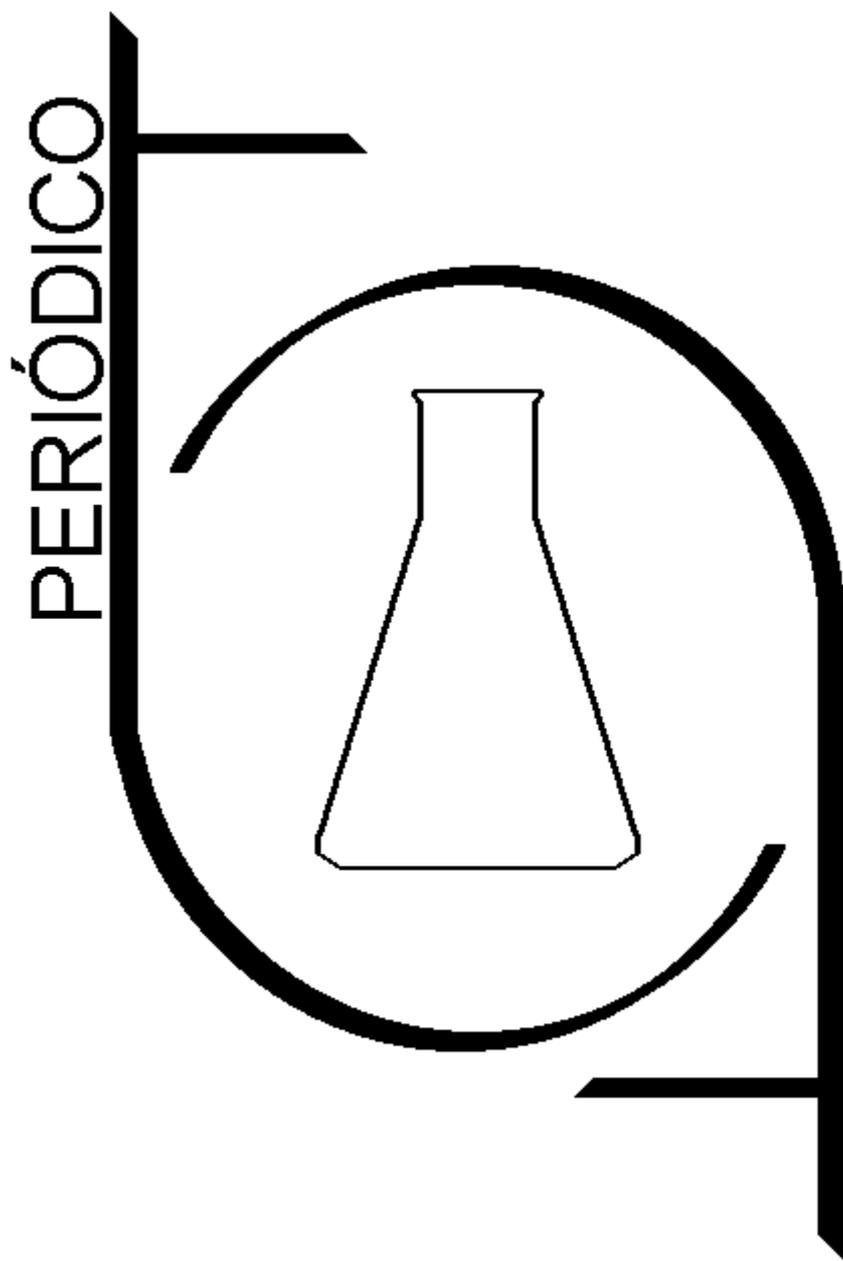


Tchê Química

Volume 04 - Número 08 - 2007 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO

Tchê Química

Volume 04 – Número 08 – 2007

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. 4, n. 8 (ago. 2007).

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 04 – Número 07 – 2007

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Eduardo Goldani

Luis Alcides Brandini De Boni

Ednei de Freitas Silveira – *Bibliotecário Responsável*

Conselho de Alto Nível

- Dr. Francisco José Santos Lima, lima@tchequimica.com , Brasil, UFRN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso, cardoso@tchequimica.com , Brasil, USS.
- Dr. Sérgio Machado Corrêa, correa@tchequimica.com , Brasil, UERJ.
- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com , Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar, aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos, zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Dra. Maria Natália Botelho Marques da Silva, botelho@tchequimica.com , Lisboa – Portugal.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino, guarino@tchequimica.com ,Brasil, UNIRIO.
- Me. César Luiz da Silva Guimarães, guimaraes@tchequimica.com, Brasil, FIMCA.
- Me. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com , Brasil, UNICRUZ.
- Me. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com , Brasil, UFAL.
- Me. Marcello Garcia Trevisan, trevisan@tchequimica.com, Brasil, UNICAMP.

Grupo de Consultores Especiais do Periódico Tchê Química

- Masurquede de Azevedo Coimbra (Farmacêutico e Químico), coimbra@tchequimica.com, RS.
- Aline Maria dos Santos (Bacharel em Química), santos@tchequimica.com, SP.

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 Vicente da Fontoura, 2638/303.

Porto Alegre – RS. Brasil.

Bairro Bela Vista. CEP: 90640-002

Tefelone/Fax: (0-xx-51) 3019-0683. Matriz

www.periodico.tchequimica.com

tchequimica@tchequimica.com

Índice

Artigo / Article



CHARACTERIZATION OF BRAZILIAN COMMERCIAL CLAYS AND APPLICATION IN THE REMOVAL OF Cu^{2+} FROM AQUEOUS SOLUTIONS

AGUIAR *Et al.*

UERJ / UNIRIO - RJ

[Página - 5](#)

Artigo / Article



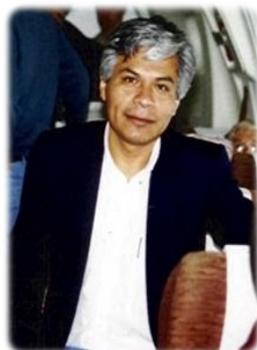
MECANISMOS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS LÍQUIDOS E GASOSOS EM ARGILAS BRASILEIRAS

IAMAZAKI; DE PAULA.

UNICAMP / USP – SP

[Página - 11](#)

Artigo / Article



PARAMETERS INTERACTION OF RADIATION VULCANIZED NATURAL RUBBER LATEX (RVNRL) SENSITIZED BY N-BUTYL ACRYLATE

CHIRINOS.

IPEN-CNEN/SP

[Página - 22](#)

Artigo / Article



ESTUDO ESPECTROQUÍMICO DE CLORETOS HIDRATADOS DE SAMÁRIO E DISPRÓSIO E SEUS COMPLEXOS COM O ACETATO DE ETILA

Lima *Et al.*

UFRN – RN

[Página – 31](#)

Artigo / Article



ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS ENERGIAS ENVOLVIDAS NA DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO POR RADICAIS CLORADOS NAS ALTAS CAMADAS DA ATMOSFERA

CAMARGO.

UNEMAT -MT

[Página - 38](#)

Artigo / Article



UMA REVISÃO SOBRE ROTAS SINTÉTICAS E BIOTECNOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE VANILINA

PACHECO *Et al.*

UFSC - SC

[Página - 44](#)

Agenda – [Página 4](#)

Novo site do Periódico Tchê Química – [Página 56](#)

Aconteceu – [Página 57](#)

Agenda

Semana Nacional de Ciência e Tecnologia

Data: 1 a 7 de outubro de 2007

Existem atividades programadas pelo Grupo Tchê Química neste evento. Informe-se.

Telefone: (0XX51) 3019-0683

XLVII Congresso Brasileiro de Química

Data: 17 a 21 de setembro de 2007

Local: Natal/RN - BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/>

E-mail: abqnacional@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-4480

Simpósio Brasileiro de Educação Química

Data: 8 a 10 de agosto de 2007

Local: Belém/PA - BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>

E-mail: abqnacional@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-4480

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Data: 2 a 7 de setembro de 2007

Local: Belo Horizonte/MG - BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes-dn.org.br/>

Telefone: (0XX21) 2210-3221

Seminário Energia e Sustentabilidade

Data: 20 a 22 de novembro de 2007

Local: Porto Alegre/RS – BRASIL (Salão de Eventos do Hotel Plaza São Rafael)

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações:

<http://www.abesrs.org.br/energia/index.htm>

E-mail: abes-rs@abes-rs.org.br

Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS

Telefone: (0XX51) 3212-1375

II Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos AIDIS

Data: 3 a 6 de outubro de 2007

Local: Villa del Mar - CHILE

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental e Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes-rs.org.br/2-congresso-residuos-solidos/index.htm>

E-mail: abes-rs@abes-rs.org.br

Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS

Telefone: (0XX51) 3212-1375

XII ENBEQ – Encontro Brasileiro sobre Ensino de Engenharia Química 2007

Data: 30 de setembro a 3 de outubro de 2007

Local: São Pedro/SP – BRASIL (Hotel Fazenda Fonte Colina Verde)

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abeq.org.br/enbeq.php>

Telefax: (0XX11) 3104-4649

E-mail: abeq@abeq.org.br

IV Congresso Brasileiro de Carbono

Data: 18 a 22 de novembro de 2007

Local: Gramado/RS – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Química

Informações:

<http://www6.ufrgs.br/carbono2007/sessao.php?sessao=8>

Telefone: (51) 2108.3111

Fax: (51) 2108.3100

E-mail: carbono2007@officemarketing.com.br

Comercial: mgreice@officemarketing.com.br

Simpósio: Sistema de Gerenciamento dos Recursos Hídricos

Data: 30 de novembro de 2007

Local: São Paulo/ SP – BRASIL

Realização: IE - Instituto de Engenharia

Informações: <http://www.ie.org.br>

E-Mail: secretaria@ie.org.br

Telefone(0XX11) - 5579-1127



CHARACTERIZATION OF BRAZILIAN COMMERCIAL CLAYS AND APPLICATION IN THE REMOVAL OF Cu^{2+} FROM AQUEOUS SOLUTIONS

DE ASSUMPÇÃO, Luiz Carlos Fonte Nova¹; DA SILVA, Edilene Tavares¹; DE AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo¹; GUARINO, Alcides Wagner Serpa²

¹ 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

² Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UNIRIO, Escola de Ciências Biológicas, Departamento de Ciências Naturais, Av. Pasteur, 458 - 5º Andar, CEP 22290-902, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Received 27 February 2007; received in revised form 21 April 2007; accepted 23 April 2007.

RESUMO

Foi investigada a capacidade de argilas comerciais brasileiras na remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas. Foram estudados diversos parâmetros: pré-tratamento da argila, tempo de contato, diferentes concentrações iniciais de cobre e natureza dos sais de cobre. Os resultados mostraram que as argilas comerciais estudadas foram efetivas na remoção de cobre de soluções aquosas em poucos minutos. Em soluções diluídas, o pré-tratamento ou o tipo de sal de cobre não tiveram influência na capacidade de adsorção. Por outro lado, em soluções concentradas os melhores resultados foram obtidos na presença de nitrato de cobre. As características estruturais das argilas comerciais e das argilas intercaladas com cobre foram determinadas por DRX e RMN no Estado Sólido.

Palavras-chave: *argilominerais, metais pesados, soluções aquosas, tratamento de efluentes.*

ABSTRACT

The Brazilian commercial acid clay capacity to remove Cu^{2+} from aqueous solutions was investigated. Pretreatment of clay, initial copper concentrations, contact time and kind of copper salts, namely chloride, nitrate and sulfate were studied. The results show that the clay was effective in removing the copper from aqueous solutions in few minutes. In the dilute solutions, the clay pretreatment or type of copper salts had no influence on the capacity of adsorption. On the other hand, in the concentrated solutions, the better result was obtained in the presence of copper nitrate. The structural characteristics of the commercial and intercalated Cu-clays were determined by XRD and Solid State NMR.

Keywords: *clay minerals, heavy metals, aqueous solutions, wastewater treatment*

Introduction

Industrial wastewaters contain, frequently, high levels of heavy metals and treatment is needed before disposal, in order to avoid water pollution. Numerous processes exist for removing dissolved heavy metals, including ion exchange, precipitation, phyto-extraction, ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis (Applegate, 1999; Sengputa et al., 1986; Mier et al., 2001; Tuzena et al., 2006; Weng et al., 2007). Nevertheless, many of these approaches can be marginally cost-effective or difficult to implement in developing countries. Therefore, the need exists for a treatment strategy that is simple, efficient and inexpensive. In this regard, naturally occurring clays hold great potential for use as adsorbent material to remove heavy metals from industrial wastewater (Aguiar et al., 2002; Miranda-Trevino et al., 2003).

Smectite, that is often dominant clay in soils formed, is hydrated aluminum silicates with very fine particle size, usually $< 2\mu\text{m}$. It has layered structure formed by two tetrahedral sheets linked to an octahedral sheet through sharing of apical oxygens. The tetrahedral contain mainly Si(IV) as the central atom, while the octahedral sites are occupied mostly by Al(III) but partly substituted with Fe(III) and Mg(II) (Grim, 1968).

Modification of properties of natural materials is recognized as an attractive approach for possible use of these materials as adsorbents for heavy metal removal (Jiang et al., 2003). An understanding of the characteristic and adsorption mechanisms is crucial for clays potential application. Hence, the aim of this work is to investigate the structural features of a Brazilian commercial acid clay (smectite like) in presence of Cu^{2+} aqueous solution.

Materials and Methods

One commercial acid Brazilian clay (smectite like) with 218 m^2 of surface area was donated by Bentonit do Brasil. Standard metal solutions of known concentrations were prepared employed different copper salts (Merck): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The pretreatment of the clay consisted in the washing of the commercial clay was thoroughly washed with distilled water to remove the

adhering dust and dried in an oven at 100°C using different time of heating (1, 2 or 3 hours).

Adsorption studies: Batch adsorption experiments were carried out, in triplicate, by shaking 1,25 g of the commercial acid clay with 25,0 mL aqueous Cu^{2+} solutions of 6 to 600 mg L^{-1} at $35 \pm 5^\circ\text{C}$. At the end of the time interval, the clay was removed by centrifugation at 3000 rpm during 10 minutes, washed with deionized water and the copper amount was measured employed 3000 Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer apparatus using an air acetylene flame. The sorbed copper amount was the difference between the initial amount and the amount remaining in solution. The solution pH before and after copper adsorption were 4,0 and 3,5-3,0, respectively.

Characterization of the clays: The clay chemical composition was determined by X-ray fluorescence using a Philips 1.480 with Rh tub. The X-ray diffractions (XRD) of oriented samples were conducted using a RIGAKU MINIFLEX diffractometer equipped with a proportional counter and pulse height analyser Ni filtered by $\text{CuK}\alpha$ radiation at 30 kV and 15 mA. Diffraction patterns were collected at a scanning rate of $1^\circ (2\theta)/\text{min}$ in the interval of 2° and 30° . Solid state NMR measurements were carried out on a Bruker Avance, DRX-300 spectrometer operating at a B_0 of 7.05 Tesla, corresponding to a Larmor frequency of 78.2 MHz for aluminum and 59.6 MHz for silicon. Samples were spun in zirconia's rotors equipped with Kel-F caps, at speed of 12 kHz. A short pulse of $7\ \mu\text{s}$ was used and the recycle time was 0.3 s, for ^{27}Al , while the ^{29}Si pulse was of $10\ \mu\text{s}$ and its recycle time was 0,5 s. The ^{27}Al chemical shifts were referenced using a solid sample of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\delta = 0\ \text{ppm}$), while the ^{29}Si signal positions were referenced using a secondary standard of caulim ($\delta = -91.5\ \text{ppm}$) in relation to TMS.

Results and Discussion

The chemical composition of the commercial acid Brazilian smectite was showed in Table 1. The observed high Si/Al ratio (10,28) has evidenced that the acid treatment made by the Brazilian Company provoked an attack on the natural smectite structure. Probably, this treatment has caused the dissolution of aluminum oxide of the sites octahedral of the natural clay

(Kumar et al., 1995).

The influence of copper concentration and the treatment of clay (heating at 100°C in different times), on the sorption by clay were investigated. Figure 1 shows that the copper adsorption percentage remains constant, independent upon the clay pretreatment. Hence, the clay was not pretreated in all subsequent measurements. It was also observed that at lower concentration (6 mg L⁻¹) the copper removal was almost complete compared to the other ones.

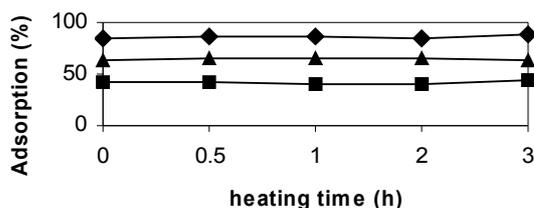


Figure 1 - Effect of heating at 100°C during the pretreatment on the clay capacity adsorption to removal Cu²⁺ (Test conditions: contact time: 10 min; [Cu²⁺]_i, mg L⁻¹: ■ = 600; ▲ = 60; ◆ = 6)

The influence of contact time and suspension shaking on copper sorption were evaluated. As it can be seen in Figure 2, the equilibrium of copper removal has reached within the contact time of 10 minutes under stirring. On the other hand, in the experiment without stirring, the equilibrium is not reached even after 1.440 minutes. In this condition, the equilibrium was only reached at 2.960 min (not shown). Hence, the suspension stirring has an important role on the sorption process.

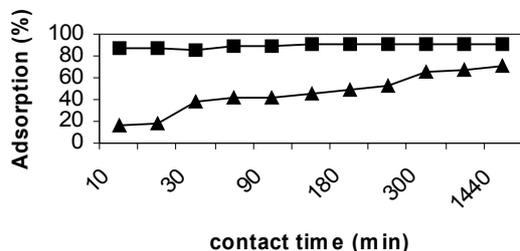


Figure 2 - Effect of contact time and stirring of suspensions on the adsorption of Cu²⁺ onto commercial Brazilian clay: ■: with stirred; ▲: without stirring. (Test conditions: [Cu²⁺]_i: 6 mg L⁻¹)

The copper solution concentration and salt copper type have a strong effect on metal speciation and consequently in its removal efficiency. It is well known that cationic metal species are more efficiently removed by ion exchange process using acid clays (Stadler et al, 1993). Figure 3 shows the copper salt effect on the sorption by untreated clay. In diluted solutions (6 mg L⁻¹), the copper salt kind had no influence on the copper sorption. (poderia ser melhor explorado a adsorção não proporcional em relação à concentração de cobre)

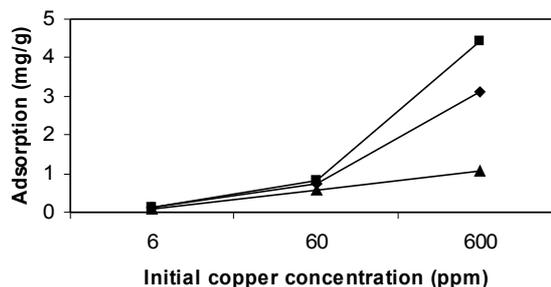


Figure 3 - Effect of copper salt kind and its initial concentration on Cu²⁺ removal by clay. (Test conditions: pH=4.0, contact time= 10 min.) (■: NO₃⁻; ◆: SO₄²⁻; ▲: Cl⁻)

This fact is due to, in these conditions the predominant copper species are [Cu(H₂O)₆]²⁺ independent upon employed salt. On the other hand, in higher initial concentrations (above 60 mg L⁻¹), it was observed an increasing of Cu²⁺ removal which was dependent upon copper salt kind. These results could be explained by the hard-soft acid base principle (HSAB). Cations and ligands are generally Lewis acids and bases, respectively, of different strengths: for example, alkali metal cations are hard, Zn²⁺ and Cu²⁺ are borderline and Hg and Ag⁺ are soft acids, while SO₄²⁻ and NO₃⁻ are hard, Br is borderline and I⁻ are soft. Hard acids prefer to bind with hard Lewis bases and soft acids prefer to bind with soft bases (Pearson, 1968). In this case, as the Cl⁻ is less hard than SO₄²⁻ or NO₃⁻, it is competing with the mineral surface for the borderline acid Cu²⁺, so more of the Cu²⁺ remains in solution. The excess negative charge in montmorillonite due to isomorphous substitution is spread between the tetrahedral and octahedral within the crystal. The location of layer charge in smectite determines the strength of the clay ligand and can affect the

selectivity of metals: smectite behaves as a soft base when the layer charge is located in the octahedral sites, while it behaves as a hard base when the charge is located in the tetrahedral sheet (Xu et al., 1992). It follows that charge located in montmorillonite would be predominantly located in the octahedral sheet (Puls et al., 1988).

The crystalline configuration and the basal spacing of the clays can be identified by XRD spectra. The Table 2 shows the $d(001)$ reflections for the oriented samples. The untreated clay showed a broad peak at 14.7 Å ($2\theta = 5.95^\circ$), confirmed the clay mineral presence of the smectite group. In all clays, was observed the presence of a large peak at 26.9 Å ($2\theta = 3.31^\circ$) suggesting the presence of quartz in this material (Grim, 1968). The values $d(001)$ Cu-clay (15.8 Å) was larger than $d(001)$ raw material (14.7 Å), where the interlayer region is mostly Ca^{+2} and Na^+ populated. This behavior is probably due to a stronger interaction between hard-alkali and earth-alkali metals acids and the hard base (H_2O). In addition, the Cu-clay XRD patterns show that the smectite reflection is more enlarged in the Cu-clay prepared with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution, indicating that the framework was disarranged than in the others clay minerals. This result confirms that the copper was more easily anchored into clay structure when the copper nitrate was used. On the other hands, in the clay intercalated with CuSO_4 solution, this peak presents more resolution than the others samples. Therefore, this solution causes less damage in the clay framework than the others ones.

Table 2 - The $d(001)$ reflections (Å) of raw and Cu- clays

Sample	$d(001)$
Commercial clay	14.7
Cu-Clay in NO_3^-	15.8
Cu-Clay in SO_4^{2-}	14.9
Cu-Clay in Cl^-	14.8

The ^{27}Al MAS-NMR spectra of the clay samples are shown in Figure 4. The spectra shows two principal components and a series of sidebands associated to the spinning of the samples. The line around 0 ppm is related to octahedral sites and the line at 56 ppm to tetrahedral Al ions (Engelhardt et al., 1997). For ^{27}Al nuclei, large variations of the quadrupole

coupling constant provokes distortion of the peak shape and sideband pattern because of the influence increasing of second-order terms (Thompson, J.G., 1984).

