior da história, Idade Média, o total desconhecimento da participação feminina sugere a drástica limitação para a participação desse gênero. Sabe-se que, neste dado momento histórico, as ciências naturais ainda não haviam se desenvolvido plenamente tal como a conhecemos hoje. A produção intelectual, neste instante, esteve voltada principalmente para a teologia.

A renascença que fez florescer as ciências naturais juntamente com as artes, não trouxe abertura para a atuação das mulheres. Poucas são as que podem ser citadas como tendo uma participação (mesmo que secundária) neste campo, por exemplo, Sophie Brahe, que foi muito mais uma assistente nas observações astronômicas do irmão, que propriamente uma química.

Somente a partir da segunda metade do

século XVIII é que se tem uma efetiva contribuição feminina na ciência química. Esse momento histórico é o mesmo ao qual se costuma atribuir à constituição da química moderna. Neste período, o que podemos observar é que as mulheres passam a se inserir num nicho importante, mas até então pouco explorado – a divulgação dos conhecimentos químicos de maneira acessível. Assim, passam a ser desenhistas (Marie Anne, Almira) e escrevem livros que podem ser considerados inovadores em sua abordagem. Cabe aqui a reflexão sobre o papel exercido por elas. Não se tem relatos que, mesmo tendo conhecimentos de química, essas mulheres tenham coordenado pesquisas. Agiam, portanto, em uma atividade menos valorizada, talvez sem a possibilidade de criar conhecimento, uma vez que havia um preconceito de gênero marcante.

O *status* de atuação em tecnologia e ciências de “ponta” só vem a ser resgatado no século XX, quando mulheres passam a se apresentar como autoras do conhecimento científico. E podem inclusive, refutar idéias e explicações sobre fenômenos da matéria, que antes eram tidas como certas, bem como estar frente a descobertas significativas para o desenvolvimento da ciência.

## Resultados e Conclusões

Considerando as lutas “inúmeras e ainda pouco comentadas inovações éticas, estéticas e políticas que vêm sendo construídas pelas mulheres em suas múltiplas áreas de atuação” (RAGO, 2004), nota-se a construção de novos modos de enxergar e produzir a realidade que beneficiam a todos. Este fato tem se refletido nas conquistas, no sentido de garantir igualdade de oportunidades entre os gêneros e favorecer o aumento crescente de estudos sobre a participação e importância das mulheres na produção científica ao longo dos séculos. Neste sentido, refletir sobre a exclusão feminina e as conseqüências para a ciência e tecnologia, tornou-se, assim, imprescindível. Apesar dessa importância, a literatura brasileira sobre essa temática, e em específico na química, ainda é incipiente e de acesso limitado.

Ainda que seja um trabalho inicial podem-se notar alguns pontos relevantes em todos os exemplos analisados. As mulheres, que conseguiram romper a barreira imposta a elas e contribuir significativamente para o

desenvolvimento da química, foram as que, desde cedo, dispuseram de um ambiente intelectual que propiciou o desenvolvimento amplo de suas capacidades. E ainda, pode-se observar que, algumas delas casaram-se com cientistas que também as apoiavam em suas atividades enquanto pesquisadoras. Elas representaram quebras de paradigmas, uma vez que se dispuseram a pesquisar ou trabalhar com aspectos da química de forma diversa das até então feitas. O curso histórico da participação feminina, nesta ciência, tem momentos distintos como um momento dramático na Idade Média e a atuação crescente a partir da segunda metade do século XVIII, somente podendo equiparar-se em contribuição efetiva (ainda que em número significativamente menor) no século XX.

### Referências Bibliográficas

- 1- SCOTT, J. **Gênero, uma categoria útil para análise histórica**, Recife: SOS Corpo, 1991.
- 2- RAGO, M. Ser Mulher no Século XXI – Ou Carta de Alforria in VENTURI, G. et al, **A mulher brasileira nos espaços público e privado**. São Paulo: Fundação Perseu Abramo, 2004.
- 3- LETA, Jacqueline. As mulheres na ciência brasileira: crescimento, contrastes e um perfil de sucesso. **Estudos avançados**. V.17, n. 49, São Paulo, Set./Dez. 2003.
- 4 – BARBATTI, Mário. **A filosofia natural à época de Newton**. Revista Brasileira de Ensino de Física, V. 21, n. 1, 1999.
- 5- EAGLE, Cassandra T.; SLOAN, Jennifer. **Marie Anne Paulze Lavoisier: The Mother of Modern Chemistry**, Chem. Educator, V. 3, n. 5, 1998, p. 1-18.
- 6- FARIAS, R. F. de. **Para gostar de ler a história da química**, V.3, Editora Átomo: Campinas-SP, 2005.
- 7- ROSENFELD, Louis. **The Chemical Work of Alexander and Jane Marcet**. V. 47, n. 4, 2001, p. 784–792.
- 8- BADILESCU, Simona. **Chemistry for Beginners. Women Authors and Illustrators of Early Chemistry Textbooks**, Chem. Educator, Vol. 6, nº2, p. 114.120, 2001.
- 9- MARTINS, Roberto de A. As primeiras investigações de Marie Curie sobre elementos radioativos. **Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência** [série 2], V. 1, n.1, p. 29-41, 2003.
- 10 - FARIAS, R. F. de. **Para gostar de ler a história da química**, V.1, 2 ed. Editora Átomo: Campinas-SP, 2005.



## ESTUDO DA CO-PIRÓLISE DE POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO COM GASÓLEO DA BACIA DE CAMPOS

### CO-PYROLYSIS OF POLYPROPYLENE WITH PETROLEUM OF BACIA DE CAMPOS

DE ASSUMPÇÃO, Luiz Carlos Fonte Nova<sup>1</sup>; MARQUES, Mônica Regina da Costa<sup>1</sup>;  
CARBONELL, Montserrat Motas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, R. São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, 3º Andar, CEP 20559-900, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

e-mail: [monica@pesquisador.cnpq.br](mailto:monica@pesquisador.cnpq.br)

<sup>2</sup> Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, Av. República do Chile, 65 - 9º Andar - Sala 904, CEP 20031-912, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

e-mail: [montserrat@petrobras.com.br](mailto:montserrat@petrobras.com.br)

Received 28 December 2008; received in revised form 5 January 2009; accepted 8 January 2009

## RESUMO

O presente trabalho buscou avaliar o processo de co-pirólise de resíduos de polipropileno com gasóleo, variando a temperatura e a quantidade de polipropileno no meio reacional. As amostras de polipropileno e gasóleo foram submetidas à co-pirólise térmica em atmosfera inerte, em sistema de leito fixo, sob fluxo constante de nitrogênio, variando a temperatura e a quantidade de PP no meio reacional. Os líquidos pirolíticos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa, com o objetivo de avaliar a geração de frações na faixa da destilação do diesel. De uma maneira geral, pôde-se observar que o aumento da quantidade de PP no meio reacional favorece a redução do rendimento de líquido pirolítico e o aumento da quantidade de sólido gerado, efeito inverso ao do aumento da temperatura. Os resultados obtidos comprovam o potencial da co-pirólise como método de reciclagem química de artefatos de polipropileno pós-consumo.

**Palavras-chave:** *resíduos, polipropileno, co-pirólise*

## ABSTRACT

In this study, the process of co-pyrolysis of polypropylene (PP) residues with gas-oil was evaluated, varying the temperature and the amount of polypropylene fed to the reactor. The polypropylene samples and gas-oil were submitted to the thermal co-pyrolysis in an inert atmosphere, varying the temperature and the amount of PP. The influence of the gas-oil was evaluated carrying the co-pyrolysis in the absence of PP. The pyrolysed liquids produced by this thermal treatment were characterized by modified gaseous chromatography in order to evaluate the yield in the range of distillation of diesel. As a result, the increase of PP amount lead to a reduction in the yield of the pyrolytic liquid and to an increase of the amount of solid generated. The effect of temperature increase showed an inverse result. The results show that plastic residue co-pyrolysis is a potential method for chemical recycling of plastic products.

**Keywords:** *waste, polypropylene, co-pyrolysis*

## Introdução

Os plásticos são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios, utensílios domésticos e eletrodomésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas e em diversas áreas da indústria. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e à possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores, e com os mais diversos requisitos de especificação (transparência, dureza etc.) (DE SOUZA, 2002).

Por esses motivos, diversos materiais tradicionais como vidro, metais e fibras naturais foram sendo gradativamente substituídos por materiais poliméricos sintéticos. Alguns exemplos importantes desse processo são as embalagens de refrigerantes, que atualmente utilizam o poli(tereftalato de etileno) (PET) e a crescente utilização de polipropileno (PP) e plásticos de engenharia na indústria automobilística (DE SOUZA, 2002), substituindo peças de metal.

No entanto, a não degradabilidade no ambiente dos plásticos pós-consumo torna seu uso questionável. Uma vez dispostos no meio ambiente, tais materiais ocupam um considerável espaço, diminuindo o tempo de vida de aterros e lixões e agravando o problema da saúde pública nos centros urbanos.

Somado a isso, temos o potencial energético e químico contido em tais materiais, que podem ser reaproveitados através de sua reciclagem. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo estudar a co-pirólise do polipropileno com gásóleo da Bacia de Campos, visando a obtenção de frações na faixa de destilação do diesel, importante na matriz energética mundial.

A demanda de materiais plásticos no mundo vem crescendo a taxas altíssimas, acima da taxa de crescimento do produto interno bruto (PIB) de alguns países. Os dados de NEGRI BOSSI (2004) apresentam projeções de demanda que indicam uma taxa de crescimento na ordem de 20% para o período de 2004 a 2009. No Brasil, o consumo aparente de plásticos em 2007 foi de 4,8 milhões de toneladas, mantendo uma tendência de crescimento (DE PAOLI, 2008).

A perspectiva de maior crescimento da economia e o reduzido grau de consumo per capita de plásticos no país apontam para um leque de possibilidades do setor. O consumo de plásticos per capita, em 2006, alcançou em 24,4 kg por habitante, inferior à média mundial e cerca de um quarto daquele verificado nos Estados Unidos (UNICAMP, 2008).

O setor de embalagens (incluindo o setor alimentício) é o que representa a maior fatia de mercado dos plásticos. No ano de 2005, esse setor teve uma receita R\$ 10 milhões, com um crescimento previsto para 2006 de 3% (ABRE, 2006).

O status atual de desenvolvimento requer uma igualdade nos pesos dos dois lados da balança. De um lado, está a sociedade em crescimento que requer a manutenção e/ou aumento dos níveis atuais de consumo de plásticos para não afetar a qualidade de vida alcançada. Do outro lado, está a biodiversidade e as condições ambientais que já estão sofrendo os efeitos desse cenário, uma vez que os resíduos plásticos representam uma fatia significativa do resíduo sólido mundial (MANCINI; ZANIN, 2004).

A “não degradabilidade” no ambiente e a vida útil muito curta dos artefatos plásticos têm sido fatores em que ambientalistas têm centrado suas campanhas. O avanço das legislações a nível nacional e internacional tem levado os produtores e processadores de resinas plásticas ao estudo de rotas alternativas para a disposição e/ou reaproveitamento desses resíduos.