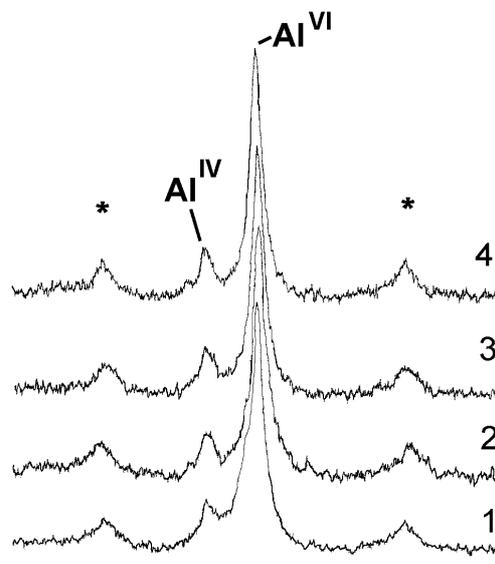


Figure 4 - ^{27}Al MAS NMR spectra of the samples. The spinning sidebands are labeled*. (1. acid clay; 2. Cu-Clay in SO_4^{2-} ; 3. Cu-Clay in NO_3^- ; 4. Cu-Clay in Cl^-)

In all the clay studied, the ^{27}Al MAS NMR spectra show the presence of tetrahedral aluminum (Al^{IV}) and octahedral (Al^{VI}) sites. In untreated clay, the Al^{IV} and Al^{VI} contents are 10% and 90%, respectively (Table 3).

Table 3 - Percentual composition of tetrahedral and octahedral aluminum in the clays

Clay	% Al^{IV}	% Al^{VI}
Natural clay ¹	7	93
Commercial clay	10	90
Cu-Clay in NO_3^-	15	85
Cu-Clay in SO_4^{2-}	10	90
Cu-Clay in Cl^-	10	90

Font: The Brazilian natural smectite precursor of acid commercial clay (Guarino et al., 1997).

After intercalation with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution, the smaller Al^{VI} content (85%) was reached compared to the others. This result suggests that the copper ions anchor preferentially into the octahedral framework, provoking aluminum removal. Guarino et al. (1997) have studied a

Brazilian natural smectite precursor of this commercial clay (Table 3). This clay has presented 7.0% of Al^{IV} and 93.0% of Al^{VI} (Guarino et al., 1997). The higher content of Al^{VI} in natural clay compared with commercial acid indicated the process of dealumination, while the Al^{IV} content remains constant. The Al^{IV} bound in three-dimensional framework is rather stable against acid attack, so it remains in the structure of final product (Tkáč et al., 1994).

Figure 5 shows the ²⁹Si MAS NMR spectra of commercial acid clay and the clay intercalated with Cu(NO₃)₂ solution. The ²⁹Si chemical shift (ppm) of the main peak displays at -92.7 to -94.1 ppm corresponding to (Q³ nAl) sites, which it's according to data about smectites (Engelhardt et al., 1997). The signal around -107.8 ppm corresponds to (Q⁴ 0Al) α-quartz sites. At -110 ppm, there is a signal that corresponds to amorphous silica. This signal was not observed in Brazilian natural clay (Guarino et al., 1997). Therefore, it suggests that amorphous silica was generated during acid treatment.

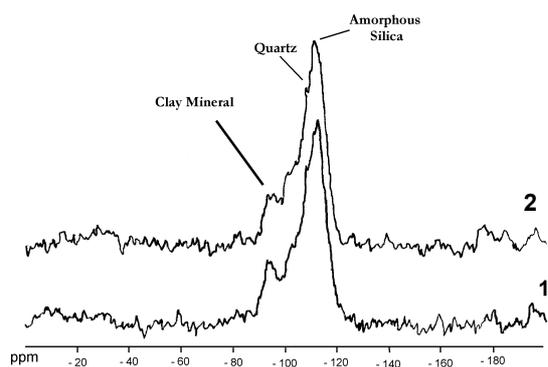


Figure 5 - ²⁹Si MAS NMR spectra of acid clay (1) and clay intercalated with Cu(NO₃)₂ solution (2).

Conclusions

The use of Brazilian commercial acid clay has great potential for copper removal from aqueous solution. The optimal conditions for Cu²⁺ removal are: non treated clay, using diluted solution containing nitrate ions and using stirring during few minutes. The NMR and XRD analyses have showed that the presence of nitrate counterion in aqueous solution has provoked more damage in clay framework due to more Cu²⁺ anchoring into the clay structure.

Acknowledgments

E.T. da Silva and L.C.F.N. de Assumpção acknowledge the financial support of SR-2/UERJ. The authors also thank FAPERJ and CNPq for the financial support. We are grateful to Bentonit for samples clay donation. Thanks also go to IQ/UFRJ and DQA/UERJ for the NMR and AAS analyses, respectively.

Referências Bibliográficas

- Aguiar, M.R.M.P.; Cardono, A.N.; Guarino, A.W.S., **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**, Quim. Nova 25, 1145-1154, 2002.
- Applegate, L.E., **Membrane separation processes**, Chem. Eng. 91, 64-69, 1984.
- Engelhardt, G.; Michel, D., **High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites**, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- Grim, R.E., **Clay Mineralogy**, McGraw-Hill, New York, 1968.
- Guarino, A.W.S.; San Gil, R.A.S.; Polivanov, H.; Menezes, S.M.C., **Characterization of a Brazilian smectite by solid state NMR and X-ray diffraction techniques**, J. Braz. Chem. Soc. 8, 581-586, 1997.
- Jiang, J.Q.; Zeng, Z., **Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance**, Chemosphere 53, 53-62, 2003.
- Kumar, P.; Jasra, R.V.; Bhat., T.S.G., **Evolution of porosity and surface acidity on montmorillonite clay**, Ind. Eng. Chem. Res. 34, 1440-1445, 1995.
- Mier, M.V.; Callejas, R.L.; Gehr, R.; Cisneros, B.E.J.; Alvarez, P.J.J., **Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange**, Wat. Res. 35, 373-378, 2001.
- Miranda-Trevino, J.C., Coles C.A., **Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH**, App. Clay Sci. 23,133-139, 2003.
- Pearson, R.G., **Hard and soft acids and bases, HSAB, Part I: fundamental principles**, J. Chem. Ed. 45, 581-587, 1968.

18. Puls, R.W., Bohn, H.L., **Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions**, Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 1289-1292, 1988.
19. Sengupta, A.K., Clifford, D., **Important process variables in chromate ion exchange**, Environ. Sci. Technol. 20, 149-158, 1986.
20. Stadler, M.; Schindler, P.W., **Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite**, Clays Clay Miner. 41, 288.-296, 1993.
21. Thompson, J.G., **²⁹Si and ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clays minerals**, Clay Miner. 19, 229-236, 1984.
22. Tkáč, I. Komadel, P. Müller, D., **Acid-treated montmorillonites – A study by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR**, Clay Miner. 29, 11-19, 1994.
23. Tuzena, M., Eleka, E., Soylakb, M., **Celtek clay as sorbent for separation-preconcentration of metal ions from environmental samples**, J. Hazard. Mat. 136, 597-603, 2006.
24. Weng, C.H., Tsai C.T., Chu, S.H., Sharma Y.C., **Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay**, Separat. Purific. Technol. 54, 187-197, 2007.
25. Xu, S., Harsh, J.B., **Alkali-cation selectivity and surface charge of 2:1 clay minerals**, Clays Clay Miner. 40, 567-574, 1992.

Table 1 - Chemical composition of commercial acid Brazilian smectite (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CuO
83,91	8,16	3,95	0,15	0,51	1,06	0,96	1,23	0,06	0,01



MECANISMOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS LÍQUIDOS E GASOSOS EM ARGILAS BRASILEIRAS

IAMAZAKI, Eduardo Takeshi¹; DE PAULA Márcio²

¹Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/nº, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas – SP, Brasil
e-mail: etiamazaki@gmail.com

²Universidade de São Paulo, Laboratórios Didáticos e Ensino do Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP, Brasil
* e-mail: marcio@iqsc.usp.br

Received 14 November 2006; received in revised form 04 May 2007; accepted 08 May 2007

RESUMO

O grande crescimento da atividade industrial verificado nas últimas décadas tem levado à produção de uma grande quantidade de produtos sintéticos, muitos destes, tóxicos e cancerígenos, que podem atingir o sistema hídrico, atmosférico ou solo. Para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental, existem duas alternativas: (a) desenvolvimento e utilização de novos processos de tratamento dos resíduos industriais e (b) adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando reduzir ao máximo a geração de resíduos. O interesse em estudos envolvendo as argilas, bem como as zeólitas, e as sílicas vêm aumentando sensivelmente nos últimos anos, tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista de aplicações em tecnologia. No presente trabalho propõe-se o estudo e modificação de argilas brasileiras utilizando-se diversas técnicas para avaliar as características e o mecanismo de adsorção/dessorção na remoção de poluentes orgânicos (líquidos e gasosos). Estes estudos visam alcançar um maior entendimento destes processos, bem como estabelecer uma base para utilização destes materiais no tratamento de efluentes industriais. Os métodos experimentais na completa ausência de solventes nos quais *orgonoclays* são preparados a partir da mistura de sais de alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia e a argila, mostrou que as variações nas distâncias interbasais da argila contendo os íons alquilamônio incorporados à argila, localizaram na região interlamelar das partículas, e quanto maior o espaçamento interbasal da *orgonoclays* (devido à incorporação de íons alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia), mais favorecida seria a penetração das moléculas orgânicas.

Palavras-chave: argilas, poluentes orgânicos, adsorção, controle ambiental.

ABSTRACT

The great growth of the industrial activity verified in the last decades has been taking to the production of a great amount of synthetic products, many of these, toxics and cancerous, that they can reach the fluvial system, atmospheric or soil. To maintain the industrial discharges inside of the established limits for the environmental control, two alternatives exist: (a) development and use of new processes of the industrial residues and (b) adaptation and optimization of the processes of industrial production, aiming to reduce the residues generation. The interest in studies involving the clays, as well as the zeolit, and the silicals, are increasing sensibly in the last years, as much of the academic point of view of applications in technology. The present paper article discusses the ways to evaluate the characteristics and adsorption/dessorption mechanism in the removal of organic pollutant liquids and gaseous of Brazilian clays, with the intention of reaching a larger understanding of the involved processes, as well as to establish a base for use of these materials in the treatment of industrial

effluents. The experimental methods which organoclays is prepared from the mixture of alkylammonium salts with different chain sizes and the clay, in the complete absence of solvents (reactions or interactions solid-solid) showed that the variations in the inter-basal distances of the clay containing the ions incorporate alkylammonium to the clay located in the interlamellar area of the particles, and as larger the spacing inter-basal of the organoclays (due to the incorporation of ions alkylammonium with different chain sizes), the penetration of the organic molecules is more favored.

Keywords: Organoclays, Pollutant Organic, Adsorption, Environmental Control.

I. Considerações gerais

O grande crescimento da atividade industrial verificado nas últimas décadas tem levado à produção de uma grande quantidade de produtos sintéticos, muitos destes, tóxicos e carcinogênicos, que podem atingir o sistema hídrico, atmosférico ou solo. Devido aos riscos iminentes à saúde humana e a uma maior conscientização da necessidade de conservação dos recursos naturais, novas normas e legislações cada vez mais restritas têm sido adotadas como forma de minimizar o impacto ambiental do lixo industrial. Para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental, existem duas alternativas: (a) desenvolvimento e utilização de novos processos de tratamento dos resíduos industriais e (b) adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando reduzir ao máximo a geração de resíduos. Sem dúvida alguma, a segunda alternativa é a mais adequada a longo prazo, onde o objetivo é prevenir. No entanto, esta adaptação é um processo lento e muito ainda tem-se a avançar para que este objetivo seja atingido, o que obriga a utilização de métodos de tratamento de resíduos que satisfaçam as restrições de descarte impostas.

O interesse em estudos envolvendo argilominerais vem aumentando sensivelmente nos últimos cinquenta anos, tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista de aplicações em tecnologia. O uso de argilas se estende desde processos catalíticos (Vaccari, 1999) até processos de liberação controlada de medicamentos (Viseras e Lopes-Galindo, 1999), passando por mais uma série de outras aplicações, como descontaminação de água e solos (Harvey e Murray, 1997; Lagaly, 2001; Churchman, 2002; Hebatpuria *et al.*, 1999; Nagy *et al.*, 2003).

A aplicação destes materiais é dependente de suas propriedades, as quais

podem ser avaliadas por diversas técnicas como a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, dentre outras (Santos, 1989). Este campo de pesquisa necessita ainda de estudos mais avançados. As propriedades das argilas a partir do uso de corantes catiônicos (Neumann *et al.*, 2000) e aniônicos (Nakazone *et al.*, 1999) como sondas podem ser avaliadas pela espectrofotometria de absorção no UV-Visível. Quando estas espécies interagem com a superfície das partículas de argila, seu espectro fica modificado; e com essas mudanças espectrais é possível detectar processos de adsorção que acontecem nesses sistemas, e propor possíveis mecanismos para explicar tais interações.

I.1. Argilas

As argilas são aluminossilicatos que podem ser identificados como os minerais que fazem parte da fração coloidal dos solos, sedimentos, rochas etc. Na literatura referente a solos, o termo argila ou fração argila denota uma classe de minerais constituídos por partículas com diâmetro esférico equivalente menor ou igual a 2 μ m (Santos, 1989; Van Olphen, 1977).

As argilas pertencem à classe dos filosilicatos, pois têm estrutura organizada em folhas, camadas ou lamelas. Os principais elementos constituintes das argilas são arranjos bi-dimensionais (sub-camadas) de tetraedros formados por silício-oxigênio e sub-camadas de octaedros de alumínio ou magnésio-oxigênio ou hidroxila. A formação das camadas nas diferentes argilas consiste na superposição de sub-camadas (folhas) de tetraédros e de octaedros de diferentes maneiras. Nas argilas do tipo 1:1 estão sobrepostas uma folha tetraédrica e uma octaédrica, e nas argilas 2:1, estão sobrepostas folhas tetraédricas e uma octaédrica interna (Gomes, 1988) - (Figura 1).

Uma característica importante das argilas

é a existência de uma carga negativa líquida em suas camadas. Esta carga surge quando alguns dos átomos de silício ou de alumínio são naturalmente substituídos por outros átomos com tamanho semelhante e de valência menor (substituição isomórfica). A compensação destas cargas é feita por cátions localizados na região interlamelar e que são geralmente intercambiáveis com outros eventualmente presentes no meio. A quantidade destes cátions, que está relacionada à capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas, a qual determina a densidade de carga na superfície das camadas.

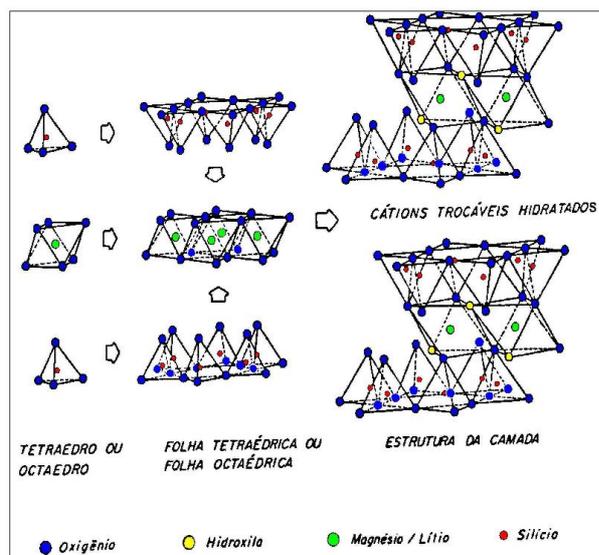


Figura 1. Esquema de formação da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1 a partir das folhas constituídas por suas unidades básicas: tetraédros de silício e oxigênios e octaédros de alumínio, oxigênios e hidroxilas (Thomas, 1993).

As argilas com pilares - PILCs do acrônimo inglês para "pillared clays" - são materiais microporosos obtidos por intercalação de espécies inorgânicas em argilas expansíveis naturais ou sintéticas. Estes materiais foram considerados pela primeira vez na década de setenta com o intuito de se obterem catalisadores de *cracking* com poros de abertura da mesma ordem de grandeza das moléculas mas com aberturas superiores às dos materiais zeolíticos. Atualmente as PILCs são consideradas materiais promissores em vários processos de adsorção ou de catálise e, nomeadamente, em processos que se relacionam com a proteção ambiental.

As PILCs preparam-se a partir de minerais de argila de estrutura laminar do tipo 2:1, constituídos pela repetição de camadas

estruturais formadas por uma folha octaédrica, fundamentalmente constituída por alumina, e duas folhas tetraédricas adjacentes, fundamentalmente constituídas por sílica (Grim, 1968).

I.1.1. Esmeclitas

As esmeclitas e seus derivados, grupos de interesse no presente trabalho, são argilas do tipo 2:1. Dentro deste grupo existe uma subdivisão que está relacionada com a ocupação da sub-camada octaédrica levando aos minerais di ou trioctaédricos. Os minerais do tipo dioctaédricos têm íons Al^{+3} ocupando as posições octaédricas com dois dos três sítios octaédricos preenchidos. Nos minerais trioctaédricos, três Mg^{+2} substituem o Al^{+3} , preenchendo todas as posições possíveis.

A montmorilonita dioctaédrica é uma das argilas mais usadas como adsorvente para compostos orgânicos. Processos deste tipo, utilizando montmorilonitas, são descritas com detalhes nos trabalhos de Theng, 1974. As montmorilonitas também são utilizadas para estudos bastante interessantes com polímeros orgânicos (Villemure, 1987).

As argilas do tipo montmorilonita (SWy-1, Syn-1, STx-1) chamam atenção por sua capacidade de expandir-se (*swelling*) devido à ação de solventes polares. A região entre as lamelas tem sua distância aumentada pela intercalação de moléculas deste solvente. Por este motivo, é exposta uma alta área superficial ($700-800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) permitindo a intercalação de diversas moléculas. Devido a sua carga negativa líquida e a morfologia das suas camadas (Van Olphen, 1963), as montmorilonitas servem como um suporte natural para diferentes reações.

A Laponita é uma hectorita sintética. É uma argila do tipo 2:1 que possui estrutura derivada do talco, com Mg^{+2} no lugar de Al^{+3} (trioctaédrica) (Van Olphen e Fripiat, 1979; MAO *et al.*, 1993). As cargas negativas presentes nesta argila provém da substituição isomórfica de íons Mg^{+2} por Li^{+} (Van Olphen e Fripiat, 1979; MAO *et al.*, 1993). Uma característica importante desta argila é que em dispersões coloidais ($\leq 10\text{g.L}^{-1}$), ocorre delaminação praticamente total das camadas. Desta forma a suspensão desta argila terá suas camadas elementares individualmente dispersas, não havendo interação apreciável entre elas.

1.1.2. Sítios ativos em argilas

A superfície da argila é caracterizada por ser altamente heterogênea. A presença dos sítios ativos está relacionada a esta heterogeneidade, e estes sítios podem ser descritos com base na sua localização (borda vs superfície basal), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade. A natureza destes sítios é bastante dependente do processo em estudo. São vários os sítios ativos responsáveis pela interação entre cátions orgânicos e a superfície das argilas. Dentre estes se destacam principalmente os sítios de substituição isomórfica e sítios presentes na aresta (*“broken edges sites”*).

Os *sítios de substituição isomórfica* (Gomes, 1988; Van Olphen, 1977) são caracterizados pela carga negativa permanentemente presente na superfície da partícula de argila, e por isso são chamados de sítios de carga constante. Esses sítios ocorrem na superfície basal dos silicatos 2:1 com carga. Essa carga é naturalmente neutralizada por cátions presentes no meio, os quais são intercambiáveis. Os cátions orgânicos, quando presentes, são passíveis de participar de reações de troca de cátions; e existe uma preferência por esses cátions em comparação aqueles de natureza inorgânica, devido à atração resultante de forças eletrostáticas e não-coulômbicas.

As moléculas de cátions orgânicos, especialmente os corantes catiônicos, têm uma grande afinidade pelas superfícies das partículas da argila. Eles são fortemente adsorvidos e isso pode ser observado, pois seus coeficientes de afinidade são altos se comparados com aqueles para metais alcalinos e alcalinos terrosos, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes de afinidade de metais alcalinos e cátions orgânicos por superfície de argilas (Margulies et al., 1988).

Cátion	Coefficiente de afinidade
Li ⁺	0,6
Na ⁺	1,0
K ⁺	2,0
Cs ⁺	200
Azul de metileno	10 ⁸
Tioflavina	10 ⁹

Esses cátions podem ser adsorvidos além da capacidade de troca da argila, indicando que a adsorção dessas moléculas ocorre não

somente por mecanismo de troca de cátion. Além disso, agregados de corante são facilmente observados, mesmo em concentrações que não atingem a CTC da argila, indicando que processos envolvendo as interações corante-corante na superfície da argila são importantes e não podem ser negligenciados, quando determinações de CTC e área superficial de argilas são feitas com o uso de corantes.

Os sítios de substituição isomórfica são responsáveis ainda pela presença de sítios de protonação na região interlamelar. As moléculas de água que estão coordenadas diretamente ao cátion metálico intercambiável são menos móveis que as moléculas de água da suspensão, e são fortemente polarizadas pela existência destas fontes de carga. Devido a isso essas moléculas se tornam mais suscetíveis em perder um próton, o que dá origem às chamadas *“fontes de acidez”* de Brönsted. Assim, essas moléculas de água são cerca de 10⁷ vezes mais ácidas que a água da fase líquida (Schoonheydt e Heughebaert, 1992).

As ocorrências de quebras nas arestas originam os *sítios presentes nas arestas*, que surgem a partir do rompimento de ligações existentes nesta região. Com esse rompimento se estabelece uma deficiência eletrônica, ser compensada por interações eletrostáticas entre as partículas, já que os sítios de substituição isomórfica são predominantemente doadores de elétrons.

1.2. Argila no meio ambiente

A humanidade vem se preocupando com a poluição das águas superficiais de rios e lagos há muito tempo. A contaminação das águas subterrâneas por produtos químicos não foi reconhecida como um problema sério até os anos 80, muito embora ela já viesse ocorrendo há cerca de meio século. Em grande parte, a contaminação das águas subterrâneas foi negligenciada por não ser imediatamente visível - *“estava longe dos olhos, longe da mente”* - apesar de constituírem uma das principais fontes de água potável. Ignorávamos as conseqüências a longo prazo de nossas práticas de descarte de lixo. Ironicamente, as águas superficiais podem ser purificadas com relativa facilidade e rapidez, enquanto que a poluição da água subterrânea é um problema a longo prazo, muito mais difícil e muito mais caro de ser resolvido.

A contaminação da água subterrânea por produtos químicos orgânicos é um problema que causa grande preocupação. O líquido que

contém material dissolvido e em suspensão proveniente de uma fonte terrestre é chamado *chorume*. Tanto os aterros de lixo municipais, quanto os depósitos utilizados para descarte de lixo industrial, são a origem destes contaminantes. Em áreas rurais, a contaminação de aquíferos pouco profundos por pesticidas orgânicos, como a antrazina lixiviada da superfície, tem se tornado um problema agravante. Contudo, os contaminantes orgânicos típicos dos suprimentos de água subterrânea mais importantes são os solventes clorados, especialmente tricloroeteno e percloroeteno (tetracloroeteno), e os hidrocarbonetos do componente BTX (benzeno, tolueno e xilenos) da gasolina e outros derivados do petróleo.

As argilas estão intimamente relacionadas com os processos biológicos que são vitais ao homem. Evidentemente, devemos saber utilizar os conceitos das propriedades das argilas em relação ao transporte químico em soluções aquosas. O conceito de modificação é de suma importância para compreendermos aos problemas relacionados ao meio ambiente. Em sistemas naturais, aqueles em que a ação do homem é inativa, as tendências em relação ao equilíbrio químico e biológico já se manifestaram possivelmente a milhões de anos.

Os compostos de BTX são encontrados em muitos vazamentos petroquímicos (por exemplo, em petróleo cru, gasolina, diesel entre outros). Estes compostos aromáticos são tóxicos para a humanidade e ecossistemas aquáticos. Há também casos em que a presença de metais pesados nos efluentes gerados nos diferentes tipos de indústrias tem-se tornado um problema tecnológico/econômico, pois estes metais devem ser removidos dos efluentes (líquidos ou gasosos) antes de serem descarregados no meio ambiente. No tratamento de efluentes, os processos de adsorção com adsorventes tradicionais – carvão ativado e resinas de troca iônica – são considerados onerosos, e em muitas situações o custo torna-se industrialmente proibitivo.

Desta forma, diversos materiais adsorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses adsorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de adsorção, abundância e baixo custo (Costa *et al.*, 1999; Bailey *et al.*, 1999; Reed *et al.*, 1997; Schneider e Rubio,

1999; Ali e Elbishtawi, 1997).

A necessidade de solucionar esses problemas ambientais demanda o desenvolvimento de modernas tecnologias economicamente viáveis para a remoção destes poluentes. A disponibilidade e o baixo custo das zeólitas naturais, esmectitas e bentonitas brasileiras fazem destes materiais excelentes candidatos para as remediações ambientais. Contudo, esses minerais não possuem uma eficiência adequada de adsorção para a remoção de compostos orgânicos dos efluentes na sua forma natural. Entretanto, uma modificação química na sua estrutura utilizando, por exemplo, cátions orgânicos e a mudança de hidrofobicidade da argila, aumentam em muito a sua capacidade de adsorver compostos aromáticos dentre outros.

Nos últimos anos, no entanto, estudos mais aprofundados das propriedades das esmectitas vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais “adsorventes” alternativos. As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros e abertura de poros variando de 4 a 18 Å, o que permite a adsorção de moléculas de diversos tamanhos. Dentre as argilas naturais mais usadas como catalisadores atualmente, estão as esmectitas, devido à possibilidade de se modificar sua distância basal através da troca de íons interlamelares por cátions ou complexos polinucleares, o que permite a obtenção de produtos finais com propriedades físico-químicas vantajosas. Na catálise estão sendo usadas soluções intercalantes de diferentes cátions, como alumínio e gálio (Alvez *et al.*, 1999), zircônio e háfnio (Guarino, 1999), ferro (Choudary *et al.*, 1997) para a modificação da estrutura de argilas, com o objetivo de se obter catalisadores mais ácidos e/ou mais estáveis termicamente.

As esmectitas têm sido empregadas no tratamento de efluentes devido à sua propriedade de troca catiônica, mas, devido a sua baixa capacidade de acumulação de íons metálicos, têm sua aplicabilidade limitada. Neste sentido, foi observada por vários autores (Coelho, 1988), que a baixa capacidade de acumulação das esmectitas poderá ser superada via homoionização - homogeneização dos cátions superficiais - e intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos tornando-as materiais supersorventes com altas capacidades de remoção e de acumulação de

poluentes. Alguns dos processos de controle de emissão gasosa prevêem a utilização de argilominerais modificados como material adsorvente. O processo consiste basicamente na injeção do material em multiestágios de aquecimentos, como mostrado na Figura 2.

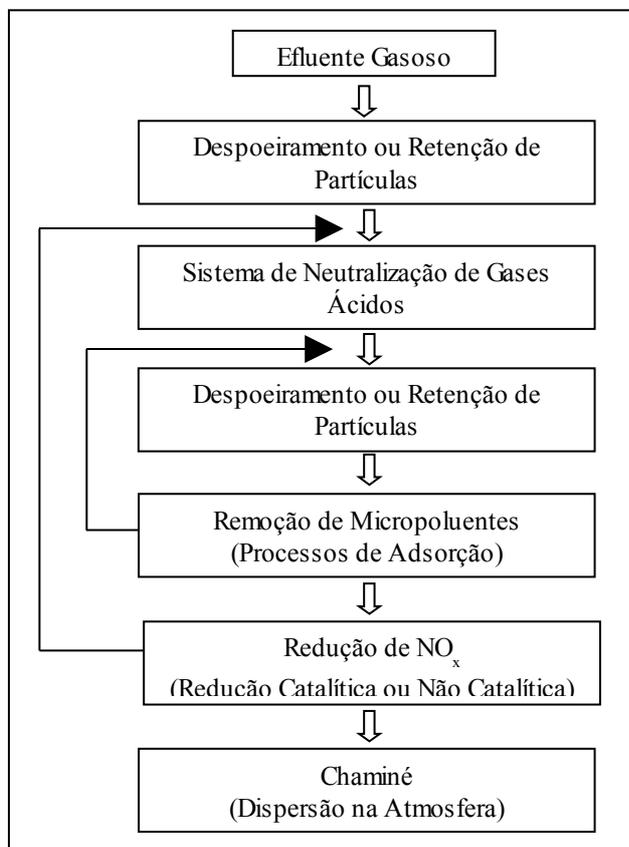


Figura 2: Esquematização de um sistema para o tratamento de efluentes gasosos.

Outros tipos de cátions orgânicos também são adsorvidos nas superfícies dos argilominerais pela neutralização da carga negativa responsável pela capacidade de troca de cátion do mineral. A adsorção também é influenciada por outros tipos de interações, tais como, forças de Van der Waals, forças íon-dipolo e ligações hidrogênio. Sua importância depende de fatores como a natureza do grupo funcional presente, massa molecular e a configuração das moléculas orgânicas. As argilominerais podem ser transformadas de hidrofílicas em hidrofóbicas recobrando-as com diferentes tipos íons alquilamonios e alquilpiridíneos. A hidrofobicidade aumenta com o grau de incorporação e do comprimento da cadeia alquílica (Lagaly, 2001). Cátions orgânicos podem ser adsorvidos além da capacidade de

troca de cátions das argilas (Carrizosa *et al.*, 2001; Jaynes e Boyd, 1991). O alinhamento de cátions orgânicos na superfície das argilas é um importante aspecto nas interações de organoargilas. Dependendo do tamanho do cátion orgânico e da carga do mineral, a cadeia alquílica de cátions de N-alquilamonio podem formar também monolamelas, bi-lamelas, pseudo-tri-lamelas ou complexos petrolíficos.

As organoargilas são conhecidas como removedores de compostos orgânicos não iônicos de soluções aquosas (Boyd *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 1989; Jaynes e Boyd, 1991). De fato estas matérias podem ser planejadas para maximizar a remoção de benzeno e seus derivados e homólogos. Este procedimento assegura a remoção efetiva dos hidrocarbonetos altamente tóxicos sem a perda da capacidade de adsorção em compostos mais inofensivos, como por exemplo, tolueno e xileno.

O processo de modificação química nas argilas é predominantemente realizado através de reações de troca de cátions inorgânicos pelos cátions de alquilamônio nas estruturas das argilas naturais do tipo 2:1 (Figura 3), cujas reações de síntese são realizadas pelo processo de "grafting", ou seja, pela introdução de compostos de amônio quaternário na forma de $[(CH_3)_3NR_2]^+$ ou $[(CH_3)_3NR]^+$, onde R é um alquil ou um grupo hidrocarbônico aromático. Estas reações são possíveis devido às propriedades de substituição isomórfica e capacidade de troca de cátions da argila. As superfícies das esmectitas possuem uma alta afinidade por cátions orgânicos como, por exemplo, o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Estas argilas, cujos cátions foram trocados pelo surfactante, são chamadas de argilas orgânicas e possuem uma superfície com propriedades significativamente diferentes daquelas da argila original. A presença de cátions orgânicos cria uma superfície hidrofóbica, e, além disso, estes cátions orgânicos podem servir como pilares moleculares. Devido a esta característica de hidrofobicidade, as argilas orgânicas são adsorventes eficientes para compostos orgânicos não-polares.

- I. Na região interlamelar das argilas pode ser incluído um número maior de moléculas, que nos canais e cavidades das zeolitas, devido à capacidade de inchamento característica deste material. O tamanho dos poros/cavidades das zeolitas pode restringir os tipos de reações possíveis de ocorrer em zeolitas (geralmente reações unimoleculares);
- II. Outra característica das argilas em comparação as zeolitas é que grandes moléculas que não podem penetrar nos canais e cavidades das zeolitas devido ao tamanho dos poros podem ser eficientemente “acomodadas” nas superfícies das argilas;
- III. Substratos catiônicos, aniônicos e não-iônicos podem ser eficientemente “acomodados” na superfície das argilas;
- IV. Diferentes argilas apresentam sítios com diferentes características para adsorção (área superficial externa + interlamelar; polaridade).

Quando se examina a literatura sobre fotoquímica em argilas, encontra-se que muitos dos trabalhos existentes foram realizados em meio aquoso utilizando como sondas corantes catiônicos. Os corantes (rodaminas, proflavina, azul de metileno, laranja de acridina, entre outros (CIONE *et al.*, 1998; Gessner *et al.*, 1994; Neumann *et al.*, 1996; Arbeloa *et al.*, 1998; Garfinkel-Shweky e Yariv, 1997) são bastante adequados nos estudos com as argilas em suspensão aquosa devido a sua grande afinidade pela superfície da argila e por possuírem coeficiente de extinção bastante alto, possibilitando estudos através do monitoramento dos espectros de absorção.

Por outro lado, apesar do grande potencial oferecido por estes materiais o número de trabalhos sobre fotoquímica e fotofísica de outras classes de moléculas orgânicas em argilas ainda é bastante reduzido em comparação com os estudos utilizando zeolitas, sílica, alumina, complexos metálicos e outros. Entre os trabalhos encontrados na literatura que descrevem sistemas deste tipo destacam-se os realizados por Liu e Thomas, 1989; Lu e Thomas 1990; Ogawa *et al.*, 1992, 1993, 1995, 1996; Soma *et al.*, 1984, 1985; Viaene *et al.*, 1988.

Os trabalhos realizados por Ogawa *et al.*, 1992, 1993, 1995, 1996; propõem métodos experimentais nos quais argilas orgânicas são preparadas a partir da mistura de sais de alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia e a argila, na completa ausência de solventes

(reações ou interações sólido-sólido). As variações nas distâncias interbasais da argila mostraram que os íons alquilamônio incorporados à argila localizaram na região interlamelar das partículas, e quanto maior o espaçamento interbasal da argila orgânica (devido à incorporação de íons alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia), mais favorecida seria a penetração das moléculas orgânicas (Chang Y.C. *et al.*, 2005). O uso de técnicas espectrofotométricas nestes estudos mostrou-se bastante adequado para a caracterização das espécies presentes. Para os trabalhos com amostras sólidas utilizaram-se métodos de detecção da luz refletida (reflectância difusa).

II. Considerações finais

Do exposto, constata-se que as argilas modificadas tem sido ensaiadas com algum êxito, em diferentes processos ligados à proteção ambiental, quer como catalisadores quer como adsorventes. Provavelmente por serem materiais relativamente recentes, ou em alguns casos, ao seu elevado custo, não são ainda utilizados industrialmente na despoluição da atmosfera nem dos solos.

Com a crescente otimização das técnicas experimentais, atualmente a utilização de argilas no estudo de reações fotoquímicas tem revelado um aspecto interessante que está relacionado com a restrição espacial a que são submetidos os compostos quando adsorvidos nas superfícies externas e camadas interlamelares das partículas. Desta forma, as metodologias fotoquímicas e fotofísicas são de grande importância na determinação das propriedades ao redor dos sítios ativos das argilas.

Devido ao crescente interesse que as argilas modificadas possuem na literatura pode concluir-se que, num futuro próximo e juntamente com os adsorventes e catalisadores clássicos, as argilas quimicamente modificadas serão igualmente também empregadas como ferramentas para a proteção ambiental.

Referências Bibliográficas

- ALI, A.A.H.; ELBISHTAWI, R. **Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology 69 (1997) 27-34.
- ALVEZ, G.; GARCIA, R.; ARRIAGADA, R.; KELM, U.; CID, Y. R. Pillared Clays. I. **The textural and structural properties as a**

- function of the preparation conditions.** Boletín De La Sociedad Chilena De Química 44 (1999) 35-42.
- ARBELOA, F. L.; MARTÍNEZ, J. M. H.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L. **The hydrophobic effect on the adsorption of rhodamines in aqueous suspensions of smectites. The rhodamine 3B Laponite B system.** Langmuir 14 (1998) 4566-4573.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M. AND ADRIAN, D. A. **Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research., 33 (1999) 2469-2479.
- BOYD, S. A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.; MORTLAND, M. M. **Pentachlorophenol sorption by organo-clays.** Clays and Clay Minerals 36 (1988) 125-130.
- CARRIZOSA, M. J.; KOSKINEN, W. C.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J. **Dicamba adsorption-desorption on organoclays.** Applied Clay Science 18 (2001) 223-231
- CHOUDARY, B. M.; KANTAM, M. L.; SATEESH, M.; RAO, K. K.; SANTHI, P. L. **Iron pillared clays - Efficient catalysts for Friedel-Crafts reactions.** Applied Catalysis A-General 149 (1997) 257-264.
- CHURCHMAN, G. J. **Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants.** Applied Clay Science 21 (2002) 177-189.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Remoção de metais por subproduto de carvão.** Saneamento Ambiental, 59 (1999) 50.
- CIONE, A. P. P.; NEUMANN, M. G.; GESSNER, F. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays - III. Mixed dye aggregates on SWy-1 and Laponite.** Journal of Colloid and Interface Science 198 (1998) 106-112.
- COELHO, A.; DE SOUSA SANTOS, P. **Propriedades catalíticas dos argilominerais intercalados e pilarizados.** Boletim Técnico da Petrobrás, 31 (1988), 143-.
- CRAMAROSSA, M. R.; FORTI, L.; GHELFI, F. **Acetals by AlFe-pillared montmorillonite catalysis.** Tetrahedron 53 (1997) 15889-15894.
- GARFINKEL-SHWEKY, D.; YARIV, S. **Metachromasy in clay-dye systems: the adsorption of acridine orange by Na-saponite.** Clay Minerals 32 (1997) 653-663.
- GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic-dyes with clays 1. Methylene-blue and neutral red on montmorillonite and hectorite.** Langmuir 10 (1994) 3749-3753.
- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa Fund. Kaloust Gulbekian, 1988.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy.** Nova Iorque, McGraw-Hill, 2ª ed., 1968.
- GUARINO, A.W.S. **Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica de Argilas Brasileiras Ácidas Intercaladas com Cátions Metálicos.** [Tese de Doutorado], Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- HARVEY, C. C.; MURRAY, H. H. **Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization.** Applied Clay Science 11 (1997) 285-310.
- HEBATPURIA, V.M.; ARAFAT, H.A.; BISHOP, P.L.; PINTO, N.G. **Leaching behavior of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests.** Environmental Engineering Science 16 (1999) 451-463.
- IU, K K.; THOMAS, J. K. **Photophysical properties of pyrene in zeolites .2. Effects of coadsorbed water.** Langmuir 6 (1990) 471-478.
- JAYNES, W. F.; BOYD, S. A. **Clay mineral type and organic-compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays.** Soil Science Society of America Journal 55 (1991) 43-48
- JOHNSTON, C. T. **Sorption of Organic Compounds on Clay Minerals: A Surface Functional Group Approach., Clay Minerals Society Lectures, Brij L. Sawhnet ed., vol. 8, Organic Pollutants in the Environment, 1995.**
- LAGALY, G. **Pesticide-clay interactions and formulations.** Applied Clay Science 18 (2001) 205-209.
- LEE, J.; CRUMM, J. R.; BOYD, S. A. **Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations.** En-

- Environmental Science & Technology 23 (1989) 1365-1372.
- LIU, X.; IU, K. K.; THOMAS, J. K. **Photophysical properties of pyrene in zeolites**. Journal of Physical Chemistry 93 (1989) 4120-4128.
- MAO, Y.; PANKASEM, S.; THOMAS, J. K. **Photoinduced oxidative reactions of dioxin and its chlorinated derivative on laponite surfaces**. Langmuir 9 (1993) 1504-1512.
- MARGULIES, L.; ROZEN, H.; NIR, S. **Model for competitive adsorption of organic cations on clays**. Clays and Clay Minerals 36 (1988) 270-276.
- MORTLAND, M. M.; PINNAVAIA, T. J. **Formation of copper(II) arene complexes on interlamellar surfaces of montmorillonite**. Nature-Physical Science 229 (1971) 75-81.
- NAGY, N. M.; KONYA, J.; BESZEDA, M.; BESZEDA, I.; KALMAN, E.; KERESZTES, ZS.; PAPP, K.; CSERNY, I. **Physical and chemical formations of lead contaminants in clay and sediment**. Journal of Colloid and Interface Science 263 (2003) 13-22.
- NAKAZONE, S. S., CAVALHEIRO, C. C. S., GESSNER, F. **Estudo das Interações entre Partículas de Argilas em Suspensão e o corante Anionico Resazurina**. Revista de Iniciação Científica 1 (1999) 41.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; CAVALHEIRO, C.C.S. **Interaction between dyes and clays in aqueous suspension**. Química Nova 23 (2000) 818-824.
- NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays .2. Thionine on natural and synthetic montmorillonites and hectorites**. Journal of Colloid and Interface Science 177 (1996) 495-501.
- OGAWA, M.; KURODA, K. **Photofunctions of intercalation compounds**. Chemical Reviews 95 (1995) 399-438.
- OGAWA, M.; AONO, T.; KURODA, K.; KATO, C. **Photophysical probe study of alkylammonium montmorillonites**. Langmuir 9 (1993) 1529-1533.
- OGAWA, M.; KURODA, K. **Photofunctions of intercalation compounds**. Chemical Reviews 95 (1995) 399-438.
- OGAWA, M.; AONO, T.; KURODA, K.; KATO, C. **Photophysical probe study of alkylammonium montmorillonites**. Langmuir 9 (1993) 1529-1533.
- OGAWA, M.; INAGAKI, M.; KODAMA, N.; KURODA, K.; KATO, C. **Luminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) incorporated in mica-organic polymer intercalation compounds**. Molecular Crystals and Liquid Crystals 216 (1992) 141-144.
- REED, B. E.; LIN, W.; MATSUMOTO, M. R. AND JENSEN, J. N. **Physicochemical processes**. Water Environment Research 69 (1997) 444-462.
- SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J. **Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes**. Environmental Science and Technology 33 (1999) 2213-2217.
- SCHOONHEYDT, R. A.; HEUGHEBAERT, L. **Clay adsorbed dyes - methylene-blue on laponite**. Clay Minerals 27 (1992) 91-100.
- SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Edgard Blucher, 2ª Ed., Vol.1, 1989.
- SOMA, Y.; SOMA, M.; HARADA, I. **Reactions of aromatic-molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance raman-spectroscopy .2. Monosubstituted benzenes and 4,4'-disubstituted biphenyls**. Journal of Physical Chemistry 89 (1985) 738-742.
- SOMA, Y.; SOMA, M.; HARADA, I. **The reaction of aromatic-molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance raman-spectroscopy .1. Benzene and para-phenylenes**. Journal of Physical Chemistry 88 (1984) 3034-3038.
- THENG B. K. G. **The Chemistry of Clay Organic Reactions**. Developments in Soil Science, Halted Press, 1974.
- THOMAS, J. K. **Physical aspects of photochemistry and radiation-chemistry of molecules adsorbed on SiO₂, gamma-Al₂O₃, zeolites, and clays**. Chemical Reviews 93 (1993) 301-320.
- TRAINA, S. J.; ONKEN, B. M. **Cosorption of**

- polycyclic aromatic-hydrocarbons and aromatic nitrogen-heterocycles by hydrated clay-minerals.** Abstracts of Papers of The American Chemical Society 198 (1989) 55.
- VACCARI, A. **Clays and catalysis: a promising future.** Applied Clay Science 14 (1999) 161-198.
- VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry,** New York, Wiley Interscience, 2^a Ed., 1977.
- VAN OLPHEN H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry.** New York, Ed., John Wiley & Sons, 2^a, 1963.
- VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J. J. **Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals,** Pergamon, Oxford, 1979.
- VIAENE, K.; SCHOONHEYDT, R.A.; CRUTZEN, M.; KUNYIMA, B.; DESCHRYVER, F.C. **Study of the adsorption on clay particles by means of fluorescent-probes.** Langmuir 4 (1988) 749-752.
- VILLEMURE, G. **Photochemical Applications of the Intercalation of Organic Cations in Clay Minerals.** [These de doutorado], Ottawa, Canadá, 1987.
- VISERAS, C.; LOPES-GALINDO, A. **Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies.** Applied Clay Science 14 (1999) 69-82.
- CHANG, Y. C; CHOU, C. C.; LIN, J. J. **Emulsion intercalation of smectite clays with comb-branched copolymers consisting of multiple quaternary amine salts and a poly(styrene-butadiene-styrene) backbone.** Langmuir 21 (2005) 7023-7028.