Entre as diferentes técnicas estudadas, a reciclagem surgiu como uma das frentes mais promissoras para o tratamento de resíduos sólidos. Mundialmente, desde então, esse procedimento tem sido empregado e estudado (PLASTIVIDA, 2007). De um modo geral, a reciclagem de materiais plásticos utiliza uma menor quantidade de energia quando comparado ao processo convencional, considerando todo o processo desde a exploração da matéria-prima primária até a formação do produto final.

A pirólise, também conhecida como “termólise”, é um tipo de reciclagem química onde ocorre decomposição química e térmica, produzindo moléculas menores que as presentes originalmente na carga. O termo pirólise vem do grego *pyr* (fogo) e *lysis* (desprendimento) (CARNEIRO, 2007). Na maioria dos processos, é realizada na ausência de ar por razões de

segurança, qualidade dos produtos e rendimento (KAMINSKY; SCHEIRS, 2006).

Na pirólise é necessário que se faça um pré-tratamento do resíduo a ser processado, que pode consistir somente na separação do conteúdo e/ou no acabamento do mesmo. No caso de resíduos sólidos, podem ser citados ainda a trituração e a moagem, entre outros pré-tratamentos a serem aplicados como parte de um tratamento primário do material.

A principal vantagem da pirólise é a redução do volume dos resíduos, minimizando o problema da utilização de aterros sanitários acima da capacidade, problema esse que leva a uma diminuição da sua vida útil. A principal desvantagem é o custo operacional, relacionado principalmente ao reator e ao tratamento, necessário, dos gases efluentes (RECICLAGEM 2000, 200-).

Além disso, como já citado anteriormente, com relação a materiais plásticos e outros resíduos, devido à sua baixa condutividade térmica e a endotermicidade da reação de decomposição, esse processo consome uma alta quantidade de energia (CIOÛLTEU *et al.*, 1999). Em processos que se utiliza ar, a oxidação parcial supre essa energia, porém os produtos da pirólise são diluídos pelos produtos da oxidação e da combustão (KAMINSKY; SCHEIRS, 2006).

Existem vários exemplos de sistemas pirolíticos em operação com diferentes tipos de tecnologias aplicadas para a retirada de produtos do processo. A transformação dos resíduos em subprodutos ocorre gradualmente à medida que os resíduos sólidos passam pelas diversas zonas de calor que constituem o reator pirolítico. Estados Unidos, Japão e China são os países que mais têm investido em pesquisa na área de pirólise, destacando-se a China em número de patentes depositadas (DE OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Segundo Aires e colaboradores (2003), a pirólise pode ser classificada em sistemas de alta temperatura e sistemas convencionais (baixa temperatura), em função das características dos processos.

Os sistemas convencionais (de baixa temperatura) podem ainda ser divididos em duas categorias: os destinados a produzir combustíveis gasosos e os de produção de

combustíveis líquidos. A pirólise a baixas temperaturas promove predominantemente a despolimerização dos plásticos, isto é, o rompimento das cadeias poliméricas. Processos de pirólise rápida (*flash* ou *flash pyrolysis*) ocorrem em reator que opera a elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto de resíduos quanto de produtos voláteis formados, visando minimizar as reações secundárias (ROCHA; PÉREZ; CORTEZ, 2004).

Os principais produtos do processo de pirólise são (MENEZES, 1999):

- gases, constituídos principalmente de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, hidrocarbonetos leves e outros;
- líquidos, constituídos basicamente de hidrocarbonetos, alcoóis e ácidos orgânicos;
- resíduos sólidos, constituídos por carbono quase puro (char) e vidro, metais e outros materiais inertes (escórias).

Fatores como tipo de resíduos, tamanho das partículas submetidas ao processo, tipo de reator, temperatura e velocidade de variação da temperatura, cinética do processo, umidade presente nos resíduos, dentre outros, têm sido estudados como fatores que influenciam no processo pirolítico e nos subprodutos obtidos pelo tratamento (DE OLIVEIRA, 2006).

Existem vários estudos na linha de pirólise de plásticos e/ou misturas de plásticos, apontando para uma técnica promissora para a reciclagem desses materiais.

A co-pirólise é adição de mais de um material como carga do reator pirolítico. As vantagens estão relacionadas às condições de processamento (temperatura e pressão) que podem ser reduzidas. Segundo Miller e Shan (2000), a co-pirólise de poliolefinas com outros combustíveis tem se mostrado tecnicamente viável.

## Materiais e Métodos

As amostras de polipropileno (PP) virgem não sofreram nenhum tratamento prévio, sendo utilizadas nos testes de caracterização conforme recebidas. As amostras de PP pós-consumo (copos plásticos de polipropileno de 200 mL) foram picotadas manualmente para posterior caracterização quanto às propriedades termogravimétricas e realização da co-pirólise. Para tal, tentou-se manter a mesma granulometria que, segundo De Oliveira (2006), é um dos fatores preponderantes no resultado da pirólise de plásticos.

As amostras de PP foram submetidas ao ensaio de análise térmica em DSC Pyris 1, da marca Perkin-Elmer, com aquecimento de 50°C até 200°C, taxa de aquecimento 20°C/min e fluxo de nitrogênio de 20,0 mL/min, em cápsulas de alumínio (ASTM E-537).

As análises termogravimétricas foram realizadas em instrumento TG da marca TA Instruments, modelo Q50, calibrado antes das análises com amostras-padrão de Alumel e Níquel. As análises das amostras, com massas entre 5 e 10 mg, foram realizadas por meio de uma rampa de aquecimento de 50 a 750 °C à velocidade de 10 °C/min em cadinho de platina, sob atmosfera de nitrogênio à vazão de 100,0 mL/min. (ASTM E-1868-04).

As amostras PP foram submetidas às análises de espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada (IR-ATR) em instrumento Perkin Elmer Spectrum One FTIR, com acumulação de 32 e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

As amostras de PP pós-consumo foram co-pirólizadas na presença de gasóleo em uma unidade de pirólise sob fluxo de nitrogênio, constituído basicamente de reator cilíndrico, fornalha, condensador de vidro e vaso recolhedor (Figura 1). Durante a pirólise da amostra contida no reator, o líquido combustível é recolhido por meio de imersão do condensador de vidro em banho de gelo e o gás combustível em vaso recolhedor. O sistema opera com base nas normas do Standard Test Procedure estabelecida no ASTM D 3907-92.

As amostras de PP pós-consumo foram pesadas, variando-se de 0,1 g até 1,0 g de PP. Paralelamente, pesou-se 1,0 g de gasóleo,

mantendo-se esta quantidade em todos os testes de co-pirólise, inclusive aqueles onde não se adicionou o PP. A temperatura de pirólise foi de 400 °C.



Figura 1 - Forno de pirólise utilizada nos testes de co-pirólise de polipropileno e gasóleo.

Transferiu-se o líquido do condensador de vidro para um frasco de amostragem, acrescentando-se 5 mL de n-hexano. As amostras foram armazenadas sob refrigeração a 4°C, evitando, desta forma, a perdas por volatilização.

O efluente gasoso e o resíduo sólido obtidos na pirólise foram pesados, mas não analisados no presente estudo. Os líquidos da pirólise foram analisados por cromatografia em fase gasosa modificada. Os testes de pirólise foram realizados em duplicata e, caso houvesse divergência dos resultados, uma terceira análise foi realizada.

As análises do líquido pirolítico formado foram realizadas por destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa (High Temperature Simulated Distillation – HTSD), em cromatógrafo gasoso modificado, equipamento AC High Temp SIMDIS Analyzer, modelo HT750, com coluna capilar, seguindo metodologia ASTM D 7169 (*Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography*) (PINTO, 2002).

## Resultados e Discussão

As análises térmicas de calorimetria diferencial por varredura (DSC) permitiram avaliar o grau de cristalinidade das amostras e indicaram uma possível presença de aditivos na amostra de PP pós-consumo pela maior entalpia de fusão apresentada, se comparada a curva apresentada para o PP virgem, conforme mostra Figura 2.

As análises de TGA foram determinantes na escolha da faixa de temperatura a ser utilizada nos testes de co-pirólise de PP com gasóleo. Nesses testes também foi possível identificar uma variação do comportamento das curvas termogravimétricas das amostras de PP virgem e PP pós-consumo, indicando uma possível presença de aditivos no PP pós-consumo.

As análises de infravermelho foram importantes na identificação das bandas presentes nas amostras de PP virgem e PP pós-consumo que, pelo perfil dos espectros apresentados, indicam uma elevada pureza das amostras devido à preservação das características das bandas, que é típica de hidrocarbonetos alifáticos.

Segundo Carneiro (2007), o espectro de infravermelho da amostra de gasóleo apresenta as três regiões características de compostos parafínicos, semelhante às amostras de PP estudadas. Com base nos resultados desta análise, pode-se prever que a amostra de gasóleo utilizada nos testes de co-pirólise é composta, basicamente, de compostos hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Pelos testes de co-pirólise de PP com gasóleo, foi observado que o aumento da temperatura favoreceu o aumento da geração de líquido pirolítico e a redução do sólido formado. Já o aumento da quantidade de PP no meio reacional, favoreceu a redução do rendimento em líquido e o aumento do rendimento em sólido.

A Figura 3 apresenta o rendimento de líquido pirolítico formado durante a co-pirólise de PP com gasóleo a temperatura de 400 °C.

O líquido pirolítico obtido nas co-pirólises de PP com gasóleo foi submetido a cromatografia gasosa modificada. Esta metodologia permite determinar a distribuição dos pontos de ebulição de frações residuais até cerca de 720°C, permitindo a análise de

compostos com até 100 carbonos na composição, o que a torna mais adequada para amostras de composição desconhecida (AC ANALYTICAL CONTROLS, 2008).

Através dos resultados apresentados na cromatografia gasosa modificada, é possível correlacioná-los com dados de literatura. Assim, no presente trabalho, definiu-se a faixa de destilação entre 270 a 420°C, correspondente as frações gasóleo leve atmosférico (GOL), gasóleo pesado atmosférico (GOP) e gasóleo leve de vácuo (GOV).

Os resultados obtidos pela cromatografia gasosa modificada são apresentados através de curvas de destilação simulada, onde podem ser observados os rendimentos, em massa, das faixas de ebulição. A Figura 4 apresenta os resultados para o líquido pirolítico obtido na pirólise do gasóleo a 400°C.

## Conclusões

Este trabalho avaliou a co-pirólise do polipropileno com gasóleo da Bacia de Campos, visando a redução do impacto causado pelo material polimérico pós-consumo e a obtenção de frações na faixa de destilação do diesel, importante na matriz energética mundial.

A análise por cromatografia gasosa modificada apresenta informações qualitativas e quantitativas do rendimento das frações destiladas dos líquidos pirolíticos. De uma maneira geral, pôde-se observar que o aumento da quantidade de PP, embora aumente o rendimento na faixa de destilação do diesel no líquido pirolítico, favorece a redução do rendimento de líquido pirolítico. Isso faz com que o rendimento de produto na faixa de destilação do diesel na co-pirólise não varie muito, sem apresentar uma tendência geral.

Os resultados do estudo indicam que a tecnologia de tratamento térmico por co-pirólise é válida para o tratamento de resíduos de PP, pois, além de minimizar o impacto ambiental causado pela disposição desse material de maneira inadequada, permite um melhor aproveitamento de um recurso natural não-renovável, o petróleo, através das frações obtidas no processo.