PARAMETERS INTERACTION OF RADIATION VULCANIZED NATURAL RUBBER LATEX (RVNRL) SENSITIZED BY N-BUTYL ACRYLATE

CHIRINOS, Hugo

Radiobiology Department. Energy and Nuclear Research Institute (IPEN-CNEN/SP) CP 11049, CEP 05508-900, São Paulo, SP – Brazil Fone: (005511) 3816-9327.

* e-mail: hdccoll@terra.com.br

Received 27 October 2006; received in revised form 15 March 2007; accepted 21 April 2007.

ABSTRACT

Response surface methodology was utilized to conceive a mathematical relationship between the crosslinking efficiency of natural rubber latex vulcanized by gamma rays, and the process parameters (n-butyl acrylate and KOH). The radiation vulcanization of latex can be optimized at low vulcanization dose (VD) and at high concentration of n-BA. This relationship can be estimated by the following model.

$$\hat{y} = -3.43 + 7.52[n.BA] - 1.07[n.BA]^2 + 1.68(VD) - 0.056(VD)^2.$$

Keywords: natural rubber, radiation vulcanization, latex, response surface methodology

RESUMO

Foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para encontrar uma correlação matemática entre a eficiência de reticulação do látex de borracha natural vulcanizada com raios gama e os parâmetros de processo (acrilato de n-butila e KOH). A vulcanização por radiação do látex pode ser otimizada para baixas doses de vulcanização (DV) e altas concentrações do acrilato de n-butila. A correlação pode ser estimada pelo seguinte modelo matemático: $\hat{y} = -3.43 + 7.52[n.BA] - 1.07[n.BA]^2 + 1.68(VD) - 0.056(VD)^2$.

Palavras-chave: borracha natural, vulcanização por radiação, látex, metodologia de superfície de resposta.

Introduction

The conventional vulcanization process of natural rubber (NR) latex occurs in the presence of sulfur and pollutants [Mausser, 1987] and these are responsible for the production of high cytotoxicity [Ikarashi, 1992] and allergy causing compounds, such as nitrosamines and nitrostable materials, [Niepel, 1990] in rubber goods.

Vulcanization of natural rubber latex can also be achieved by radiation (RVNRL). This state-of-the-art technology has been studied for a long time by a number of countries including France, Poland, India and Indonesia. Among

these countries, France was eager to commercialize the process. However, the RVNRL technique was not used in industries because the high irradiation cost and the low quality products obtained.

The RVNRL became an industrial process when the radiation dose for vulcanization decreased with the use of sensitizers, such as chlorinated hydrocarbons like CCl_4 and chloroform. The process costs thus become competitive and physical and mechanical properties of the latex were maintained. Addition of 5% CCl_4 reduced the vulcanization dose to 40kGy [Minoura and Asso, 1961; Laizier, 1969; Sumarno and Sundardi,

1977]. In fact, this vulcanization dose was still considered to be high in terms of irradiation cost and toxicity level, produced by CCl_4 . Sundardi (1985) and Sutarman (1983) utilized polyfunctional acrylic monomers such as trimethylolpropane trimethacrylate (TMPT) and neopentylglycol dimethacrylate (NPG). Makuuchi et al. [Makuuchi and Hagiwara, 1983; Makuuchi and Hagiwara, 1984; Makuuchi and Hagiwara, 1985; Makuuchi and Tsushima, 1988] and Devendra (1990), utilized polyfunctional and monofunctional acrylic monomers to substitute CCl_4 . Increase in effectiveness of radiation vulcanization of NR latex depends on the solubility of polyfunctional monomers in NR. This solubility in NR increased with high hydrophobicity of polyfunctional monomers. NPG exhibited good vulcanization efficiency and also the monofunctional acrylates such as 2-ethylhexyl acrylate (2EHA) and n-BA. Sabarinah *et al* (1990) discovered that n-BA was the best sensitizer when utilized in 2% amounts. Zhonghai and Makuuchi (1990) confirmed the high efficiency of n-BA. However it was necessary to use it with 0.2% of KOH to stabilize the NR latex. The vulcanization dose was reduced to 10kGy. Aroonvisoot and Makuuchi (1990) used ter-butyl hydroperoxide (t-BHP) as a co-sensitizer and reduced the vulcanization dose to 8kGy, making the whole process more economical. So far, neither a study of the interaction of the parameters of this process, nor a proposal of a mathematical relation to predict the effect of changes in processing conditions have been carried out.

This paper presents a mathematical relationship, showing the interaction and the process parameters effects of RVNRL sensitized by n-BA at room temperature. The parameters studied were: the vulcanization dose (VD), the irradiation dose rate (DR) and the concentration ratio of the sensitizer system $[\text{n-BA}]/[\text{KOH}]$. These were considered as independent variables whereas the tensile strength (Ts) of the rubber produced by the RVNRL process was considered as a dependent variable. Linear and quadratic models were adjusted to the experimental results, which were obtained from a factorial design.

Experimental Procedure

Formulation

The latex used in this investigation was high ammonia (0.7%) NR latex. The sensitizer

was n-BA GR, and a 10% KOH GR solution was used to stabilize the latex. The analytical methods used to characterize the latex were in accordance with ASTM D 1076-79. The total solids content was $61.6 \pm 0.1\%$ and the dry rubber content was $60.44 \pm 2.0\%$. The latex formulation methodology was as follows [Sumarno and Sundardi, 1977]: NR latex was mixed with KOH to increase its chemical stability and this mixture was then mixed with n-BA. The latex-KOH mixture was constantly stirred while n-BA was added to it. Samples of this mixed latex were separated and left undisturbed for 16h.

Irradiation

Irradiation was carried out using gamma rays from a panoramic Cobalt-60 source at room temperature without disturbing the position of the mixed latex samples. The VD studied were 10, 15 and 20 kGy and the DR controlled at 0.07, 0.21 and 2.22 kGy h^{-1} by varying the distance from the Co-60 source. These parameters were followed from literature.

Preparation of RVNRL plates

Soon after the irradiation was carried out, 2mm thick rubber plates were produced by casting latex samples at room temperature in glass plates, with surface area of 125cm^2 and volume of 125mL. The film casting time (72 hours) depended on the rubber plate thickness, temperature and humidity. The rubber plate was firm enough to be taken out of the glass plate and leached in water (343°K) for 2h to remove non-rubber components. At the end of the leaching period, the plates were dried in open air overnight at room temperature, before being finally dried in an oven at 343°K with air circulation, until fully transparent (duration about 2h).

Tensile strength testing

The plates when fully dried were removed from the oven and kept in a desiccator overnight. The plates were cut into dumbbell shaped specimens for the tensile tests, according to ASTM D-412-80 standard. The thickness determined was an average of three measurements, in the reduced test section of the specimens, with values within $\pm 3.7\%$. Three specimens were selected for each experimental condition. Tensile tests were carried out in a Instron Testing Machine equipped to stretch at $8.3 \pm 0.8 \text{ mm s}^{-1}$. The tests were carried out at 298°K .

RESULTS AND DISCUSSION

Evaluation was carried out utilizing Response Surface Methodology (RSM), a technique based on full factorial design with central points [Box; Hunter; Hunter 1978]. The response surface of crosslinking efficiency of the latex vulcanized with gamma rays in the presence of n-BA was studied as a function of the processing conditions, obtained when one-factor-at-a-time method was used. There are three variables which influence the crosslinking efficiency in the RVNRL process: the VD, the DR and the concentration ratio of the sensitizer system [n-BA]/[KOH].

The tensile strength (Tb) is defined as the maximum tensile stress reached by the specimen at rupture. This is the physical property of vulcanized latex films, determined to evaluate the extent of crosslinking as a function of process parameters. The RVNRL process has been studied with the process parameters varying within the following intervals: [n-BA]/[KOH], (5/0.33), (1/0.0667) and (3/0.2) phr; VD 10, 15 and 20 kGy and DR 0.07, 0.21, 2.22 kGy h⁻¹. There are no significant differences in this property with the use of different vulcanizates (Table 1). This shows that it is possible to optimize the sensitizer system without significantly affecting the property of the final vulcanizate.

First order response surface design for 3 factors

The full factorial design (2³) with replicated central point (Table 1) comprised of 10 experimental conditions carried out randomly and distributed as follows: the first eight experimental conditions correspond to 2³ design; whereas the last two were duplicates of experimental conditions carried out at the central point. The last column in Table 1 shows the response variable results, Tb, obtained for each experimental condition from triplicate measure. The levels of the three variables were adjusted to account for industrial conditions. The codified variables (x₁, x₂, and x₃) were obtained in accordance with equations 1, 2 and 3 respectively.

$$x_1 = \frac{\left(\frac{[n-BA]}{[KOH]} - \frac{3}{0.2}\right)}{2} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{(VD - 15)}{5} \quad (2)$$

$$x_3 = \frac{(DR - 1.145)}{1.075} \quad (3)$$

The existence of three levels for each variable suggests the possibility of verifying whether there is lack of fit in the analyzed model or not. The response surface in this region was considered to be a linear function. Thus Tb (\hat{y}) could be estimated by equation (4), where b₀, b₁, b₂ and b₃ were the estimated parameters.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (4)$$

The experimental error (±0.072MPa) found in the first experiment was calculated with duplicate values in the central point experimental condition. The linear model parameters (b₀, b₁, b₂ and b₃) were estimated fitted by least squares method and the respective variances were calculated by the experimental error variance estimate, leading to the 5.

$$\hat{y} = 19.6 + 2.7x_1 + 0.7x_2 - 0.003x_3 \quad (5)$$

(± 4.0) (± 0.3) (± 0.3) (± 0.3)

The analysis of variance (Table 2) for the fitted equation (5) showed that the correlation coefficient (squared for model) (R²) was (60.64/141.88 = 42.7%), and the pure experimental error contribution (R²-adj) was (141.88-0.006/141.88 = 99.9%). This showed that the linear model did not adapt to the experimental data (Table 1). Therefore, there was a clear evidence of the lack of fit, which was confirmed by the high ratio 16.25/0.006 = 2,685.6.

Mean effects and two-factor interaction effects.

The analysis of mean effects and two-factor interaction effects (Table 3) showed that there was high n-BA concentration effect, increasing Tb (5.4 ± 0.3MPa). This variable could not be considered separately as it interacted with VD.

The graphic representation of this interaction shows non-parallel straight lines (Figure 1) corroborating the results in which the factors interact. This interaction took place due to differences in sensitivity of Tb with respect to [n-BA] variation for the two levels of the VD; i.e. Tb is less sensitive to [n-BA] with high VD (20kGy), whereas the [n-BA] effect is higher (8MPa) with low VD (19kGy). This proves that irradiation inhibits crosslinking efficiency due to n-BA in the RVNRL process, which was optimized with low VD and high levels of [n-BA].

The influence of effects (Table 3) shows that DR did not have a noticeable effect over crosslinking efficiency within the experimental interval considered here. Therefore in

subsequent experiments higher DR levels (used in industrial processes) were considered. In accordance with Puig's research (1971), which reported that DR did not influence the crosslinking efficiency when the latex was irradiated with gamma rays, we observed similar behavior. However, when the sensitized latex was irradiated with electrons, it was greatly affected by DR (Chen, 1990), due to differences in the DR levels (10^4 times).

The presence of curvature in the experimental region is quite significant ($p=0.012<0.05$) as it indicates that optimal operational condition is close, but the factorial design used was not adequate to find this point accurately. Therefore, the factorial design was widened, producing the compound central design. The next step was to approximate the data to a quadratic model, taking only two variables ([n-BA]/[KOH] and VD) into consideration and fixing the DR at 0.70 kGy h^{-1} . Second order response surface design for 2 factors

The quadratic model for 2 variables is represented as follows:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1^2 + b_4x_2^2 + b_5x_1x_2 \quad (6)$$

However, this model has six parameters. This implies that a compound central design will be adopted. The new points in the design matrix variables (Table 4) that are $\sqrt{2}$ distance from the central point were calculated. Moreover, the planned experimental conditions are shown in the last four lines of Table 4.

The first five experimental conditions of Table 4 belong to the first matrix of experimental conditions, (Table 1) taken to complete the compound central design. The experimental error $\square 1.05\text{MPa}$ and the compound experimental error $\square 0.18\text{MPa}$ were calculated from three additional replicas, which are found in the central point (run: 11, 12 and 13). The quadratic model parameters (b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , and b_4 e b_5) were estimated fitting by the least square line methods and the variances were calculated with the experimental error variance estimate. The fitted equation 7 was thus obtained:

$$\hat{y} = 22.1 + 2.2x_1 + 1.1x_2 - 4.3x_1^2 - 1.4x_2^2 - 0.8x_1x_2 \quad (7)$$

(± 0.7) (± 0.9) (± 0.9) (± 1.0) (± 1.0) (± 1.2)

The variance analysis (Table 5) for adjusting the quadratic model of the experimental data from Table 4 shows the ratio

$12.29/4.13 = 2.98$. There is no evidence regarding the quadratic model's lack of fit.

Despite the fact that R^2 is 77.2% and R^2 -adj is 94.3%, the model is 90% reliable. At reliability of 75%, the model is both meaningful and useful for estimates. The graphic representation contours of fitted second order (Figure 2) and response surface (Figure 3) show the optimal region. To have the model maximized (Equation 7) with respect to $(\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0$

and $\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 0$), the following optimal operational conditions were obtained, when $x_1 = 0.22$, to correspond to [n-BA]/[KOH] = 2.56phr / 0.17phr and $x_2 = 0.32$ to correspond to VD = 16.61kGy. The Tb obtained in this condition was 22.54 MPa.

The concentration ratio value was always 15 and Equation 7 could be written as:

$$\hat{y} = -3.43 + 7.52[n\text{-BA}] - 1.07[n\text{-BA}]^2 + 1.68(\text{VD}) - 0.056(\text{VD})^2 \quad (8)$$

where the units of n-BA was phr and the units of VD was kGy.

Conclusion

The results obtained show that Tb was not affected by radiation dose rate in the experimental range ($0.07\text{-}2.22 \text{ kGy h}^{-1}$). However, the vulcanization dose and the concentration ratio of sensitizer system ([n-BA]/[KOH]) affected the crosslinking efficiency and they interacted. The vulcanization dose decreased with increasing n-BA concentration. Due to this interaction effect, the parameters of the process could be optimized at high concentration of n-BA and low vulcanization dose. The effect of concentration of n-BA on Tb was minor at 20kGy and 10kGy vulcanization doses. It can be concluded that radiation inhibits the n-BA participation in the crosslinking process of latex.

References

- AROONVISOOT P. and MAKUUCHI K. (1990) Selection of Hydroperoxide as Co-Sensitizer for n-Butyl Acrylate, JAERI-M 89-228, 305-18.
- BOX G. E. P., HUNTER W. G., HUNTER J. S. (1978) Static for Experimenter: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. N Y.
- CHEN Z. and MAKUUCHI K. (1990) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex

with 3 MeV Electron Beams (Part1), JAERI-M 89-228, 358-67.

DEVENDRA R. and MAKUUCHI K. (1990) Combination Effect of Carbon Tetrachloride with 2-Ethylhexyl Acrylate as a Sensitizer for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex, JAERI-M 89-228, 290-304.

IKARASHI Y., Toyoda K., Oshawa N., Uchima T., Tsuchiya T., Kaniwa M., Sato M., Takahashi M. and Nakamura A. (1992) Comparative Studies by Cell Culture and in Vivo Implantation Test on the Toxicity of Natural Rubber Latex Materials. J. Biom. Materials Res. 26, 339-56.

LAZIER J., NOEL M. T., VEBER A., PORDES M. (1969) Radiation crosslinking of natural and synthetic elastomers in emulsion or dispersion. In Large Radiation Sources for Industrial Processes. p. 165, IAEA, Vienna.

MAKUUCHI K. and HAGIWARA M. (1983) Modification of Natural Rubber Latex in the Presence of Vinyl Monomers by Gamma Radiation. J. Rubb. Res. Inst. Malaysia. 31(3), 214-22.

MAKUUCHI K. and HAGIWARA M. (1984) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with Polyfunctional Monomers - I. J. Appl. Polym. Sci. 29, 965-976.

MAKUUCHI, K. and HAGIWARA, M. (1985) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with Polyfunctional Monomers - II. Radiat. Phys. Chem. 2 (24) 203-207.

MAKUUCHI K. and TSUSHIMA K. (1988) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with Monofunctional Acrylic Monomers. J. Soc. Rubber Ind., Japan. 61, 478-82.

MAUSSER, R.F. (1987) The Vanderbilt Latex Handbook. R.T. Vanderbilt Company. Norwalk.

MINOURA Y. and ASAO M. (1961) Studies on the gamma-irradiation of natural rubber latex. The effects of organic halogen compounds on crosslinking by gamma-irradiation. J. Appl. Polym. Sci. 5, 401.

NIEPEL H. (1990) RVNRL in Europe, JAERI M-89 228, 111-7.

PUIG J. R. (1971) Radiation Curing of Natural Rubber Latex. Atomic Energy Review. 9(2), 373-97.

SABARINAH Y., SUNDARDI F., KUNCORO H. (1990) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Using a Combination of Monofunctional Acrylic Monomer and CCl₄. Radiat. Phys. Chem. 36(6), 815-18.

SUMARNO K. and SUNDARDI F. (1977) Studies on the preparation and uses of Co-60 gamma rays irradiated natural rubber latex. J. Appl. Polym. Sci., 21.

SUNDARDI F. (1985) Review of radiation processing for natural rubber latex in Indonesia. Plastic Rubber Proc. Appl., 5.

SUTARMAN A. (1983) Penggunaan monomer polifungsional pada proses vulkanisasi radiasi lateks alanu pekat. Internal report,.

ZHONGHAI and MAKUUCHI K. (1990) n-Butyl Acrylate as a Sensitizer for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex, JAERI-M 89-228, 326-335.

ASTM D 1076-79 The analytical methods used to characterize the latex.

ASTM D 412-80 Analyses of tensile test of Natural Rubber Latex film.

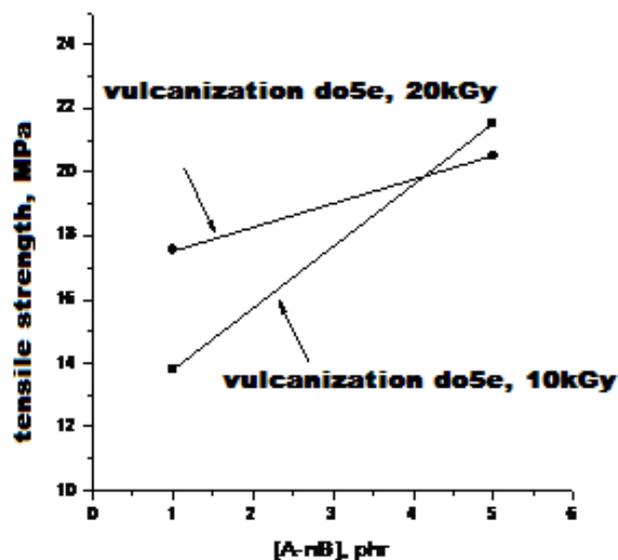


Figure 1: Graphic representation of [n-BA] and vulcanization dose interaction.

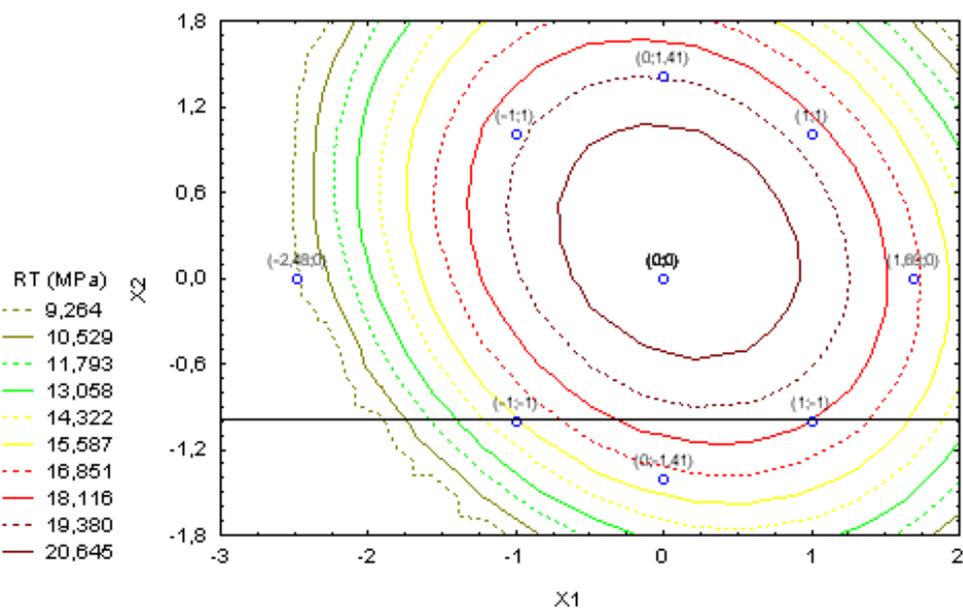


Figure 2: Contours of fitted quadratic model.

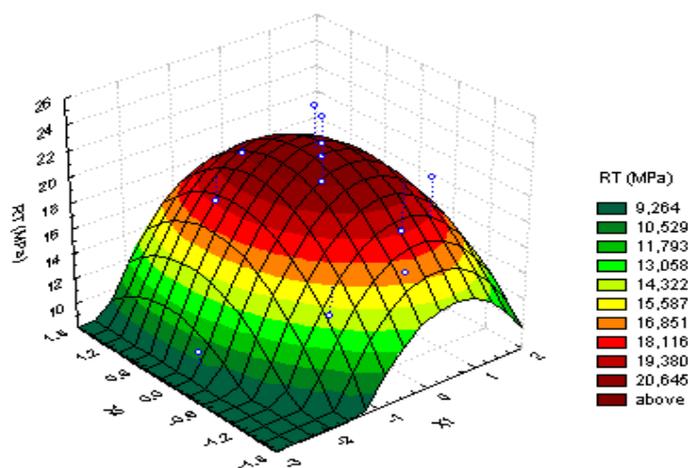


Figure 3: Surface response of fitted quadratic model.

Table 1 – Results of the first-order response surface experimental design for 3 factors.

[nBA]/[KOH] (phr)	VD (kGy)	DR (kGy h ⁻¹)	Design matrix variables			Tb (MPa)
			X ₁	X ₂	X ₃	
1/0.0667	10	0.07	-1	-1	-1	13.22 ± 2.57
5/0.3333	10	0.07	1	-1	-1	20.98 ± 0.66
1/0.0667	20	0.07	-1	1	-1	17.24 ± 0.30
5/0.3333	20	0.07	1	1	-1	21.95 ± 0.40
1/0.0667	10	2.22	-1	-1	1	14.37 ± 0.82
5/0.3333	10	2.22	1	-1	1	22.06 ± 0.42
1/0.0667	20	2.22	-1	1	1	17.88 ± 0.54
5/0.3333	20	2.22	1	1	1	19.05 ± 1.85
3/0.2	15	0,21	0	0	0	24.73 ± 0.68
3/0.2	15	0,21	0	0	0	24.62 ± 1.11

n-BA: n-butyl acrylate; VD: Vulcanization dose; DR Irradiation dose rate; Tb: Tensile strength at rupture; x₁, x₂, x₃: Coded variables.

Table 2 – Analysis of variance for linear model.

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Model	60.6385	3	20.2128
Residual	81.2441	6	13.5407
Lack of fit	81.2381	5	16.2476
Pure error	0.0060	1	0.0060
Total	141.8827	9	

Table 3 – Analysis of variance of mean and two-factor interaction effects.

Effects	Parameters	Standard deviation	Significance
Curvature check	-6.3	0.69	0.012
1:[nBA]/[KOH]	2.7	0.31	0.013
2: VD	0.7	0.31	0.156
3: DR	-0.003	0.31	0.993
Interaction 12	-1.2	0.31	0.060
Interaction 13	-0.5	0.31	0.280
Interaction 23	-0.6	0.31	0.209

n-BA: n-butyl acrylate; VD: Vulcanization dose; DR Irradiation dose rate.

Table 4 – Results of second-order response surface experimental design for 2 factors.

[n-BA]/[KOH] (phr)	VD (kGy)	Design matrix variables		Tb (MPa)
		x ₁	x ₂	
1/0.07	10	-1	-1	13.22 ± 2.57
5/0.33	10	1	-1	20.98 ± 0.66
1/0.07	20	-1	1	17.24 ± 0.30
5/0.33	20	1	1	21.95 ± 0.40
3/0.2	15	0	0	24.62 ± 1.16
3/0.2	15	0	0	19.72 ± 0.54
3/0.2	15	0	0	21.66 ± 0.27
3/0.2	15	0	0	22.55 ± 0.33
0.17/0.01	15	$-\sqrt{2}$	0	09.96 ± 0.79
5.83/0.39	15	$\sqrt{2}$	0	13.31 ± 0.65
3/0.2	7	0	$-\sqrt{2}$	16.17 ± 0.36
3/0.2	23	0	$\sqrt{2}$	18.68 ± 0.64

n-BA: n-butyl acrylate; VD: Vulcanization dose; Tb: Tensile strength at rupture; x₁, x₂: Coded variables.

Table 5 - Analysis of variance for quadratic model.

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Model	168.58	5	33.72
Residual	49.29	6	8.21
Lack of fit	36.88	3	12.29
Pure error	12.41	3	4.13
Total	217.87	11	



ESTUDO ESPECTROQUÍMICO DE CLORETOS HIDRATADOS DE SAMÁRIO E DISPRÓSIO E SEUS COMPLEXOS COM O ACETATO DE ETILA

LIMA, Francisco José Santos¹, SILVA, Afranio Gabriel da¹
SILVA, Ademir Oliveira da¹ e SANTOS, Jean Estevam dos¹.

1-Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Ciências Exatas e da Terra
Departamento de Química - CEP: 59072-970

e-mail: limafjs@yahoo.com; agasil@yahoo.com;
ademiros@ufrnet.br, jeanestevam@zipmail.com.br

Received 02 May 2006; accepted 21 April 2007.

RESUMO

Foram estudados neste trabalho, as propriedades espectroquímicas dos cloretos hidratados de samário e de disprósio e seus complexos com o acetato de etila em solução. Foram avaliados os coeficientes de absorção integrados, baricentros de transição, parâmetros de ligação e força do oscilador, obtidos com o auxílio de um programa SIMP2FOSC. Os fenômenos intrínsecos da não-hipersensitividade têm-se evidenciado nestes sistemas.

Palavras-chave – *cloretos de lantanídeos, samário, disprósio, força do oscilador.*

ABSTRACT

They were studied in this work, the properties spectrochemicals of the chlorides hydrated of the samarium and dysprosium and hers complexes with ethyl acetate in solution. They were evaluated the coefficients of the absorption integrated, transition baricenters, bond parameters and oscillator strength, obtained with the aid of a program SIMP2FOSC. The phenomena intrinsic of the no-hypersensitivity it has been evidencing in these systems.

Keywords – *lanthanides chloride, samarium, dysprosium, oscillator strenght.*

Introdução

Espectros eletrônicos de alguns íons lantanídeos não são tão fáceis de se obter e estudar, devido as baixas intensidades de absorção e as faixas correspondentes as transições mais importantes (hipersensitivas) se encontrarem fora da região visível do espectro eletromagnético [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987]. No entanto algumas transições de intensidades comparáveis podem ser obtidas nas regiões visível e proximidades, podendo ser utilizadas para caracterizar e estudar estes íons e seus compostos, com base em seus comportamentos

adversos.

O estudo de simetrias em solução é dificultado pelo alargamento das bandas devido a sobreposição de transições próximas pelo efeito do solvente, num mecanismo de interação elétron-vibrônico e possibilidades de existência de espécies com diferentes estruturas e composição em equilíbrio [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987]. Entretanto, outros parâmetros físico-químicos podem ser obtidos de grande valia tais como estudos quali- e quantitativos, obtenção de parâmetros de ligação, quantificação de intensidades espectrais, avaliação de polarizabilidades

eletrônicas, determinação de níveis de energia experimentais, entre outros. Nos últimos 20 anos, novas aplicações têm surgido para os compostos de coordenação de terras-raras em solução, envolvendo a espectroscopia de seus íons, como base teórica e experimental, para a construção de laser's líquidos, no estudo dos elementos transurânicos como "modelos espectrais", no estudo da estrutura e funções de biosistemas envolvendo íons metálicos como referência, no estudo de polarizabilidades eletrônicas, entre outras [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987; LIMA, et al., 1998 a,b].

PROPRIEDADES ESPECTRAIS DOS ÍONS Sm(III) E Dy(III)

Há 73 termos multipletes para a configuração do Sm^{3+} ($4f^5$) e 198 níveis com diferentes J. O nível fundamental é $^6\text{H}_{5/2}$. A alta densidade dos níveis de energia, possibilita apenas que algumas transições tenham intensidades significantes em solução. Algumas bandas mais intensas ocorrem para o multiplete ^6F , sendo sensíveis ao ambiente químico. Uma delas, $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$, é observada em 6400 cm^{-1} (região do infravermelho) [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987].

O íon Dy^{3+} ($4f^9$) também possui 73 termos e 198 níveis, similares ao Sm^{3+} , como prevê o princípio de equivalência de elétrons e vacâncias, também conhecido como princípio de elétrons equivalentes. Seu nível fundamental é $^6\text{H}_{15/2}$. Transições f-f com energias superiores a 36000 cm^{-1} são encobertas por bandas de absorção mais intensas do tipo f-d. As transições hipersensitivas ocorrem na região do infravermelho no espectro eletromagnético. Em 7700 cm^{-1} , tem-se a hipersensitiva $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$ [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987].

Além destas transições mencionadas ocorrem outras não classificadas como hipersensitivas, mas de intensidades comparáveis, que podem ser usadas no estudo e na obtenção de parâmetros ópticos úteis. A Tabela 01 mostra algumas destas transições observadas em solução destes íons e relatadas na literatura [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987].

Experimental

Neste trabalho estudamos as transições para o íon Sm^{3+} ($4f^5$) na região compreendida entre 390,1 - 430 nm e para o íon Dy^{3+} ($4f^9$) nas regiões 340,2 - 360 nm e 860 - 960 nm, respectivamente, tendo sido já bem caracterizadas na literatura [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987]. Foram registrados espectros eletrônicos de absorção em soluções aquosas e etanólicas dos cloretos heptahidratados de samário e de disprósio e seus complexos com o acetato de etila, através de um espectrofotômetro UV-visível U-2000 HITACHI de feixe duplo. Cálculos de coeficientes de absorção integrado, baricentros de transição, parâmetros de ligação e força do oscilador, foram obtidos com o auxílio de um programa SIMP2FOSC. Os dados estão mostrados nas Tabelas 02 a 04 abaixo. As Figuras 01 a 06 ilustram os espectros eletrônicos de absorção para os sistemas estudados. As tabelas 05 e 06 comparam energias das transições divulgadas na literatura (Tabela 01) [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979], com as obtidas experimentalmente para os sistemas de samário e disprósio deste trabalho.

Discussão

Observamos que para as transições $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{M}_{19/2}$, $(^6\text{P}, ^4\text{P})_{5/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{K}_{11/2}$, $^4\text{M}_{21/2}$, $^4\text{L}_{15/2}$, no sal de samário, o etanol proporcionou uma interação metal-ligante um pouco mais covalente que a água. Neste caso o meio (o etanol) possibilita uma melhor sobreposição orbital dos ligantes (cloretos e água) com o metal. Este comportamento também é confirmado pela análise das condutâncias molares. Em água os cloretos hidratados são eletrólito 1:3, admitindo a estequiometria $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Em etanol, o tipo de eletrólito obtido é 1:1, fornecendo a estequiometria $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$, mantendo dois cloretos na esfera de coordenação [GEARY, 1971]. Os níveis de energia foram mais perturbados no sistema onde o solvente foi a água, possivelmente devido ao aumento da repulsão intereletrônica (ligação M-L mais iônica) e a própria natureza da transição (não-hipersensitiva), que prevê uma inversão nas respectivas intensidades, em detrimento do aumento nas hipersensitivas [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987]. Nos complexos de samário, a condutância revelou

um comportamento 1:3 [SmACET.H₂O]Cl₃ em água e 1:1 [SmCl₂ACET.H₂O]Cl em etanol. Em virtude desta característica, a força do oscilador em etanol foi mais intensificada pelo aumento do número de coordenação. Os parâmetros de ligação mostraram ser o complexo e o sal hidratado em etanol, mais covalentes, provavelmente devido ao número de espécies envolvidas numa ligação do tipo coordenada. O [SmACET.H₂O]Cl₃ foi o composto mais iônico que também apresentou a menor força do oscilador.

Para as soluções do cloreto heptahidratado de disprósio na região compreendida entre 340,2 – 360,0 nm, referente as transições ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^6P_{7/2}$, $({}^4M, {}^4I)_{15/2}$, $({}^4F, {}^4D)_{5/2}$, o etanol proporcionou um caráter mais iônico as ligações. Já o complexo DyCl₃.ACET.1,5H₂O em etanol, apresentou um aumento relativo no caráter covalente da ligação frente ao sal em ambos os solventes. A força do oscilador foi mais intensa para o cloreto heptahidratado em água. O complexo apresentou o menor valor, certamente devido à natureza não-hipersensitiva da transição, que justifica este comportamento adverso. Para a região compreendida entre 860,0 – 960,0 nm, correspondente a transição ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, o complexo e o sal heptahidratado de disprósio, apresentaram caráter covalente iguais, porém maiores que o íon aquoso (Dy³⁺ - HClO₄/DClO₄) da literatura [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979; IFTKHAR, 1987] e o DyCl₃.7H₂O em etanol apresentou o maior caráter covalente entre eles. Observou-se, para a força do oscilador, a inversão de magnitudes ($P_{ok(sal)} > P_{ok(complexo)}$), concordando com o fenômeno da não-hipersensitividade desta transição, que tem sido observado em alguns casos estudados pelo nosso grupo [LIMA et al, 1996, 1998a,b].

CONCLUSÃO

Observamos que para o par Sm³⁺ e Dy³⁺ (elétrons equivalentes), o efeito do potencial iônico é marcante nas magnitudes da força do oscilador, sendo perceptível nestas transições e que por isso podem ser utilizadas para caracterizar seletivamente sais e complexos que apresentam características muito similares, como é o nosso caso. Esperamos que estes efeitos sejam ainda mais intensificados no fenômeno da polarizabilidade eletrônica, que avalia a

facilidade de deformidade da configuração das espécies, influenciada pela intensidade do campo ligante e a interação da radiação eletromagnética com o sistema. De uma maneira generalizada, os parâmetros ópticos obtidos destas transições, revelaram um caráter de ligação bastante iônico, com pouco caráter covalente, uma característica em parte esperada, em função do baixo poder de doação dos ligantes. O acetato de etila na esfera de coordenação dos metais de terras-raras, devido as suas possibilidades de coordenação, favorece aos sistemas químicos ópticos, propriedades de ligação intermoleculares interessantes, com possibilidades em aplicação industrial.

Agradecimentos:

PROPESQ/PIBIC-UFRN/CNPq

Bibliografia

- GEARY, W. J., 1971 - **The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds** - Coord. Chem. Rev., 7, 81-122
- IFTKHAR, K. 1987. - **Hypersensitive in the 4f-4f Absorption Spectra of Lanthanide (III) Complexes** - Inorg. Chim. Acta 129, 261.
- LIMA, F. J. S., SILVA, A. G.; SILVA, A. O.; BRITO, H. F.; LIMA, A. J. P.; BRAGA, C. C. M. AND CARDOSO, M. C. C., 1996 – **A Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais** - Anais da Associação Brasileira de Química, 45(1), 31-35.
- LIMA, F. J. S; SILVA, A. G AND ASSIS, E. F. , 1998a - **Static and Dynamic Polarizabilities in Hypersensitive Transitions on the Compounds Ln(pic)₃.xH₂O; [Ln(pic)₃(2-picNO)₃.H₂O]; [Ln(pic)₃(HMPA)_y** - An. Ass. Bras. de Quím., 47 (2), 164-169.
- LIMA, F. J. S; SILVA, A. G.; ESPÍNOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F. E TEOTONIO, E. E. S., 1998b - **Avaliação de Polarizabilidades Eletrônicas nas Transições Hipersensitivas dos Percloratos de Neodímio [Nd(ClO₄)₃L₃] (L= bpa, cpa, mpa) em Solução Acetônica**, An. Ass. Bras. Quím. , 47 (2); 158-163.
- YATSIMIRSKII, K. B. AND DAVIDENKO, N. K. 1979 - **Absorption Spectra and Structure of Lanthanide Coordination Compounds in Solution** - Coordination Chemistry Reviews, 27, 223-73.

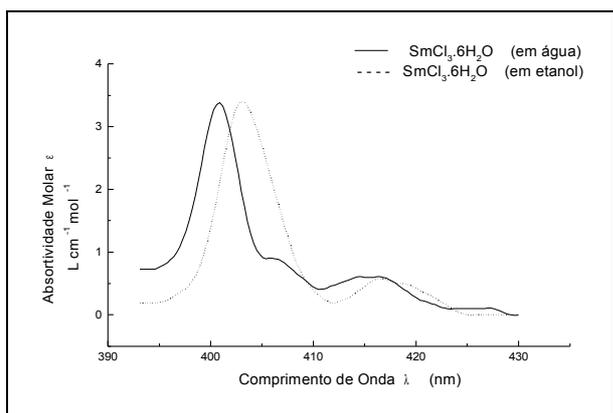


Figura 01 - $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água e etanol.

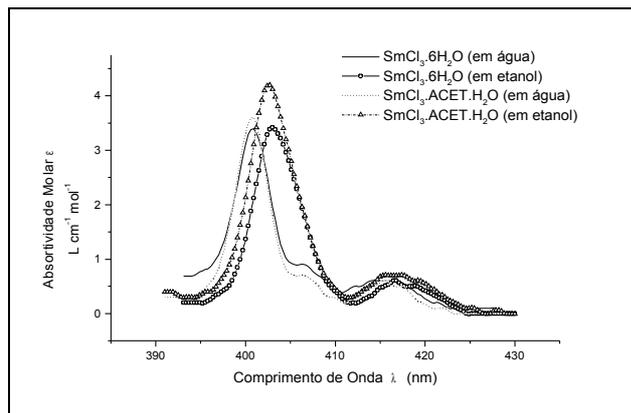


Figura 02 - $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SmCl}_3 \cdot \text{ACET} \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água e etanol

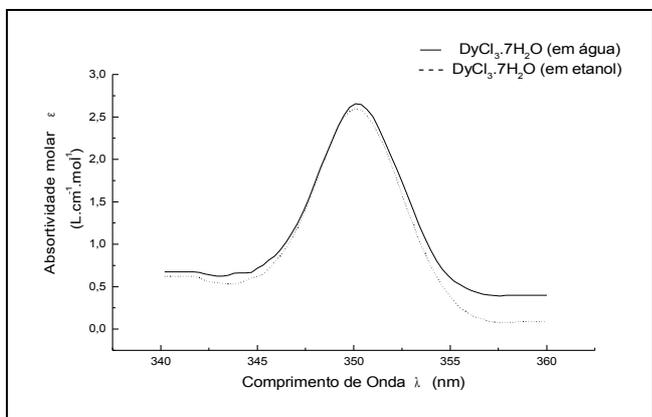


Figura 03 - $\text{DyCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água e etanol

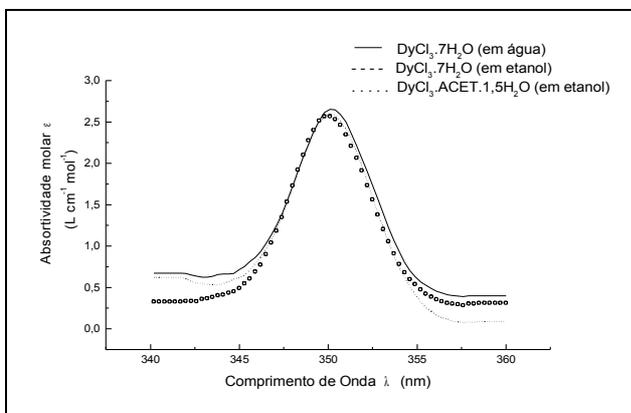


Figura 04 - $\text{DyCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água e etanol e $\text{DyCl}_3 \cdot \text{ACET} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ em etanol.

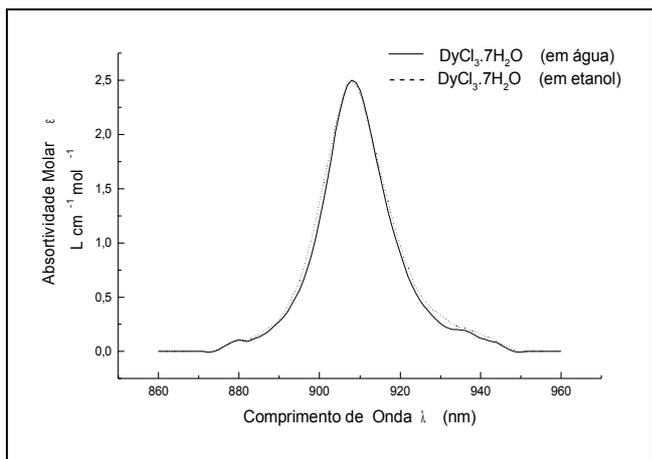


Figura 05 - $\text{DyCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água e etanol.

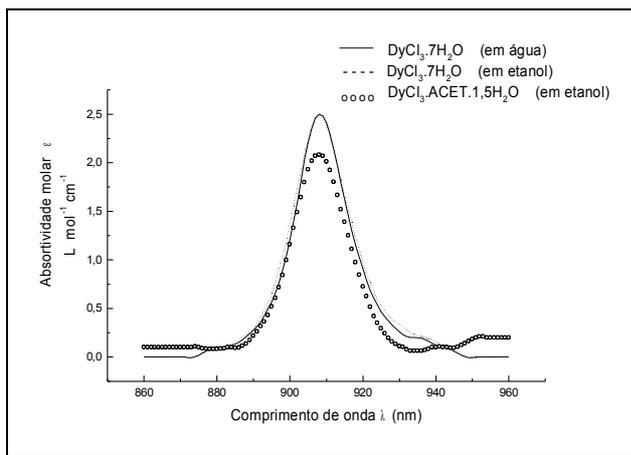


Figura 06 - $\text{DyCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água e etanol e $\text{DyCl}_3 \cdot \text{ACET} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ em etanol.

Tabela 01 - Transições dos íons Sm³⁺ e Dy³⁺. [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979].

Nível	Sm ³⁺ (aq) (4f ⁵) HClO ₄ /DCIO ₄		Nível	Dy ³⁺ (aq) (4f ⁹) HClO ₄ /DCIO ₄	
	E _{exp}	E _{calc}		E _{exp}	E _{calc}
⁴ M _{19/2}	-	23902	⁴ F _{7/2}	11000	11025
(⁶ P, ⁴ P) _{5/2}	24050	24101	⁴ I _{11/2}	-	28152
⁴ L _{13/2}	24570	24562	⁶ P _{7/2}	28550	28551
⁴ F _{7/2}	-	24775	(⁴ M, ⁴ I) _{15/2}	-	29244
⁶ P _{3/2}	24950	24999	(⁴ F, ⁴ D) _{5/2}	29600	29593
⁴ K _{11/2}	-	25177			
⁴ M _{21/2}	-	25224			
⁴ L _{15/2}	25650	25638			

(E=energia em cm⁻¹)

Tabela 02 - Dados espectrais experimentais dos sais e complexos de samário e disprósio estudados.