## Agradecimentos

À Faperj, ao CNPq e à Capes pelo suporte financeiro. À Petrobrás pela doação da unidade de pirólise e do gasóleo.

## Referências Bibliográficas

1. AC ANALYTICAL CONTROLS. **Apresenta informações sobre os analisadores AC High Temp SIMDIS**. Disponível em: <<http://www.analytical-controls.com/products/?nr=64&site=ac&cat=products&Xsubcat=distillates>>. Acesso em: 24 maio 2008.
2. AIRES, R.D.; LOPES, L.T.; BARROS, R. M.; CONEGLIAN, C.M. R.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. **Pirólise**. In: **III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS**, s.n., 2003, Rio Claro, SP. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/lte/Artigos/3fec2416.pdf>>. Acesso em: 25 de mar. 2008.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM (ABRE). **Informações sobre a Indústria de brasileira de Embalagens**. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/index.php>>. Acesso em: 4 nov. 2006.
4. CARNEIRO, D. S. **Co-Pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da Bacia de Campos**. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, RJ.
5. CIOCILTEU, S.; DARIE, H.; IOJOIU, E.; ONU, P.; VASILE, C. **Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [S.l.], v. 49, p.145-153, 1999.
6. DE OLIVEIRA, O. M. C.; DE SENA, A. R.; PEREIRA, L. A. G.; RODRIGUES, L.M. **Reciclagem Química de Polímeros**. 2008. 76f. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ; Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS. Rio de Janeiro.
7. DE OLIVEIRA, M. L. **Caracterização e Pirólise de Resíduos da Bacia de Campos: Análise dos Resíduos da P-40**. 2006. 192 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. Rio de Janeiro.
8. DE PAOLI, M. A. **Reciclagem Mecânica de Polímeros**. In: **I Seminário Reciclagem de Polímeros – PETROBRAS**. Rio de Janeiro, s.n., 2008.
9. DE SOUZA, M. C. A. F. **Estudo da Competitividade de Cadeias Integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio**. Nota Técnica Final, UNICAMP-IE-NEIT / MDIC / MCT / FINEP, São Paulo, SP, 2002.
10. FERNANDES, L. D.; LIMA, E. L.; MATTOS, J. A.; VEJA, M. P. **Análise de Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)**. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, [S.l.], s.n., 2007. Disponível em: <[http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster\\_iii/piii31.pdf](http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster_iii/piii31.pdf)>. Acesso em: 16 jun. 2008.
11. KAMINSKY, W.; SCHEIRS, J. **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels**. Ed. John Wiley & Sons, [S.l.], s.n., 2006.
12. MANCINI, S. D.; ZANIN, M. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia**. EdUFSCar: São Carlos, SP, 143p., 2004.
13. MENEZES, R. A. **Análise de projetos de tratamento por destruição térmica de resíduos sólidos urbanos e especiais. indicadores operacionais**. Curso ABS/CEF, [S.l.], s.n., 1999. Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2008.
14. MILLER, S. J.; SHAH, N. **Method for conversion of waste plastic to lube oil**. United States Patent 6150577. USA, 2000. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6150577.html>>. Acesso em: 3 maio 2008.
15. NEGRI BOSSI. **Informações sobre demanda mundial de plásticos**. [S.l.], 2004. Disponível em: <<http://www.negribossi.com/Sys tem/8840/633481148125046232itIT.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2008.
16. PINTO, U. B. **Uso da Técnica de Destilação Simulada de Alta Temperatura para Extrapolação da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro de Petróleos**. *Boletim Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro, RJ, v. 45, p. 343-349, 2002. Disponível em: <[http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/boletim\\_tecnico/v45\\_n3-4\\_jul-dez-2002/pdf/8.pdf](http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/boletim_tecnico/v45_n3-4_jul-dez-2002/pdf/8.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2008.
17. PLASTIVIDA INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS (PLASTIVIDA). **Informações sobre os plásticos e reciclagem**. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/>> e <[www.plastivida.org.br/reciclagem/rec\\_quimica.htm](http://www.plastivida.org.br/reciclagem/rec_quimica.htm)>. Acesso em: 10 maio 2008.
18. RECICLAGEM 2000. **Pirólise**. São Paulo, 200-. Disponível em: <<http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm>>. Acesso em: 15 nov. 2006.
19. ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. [Campinas, SP], s.n., 2004. Disponível em: <<http://www.bioware.com.br>>. Acesso em: 26 mar. 2008.
20. UNICAMP. **Unicamp e ABDI lançam Boletim de Conjuntura Industrial**. São Paulo, SP, 2008. Disponível em: <[http://www.unicamp.br/unicamp/divulgacao/BDNUH/NUH\\_10294/NUH\\_10294.html](http://www.unicamp.br/unicamp/divulgacao/BDNUH/NUH_10294/NUH_10294.html)>. Acesso em: 11 jun. 2008.

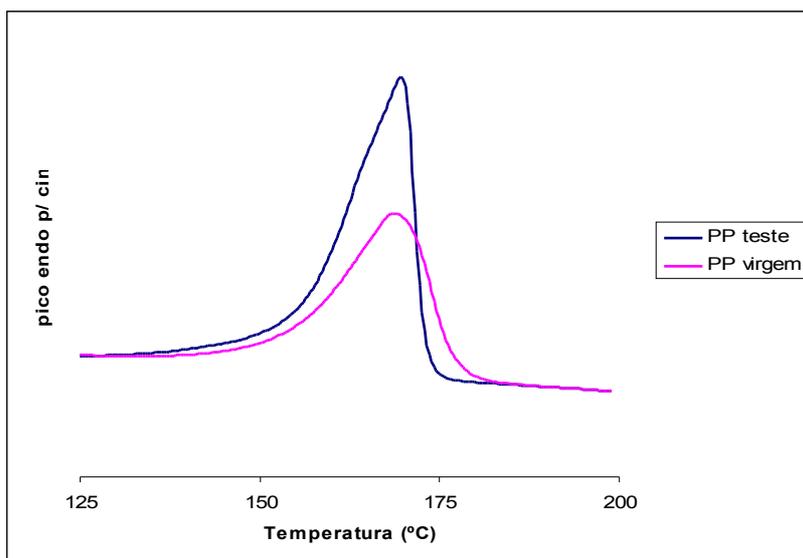


Figura 2 - Termograma comparativo das amostras de PP virgem e PP pós-consumo.

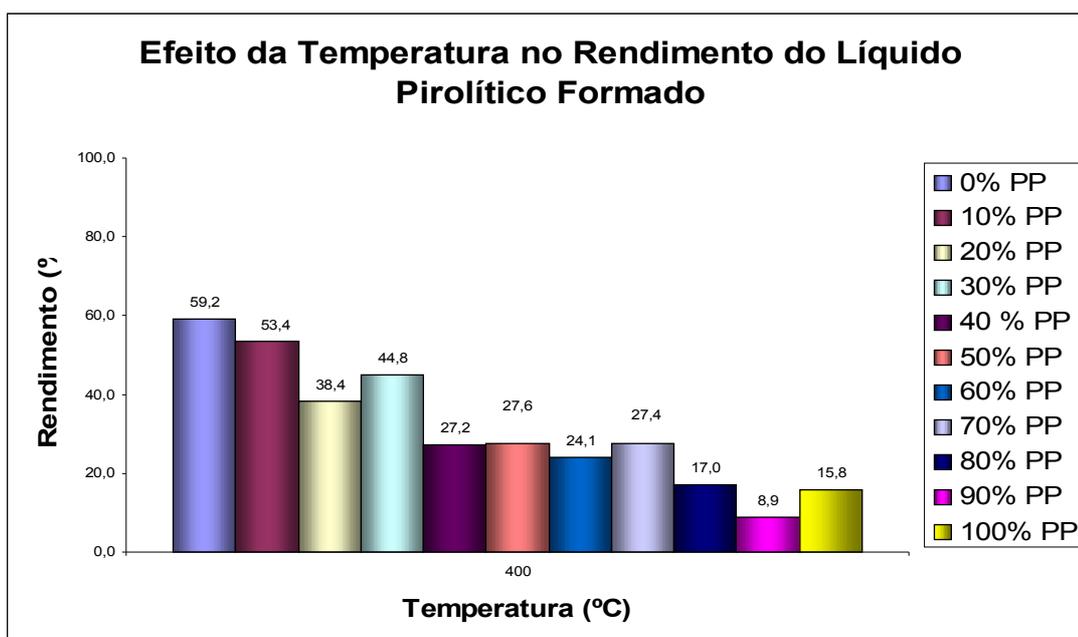


Figura 3 - Rendimento do líquido pirolítico formado na co-pirólise de PP com gasóleo a 400°C.

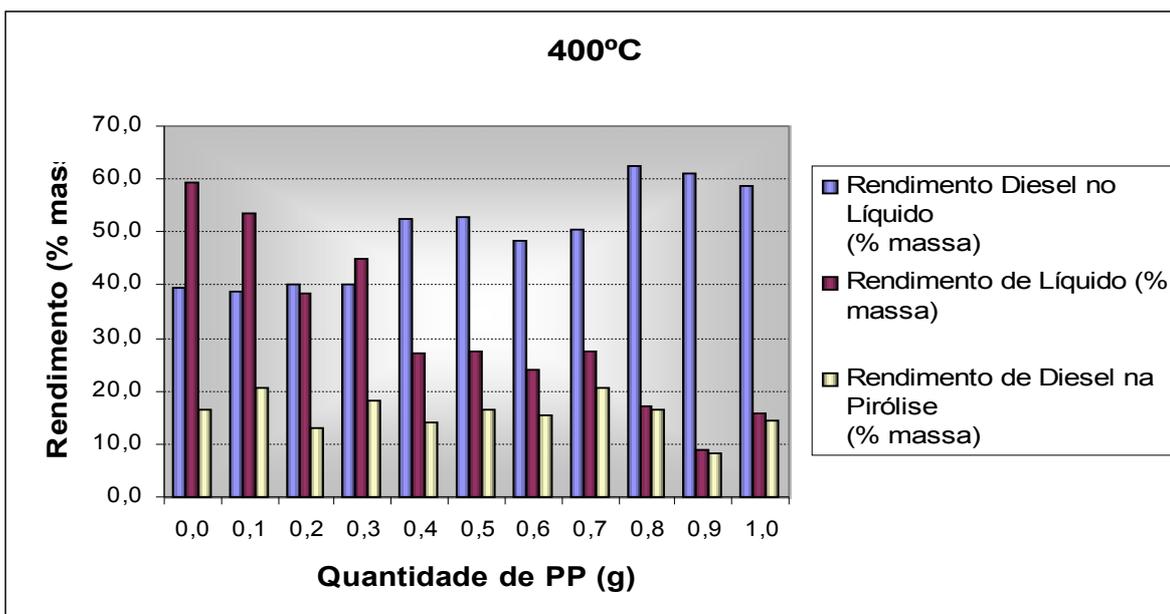


Figura 4 - Rendimento de diesel na Co-pirólise de PP com gasóleo a 400°C.



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MALEATOS HIDRATADOS DE LANTÂNIO, NEODÍMIO E ÉRPIO

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTANIUM, NEODYMIUM AND ERBIUM MALEATES.

MELO<sup>1</sup>, ROSEANE MARIA DE. , LIMA<sup>1</sup>, FRANCISCO JOSÉ SANTOS, SILVA<sup>1</sup>, ADEMIR. OLIVEIRA DA e BRAGA<sup>2</sup>, CLÁUDIO CÉSAR DE MEDEIROS,

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN  
CCET – Departamento de Química

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET-RN  
E-mail: [ro\\_mmelo@yahoo.com.br](mailto:ro_mmelo@yahoo.com.br), [limafjs@yahoo.com](mailto:limafjs@yahoo.com),  
[ademiros@ufrnet.br](mailto:ademiros@ufrnet.br), [claudio@cefetrn.br](mailto:claudio@cefetrn.br)

Received 8 January 2009; received in revised form 13 January 2009; accepted 18 January 2009

---

#### RESUMO

Os maleatos lantânio, neodímio e érbio, foram preparados a partir dos óxidos com ácido clorídrico em suspensão aquosa. Os compostos obtidos foram estudados através da complexometria com EDTA, condutância molar, termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó e modelagem molecular. As curvas TG foram obtidas em atmosfera de ar sintético. Os resultados possibilitaram estabelecer a estequiometria e o grau de hidratação dos compostos, que apresentaram fórmula geral:  $M(\text{Mal})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . As curvas TG também permitiram verificar a estabilidade térmica, bem como o processo de decomposição térmica, destes compostos. Os difratogramas de raios X, pelo método pó, mostraram que todos os compostos possuem estrutura cristalina, porém, sem formação de série isomórfica.

*Palavras-chave: maleatos de lantanídeos, lantânio, neodímio, érbio*

#### ABSTRACT

The lanthanum, neodymium and erbium maleates, were prepared starting from the oxides with hydrochloric acid for the formation of the salts, both in aqueous suspension, and after recrystallized and dry, acid maleic was added. The obtained compositions were studied through the with EDTA complexometry, molar conductance thermogravimetry (TG), infrared spectroscopy, rays-X difratometry for the method of the powder and molecular modelling. The curves TG were obtained in atmosphere of synthetic air. The results made possible to establish the stoichiometry and the degree of hydration of the compositions, that presented general formula:  $M(\text{Mal})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The curves TG also allowed to verify the thermal stability, as well as the process of thermal decomposition, of these composed. The rays-X diffraction, for the method powder, showed that all the compositions possess crystalline structure, however, without formation of series isomorphous.

*Keywords: lanthanides maleates, lanthanum, neodymium, erbium*

---

## Introdução

Os compostos de lantanídeos têm a capacidade de formar compostos de coordenação, com ligantes que apresentam capacidades de doação específicas. Entre estes, os ligantes oxo e nitro-doadores têm sido bastante investigados, devido às suas características de conferir estabilidade termodinâmica aos compostos formados frente ao manuseio em atmosfera normal, um dos requisitos básicos para aplicação no meio tecnológico. Esta propriedade é intensificada pela existência de mais de uma posição de coordenação, no caso um quelante bidentado com possibilidades de formação de ponte para obtenção de dímeros ou polímeros.

### 1.1 Lantanídeos

Os lantanídeos são conjuntos ou série de elementos da Tabela Periódica, após o lantânio ( $Z = 57$ ), com números atômicos de 57 (lantânio) a 71 (lutécio). São classificados juntos, porque nesta série de elementos o aumento de um próton no núcleo corresponde a um aumento de elétrons no sub-nível  $4f$  e, por isso, constituem o bloco  $f$  da Tabela Periódica juntamente com os Actinídeos. As energias relativas dos orbitais  $nd$  e  $(n-1)f$  são bastante próximas e sensíveis à ocupação destes orbitais. Os átomos neutros apresentam algumas irregularidades nas suas configurações eletrônicas, destacando-se a excepcional estabilidade das configurações  $(4f^7)$  dos elementos Európio e Gadolínio. Caracteriza-se pela química nos estados de oxidação  $+3$  por ser mais estável em solução e em compostos exceto para o cério que é  $+4$ . Esses metais são moles e de coloração branca prateada. São eletropositivos e muito reativos. As propriedades químicas dos elementos desse grupo se restringem praticamente às propriedades dos seus compostos trivalentes, onde a maioria de seus íons é colorida tanto no estado sólido como em solução aquosa. A cor surge por causa da absorção de luz de determinados comprimentos de onda, correspondentes a determinadas transições eletrônicas. Estas colorações são devidas a transições  $f-f$ . As bandas de absorção são geralmente muito finas e de baixa intensidade. Os lantanídeos são usados na calibração do comprimento de onda de instrumentos, dessa forma muitas transições são geralmente possíveis. Os espectros de absorção dos íons lantanídeos são úteis tanto para a determinação qualitativa como para a

análise quantitativa desses elementos (LEE, 1996).

As propriedades magnéticas de seus compostos são muito próximas do comportamento previsto para seus íons livres, o que mostra a pequena interação do ambiente químico com os cátions. Os lantanídeos têm poucas aplicações no estado puro. Porém, a mistura de La e de outros lantanídeos, denominada "mischmetal", é adicionada ao aço para aumentar sua resistência e trabalhabilidade. É ainda usado em ligas de magnésio. Pequenas quantidades de mischmetal são usadas como "pedras de isqueiro". Seu uso se estende em várias áreas, tais como, lentes de Crookes, que protegem contra a radiação ultravioleta ( $La_2O_3$ ), o ( $CeO_2$ ) é utilizado para polir vidros e como revestimento de fornos "auto-limpantes". Outros óxidos e compostos de lantanídeos são empregados como material fosforescente em tubos de TV a cores, conversores de radiação, laser's para várias aplicações, catalisadores, etc (COTTON, 1988).

### 1.2 Ácido Maleico

Em geral, os ácidos dicarboxílicos apresentam o mesmo comportamento químico que os ácidos monocarboxílicos. Podem ser transformados em sais, cloretos de ácido, ésteres, amidas e anidridos. Podem preparar-se diferentes compostos derivados tanto por transformação de um dos grupos carboxila apenas, como por transformação desses dois grupos.

O ácido maleico ( $C_4H_4O_4$ ) é um sólido cristalino incolor que possui isomeria geométrica *cis*, é obtido comercialmente pela oxidação catalítica do benzeno ou do but-2-eno que se converte ao isômero *trans* termodinamicamente mais estável, portanto, seu ponto de fusão e densidade é menor fazendo assim pontes de hidrogênio intermoleculares em menor quantidade que a intramolecular do que o seu isômero, por isso, apresenta maior solubilidade em água, como mostra a Figura 01 (SOLOMONS, 1990).

### 1.3 Compostos Derivados do Ácido Maleico

Sais do ácido maleico com íons neodímio e samário foram sintetizados por Oczko e colaboradores, com investigações direcionadas à estrutura cristalina, magnetismo e fotofísica

destas espécies, sendo determinadas as estequiometrias  $\text{LnMal}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{Ln} = \text{Nd}$  e  $\text{Sm}$  e  $\text{Mal} =$  ânion derivado do ácido maleico,  $\text{HMal}$ . Os compostos de partida foram os respectivos óxidos dissolvidos em solução aquosa de ácido maleico. A Figura 02 ilustra a estrutura cristalina dos sais sintetizados (OCZKO, *et al.*, 2002).

Compostos de lantanídeos em solução com o ácido maleico também foram sintetizados por Panyushkin e colaboradores, onde foram determinadas as composições  $\text{LnMal}$  para o sal e  $\text{LnMalA}_2$  para os complexos onde  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  e  $\text{Yb}$  e  $\text{A} =$  acetilacetona. A síntese destes compostos teve os óxidos dissolvidos em ácido clorídrico para obtenção dos respectivos cloretos para em seguida serem refluxados em um condensador de refluxo sob vácuo ( $2 \times 10^3$  Pa) com acetilacetona (PANYUSHKIN, *et al.*, 2002).

## Metodologia

### 2.1 Síntese dos Maleatos

Os maleatos hidratados de lantanídeos serão preparados a partir de uma suspensão aquosa dos respectivos óxidos metálicos (exceto cério), por adição lenta de uma solução de ácido maleico numa proporção de 1:4. Os hidratos  $\text{LnMal}_y \cdot x\text{H}_2\text{O}$  são obtidos por evaporação lenta das soluções aquosas dos sais correspondentes. Foram caracterizados por titulação complexométrica com EDTA, microanálise de carbono, nitrogênio e hidrogênio, testes qualitativos de solubilidade, análise térmica, condutância molar, espectros infravermelho, difração de raios-x, espectroscopia uv-visível e modelagem molecular (OLIVEIRA, 1975).

### 2.2 Síntese dos Compostos de Coordenação

s complexos foram obtidos a partir dos maleatos hidratados de terras-raras. O produto obtido foi purificado pela técnica de recristalização, foram mantidos em um dessecador sob vácuo para em seguida serem caracterizados pelas diversas técnicas físico-químicas de análise.

### 2.3 Caracterização Físico-Química

Os compostos de coordenação, depois de isolados, serão caracterizados e investigados suas propriedades físico-químicas por

microanálise, condutância eletrolítica, difratogramas de raios-x, espectros vibracionais infravermelhos, espectros eletrônicos de absorção e emissão e análise térmica.

Os experimentos citados têm por objetivos estabelecer as propriedades físicas e químicas dos compostos em estudo, e virtualidades relacionadas com o ambiente químico, sítio e número de coordenação. Também obtemos informações da natureza das ligações, possíveis simetrias, geometrias e da reatividade térmica e fotoquímica das espécies complexas obtidas. Programas computacionais serão usados na determinação dos parâmetros de ligação, força do oscilador, polarizabilidades eletrônicas e modelagem molecular dos compostos.

### 2.4 Titulação Complexométrica e Microanálise de CHN

O método de titulação complexométrica com EDTA foi usado para determinar a massa molar das amostras de maleato de terras raras (lantânio, cério, neodímio, samário, disprósio e érbio). Foi utilizado o alaranjado de ortoxilenol como indicador, a solução tampão de acetato de sódio-ácido acético com  $\text{pH} = 5,8$  e piridina como agente complexante auxiliar. O volume do titulante (EDTA) estimou o número de mols de água presentes, o percentual de metal, e propôs as possíveis estequiometrias dos compostos, a partir das equações:

a) Massa molar da amostra ( $M_{\text{am}}$ ):

$$M_{\text{am}} = m_{\text{am}} / [N_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA(L)}}] \quad (1)$$

b) Números de mols de água de hidratação ( $n\text{H}_2\text{O}$ ):

$$n\text{H}_2\text{O} = [M_{\text{am}} - M_{\text{teórica}}] / M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

c) Percentual de metal na amostra (%M):

$$\%M = M_m \cdot N_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA(L)}} / m_{\text{am}} \quad (3)$$

onde  $m_{\text{am}}$  é a massa da amostra titulada com EDTA,  $N_{\text{EDTA}}$  e  $V_{\text{EDTA(L)}}$  são respectivamente a normalidade e o volume em litros gastos do titulante,  $M_{\text{teórica}}$  é a massa molar teórica,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  é a massa molar da água,  $M_m$  é a massa atômica do metal. A microanálise de CHN permite a comprovação das estimativas da titulação

complexométrica e a proposta da fórmula molecular dos compostos.