Composto	Solvente	M (mol/L)	²⁵ η _D	Intervalo espectral (nm)
SmCl ₃ .6H ₂ O	H ₂ O	0,01	1,334	393,1 - 430
SmCl ₃ .6H ₂ O	Etanol	0,01	1,363	390,1 - 430
SmCl ₃ .ACET.H ₂ O	H ₂ O	0,01	1,334	391 - 430
SmCl ₃ .ACET.H ₂ O	Etanol	0,01	1,361	391 - 430
DyCl ₃ .7H ₂ O	H ₂ O	0,01	1,334	340,2 - 360
DyCl ₃ .7H ₂ O	Etanol	0,01	1,362	340,2 - 360
DyCl ₃ .ACET.1,5H ₂ O	Etanol	0,01	1,361	340,2 - 360
DyCl ₃ .7H ₂ O	H ₂ O	0,01	1,334	860 - 960
DyCl ₃ .7H ₂ O	Etanol	0,01	1,362	860 - 960
DyCl ₃ .ACET.1,5H ₂ O	Etanol	0,01	1,361	860 - 960

M – concentração molar; η_D²⁵ - índice de refração (25,0 °C)

Tabela 03 - Transição, coeficiente de absorção integrado, baricentro e força do oscilador dos sais e complexos de samário e disprósio estudados. (continua)

Composto (solvente)	Transição Δλ(nm)	∫ ε ν̄ dν̄ (L cm ⁻² mol ⁻¹)	ν̄ (cm ⁻¹)	P _{ok} x10 ⁻⁶
SmCl ₃ .6H ₂ O (água)	⁶ H _{5/2} → ⁴ M _{19/2} , (⁶ P, ⁴ P) _{5/2} , ⁴ L _{13/2} , ⁴ F _{7/2} , ⁶ P _{3/2} , ⁴ K _{11/2} , ⁴ M _{21/2} , ⁴ L _{15/2}	1803,614	24750,11	6,547
		1773,323	24685,20	6,313
SmCl ₃ .6H ₂ O (etanol)	(390,1 - 430)	1594,96	24808,61	5,793
SmCl ₃ .ACET.H ₂ O (água)		2212,634	24684,55	7,892
SmCl ₃ .ACET.H ₂ O (etanol)				

Tabela 03 (continuação) - Transição, coeficiente de absorção integrado, baricentro e força do oscilador dos sais e complexos estudados.

DyCl ₃ .7H ₂ O (água)	⁶ H _{15/2} → ⁴ I _{11/2} , ⁶ P _{7/2} , (⁴ M, ⁴ I) _{15/2} , (⁴ F, ⁴ D) _{5/2}	1762,162	28597,52	6,397
		1538,927	28644,05	5,482
		1522,573	28560,58	5,428
DyCl ₃ .7H ₂ O (etanol)	(340,2 - 360)			
DyCl ₃ .ACET.H ₂ O (etanol)				
DyCl ₃ .7H ₂ O (água)	⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	642,4556	10995,35	2,332
		683,8783	10993,60	2,436
		586,0075	10994,96	2,089
DyCl ₃ .7H ₂ O (etanol)	(860 - 960)			
DyCl ₃ .ACET.1,5H ₂ O (etanol)				

$$\bar{\nu} (\text{Dy}^{3+}_{\text{aquo}}) = 11.000 \text{ cm}^{-1} \text{ (transição } ^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}\text{)}$$

Tabela 04 - Parâmetros ópticos de ligação dos sais e complexos de samário e disprósio estudados.

Composto (solvente)	Transição $\Delta\lambda$ (nm)	β	δ (%)	$b^{1/2}$
SmCl ₃ .7H ₂ O (água)	⁶ H _{5/2} → ⁴ M _{19/2} , (⁶ P, ⁴ P) _{5/2} , ⁴ L _{13/2} , ⁴ F _{7/2} , ⁶ P _{3/2} , ⁴ K _{11/2} , ⁴ M _{21/2} , ⁴ L _{15/2}	0,9976	0,2406	0,034
		0,9950	0,5025	0,050
		1,0000	0,0000	0,000
		0,9950	0,5025	0,050
SmCl ₃ .7H ₂ O (etanol)	(390,1 - 430)			
SmCl ₃ .ACET.H ₂ O (água)				
SmCl ₃ .ACET.H ₂ O (etanol)				
DyCl ₃ .7H ₂ O (água)	⁶ H _{15/2} → ⁴ I _{11/2} , ⁶ P _{7/2} , (⁴ M, ⁴ I) _{15/2} , (⁴ F, ⁴ D) _{5/2}	0,9984	0,1603	0,028
		1,0000	0,0000	0,000
		0,9971	0,2908	0,038
DyCl ₃ .7H ₂ O (etanol)	(340,2 - 360)			
DyCl ₃ .ACET.1,5H ₂ O (etanol)				
DyCl ₃ .7H ₂ O (água)	⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	0,9995	0,0500	0,015
		0,9994	0,0600	0,017
		0,9995	0,0500	0,015
DyCl ₃ .7H ₂ O (etanol)	(860 - 960)			
DyCl ₃ .ACET.1,5H ₂ O (etanol)				

Tabela 05 - Comparação dos resultados da literatura com os obtidos para os sistemas de samário.

Nível	Sm ³⁺ _(aq) (4f ⁵) HClO ₄ /DCIO ₄ [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979]		[Sm(H ₂ O) ₆]Cl ₃ em água	[SmCl ₂ (H ₂ O) ₆]Cl em etanol
	E _{exp}	E _{calc}	E _{exp}	E _{exp}
⁴ M _{19/2}	-	23902	24011	23857
(⁶ P, ⁴ P) _{5/2}	24050	24101	24117	23995
⁴ L _{13/2}	24570	24562	24617	x
⁴ F _{7/2}	-	24775	x	x
⁶ P _{3/2}	24950	24999	24944	24808
⁴ K _{11/2}	-	25177	x	x
⁴ M _{21/2}	-	25224	x	x
⁴ L _{15/2}	25650	25638	x	x
⁴ M _{19/2}	-	23902	23967	23854
(⁶ P, ⁴ P) _{5/2}	24050	24101	24068	24008
⁴ L _{13/2}	24570	24562	24617	x
⁴ F _{7/2}	-	24775	x	x
⁶ P _{3/2}	24950	24999	24952	24842
⁴ K _{11/2}	-	25177	x	x
⁴ M _{21/2}	-	25224	x	x
⁴ L _{15/2}	25650	25638	x	x

(E = energia em cm⁻¹).

x - Transições de baixa intensidade

Tabela 06 - Comparação dos resultados da literatura com os obtidos para os sistemas de disprósio.

Nível	Dy ³⁺ _(aq) (4f ⁹) HClO ₄ /DCIO ₄ [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979]		[Dy(H ₂ O) ₇]Cl ₃ em água	[DyCl ₂ (H ₂ O) ₇]Cl em etanol
	E _{exp}	E _{calc}	E _{exp}	E _{exp}
⁴ F _{7/2}	11000	11025	11007	11010
⁴ I _{11/2}	-	28152	x	x
⁶ P _{7/2}	28550	28551	28557	28561
(⁴ M, ⁴ I) _{15/2}	-	29244	x	x
(⁴ F, ⁴ D) _{5/2}	29600	29593	x	x

(E = energia em cm⁻¹).

x - Transições de baixa intensidade.

Tabela 07 - Comparação dos resultados da literatura com os obtidos para os sistemas de disprósio.

Nível	Dy ³⁺ _(aq) (4f ⁹) HClO ₄ /DCIO ₄ [YATSIMIRSKII and DAVIDENKO, 1979]		DyCl ₃ ACET.1,5H ₂ O em etanol
	E _{exp}	E _{calc}	E _{exp}
⁴ F _{7/2}	11000	11025	11012
⁴ I _{11/2}	-	28152	x
⁶ P _{7/2}	28550	28551	28576
(⁴ M, ⁴ I) _{15/2}	-	29244	x
(⁴ F, ⁴ D) _{5/2}	29600	29593	x

(E = energia em cm⁻¹).

x - Transições de baixa intensidade



ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS ENERGIAS ENVOLVIDAS NA DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO POR RADICAIS CLORADOS NAS ALTAS CAMADAS DA ATMOSFERA

CAMARGO, Mairo Fabio;

Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT), Campus universitário de Alta Floresta-MT, Depto. de Engenharia Florestal, Rod. MT 208, Km 147, CEP 78.580-000, C.P 324, Alta Floresta-MT, Brasil.

e-mail: mairocamargo@hotmail.com

Received 23 April 2007; received in revised form 11 June 2007; accepted 10 July 2007.

RESUMO

Foram analisados por simulação computacional, os mecanismos da decomposição do ozônio, catalisados pelo cloro atômico. O objetivo do trabalho foi centrado no cálculo das superfícies de energia potencial (PES) quando o átomo de cloro é forçado a se aproximar de um dos átomos de oxigênio do ozônio. Os cálculos foram efetuados utilizando-se o método DFT (B3LYP) associado às bases de Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ). Os cálculos foram efetuados utilizando-se o programa de cálculos quânticos Gaussian03. A energia de ativação encontrada é compatível com o dado experimental de que a decomposição do ozônio catalisada pelo cloro atômico é espontânea, mesmo às baixas temperaturas encontradas na estratosfera.

Palavras-chave: *Decomposição do Ozônio; Cálculos DFT; Métodos Computacionais.*

ABSTRACT

They had been analyzed by computational simulation, the mechanisms of the decomposition of ozone, catalyzed for atomic chlorine. The objective of the work was centered in the calculation of the surfaces of potential energy (PES) when the chlorine atom is forced if to approach to one of atoms of oxygen of ozone. The calculations had been effected using method DFT (B3LYP) associated to the bases of Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ and cc-pVQZ). The calculations had been effected using the program of quantum calculations Gaussian03. The energy of joined activation is compatible with the experimental data of that the decomposition of ozone catalyzed for atomic chlorine is spontaneous, same to the low temperatures found in the stratosphere.

Keywords: *Decomposition of Ozone; Calculations DFT; Computational methods.*

Introdução

A primeira tentativa de explicar a existência da camada de ozônio foi realizada por Chapman em 1930. Desde então os conhecimentos da estratosfera e dos processos

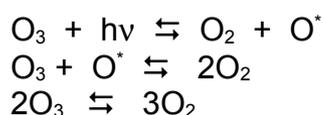
físicos e químicos que aconteciam nela tiveram um incremento considerável. A partir do trabalho de Bates e Nicolet (1950) foram consideradas outras reações, especialmente os ciclos dos HO, NO, ClO e reconhecida a importância do acoplamento entre as reações e os processos

físicos de transporte, variação da radiação solar, ventos, condensação, variações de temperatura e pressão [FONSECA, 1996].

A camada de Ozônio (O_3) é uma região da atmosfera que pode ser descrita como um escudo natural contra a radiação ultravioleta, pois esta camada filtra os raios ultravioletas emitidos pelo sol antes que eles possam chegar à superfície do nosso planeta e causar danos aos seres vivos. Qualquer redução, por mais mínima que seja na espessura efetiva desta camada afeta diretamente a vida na terra.

O Ozônio (O_3) é uma variedade alotrópica do oxigênio, termodinamicamente instável e é formado pela fotodecomposição da variedade mais estável (O_2), provocada pela radiação ultravioleta do sol. [BAIRD, 1995].

As moléculas do gás ozônio absorvem a radiação ultravioleta solar de comprimentos de onda menores que 320 nm, raios estes conhecidos como UV-B e sofrem decomposição segundo a reação:

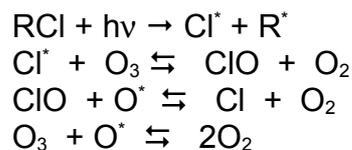


Essa reação é totalmente reversível e a densidade de ozônio na atmosfera obedece a um equilíbrio dinâmico que depende da densidade de oxigênio total na estratosfera e da quantidade de radiação eletromagnética que está penetrando.

Além do ciclo natural de formação e decomposição do ozônio, existe ainda um tipo de destruição que não é natural e sim devida a grande quantidade de poluentes lançados na atmosfera. Alguns desses poluentes foram amplamente utilizados em aerossóis e aparelhos condicionadores de ar e são conhecidos como Cloro-Flúor-Carbono (CFCs).

Uma das principais qualidades químicas dos CFCs é a sua falta de reatividade, isso acabou fazendo com que se tornassem um grave poluente, pois, quando os CFCs são lançados na atmosfera, permanecem por um tempo extremamente longo e uma fração das moléculas acabam migrando para a estratosfera. Nessas altitudes, os CFCs acabam se decompondo pela ação da radiação ultravioleta da luz solar, liberando o cloro atômico que é extremamente reativo. O cloro atômico pode funcionar como catalisador para a destruição da camada de ozônio da estratosfera. Embora a decomposição do ozônio catalisada pelo cloro seja um processo

envolvendo múltiplas etapas, podemos representá-la simplificada através das seguintes reações:



R – representa a parte da molécula de CFC que não participou da reação.

Apesar da grande quantidade de dados experimentais sobre os problemas envolvendo a camada de ozônio, os mecanismos para a sua decomposição ainda não estão totalmente elucidados através de modelos teóricos que envolvem cálculos quânticos.

Com o aparecimento de computadores cada vez mais rápidos tornou-se possível o cálculo computacional de propriedades eletrônicas de sistemas químicos baseado em métodos quânticos, como os métodos de cálculos *ab initio*. No caso específico envolvendo modelagem de reação química, os cálculos *ab initio* baseados na aproximação de Hartree-Fock dão resultados sofríveis, pois, envolvem as geometrias e propriedades eletrônicas de estados de transição. Métodos mais sofisticados como o Coupled Cluster Single Double [CCSD(T)], que incluem cálculos de dupla e tripla excitação, têm mostrado resultados de geometria e propriedades eletrônicas muito próximos dos dados experimentais [EHLERS e FRENKING, 1994].

O desenvolvimento do método Teoria de Densidade Funcional (DFT) aplicado a sistemas moleculares representou um grande avanço nas possibilidades do cálculo quântico aplicado a estruturas de moléculas. De fato, a aplicação do método DFT tem permitido a obtenção de geometrias e propriedades eletrônicas com uma precisão tão boa quanto o método CCSD(T), comparando-se com os resultados experimentais [GOREWSKI e SILVA, 2000].

Como o método DFT demanda um tempo de computação muito menor que o CCSD(T), o mesmo torna-se aplicável aos sistemas deste trabalho.

Origem do Método de Cálculo

Os métodos de cálculos computacionais baseiam-se essencialmente na teoria de Hartree Fock [GOREWSKI e SILVA, 2000]. Esta teoria

parte do pressuposto de que uma solução exata da equação de Schrödinger não é possível matematicamente, mesmo para sistemas moleculares triviais. Todavia, quando assumimos um certo número de procedimentos para simplificarmos os cálculos é possível atingirmos uma aproximação de grande parte das moléculas. Como aperfeiçoamentos à aproximação de Hartree-Fock serão adotados as correções baseadas no método DFT.

Procedimentos

Realizamos testes com vários conjuntos de bases, a fim de obtermos os pares de método e bases que melhor se adaptariam ao tipo de cálculo que estamos realizando. Os escolhidos foram aqueles que nos proporcionaram resultados que se aproximaram do dado experimental.

São apresentados os resultados obtidos através dos métodos de cálculos DFT, conjugado com os conjuntos de bases de Dunning cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ.

Para os cálculos quânticos, consideramos que todas as reações se processaram a temperatura de 25 °C, pressão de 1 atm e no vácuo.

Equipamentos utilizados

Processador: Pentium 4, 3.0 giga hertz de frequência;

Disco rígido: 80 gigabytes;

Memória RAM: 2,0 gigabytes.

Programa de simulação Gaussian03, licenciado

Resultados e Discussões

Através deste trabalho de simulação computacional, pode-se entender como é o comportamento de cada espécie química envolvida na decomposição do ozônio por um radical clorado nas altas camadas da atmosfera.

Observa-se que o cloro atômico se aproxima de um átomo de oxigênio da molécula de ozônio até que esta se desligue e se ligue ao átomo de cloro.

Analisando também, a segunda parte do sistema da reação, quando o oxigênio atômico se aproxima do ClO restaurando o cloro atômico e formando uma molécula de oxigênio, dando fim ao processo de decomposição.

A energia de ativação descrita na bibliografia, para estas reações, quando

realizadas experimentalmente foram de: $E_a \approx 2.0$ Kcal/mol [ATIKINS, 2002].

Conforme o Gráf. 01, o método UB3LYP conjugado com a base cc-pVDZ não produz resultados satisfatórios, pois a energia de ativação encontrada ($E_a \approx 9,0$ Kcal/mol) se afasta daquela encontrada experimentalmente

Através do Gráf. 02 observamos que ao se modificar o tamanho da base, os resultados obtidos começaram a ficar mais refinados, pois o método UB3LYP conjugado com a base cc-pVTZ nos forneceu uma energia de ativação menor ($E_a \approx 8,0$ Kcal/mol) do que aquela encontrada com a base duplo-zeta.

O Gráf. 03 ilustra o melhor resultado encontrado para as energias de reagentes, produtos e complexo ativado, pois forneceu a menor energia de ativação ($E_a \approx 7,0$ Kcal/mol), sugerindo que quando possuímos um método coerente com o cálculo, ao se aumentar o tamanho da base, mais refinados serão os resultados.

O Gráf. 04 representa a etapa mais rápida da reação, pois no momento em que o oxigênio atômico se aproxima da molécula ClO a reação ($\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$) se processa espontaneamente, não existindo barreira de E_a a ser vencida. Neste estágio percebemos claramente que ocorre a formação do complexo ativado com uma energia tão baixa que chega a ser desprezível.

A Tab. 01 refere-se às energias de reagentes, produtos, complexo ativado e energia de ativação para a reação de decomposição do ozônio pelo cloro atômico, incluindo ainda a energia de ativação encontrada experimentalmente.

A Tab. 02 refere-se à variação da geometria em função da modificação do método ou da base, pois quando se modifica o método, modifica-se o tipo do cálculo e quando é alterada a base, alteram-se as funções que serão levadas em consideração.

Como se sabe, a velocidade de uma reação varia em função da temperatura e da concentração dos reagentes, pois se a temperatura se altera o número de choques efetivos também será alterado. Dessa forma, devemos levar em consideração à altitude em que a reação se processa, uma vez que além de influenciar na variação da temperatura, também afeta a concentração dos reagentes, uma vez que ocorre uma diminuição do número de partículas por m^3 . A Tab. 03 ilustra como a

velocidade da reação varia para diferentes altitudes, e qual a influencia das bases sobre o sistema.

Considerações Finais

O modelo teórico baseado no método de cálculos DFT descreve satisfatoriamente o processo de decomposição do ozônio catalisado por um radical clorado.

Os cálculos mostraram ainda que os resultados são sensíveis ao conjunto de funções de base, como era de se esperar, pois variando a base estamos alterando a forma como a equação de Schrödinger é tratada. Se aumentarmos o tamanho da base estamos aumentando o número de funções (s,p,d,f) do cálculo.

A base que forneceu melhores resultados quando conjugada com o método DFT (UB3LYP) foi a cc-pVQZ.

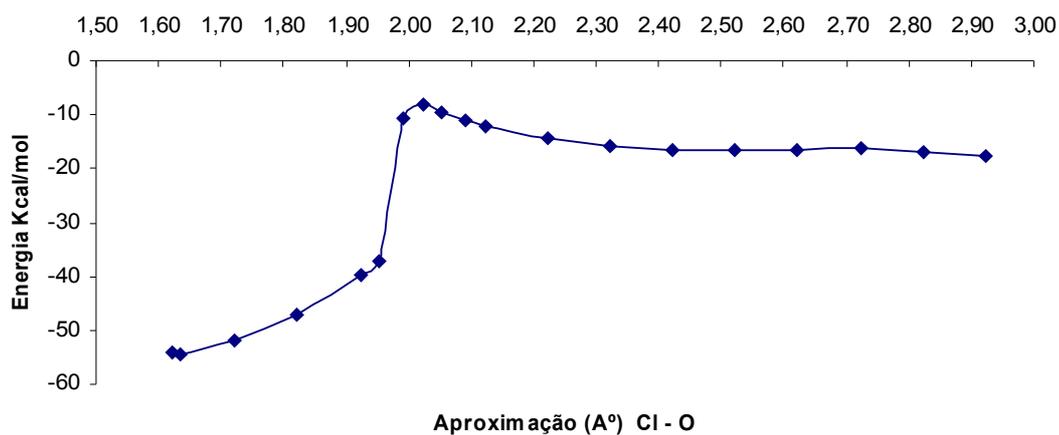
Observa-se ainda, que ao utilizarmos um método consistente, conjugado com uma base que leve em consideração um grande número de funções, os resultados obtidos serão similares àqueles encontrados experimentalmente.

Dessa forma, uma energia de ativação que possua uma ordem de grandeza semelhante àquela obtida através dos cálculos quânticos (Graf. 03, Tab. 02) é compatível com o dado experimental de que a decomposição do ozônio catalisada pelo cloro atômico é espontânea mesmo sob as condições que possui a

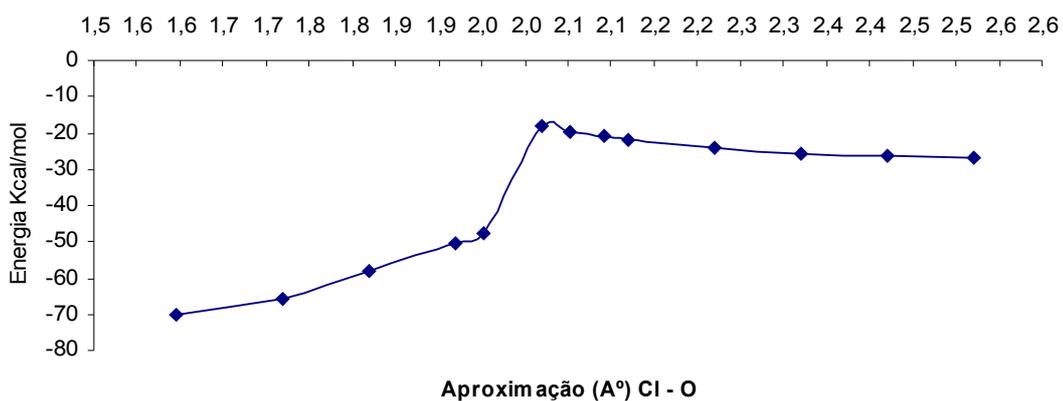
estratosfera, onde a temperatura é baixa e varia de acordo com a altitude, o que evidenciamos através da velocidade da reação extremamente alta que obtivemos.