## 2.5 Condutância

O uso de medidas de condutância eletrolítica é de grande utilidade como informação de partida, para a elucidação da provável simetria de um dado complexo. A partir da determinação da interação entre o cátion metálico e o ânion, obtidos em soluções com solventes específicos, pode-se, com a estequiometria proposta, avaliar a possibilidade de coordenação dos ligantes e estimar, em alguns casos, a(s) possível(eis) estequiometria(s) dos complexos (GUTTMAN, 1976).

As soluções dos compostos foram controladas e repetidas por três vezes e o experimento foi realizado a 25 °C. Por meio das medidas da condutância da solução dos sais (lantânio, érbio e neodímio) e do solvente (água), encontraram-se valores da condutância molar dos compostos.

As leituras de condutividade foram realizadas em um condutivímetro digital QUIMIS (modelo Q405). O valor de condutância molar é calculado pela equação:

$$\Lambda_M = (L_{solu} - L_{solv}) \cdot 10^3 K_c / M \quad (4)$$

$\Lambda_M$  – Condutância Molar (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>)

$L_{solu}$  – Condutância Molar da solução (Siemens - S)

$L_{solv}$  – Condutância Molar do solvente (Siemens - S)

$K_c$  – Constante de cela (= 1 cm)

M – Concentração Molar da solução (Mol/L)

Tabela 01 mostra alguns valores de condutâncias molares em solução aquosa encontrados para alguns compostos.

Tabela 02 mostra intervalos de condutância molar aceitos para diferentes tipos de eletrólitos em solução aquosa numa concentração 10<sup>-3</sup>M.

## 2.6 Espectros de absorção na região do infravermelho

Os espectros foram realizados em um equipamento modelo ABB série MB104 BOMEM. Com essa técnica, que é utilizada na identificação das funções químicas através dos diferentes modos vibracionais gerados por

grupos funcionais ao absorverem radiação infravermelho em comprimentos de onda característicos, é possível determinar o grupo funcional existente no complexo (NAKAMOTO, 1978).

## 2.7 Difração de raio-X

A difração de raio-X foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo XRD 6000. É muito utilizada na caracterização de amostras monocristalinas ou policristalinas, o registro das intensidades difratadas coletadas pelo detector corresponde a um difratograma de raios-X da amostra, representando uma “impressão digital”.

## 2.8 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram registradas em uma termobalança Shimadzu TGA-50H com razão de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup> sob atmosfera dinâmica de ar, permitindo obter a composição e estabilidade de compostos intermediários e resíduos.

## 2.9 Modelagem molecular

A Modelagem Molecular compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais.

Além de fornecer dados estruturais, os cálculos teóricos são usados também como interesse químico e farmacológico, bem como para computar calores de formação de moléculas, distâncias interatômicas, energias eletrônicas de HOMO e de LUMO, energias de ionização, densidades eletrônicas atômicas, cargas atômicas líquidas, ordens de ligação, momentos dipolo, e entre outros (RODRIGUES, 2001).

Esses métodos abrangem estudos de minimização de energia de moléculas, análise conformacional, simulações de dinâmica molecular, entre outros; e são aplicáveis de átomos isolados a biomacromoléculas.

## Resultados e Discussões

### 3.1 Microanálise dos compostos de lantânio, neodímio e érbio.

Pela titulação complexométrica e da microanálise de CHN foram obtidos os seguintes

resultados, como mostra a tabela 03 em anexo.

Foi possível estabelecer a estequiometria dos maleatos de lantânio, neodímio e érbio através da complexometria com EDTA, da microanálise de CHN e da análise termogravimétrica apresentando a composição  $\text{La}(\text{Mal})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{Mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Er}(\text{Mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , com colorações associados aos íons metálicos, sendo branco, lilás e rosa respectivamente, conforme citado por (MOELLER, 1975 E GREENWOOD, 1986).

### 3.2 Condutância molar do Lantânio, Neodímio e Érbio

A condutância molar mostrou um comportamento anormal dos eletrólitos em relação aos tipos 1:1, 1:2 e 1:3 em água destilada (Belarmino, 1998), apresentando um alto valor de condutividade iônica.

Os compostos foram 3-4 vezes mais condutores, provavelmente devido ao segundo grau de ionização do maleato. A literatura relata que alguns compostos derivados do ânion maleato são utilizados como eletrólitos em dispositivos eletrônicos, apresentando condutividades 12 vezes mais elevadas comparativas conforme a Tabela 04. (SONG, 2006).

### 3.3 Análise Térmica

De maneira geral, os compostos perdem as primeiras moléculas de água no início da decomposição de 250 até 180 °C para, em seguida, começarem a decompor moléculas no ânion juntamente com outras moléculas de água que ficaram ligadas mais fortemente. Uma outra etapa é a termodecomposição de pouca estabilidade (possivelmente carbonatos, oxicarbonatos ou dioxicarbonatos) (OLIVEIRA, 1993) para em seguida irem ao óxido metálico, como mostram as Figuras 03, 04 e 05 em anexo.

### 3.4 Espectros de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais, usando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr), evidenciaram a interação dos ânions maleatos através das frequências de absorção dos grupos  $\text{C}=\text{O}$   $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1618\text{ cm}^{-1}$  e  $1632\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}$   $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1419\text{ cm}^{-1}$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{O}-\text{Ln}$   $644\text{ cm}^{-1}$ ,  $642\text{ cm}^{-1}$ ,  $592\text{ cm}^{-1}$ , para lantânio, neodímio e érbio, respectivamente,

(SILVERSTEIN, 1994), em anexo às figuras 09, 10 e 11.

### 3.5 Difratogramas de raios-x

Os difratogramas de raios-x mostraram indícios de cristalinidade para os compostos, mas não foi observada nenhuma evidência de formação de séries isomorfas, como mostra a figuras 09, 10 e 11, respectivamente.

### 3.6 Modelagem molecular

A coordenação dos maleatos e das moléculas de água em torno dos íons lantanídeos variou de acordo com o comportamento químico específico de cada um deles. As estequiometrias propostas para os compostos sintetizados foram:  $\text{La}(\text{mal})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Er}(\text{mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Observamos que o  $\text{Nd}^{3+}$  (Figura 13), por ter um potencial iônico maior que o  $\text{La}^{3+}$  (Figura 12) foi capaz de acomodar mais um maleato na esfera de coordenação e também aumentar o número de moléculas de água coordenadas. No caso do érbio (Figura 14), que possui um potencial iônico maior que o  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , aumentou o número de moléculas de água na esfera de coordenação, por ser um íon de menor tamanho do que os mencionados, ficando assim, impedido estericamente de acomodar mais um íon maleato, permanecendo com a mesma quantidade de íons maleatos que o lantânio, sendo um deles com estado de oxidação (-1) e outro com estado de oxidação (-2). Isso é possível uma vez que o ácido maleico, assim como o fumárico, apresenta dois hidrogênios passíveis de ionização, sendo um deles mais fácil de ser ionizado. No maleato de neodímio todos são monovalentes.

## Conclusões

Através dos resultados obtidos, a síntese e caracterização dos cloretos de lantânio, neodímio e érbio foram satisfatórios. Os sais do ácido maleico se apresentaram na forma de um pó fino, higroscópico com coloração dos respectivos óxidos. Foram devidamente recristalizados e caracterizados através da titulação complexométrica com EDTA, que por sua vez, indicaram as fórmulas estequiométricas  $\text{La}(\text{Mal})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{Mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Er}(\text{Mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Nas figuras 12, 13 e 14 estão

ilustradas as modelagens propostas dos sistemas moleculares estudados, baseados em suposições experimentais e literárias.

A modelagem molecular foi proposta e, devido ao potencial iônico dos metais La, Nd e Er, o tamanho dos íons e seus estados de oxidação, interferiram tanto na quantidade dos maleatos coordenados ao metal, como também na quantidade de moléculas de água ligadas aos mesmos. Não foi possível observar os modos de coordenação pela condutância, por se tratar de espécies com mais de um hidrogênio ionizável, originando valores de condutância acima dos valores tabelados de referência para eletrólitos do tipo 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 e não eletrólito.

Os espectros na região do infravermelho para o lantânio, neodímio e érbio mostraram a coordenação dos ânions maleatos, através das bandas característica C-O, C=O e Ln-O, evidenciados também pelas temperaturas mais elevadas de suas decomposições, confirmadas nas curvas TG's destes compostos. A difração de raios-x não apresentou evidências de séries isomorfas, porém há formação de microcristalitos.

## Referências Bibliográficas

1. BELARMINO, L. D., 1998. **Caracterização e Estudos Condutimétricos e Espectroquímicos dos Compostos  $K_2CrO_7$  e  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$** . Monografia apresentada ao DQ/CCET da UFRN, sob orientação do Prof. Dr. Francisco José Santos Lima.
2. COTTON, F. A. and Wilkinson, F. R. S.; **Advanced Inorganic chemistry**. A comprehensive text. 5ª Ed., Ch.20, 955-79 (Ln) e Ch. 21, 980-1017 (An), wiley-Interscience Publication, New York, (1988).
3. GREENWOOD, N. N. and Earnshaw, A.; **Chemistry of The Elements**. Ch.20, 1102-10, 3ª Ed., Pergamon Press, Printed in Great Britain, (1986).
4. GUTTMAN, V.; **Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents**. *Eletochim. Acta.* 21, 661-70, (1976).
5. LEE, J. D.; **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. Ed. Edgard Blucher LTDA, SP, 1996.
6. MOELLER, T.; **The Chemistry of The Lanthanides**. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4, Ch.44, 1-101, Pergamon Press, (1975).
7. NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 1978.
8. OCZKO, Legendziewicz, J., Wickleder, M. S., Meyer, G., 2002; **Crystal structure, magnetism and photophysics of the lanthanide maleates  $RE(C_4O_4H_3)_3 \cdot 8H_2O$  (RE=Nd, Sm) – Alloys and Compounds**, 341, 255–262.
9. OLIVEIRA, C. S.; Melios, C. B.; Crespi, M. S.; Ribeiro, C. A.; Ionashiro, M. 1993, **Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium**. *Thermochim. Acta*, v. 219, p. 215-224.
10. OLIVEIRA, W.; **Compostos de Adição entre Nitratos, Cloretos e Percloratos de Ítrio e Alguns Lantanídeos (III) e a 2,6-Lutidina-N-óxido (2,6-LNO)**. Tese de Doutorado apresentado ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo sob a orientação do Prof. Dr. Geraldo Vicentini, em 1975.
11. PANYUSHKIN, V. T., Bukov, N. N., Abramov, D. E., 2003; **Structure and vibration spectra of neodymium biglycinate**. *Polyhedron*, 22, 271-277.
12. RODRIGUES, C. R. **Modelagem Molecular**. *Química Nova na Escola*, Edição Especial, fevereiro de 2001.
13. SILVERSTEIN, R. M., Bassler, G. C. e Morrill, T. C. 1994; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5a. Ed. Guanabara Koogan S.A.
14. SOLOMONS, T. W. G.; **Fundamentals of Organic Chemistry**. 3ª Ed. John Wiley & Sons, printed in the U.S.A. (1990).
15. SONG, Y., Zhua, X., Wang, X., Wang, M., 2006; **Characteristics of ionic liquid-based electrolytes for chip type aluminum electrolytic capacitors**. *Journ. of Power Sourc* 157, 610–615.

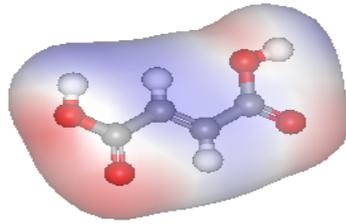


Figura 01 - Modelagem para o ácido maléico. Está mostrada a superfície de potencial eletrostático para a molécula.