Referências Bibliográficas

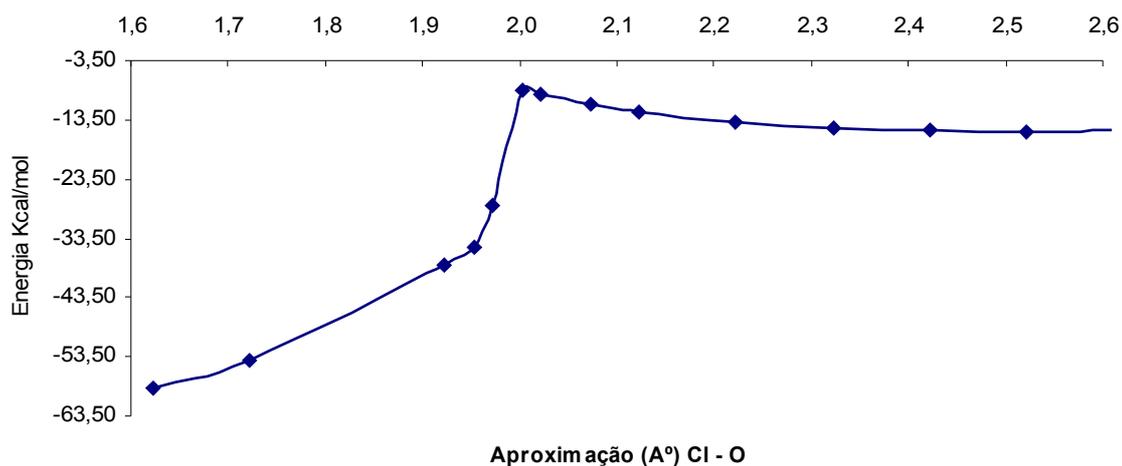
1. ATKINS, Peter., PAULA Julio de. **Physical Chemistry**, 7^o Ed. - Oxford University, 2002.
2. BAIRD, Colin. Environmental Chemistry, 1st Ed. - W. H. Freeman and Company, 1995.
3. BATES, David Robert; NICOLET Michael. The photochemistry of the atmospheric water vapor, J. Geophys. Res. , 55, 301.
4. CHAPMAN, Sidney. Theory of upper-atmospheric ozone, Memoirs Roy. Meteorol. Soc., 1930, III, 103.
5. EHLERS, Anke and FRENKING, Gernot. Structures and bond energies of the transition metal hexacarbonyls $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$). a theoretician study, Journal American Chem. Soc., 1994, 116,
6. SILVA, Sebastião Claudino da, et al. Electronic Spectra of Trans-[$Ru(NH_3)_4LNO$] $^{3+/2+}$ Complexes. Inorg. Chem. Acta, 2000, 300, 698.
7. FONSECA, Antônio de A., et al., Modelo numérico de reações, Química Nova, 1996, 19, 4, 361.



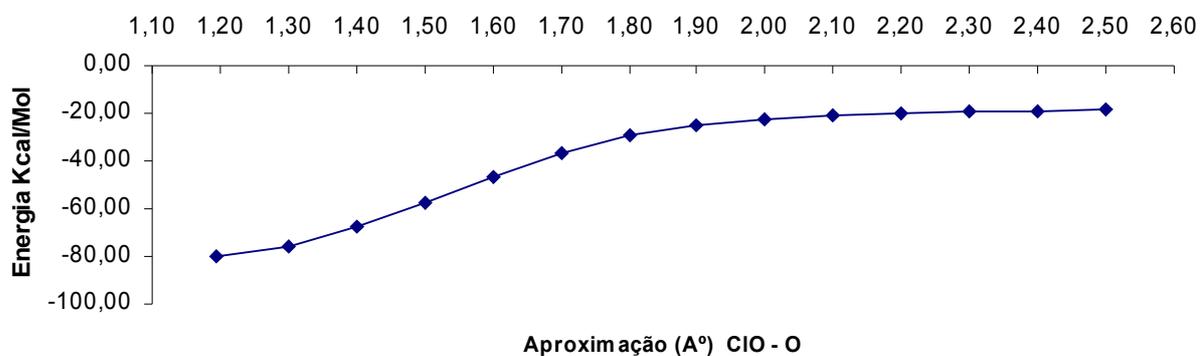
Gráf. 01 - Curva de energia potencial para a reação $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$, Método UB3LYP/cc-pVDZ



Gráf. 02 - Curva de energia potencial para a reação $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$, Método UB3LYP/cc-pVTZ



Gráf. 03 - Curva de energia potencial para a reação $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$, Método UB3LYP/cc-pVQZ



Gráf. 04 - Curva de energia potencial para a reação $ClO + O \rightarrow O_2 + Cl$ Método UB3LYP/cc-pVQZ

Tab. 01 - Energias (Kcal/Mol) em função da distância da ligação Cl-O, do sistema $O_3 + Cl$, para cada método e conjunto bases.

MÉTODO/BASE	REAGENTE (Kcal/mol)	PRODUTO (Kcal/mol)	ESTADO DE TRANSIÇÃO (Kcal/mol)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (Kcal/mol)
EXPERIMENTAL	-	-	-	-2,0000
B3LYP/cc-pVDZ	-17,5595	-54,5868	-8,1437	-9,4158
B3LYP/cc-pVTZ	-26,7516	-70,1807	-18,2595	-8,4921
B3LYP/cc-pVQZ	-15,4430	-58,7730	-8,4090	-7,0400

Tab. 02 Geometria otimizada dos reagentes, produtos e do complexo ativado para a reação $O_3 + Cl \rightleftharpoons ClO + O_2$, em função da variação do método/base.

MÉTODO / BASE	REAGENTES ($O_3 + Cl$) (A°)	PRODUTOS ($ClO + O_2$) (A°)	COMPLEXO ATIVADO (O_3Cl) (A°)
---------------	-------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------

UB3LYP/cc-pVDZ	2,9224	1,6357	2,0224
UB3LYP/cc-pTDZ	2,5200	1,5950	2,0200
UB3LYP/cc-pVQZ	2,5224	1,6224	2,0024

Tab. 03 Velocidade da reação $O_3 + Cl \rightleftharpoons ClO + O_2$ em função da variação da base e da altitude

MÉTODO/BASE	VELOCIDADE (mol²/m³Kg) À 20 KM	VELOCIDADE (mol²/m³Kg) À 36 KM	VELOCIDADE (mol²/m³Kg) À 40 KM	VELOCIDADE (mol²/m³Kg) À 45 KM
UB3LYP/cc-PVDZ	5,7232 x 10 ²⁹	1,0917 x 10 ³³	2,3855 x 10 ³³	2,3335 x 10 ³¹
UB3LYP/cc-PTDZ	4,4900 x 10 ³⁰	6,4112 x 10 ³³	1,2589 x 10 ³⁴	1,2516 x 10 ³²
UB3LYP/cc-PVQZ	1,3835 x 10 ³²	1,1952 x 10 ³⁵	2,1586 x 10 ³⁵	2,0562 x 10 ³⁷



UMA REVISÃO SOBRE ROTAS SINTÉTICAS E BIOTECNOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE VANILINA

PACHECO, Sabrina Moro Villela; JUNIOR, Agenor Furigo; MORGADO, Ayres Ferreira;

Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Trindade, cep 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil

* e-mail: sabrinavillela@gmail.com

Received 30 April 2007; received in revised form 20 July 2007; accepted 24 July 2007.

RESUMO

A vanilina (aroma de baunilha) é um dos compostos aromáticos mais utilizados nas indústrias farmacêuticas e de alimentos. A vanilina natural pode ser obtida de uma orquídea, a *Vanilla planifolia*. No entanto, o processo de extração é lento e de custo elevado. Dessa forma, rotas para a obtenção de vanilina sintética passaram a ser adotadas, utilizando-se substratos como o eugenol e o licor negro (rejeito produzido pelas indústrias de papel e celulose). No entanto, devido ao grande volume de rejeitos produzidos através das rotas citadas, a partir da década de 70, passou-se a produzir vanilina utilizando-se o catecol e o guaiacol, oriundos da indústria petroquímica. O uso de substratos originários de fontes não renováveis e o aumento do consumo de produtos naturais impulsionaram nos últimos anos o estudo de novas rotas para a produção de vanilina através de processos biotecnológicos. Quando a vanilina é produzida através desses processos, é considerada como um produto natural, sendo esse fator importante, pois, eleva seu custo e sua procura no mercado. Considerando isso, o objetivo desta revisão foi abordar as diversas rotas sintéticas e, principalmente as biotecnológicas, que vêm sendo intensamente investigadas, e que utilizam microrganismos e enzimas.

Palavras-chave: *Vanilina, biotecnologia, rotas de produção.*

ABSTRACT

The vanillin (vanilla aroma) it is one of the aromatic compositions more used in the pharmaceutical industries and of foods. The natural vanillin can be gotten of a orchid, the *Vanilla planifolia*. However, the extraction process is slow and of high cost. Of this form, routes for the attainment of synthetic vanillin had passed to be adopted, using substrata as eugenol and the black liquor (I reject produced by the industries of paper and cellulose). However, had to the great volume of rejects produced through the cited routes, from the decade of 70, was transferred to produce it vanillin using itself catechol and guaiacol, deriving of the petrochemical industry. The originary substratum use of sources you did not renew and the increase of the consumption of natural products had in recent years stimulated the study of new routes for the production of vanillin through biotechnological processes. When the vanillin is produced through these processes, is considered as a natural product being this important factor, therefore, raises its cost and its search in the market. Considering this, the objective of this revision it was to approach the diverse synthetic routes and biotechnological routes, that come being intensely investigated, and that they use microorganisms and deriving enzymes of the same ones.

Keywords: *Vanillin, biotechnology, black liquor, review.*

Introdução

A vanilina ou 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído (Figura 1) é um composto aromático obtido tradicionalmente da vagem de uma orquídea tropical, a *Vanilla planifolia* (Figura 2), fazendo dela a única orquídea de interesse comercial fora do contexto ornamental. A publicação deste gênero de orquídea foi feita pela primeira vez, seguindo o sistema de Linneus, por Miller, em seu "Gardener's Dictionary", datado de 1754, com o nome latinizado de *Vanilla* (<http://www.1911encyclopedia.org/Vanilla>).

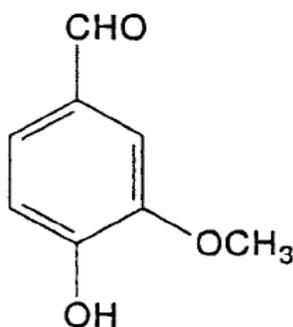


Figura 1 – Estrutura química da vanilina.



Figura 2 – Foto da orquídea *Vanilla planifolia* (<http://www.belizebotanic.org/orchid.jsp?name=Vanilla%20planifolia>).

Os astecas foram os primeiros povos a cultivar e extrair a vanilina desta orquídea, na qual foi levada para Europa pelos espanhóis após 1520, onde sua introdução foi praticamente instantânea. Atualmente, a *Vanilla planifolia* é cultivada em um grande número de países

tropicais sendo os maiores produtores o México, Madagascar, Tahiti e Indonésia (BYTHROW, 2005). A vanilina ocorre em pequena quantidade, da ordem de traços, em outras plantas como o tabaco. No entanto, as vagens desta orquídea ainda continuam sendo a principal fonte natural de vanilina. Embora mais de 12.000 toneladas de vanilina sejam produzidas por ano, menos de 1% é extraída da planta, o restante é sintetizada. O valor da vanilina natural oscila entre US\$ 1.200,00 e US\$ 4.000,00 por kg, em contraste com o preço da vanilina sintética, cujo kg custa menos de US\$ 15,00 (LOMASCOLO et al., 1999).

Produção natural de vanilina

A produção natural de vanilina resume-se basicamente na colheita das vagens da orquídea e no processo de maturação, das mesmas. A vanilina encontra-se nas vagens, sob a forma de gluco-vanilina, sendo que nestas condições não possui o aroma característico de baunilha. No entanto, após o processo de maturação que envolve a secagem e umificação das vagens e que pode durar até seis meses para ocorrer, a gluco-vanilina é hidrolizada enzimaticamente à glucose e vanilina (Figura 3) (HOCKING, 1997). O conteúdo de vanilina extraído por esse processo é de aproximadamente 2,5% (LAMPMAN et al., 1977).

A vanilina natural também pode ser obtida das vagens através de um processo de extração com etanol (60% v/v) em temperaturas brandas ou através da extração com fluidos quentes, onde as vagens são adicionadas sobre grades situadas em tanques de aço, onde o solvente é recirculado por um período de aproximadamente duas semanas (http://www.greener-industry.org/pages/vanillin/4Vanillin_PMS.htm#). A extração com etanol das vagens ainda é o processo mais vantajoso para a obtenção da vanilina (HOCKING, 1997).

Rotas para a produção de vanilina sintética

Os elevados custos, somados aos pequenos rendimentos da produção de vanilina natural e ao aumento do consumo da mesma, estimularam a pesquisa por rotas de produção de vanilina sintética. Dessa forma, em 1874-1875, menos de vinte anos após seu isolamento e caracterização, a molécula de vanilina foi sintetizada a partir do

eugenol tornando-se disponível comercialmente na França e Estados Unidos por US\$ 176,00/ kg (HOCKING, 1997). O eugenol (encontrado no óleo de cravo) continuou a ser utilizado como material de partida para a síntese de vanilina até 1920 (BLUN, 2006). Embora, a produção de vanilina por esta rota sintética possuir alto rendimento, a mesma consumia grandes quantidades de reagentes, o que desmotivou a produção da molécula por esse método. Mais tarde, a vanilina passou a ser sintetizada a partir da lignina contida no licor negro - um rejeito da indústria de papel e celulose (KORTEKAAS et al., 1998).

O licor negro é produzido no processo da lavagem da pasta obtida do cozimento Kraft da madeira. O processo Kraft tem como principal objetivo remover a lignina e outros extratos da madeira e produzir uma pasta com alto teor de celulose. O licor negro é constituído principalmente por lignosulfonatos e por compostos inorgânicos do licor de cozimento. O processo Kraft, consiste no cozimento da madeira a 160-180° C com uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Após a lavagem da pasta, tem-se como produto a pasta lavada, na qual ainda contém adsorvido à manta celulósica, compostos lignosulfonatos e íons metálicos, principalmente o sódio (OVERHAGE et al., 2006; RABENHORST, 1996; PRIEFERT et al., 1998). O efluente líquido resultante da lavagem da pasta é o licor negro e se caracteriza por possuir uma elevada alcalinidade, alto conteúdo de sólidos dissolvidos e uma grande diversidade de substâncias químicas oriundas da degradação de lignina (fenóis de baixa e alta massa molar de toxicidade reconhecida) e polissacarídeos (BONNIN et al., 2001).

A hipótese de que a vanilina poderia ser sintetizada a partir de substratos constituídos de lignina foi realizada através de uma publicação anônima em 1875 (HOCKING, 1997).

Mais tarde, esta possibilidade foi mais bem esclarecida pelo estudo de Tomlinson e Hibbert (1936), onde foi verificado que o rendimento de vanilina sintetizada variava de acordo com as características do licor negro e com o grau de sulfonação da lignina presente no mesmo. Esses autores verificaram que aproximadamente 5,9% de vanilina poderia ser obtida do licor negro utilizando a seqüência de reações ilustradas na Figura 4 (HOCKING, 1997).

A produção industrial de vanilina a partir da lignina contida no licor negro começou nos Estados Unidos em 1936 com a Salvo Chemical Corp. e a Marathon Paper Mills Co. de Wisconsin

utilizando a tecnologia desenvolvida por Tomlinson e Hibbert (1936) (KORTEKAAS, et al., 1998). Um ano depois a Howard Smith Paper Mills Ltd. desenvolveu a primeira planta de produção de vanilina em grande escala no Canadá. Estudos realizados pela Ontario Pulp and Paper em 1940, levaram a construção da segunda planta de produção de vanilina, chegando a uma produção de 227.000 Kg por ano em 1945 (HOCKING, 1997). Esta planta operava de forma integrada onde a primeira etapa do processo envolvia a fermentação dos açúcares contidos no licor negro com o objetivo de se produzir etanol. Na seqüência, o resíduo passava por uma etapa de oxidação com ar atmosférico a 160-170°C e 10-12 atm de pressão. Os produtos resultantes eram submetidos a duas etapas de extração – a primeira com tolueno e a segunda com solução aquosa de hidróxido de sódio. A solução aquosa resultante era constituída basicamente por vanilato de sódio que por sua vez, era purificado através da adição de ácido sulfuroso para a formação de um composto com o grupo sulfito e solúvel em meio aquoso (HOCKING, 1997). A produção de vanilina pela Ontario Pulp and Paper continuou expandindo até 3,4 milhões de Kg por ano em 1981, o que representava 60% do mercado mundial (HOCKING, 1997). Vale a pena ressaltar que, o licor negro utilizado para a produção da vanilina era obtido das unidades guaiacil. Dessa forma, a lignina era proveniente predominantemente de coníferas. Quando o processo de oxidação era realizado com lignina proveniente de folhosas o rendimento de vanilina era menor devido à baixa quantidade de unidades guaiacil. Embora a produção de álcool e vanilina a partir licor negro ter sido parcialmente motivada pelo interesse em reduzir o conteúdo de ligninas, açúcares e consequentemente a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) desse rejeito, o processo possuía muitos inconvenientes, como o fato de gerar um grande volume de resíduos tóxicos. Para ilustrar esta afirmação, é possível citar que para a produção de 1 kg de vanilina, eram utilizados 160kg de líquidos cáusticos e gerados 150kg de outras substâncias sem importância comercial e de reconhecido caráter tóxico (HOCKING, 1997; FURUKAWA et al., 1998). Eram usados 160 kg de líquidos cáusticos e foi o principal fator que levou ao fechamento das plantas no Canadá e EUA no fim da década de 80 e início de 90 (<http://www.-greener-industry.org/pages/vanillin/>).

Atualmente, ainda existem poucas fábricas que produzem vanilina a partir do licor negro como a Borregaard Industries de Sarpsborg –

Noruega.

As desvantagens apresentadas da síntese de vanilina a partir do licor motivaram a busca por novas rotas sintéticas, onde a mais utilizada atualmente é a que utiliza precursores oriundos da indústria petroquímica.

Existem várias rotas sintéticas e precursores da indústria petroquímica que podem ser utilizados para a síntese da vanilina (Figura 5). No entanto, os precursores mais utilizados são o catecol e o guaiacol. Embora, não sejam rotas que utilizem matérias-primas renováveis, possuem uma série de vantagens em relação à rota da lignina, como o fato de serem mais eficientes energeticamente e conseqüentemente mais econômicas. Além disso, produzem uma quantidade significativamente menor de rejeitos, por acarretarem maior rendimento de produto de interesse gerado e menor quantidade de subprodutos. A rota sintética de vanilina, dessa natureza e mais significativa, foi desenvolvida pela Rhodia desde 1970, no qual o guaiacol reage com ácido glicóxico por substituição aromática eletrofílica. O produto gerado é o ácido vanilmandélico, que posteriormente, é convertido à vanilina por descarboxilação oxidativa (HOCKING, 1997).

Apesar de a vanilina ser produzida de forma mais eficiente e menos poluente a partir de substâncias derivadas do petróleo, ainda existe o inconveniente da produção da mesma depender de uma matéria-prima não renovável. Esse fato se confronta com o empenho global de gerar energia e utilizar matérias-primas a partir de recursos renováveis - questão fundamental para o desenvolvimento sustentável.

Além disso, o incentivo ao aumento do consumo de produtos naturais motivou o desenvolvimento de muitas pesquisas para se produzir vanilina a partir de recursos renováveis e através de métodos biotecnológicos. Para as indústrias, tem-se tornado cada vez mais importante o uso de compostos que possam ser denominados "naturais", a fim de obter maior aceitação do consumidor (FURUKAWA et al., 1998). A vanilina produzida biotecnologicamente é considerada um produto natural e pode ser produzida com baixo custo, a partir do uso de substratos oriundos de fontes renováveis. Ela pode ser produzida biotecnologicamente através de uma série de substâncias de partida ou precursores gerados através do uso de extratos enzimáticos ou enzimas purificadas, microrganismos ou cultura de células de planta.

Produção biotecnológica de vanilina realizada por microrganismos

A produção de compostos aromáticos por fermentação microbiológica tem muitas vantagens se comparada à síntese química e enzimática. Em relação à síntese química as vantagens são: acesso à atividade e especificidade enzimáticas, condições brandas de reação, o que torna possível reduzir custos. Em relação à síntese enzimática, as vantagens de se usar microrganismos são: a reciclagem de cofatores necessários do próprio sistema biológico do microrganismo e uma atividade enzimática estável (FURUKAWA et al., 2003). As limitações da síntese biotecnológica utilizando-se microrganismos são: o baixo rendimento de produto, pois o mesmo não é acumulado, a toxicidade do substrato e do produto aos microrganismos e tempos longos de fermentação. Algumas fermentações são difíceis de proceder devido à morfologia do microrganismo (dificuldades de aeração, alta viscosidade, etc.) (KIRK e FARRELL, 1987; KRISNANGKURA e GOLD, 1979). Os subprodutos apresentam 'off flavours', (substâncias de odor e sabor desagradáveis), os quais devem ser removidos completamente, caso o produto seja utilizado em indústria de flavorizantes (FURUKAWA et al., 2003). Vários são os substratos utilizados como a produção biotecnológica de vanilina, dentre eles é possível destacar a vanilil-amina, eugenol, isoeugenol, ácido ferúlico e o ácido vanílico.

A vanilil-amina é um precursor encontrado em poucas quantidades na natureza. No entanto, pode ser obtido em quantidades significativas na capsaicina, o componente que confere o sabor picante da pimenta. Dentro deste contexto, alguns estudos demonstram a possibilidade de obtenção de vanilina através do uso da álcool vanilil oxidase em um meio contendo a vanilil-amina. A álcool vanilil oxidase (VAO; EC 1.1.3.38) (Figura 6) é uma enzima que contém em sua estrutura um grupo prostético 8α -(N3-histidil)-FAD covalentemente ligado. Sua função biológica ainda não é totalmente conhecida, embora alguns experimentos tenham revelado que a VAO está relacionada a biodegradação de 4-(metóximetil)fenol. A VAO possui a capacidade de converter uma grande diversidade de substratos de 4-hidróxibenzil alcoóis e 4-hidróxibenzilaminas em seus aldeídos correspondentes. O grupo alil de 4-alilfenóis é

também convertido em grupos $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (Figura 7) (LESAGE-MEESSEN et al., 1996).