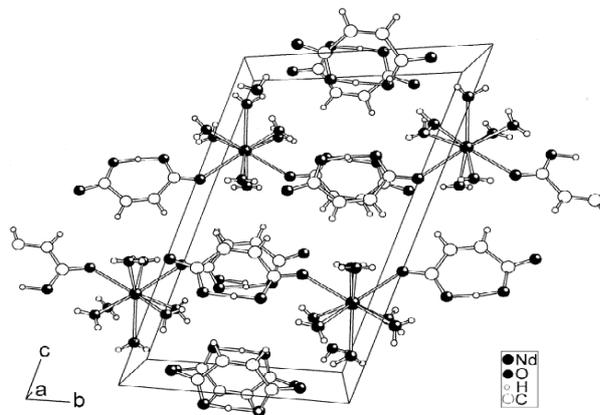


Figura 02 - Estrutura cristalina do  $[\text{Nd}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$  mostrando o empacotamento dos cátions e os ânions hidrogenomaleatos não coordenados, segundo OCZKO e colaboradores, (OCZKO, *et al.* 2002)

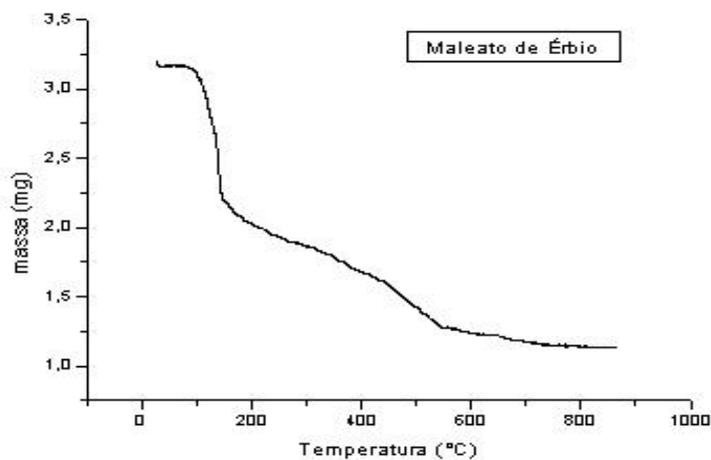


Figura 03 - Análise térmica do maleato de érbio.

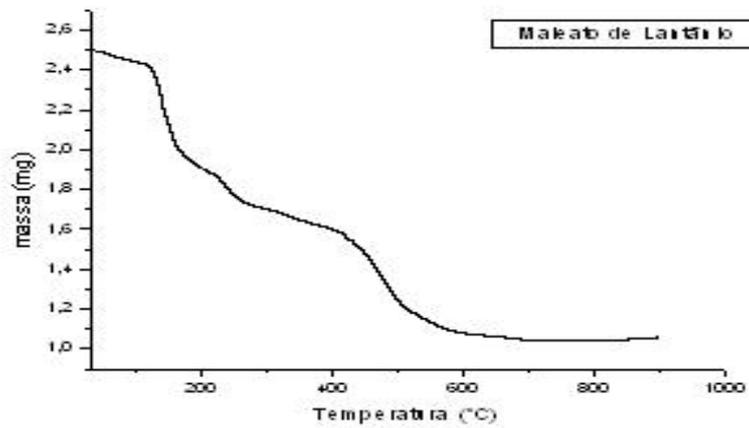


Figura 04 - Análise térmica do maleato de lantânio.

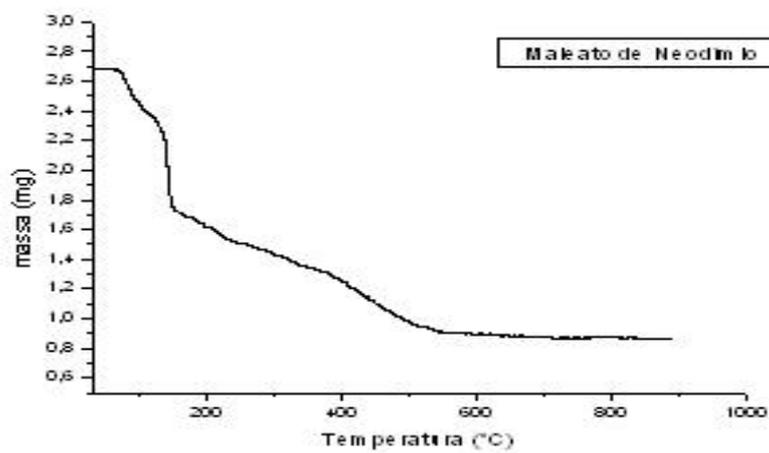


Figura 05 - Análise térmica do maleato de neodímio.

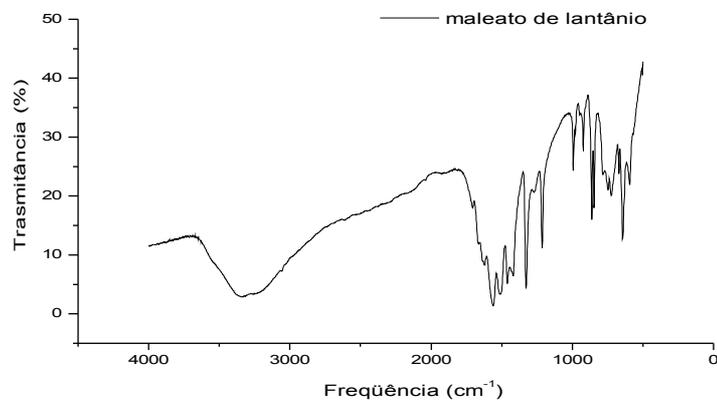


Figura 06 - Espectro de infravermelho do maleato de lantânio.

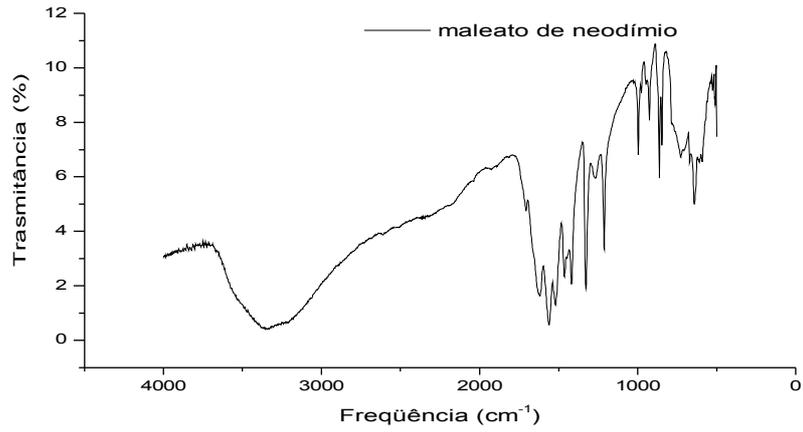


Figura 07 - Espectro de infravermelho do maleato de neodímio.

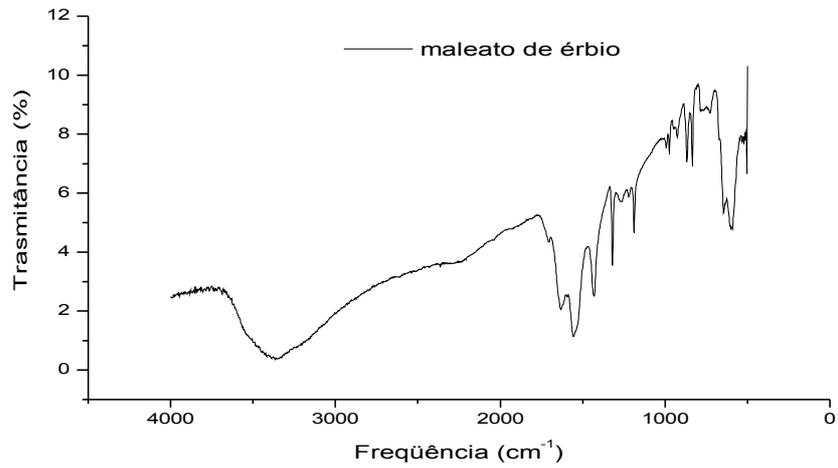


Figura 08 - Espectro de infravermelho do maleato de érbio.

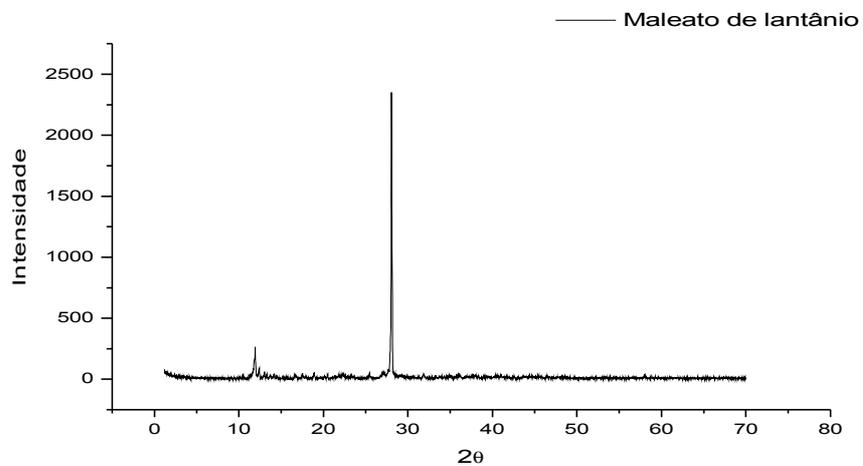


Figura 09 - Difração de Raio-X do maleato de lantânio.

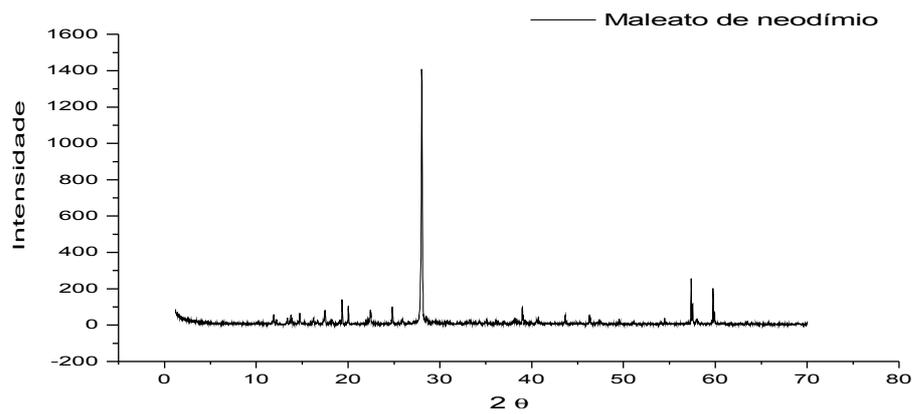


Figura 10 -Difração de Raio-X do maleato de neodímio

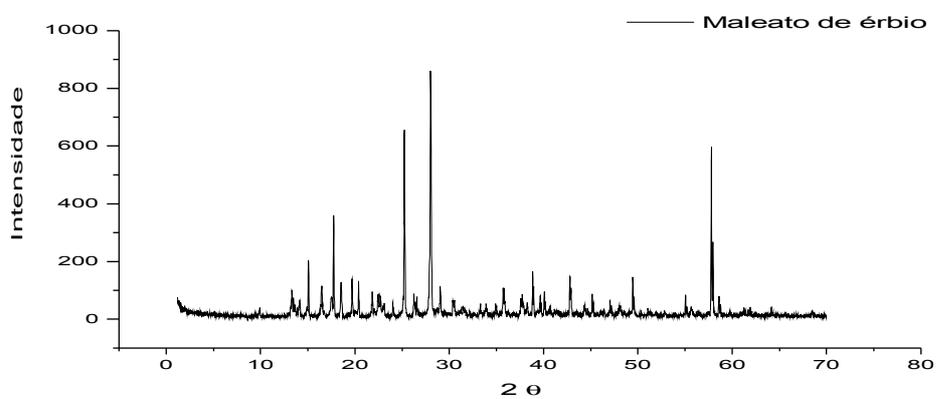


Figura 11 - Difração de Raio-X do maleato de érbio.

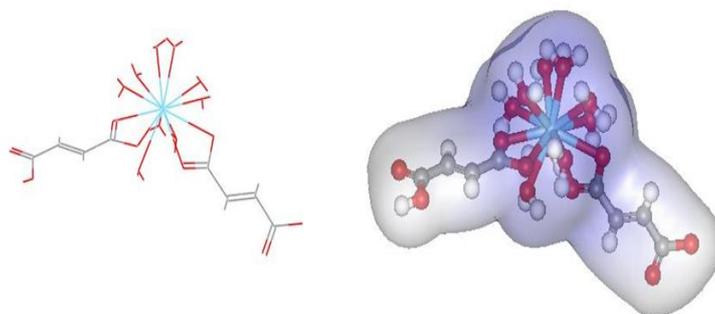


Figura 12 - Modelagem molecular do maleato de lantânio.

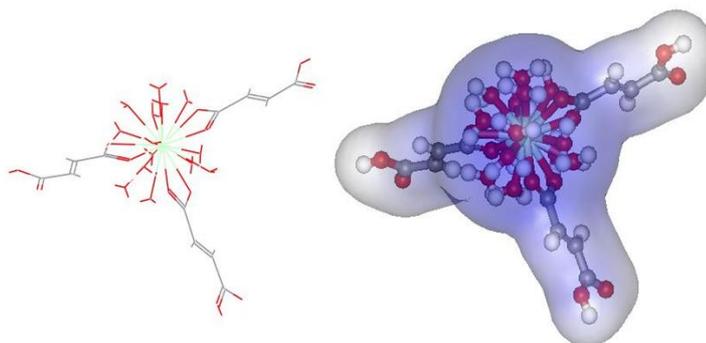


Figura 13 - Modelagem molecular do maleato de neodímio.

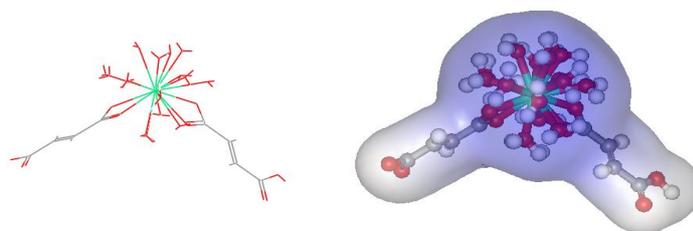


Figura 14 - Modelagem molecular do maleato de érbio.

**Tabela 01 – Condutâncias molares dos sais e complexos medidas em solução aquosas  $10^{-3}M$ .**

Compostos	Tipo de eletrólito	$\Lambda_M (S\ cm^2\ mol^{-1})$
LiCl	1:1	112,00
CaCl <sub>2</sub>	1:2	260,80
LaCl <sub>3</sub>	1:3	393,50

**Tabela 02 – intervalos de condutância molar e tipo de eletrólito para soluções aquosas.**

Tipo de eletrólito	1:1	1:2	1:3
	0-200	200-300	300-400

**Tabela 03 – Dados teóricos e experimentais dos percentuais de lantanídeos, carbono, e hidrogênio dos maleatos de terras-raras.**

	MMT	MME	%MT	%ME	%CT	%CE	%HT	%HE
La(Mal <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O	530,21	513,94	26,20	27,0	18,12	17,13	4,38	4,08
Nd(Mal <sub>3</sub> ) <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O	741,70	782,74	18,50	18,5	18,50	19,91	5,30	4,52
Er(Mal <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> H <sub>2</sub> O	684,70	695,49	24,40	24,0	14,00	13,01	5,50	3,94

Legenda para Tabela 03

MMT = Massa molar teórica; MME = Massa molar experimental;

%MT = percentual do metal teórico; %ME = percentual do metal experimental;

%CT = percentual de carbono teórico; %CE = percentual de carbono experimental;

%HT = percentual de hidrogênio teórico; %HE = percentual de hidrogênio experimental;

**Tabela 04 – Condutância molar dos sais de lantânio, neodímio e érbio.**

Maleatos	La(Mal) <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O	Nd(Mal) <sub>3</sub> .14H <sub>2</sub> O	Er(Mal) <sub>2</sub> .16H <sub>2</sub> O
	708,70	1430,47	1162,93



## PRODUÇÃO DE CATALISADORES DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DA RECICLAGEM DE CATALISADORES UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

### PRODUCTION OF SECOND GENERATION CATALYSTS THROUGH THE RECYCLING OF CATALYST USED TO PRODUCE BIODIESEL

DE BONI<sup>1</sup>, Luis Alcides Brandini; PROCHNOW<sup>2</sup>, Tânia Renata; OCÁCIA<sup>2</sup>, Gilnei Carvalho

<sup>1,2,3</sup> Universidade Luterana do Brasil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais · ULBRA. Av. Farroupilha, nº 8001, Prédio 29/203. CEP 92425-900, Canoas – RS, Brasil.

\* e-mail: [deboni@tchequimica.com](mailto:deboni@tchequimica.com)

Received 12 December 2007; received in revised form 16 January 2009; accepted 19 January 2009

#### RESUMO

Este artigo descreve a metodologia utilizada para recuperar e reutilizar o catalisador utilizado na produção de um fluido combustível sintético obtido através da reação de transesterificação de sebo bovino com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio. O hidróxido de potássio, recuperado do subproduto da reação de transesterificação na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  foi convertido em KCl e posteriormente foi utilizado para produzir um catalisador ( $\text{KOCH}_3$ ) utilizado na produção do biodiesel. O catalisador reciclado foi utilizado satisfatoriamente em uma reação de transesterificação, produzindo biodiesel e glicerina bruta.

**Palavras-chave:** *alcoólatos, catalisador, fluidos combustíveis sintéticos.*

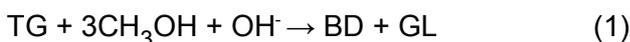
#### ABSTRACT

This article describes the methodology used to recover and reuse the catalyst used in the production of a synthetic liquid fuel obtained by the transesterification reaction of beef tallow with an alcoholic solution of potassium hydroxide. The potassium hydroxide recovered from the transesterification reaction by-product in the form of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  was converted into KCl and was subsequently used to produce a catalyst ( $\text{KOCH}_3$ ) used in the production of biodiesel. The recycled catalyst was successfully used in a transesterification reaction producing biodiesel and crude glycerol.

**Keywords:** *alcoholates, catalyst, synthetic liquid fuels.*

## Introdução

A produção de fluidos combustíveis sintéticos, biodiesel, através da reação de transesterificação é um processo bem descrito na literatura (RAMOS, 2006; Van Gerpen *at al.*, 2002; RABELO *at al.*, 2004), como demonstrado na Equação 1. Após a matéria-prima (sebo bovino) ser transesterificada com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio, a glicerina, subproduto característico desta reação e seus constituintes, é separada do biodiesel por decantação ou centrifugação e conduzida para tratamento adequado (De Boni<sup>a</sup>, 2008)



A reação de transesterificação envolve o consumo de um catalisador, este trabalho estuda a possibilidade da recuperação/reciclagem deste catalisador e sua conversão em um catalisador de segunda geração.

De acordo com Schmittinger (2004) em 1984, o processo de célula de mercúrio respondeu por 45% da produção global de cloro. Nas próximas décadas a maioria das plantas de célula de cátodo de mercúrio serão desativadas ou convertidas à tecnologia de membranas. Somente as plantas voltadas para o fornecimento de produtos especiais, tais como, o hidróxido de sódio extremamente puro, o hidróxido de potássio e os alcoolatos usarão o processo de célula de cátodo de mercúrio no futuro.

Para Ravn (2003), o mercúrio é uma *commodity* e não um resíduo perigoso, possuindo inúmeras aplicações benéficas que agregam valor a sociedade e não será substituído em um futuro próximo.

## Desenvolvimento

Considerando-se o seguinte padrão de siglas a ser utilizado nas equações que resumem os procedimentos para a reciclagem do catalisador: TG = triglicerídeos; DG = diglicerídeos; MG = monoglicerídeos; AGL = ácidos graxos livres; BD = biodiesel; GB = glicerina bruta; SB = sabões, GL = glicerina "loira". Tais procedimentos estão resumidos através de suas respectivas equações.

1- Formação do catalisador a partir de um hidróxido, Equação 2 (Zadra, 2007):



2- Reação de transesterificação, a matéria-prima (sebo bovino) apresentava-se em condições diferentes das ideais, Equação 3 (De Boni<sup>a</sup>: *at al.*, 2008).

3- Efetuou-se a hidrólise, com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , da mistura dos produtos de interesse obtidos a partir da Equação 3, conforme a Equação 4.

4- Posteriormente foi realizada uma reação de dupla-troca entre  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ . O excesso de HCl foi neutralizado com KOH, Equação 5:



5- Eletrólise do KCl. Reação catódica (produção de amálgama<sup>1</sup>) a partir de  $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ , Equação 6:



A etapa 5 foi efetuada em um protótipo de reator desenvolvido no laboratório, conforme o esquema da Figura 1.

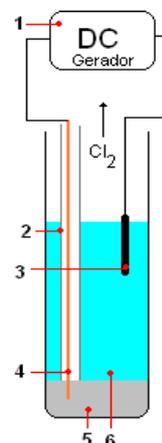


Figura 1 - Protótipo de reator

1 De acordo com Kerp e Buttger (2008) e Desch (2008), o mercúrio é capaz de formar inúmeros amálgamas com os metais, inclusive com o potássio, como:  $\text{KHg}$ ,  $\text{KHg}_2$ ,  $\text{KHg}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Hg}_9$ ,  $\text{KHg}_{10}$ ,  $\text{KHg}_{12}$ ,  $\text{KHg}_{14}$ . Em virtude do  $\text{KHg}_2$  apresentar maior estabilidade o amálgama de mercúrio-potássio será representado desta forma.

Permitiu-se que reação da Equação 6 prosseguisse até a mudança de viscosidade do  $Hg^0$ , observada experimentalmente através da agitação do reator. A medida em que mais  $KHg_2$  era formado menor era a fluidez do cátodo de mercúrio.

6- Decomposição do amálgama, descrita na Equação 7:

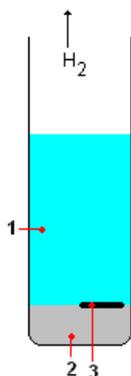
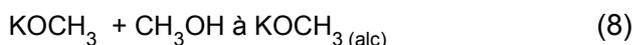


Figura 2 - Decomposição do amálgama

A decomposição do amálgama, descrita na Equação 7, foi efetuada em um tanque preenchido com (1) metanol, (2) amálgama e (3) catalisador.

O término da decomposição foi determinado através da interrupção da formação de bolhas de gás que eram liberadas na superfície do catalisador.

7- Diluição do catalisador a partir do alcoolato, Equação 8:



Observar que na Equação 8 não ocorreu a formação de  $H_2O$ .

8- "Loop" de consumo/reciclagem. Repetiram-se as reações das equações 2 à 7.

O fluxograma da Figura 3, ilustra de forma resumida o processo de reciclagem do catalisador utilizado na produção do biodiesel, e sua conversão em um alcóxido ( $KOCH_3$ ).

## Resultados e Discussão

A produção de alcoolatos em nível de bancada foi um processo de fácil execução, todavia para uma escala maior são necessários controles rigorosos para evitar a perda do mercúrio, pois este é uma *commodity* de alto valor, e sua perda também tende a provocar certas perdas ambientais.

O desnudamento do  $KHg_2$  é uma etapa lenta, sendo necessário utilizar catalisadores adequados para acelerar esta etapa, neste experimento foram utilizados catalisadores a base de carbono e ferro, talvez outros catalisadores facilitem o desnudamento. Esta etapa foi executada permitindo o pernoite do amálgama no tanque de decomposição (Figura 2).

O alcoolato obtido neste processo de reciclagem ( $KOCH_3$ ) apresentou resultados satisfatórios ao efetuar com sucesso reações de transesterificação, conforme registrado na etapa 7 da Figura 3.

A nível de bancada ocorreu o desprendimento do gás hidrogênio, que ao se misturar com o ar, dependendo da proporção é um gás explosivo, além de ser um dos gases causadores do efeito estufa. Todavia se este processo fosse efetuado em uma escala maior, o hidrogênio poderia ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch ou no Processo Bergius (ULLMANN'S 2004), para a produção de biocombustíveis de segunda geração.

A substituição do metanol (CAS 67-56-1) (Oxford University<sup>b</sup>, 2008) por etanol (CAS 64-17-5) (Oxford University<sup>a</sup>, 2008) propicia a formação de etilato de potássio (CAS 917-58-8) (Chem Blink, 2008). Observando que o Brasil é um grande produtor de etanol este aspecto poderá ser melhor explorado.

## Conclusões

A produção de alcoolatos a partir da reciclagem de catalisadores (KOH) já utilizados na produção do biodiesel é uma metodologia possivelmente interessante para o cenário nacional. Tendo em vista que o Brasil ainda não é autossuficiente na produção de catalisadores de alto desempenho (alcoolatos). Tais catalisadores possuem alto valor agregado, quando comparados com hidróxidos, e geralmente são vendidos no mercado nacional

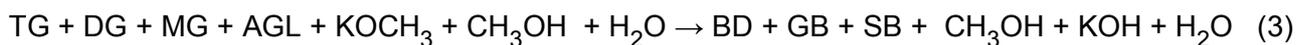
como metóxido de sódio (produzidos a partir do NaCl). O presente trabalho produziu metóxido de potássio, que possui maior valor de mercado e propriedades químicas superiores ao metóxido de sódio.

Observando que a conversão da biomassa em fluídos combustíveis sintéticos, é tida como prioridade estratégica para o desenvolvimento do Brasil (MCT, 2007). A produção nacional de catalisadores de alto desempenho deve receber atenção para corresponder as elevadas demandas da indústria nacional.

## Referências Bibliográficas

1. Van Gerpen, Jon; Shanks, Jacqueline V.; Pruszko, Rudy. **Biodiesel Production Technology**. U.S. Department of Energy. Ago. 2002. Disponível em: <[www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf)> Acesso em: Out 2006.
2. RAMOS, Luiz Pereira. **Seminário de Biodiesel do Estado do Paraná**. Ago 2003. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cebio/Palestras/07-C-Luiz%20P%20Ramos%20-%20Aspectos%20tecnicos...pdf>> Acesso em: dez. 2006.
3. RABELO, Ivan Darwiche. **Estudo do desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Curitiba: CEFET-PR, 2001. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2001.
4. (a) DE BONI, Luis Alcides Brandini; PROCHNOW, Tânia Renata; OCÁCIA, Gilnei Carvalho. **Aproveitamento de biodiesel residual a partir da glicerina bruta oriunda da produção comercial de biodiesel**. Periódico Tchê Química, Porto Alegre, jan. 2008. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/ccount/click.php?id=50>>. Acesso em Out. 2008.
5. (b) De BONI, Luis Alcides Brandini. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel**. Canoas: ULBRA, 2008. 115p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.
6. ZADRA, Rogério. **Catalisadores de Alto Desempenho para a Produção de Biodiesel - Seminário da Delegação Empresarial Alemã do Setor de Biodiesel**. Disponível em: <[http://www.ahkbrasil.com/upload\\_arq/Rogeri oZadra-BASF.pdf](http://www.ahkbrasil.com/upload_arq/Rogeri oZadra-BASF.pdf)> Acesso em: mar. 2007.
7. DESCH, C. H. . **Intermetallic Compounds - Physics and Chemistry**. Disponível em <[http://books.google.com.br/books?id=E3EFCVOqWCcC&dq=Potassium+amalgams+KHg10&source=gbs\\_summary\\_s&cad=0](http://books.google.com.br/books?id=E3EFCVOqWCcC&dq=Potassium+amalgams+KHg10&source=gbs_summary_s&cad=0)> . Acesso em mar. 2008.
8. KERP, Wilhelm; BUTTGER, Wilhelm. **Amalgams. ABSTRACTS OF CHEMICAL PAPERS**. Disponível em; <[http://www.rsc.org/delivery/\\_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=CA9007805649&JournalCode=CA](http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=CA9007805649&JournalCode=CA)>. Acesso em mar. 2008.
9. SCHMITTIGER, Peter. **"Mercury Cell Process"**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim June 2004.
10. RAVN, Helge. **Safety issues in relation to use of mercury in industry and in liquid-metal high-power targets**. 2003. Disponível em: <[http://h1r.home.cern.ch/h1r/files/Hg\\_safety.ppt](http://h1r.home.cern.ch/h1r/files/Hg_safety.ppt)>. Acesso em: dez. 2007.
11. MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. **Prioridade Estratégica III - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Áreas Estratégicas**. Disponível em: <[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0021/21593.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0021/21593.pdf)> Acesso em: ago. 2008.
12. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 7ª Ed. On CD-ROM - WILEY - VCH - WEINHEIM, GERMANY. 2004.
13. Oxford University<sup>a</sup>. **Safety data for ethyl alcohol, absolute (200 proof)**. Disponível em: <[http://msds.chem.ox.ac.uk/ET/ethyl\\_alcohol.html](http://msds.chem.ox.ac.uk/ET/ethyl_alcohol.html)> Acesso em: mar. 2008.
14. Oxford University<sup>b</sup>. **Safety data for methyl alcohol**. Disponível em: <[http://msds.chem.ox.ac.uk/ME/methyl\\_alcohol.html](http://msds.chem.ox.ac.uk/ME/methyl_alcohol.html)> Acesso em: mar. 2008.
15. Chem Blink. **Potassium ethylate**. Disponível em: <<http://www.chemblink.com/products/917-58-8.htm>> Acesso em: Dez. 2008.

### Equação 3:



[\(retornar ao corpo do texto\)](#)

### Equação 4:

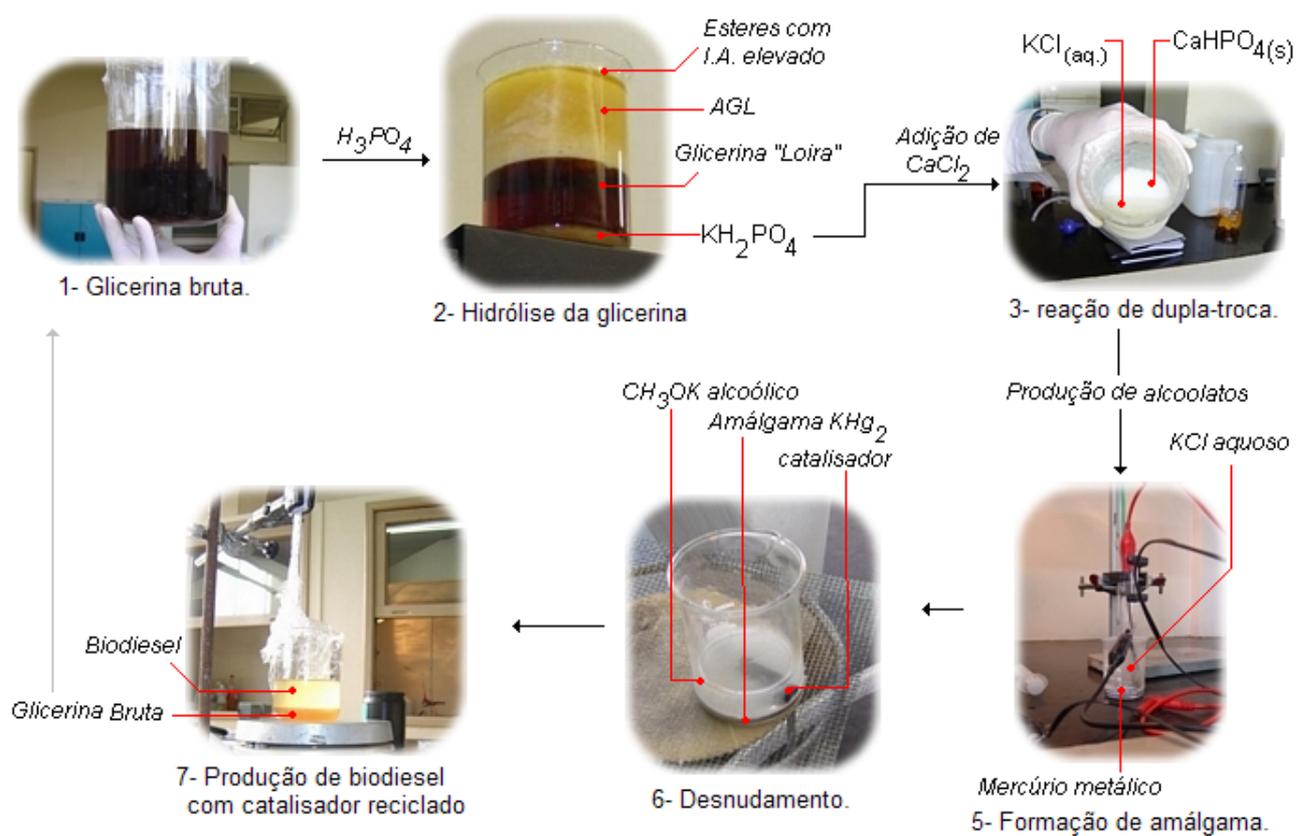
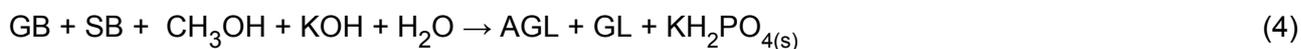


Figura 3 - Resumo do processo de reciclagem do catalisador.