A VAO é uma enzima relativamente “nova”, pois sua purificação e caracterização só ocorreu em 1992 a partir do *Penicillium simplicissimum* CBS 170.90 (Daugusch e Pastore, 2005). Os poucos trabalhos existentes relacionados à aplicação da VAO para a produção de vanilina, ilustram o seu significativo potencial de aplicação para esse fim (LESAGE-MEESSEN et al., 1996; WALTON et al., 2003; TOMLINSON e HIBBERT, 1936).

Outras enzimas envolvidas na produção de vanilina foram estudadas por YOSHIDA e colaboradores (1997). Esses autores investigaram a produção de vanilina de vanilil-amina através da (AO) amina oxidase de *Aspergillus niger* e (MAO) monoamina oxidase de *Escherichia coli*, que por sua vez, foi previamente isolada, caracterizada e clonada em laboratório. A oxidação da vanilil-amina foi realizada com as enzimas citadas. Análises cinéticas das reações enzimáticas revelaram que a AO foi mais eficiente para produzir vanilina que a MAO, onde a AO oxidou completamente a vanilil-amina à vanilina em 30 minutos. Outro substrato de partida muito utilizado é o eugenol. O eugenol é o principal componente do óleo de cravo, sendo muito utilizado em perfumes, flavorizantes, óleos essenciais e na medicina como anestésico local (SOARES e DURÁN, 1998).

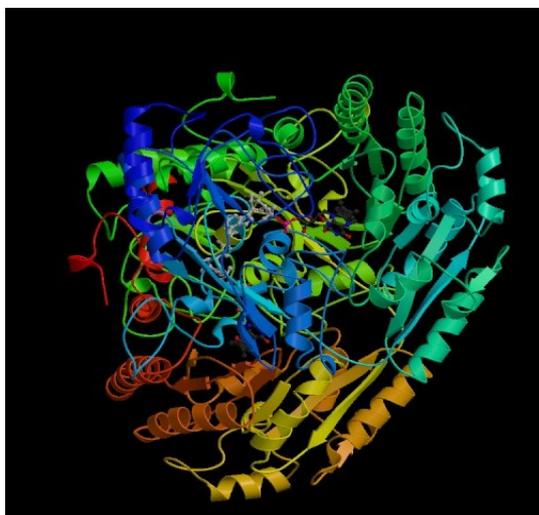


Figura 6 – Representação da estrutura tridimensional da VAO de *Penicillium simplicissimum*. A disposição das oito cadeias polipeptídicas da VAO encontram-se ilustradas em cores diferentes.

(<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/EC1/1/3/38.html>).

A VAO também vem sendo utilizada para converter o eugenol a álcool coniferil, sendo que este pode ser convertido à vanilina através de vários microrganismos (LESAGE-MEESSEN et al., 1996). Algumas espécies de bactérias como a *Pseudomonas*, também vem se mostrando eficientes na biotransformação de eugenol à vanilina (STENTELAIRE et al., 2001. ZHENG et al., 2007).

O isoeugenol, um derivado do eugenol, também se mostrou como um interessante precursor para a síntese de vanilina. Para ilustrar essa afirmação, tem-se o trabalho de Shimoni, Ravid e Shomam (2000). Esses autores isolaram um microrganismo capaz de produzir vanilina a partir do isoeugenol. As bactérias foram isoladas do solo por sua capacidade de produção de vanilina. Uma das cepas, a B2 foi isolada por produzir grandes quantias de vanilina quando crescia em presença de isoeugenol como fonte de carbono. Baseando-se no perfil de ácidos graxos, a cepa B2 foi identificada como um *Bacillus subtilis* sp. A capacidade de bioconversão foi testada em diferentes meios de cultura. Na presença de isoeugenol, as culturas cresceram produzindo $0,64 \text{ g L}^{-1}$ vanilina. Rabenhorst e Hopp (1991) patentearam uma rota para produção vanilina através de isoeugenol com a bactéria *Serratia marcescens*, que por sua vez, foi capaz de promover a oxidação do isoeugenol em vanilina em concentrações de até $3,8 \text{ g L}^{-1}$.

O ácido ferúlico é outro substrato interessante para a produção da vanilina. Existem vários trabalhos publicados, exibindo diferentes rotas biotecnológicas de produção de vanilina através desse precursor, que pode ser encontrado em um vasto número de espécies de plantas, sendo o constituinte majoritário da lignina. O ácido ferúlico é abundante em muitos cereais como o farelo de trigo com $4-7 \text{ g kg}^{-1}$ de peso seco correspondente a materiais da parede celular e farelo de milho com aproximadamente 30 g kg^{-1} . O ácido ferúlico nesses materiais está presente na forma esterificada com carboidratos e pode ser liberado por tratamento com solução fortemente alcalina ou através de clivagem enzimática com cinamol esterase de *Aspergillus niger* (LAMPMAN et al., 1977).

O grupo de Lesage-Meessen da Unité de Biotechnologie des Champignons Filamenteux de Marseille – França possui vários estudos publicados sobre a produção de vanilina através de uma dupla fermentação, onde primeiramente o ácido ferúlico foi inoculado com *Aspergillus niger* para

gerar o ácido vanílico. Na seqüência, o caldo resultante foi submetido a uma segunda fermentação com o *Pycnoporus cinnabarinus*, para promover a redução do ácido vanílico à vanilina com bons rendimentos da mesma (VAN DEN HEUVEL et al., 2001a; VAN DEN HEUVEL et al., 2001b). Segundo este mesmo grupo de pesquisadores, existe uma grande variedade de enzimas envolvidas na biotransformação dos compostos pelos microrganismos mencionados, tais como as feruloil esterases que atuam na liberação do ácido ferúlico (VAN DEN HEUVEL, 2001c).

A possibilidade de se produzir biotecnologicamente este precursor também foi investigada. O trabalho de Rabenhorst (1996) ilustra um estudo mecanístico da produção de ácido ferúlico a partir do eugenol através de uma cepa de *Pseudomonas* (HR199). As reações são catalisadas sucessivamente pela eugenol hidroxilase, coniferil álcool dehidrogenase e coniferil aldeído dehidrogenase. A enzima correspondente, a eugenol dehidrogenase foi purificada e caracterizada de *Pseudomonas fluorescens* E118 (YOSHIDA et al., 1997) e atua sobre vários tipos de substratos como o álcool vanílico para formar vanilina. O ácido ferúlico também pode ser obtido através de extração solvente-solvente de resíduos agroindustriais (JONG et al., 1992).

O ácido vanílico, outro precursor que vem sendo muito estudado como intermediário para a síntese da vanilina, é uma substância conhecida por constituir um dos principais produtos de degradação da lignina e substâncias relacionadas através da ação de fungos da classe basidiomicetos e outros microrganismos (SHIMONI et al., 2000).

A possibilidade de biotransformação do ácido vanílico à vanilina também vêm sendo ilustrada pelo grupo de Lesage-Meessen, que realizou um estudo de produção de vanilina a partir do ácido vanílico em dois tipos de bioreatores (mecanicamente agitado e air-lift) com o *Pycnoporus cinnabarinus*. O bioreator mecanicamente agitado produziu até 1260 mg L⁻¹ de vanilina. Foi possível verificar que a bioconversão do ácido vanílico, pelo fungo ocorre em baixas condições de oxigênio, baixa agitação e altas concentrações de carbono (KIRK e FARRELL, 1987).

A rota para produção de vanilina através de ácido vanílico utilizando o *Pycnoporus cinnabarinus* possui o inconveniente de formar um metabólito intermediário, a metóxihidroquinona. Estudos relacionados ao metabolismo do *Pycnoporus cinnabarinus*

MUCL39532 e MUCL38467 demonstraram que o ácido vanílico sofre descarboxilação oxidativa para formar metóxihidroquinona ou é reduzido à vanilina e álcool vanílico. Para contornar esse problema Lesage-Meessen, Haon e Delattre (1997), realizaram um experimento adicionando celobiose durante o processo de fermentação, o que acarretou em um significativo aumento na produção de vanilina. Com base nesses resultados, é interessante citar que quando ocorre uma elevação na fonte de carbono do meio de cultivo, a produção de enzimas de stress nutricional (lacases e peroxidases) deixa de ocorrer. Segundo Krisnangkura e Gold (1979) essas enzimas são as principais responsáveis pela oxidação do ácido vanílico.

Considerações finais

A notória simpatia dos consumidores pelos ingredientes de origem natural tem impulsionado nos últimos anos um conjunto de indústrias e laboratórios a investir em pesquisa e desenvolvimento. Substancial progresso tem sido feito em relação à produção de sabores e aromas naturais usando "tecnologias limpas". A preferência pelos produtos naturais deve-se a fatores como o apelo mercadológico e o fato de uma parcela significativa da população ser alérgica a uma série de produtos sintéticos.

Os produtos naturais, de modo geral, possuem maior custo, embora esse fato seja compensado pelos benefícios à saúde mencionados através de pesquisas e marketing. Os principais fatores que comandam os custos de produção são: energia, mão de obra e os materiais de partida. Os principais eventos que deverão influenciar no comportamento de consumo desses produtos não somente incluem aspectos tecnológicos, mas também desenvolvimentos em marketing, considerações regulatórias, econômicas e mais recentemente, no aumento da preocupação ambiental. Dessa forma, a área de biotransformação para a obtenção de vanilina, um dos aromas mais utilizados em uma série de áreas, possui um grande potencial e requer maiores pesquisas. Existem grandes possibilidades de se encontrar novos microrganismos que podem ser usados para aplicações práticas e mais viáveis para a indústria. Além disso, estudos para a bioprodução de vanilina têm levado a descoberta de várias enzimas interessantes e que geram novas oportunidades científicas.

Além da preocupação em se produzir vanilina natural através de processos biotecnológi-

cos, os substratos utilizados e a origem dos mesmos é outro ponto de interesse. Sabe-se, que uma grande parcela da vanilina utilizada atualmente, é produzida a partir de substratos oriundos da indústria petroquímica. Uma parcela menor advém do uso do licor negro, que, conforme já citado anteriormente, é um processo extremamente poluente por gerar um grande volume de efluentes tóxicos. Dessa forma, também existe a preocupação em se utilizar substratos oriundos de fontes renováveis e não poluentes.

A produção de vanilina apenas se tornará viável como um todo, ou seja, economicamente e de pouco ou nenhum efeito impactante ao meio ambiente, se puder ser utilizado um processo biotecnológico e sem o uso de qualquer substância química ou condições drásticas de reação com altas pressões e temperaturas.

Referências Bibliográficas

26. BKUN, L. Kraft Pulp Production. Environmental. Defence Fund, jan. 1996. Disponível em <<http://www.rfu.org/KraftPulp.htm>>. Acesso em: jan. 2006.
27. BONNIN, E. et al. *Aspergillus niger* I-1472 and *Pycnoporus cinnabarinus* MUCL39533, selected for the biotransformation of ferulic acid to vanillin are also able to produce cell wall polysaccharide-degrading enzymes and feruloyl esterases. **Enzyme and Microbiol Technology**, v. 28, p.70-80, 2001.
28. BYTHROW, J. D. Historical perspective Vanilla as a medical plant. **Seminars in Integrative Medicine**, local, vol. 3, p. 129-131, 2005.
29. DAUGSCH, A., PASTORES, G. Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica. **Química Nova**, vol. 28, n.4, 642-645, 2005.
30. FURUKAWA et al. Conversion of isoeugenol into vanillic acid by *Pseudomonas putida* I58 cells exhibiting high isoeugenol-degrading activity. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. vol 96, n. 4, p. 401-403, 2003.
31. FURUKAWA et al. Purification and characterization of eugenol dehydrogenase from *Pseudomonas fluorescens* E118. **Archives Microbiology**, v.171, p.37-43, 1998.
32. HOCKING, M.B., Vanillin: syntetic flavoring from spent sulfite liquor. **Journal of Chemical Education**. vol. 74, p. 1055-1059, 1997.
33. JONG, E. et al. Purification and characterization of vanillyl-alcohol oxidase from *Penicillium simplicissimum*. A novel aromatic alcohol oxidase containing covalently bound FAD. **European Journal of Biochemistry**, v.208, p. 651-657, 1992.
34. KIRK, T.K., FARRELL, R.L. Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin. **Annals Reviews Microbiology**, v. 41, p. 465-505, 1987.
35. KORTEKAAS, S. et al. Anaerobic-aerobic treatment of toxic pulping black liquor with upfront effluent recirculation. **Journal of Fermentation and Bioengineering**. vol.86, p. 97-110, 1998.
36. KRISNANGKURA, K., GOLD, M.H. Peroxidase catalysed oxidative decarboxilation of vanillic acid to methoxy-p-hydroquinone. **Phytochemistry**, vol.18, p. 2019-2021, 1979.
37. LAMPMAN, G. M. et al., Preparation of vanillin from eugenol and sawdust. **Journal of Chemical Education**, vol. 54, p. 776-778. 1977.
38. LESAGE-MEESSEN, L. et al. An attempt to channel the transformation of vanillic acid into vanillin by controlling methoxyhydroquinone formation in *Pycnoporus cinnabarinus* with cellobiose. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 47, p. 393-397, 1997.
39. LESAGE-MEESSEN, L. et al. A two-step bioconversion process for vanillin production from ferulic acid combining *Aspergillus niger* and *Pycnoporus cinnabarinus*. **Journal of Biotechnology**, v.50, p. 107-113, 1996.
40. LOMASCOLO, A. et al. Basidiomycetes as new biotechnological tools to generate natural aromatic flavours for the food industry. **Trends in Biotechnology**, vol. 17, p. 282-289, 1999.
41. OVERHAGE, J. et al. Harnessing eugenol as a substrate for production of aromatic compounds with recombinant strains of *Amycolatopsis* sp. HR167. **Journal of**

- Biotechnology**, vol. 125, n. 3, p. 369-376, 2006,
42. PERALTA-ZAMORA, P. et al. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, vol. 36, p. 2119-2133, 1998.
 43. PRIEFERT H. et al. Identification and molecular characterization of the eugenol hydroxylase genes (*ehyA/ ehyB*) of *Pseudomonas fluorescens* E118. **Archives Microbiology**, v. 171, p. 37-43, 1998.
 44. RABENHORST, J.; Hopper R.; DE **patente**. 19,532,317, 2000.
 45. RABENHORST, J. Production of methoxyphenol-type natural aroma chemical by biotransformation of eugenol with a new *Pseudomonas* sp. **Archives Microbiology**, v. 46, n. 46, p. 470-474, 1996.
 46. SHIMONI, E. et al. Isolation of a *Bacillus* sp. Capable of transforming isoeugenol to vanillin. **Journal of Biotechnology**, v. 78, p. 1-9, 2000.
 47. SOARES, C.H.L., DURÁN, N. Degradation of low and high molecular mass fractions of Kraft E1 effluent by *Trametes villosa*. **Environmental Technology**, v.19, p. 883-891, 1998.
 48. SOARES, C. H.L., DURAN, N. Degradation of low and high molecular mass fractions of Kraft E1 effluent by *Trametes Villosa*, **Environmental Tecnology**, 19, 883-891, 1997.
 49. STENTELAIRE, C., et al. Design of a fungal bioprocess of vanillin production from vanillic acid at scalable level by *Pycnoporus cinnabarinus*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, vol 89, n.3, p. 223-230, 2001.
 50. TOMLINSON, G., HIBBERT, H. Studies on lignin and related compounds. The formation of vanillin from waste sulfite liquor. **Journal American Chemical Society**, vol. 58, p.345-348, 1936.
 51. VAN DEN HEUVEL, R. H. H. et al. Enzymatic synthesis of vanillin. **Journal Agriculture Food Chemical**, v.49, p. 2954-2958, 2001(a).
 52. VAN DEN HEUVEL, R. H. H. et al. Tuning of the product spectrum of vanillyl-alcohol oxidase by medium engineering. **FEBS Letter**, v.503, p. 213-216, 2001(b).
 53. VAN DEN HEUVEL, R. H. H. Vanillyl-alcohol oxidase, a tasteful biocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis Enzymatic: B**, v. 11, p. 185-188, 2001(c).
 54. YOSHIDA, A. et al. Vanillin formation by microbial amine oxidases from vanillylamine. **Journal of Fermentation and Bioengineering**. vol 84, n.6, p.603-605, 1997.
 55. WALTON, N.J. et al. A. Molecules of interest: Vanillin. **Phytochemistry**, vol. 63, p. 505-515, 2003.
 56. ZHENG, L., ZHENG, P., SUN, Z., BAI, Y., WANG, J., GUO, X. Production of vanillin from waste residue of rice bran oil by *Aspergillus niger* and *Pycnoporus cinnabarinus*. **Bioresource Technology**, vol 98, p.1115-1119, 2007.
 57. ŽNIDARŠIĆ, P., PAVKO, A. Morphology of Filamentous Fungi. **Food Technology Biotechnology**, v.39, p. 237-252, 2001.

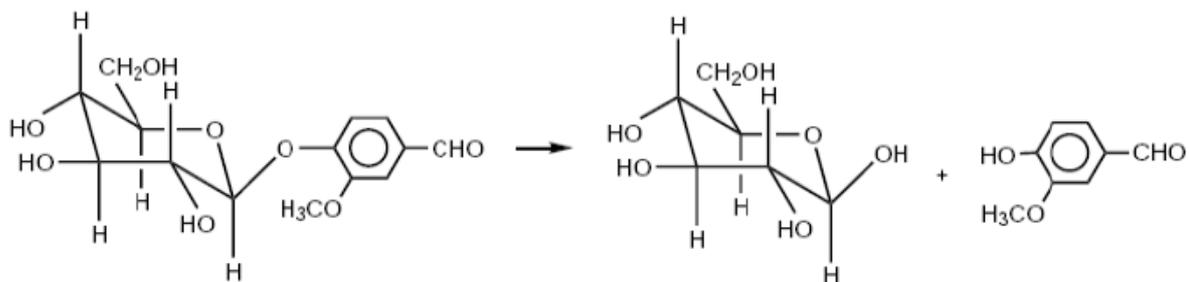


Figura 3 - Esquema ilustrativo da hidrólise enzimática de gluco-vanilina em glucose e vanilina (HOCKING, 1997).

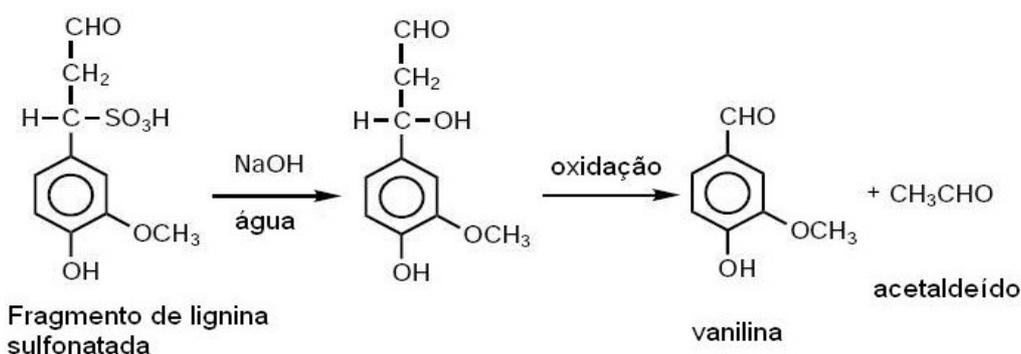


Figura 4 - Esquema ilustrativo da hidrólise enzimática de gluco-vanilina em glucose e vanilina (HOCKING, 1997).

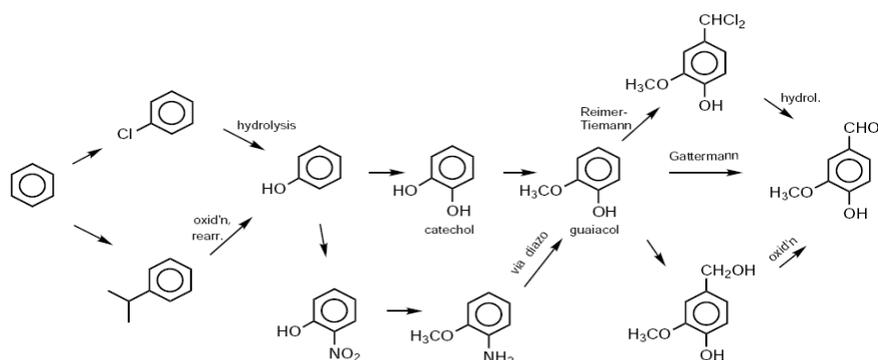


Figura 5 - Rotas para a síntese da vanilina através do uso de precursores oriundos da indústria petroquímica (HOCKING, 1997).

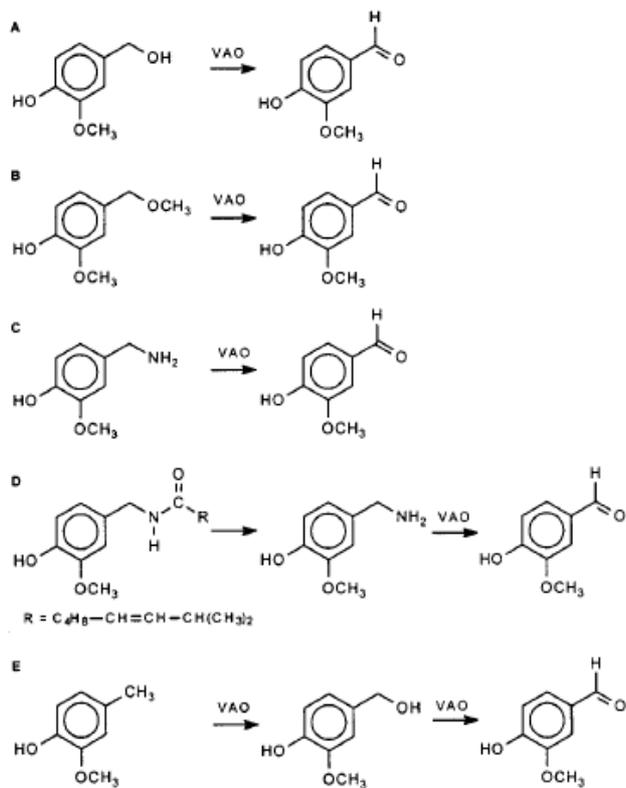
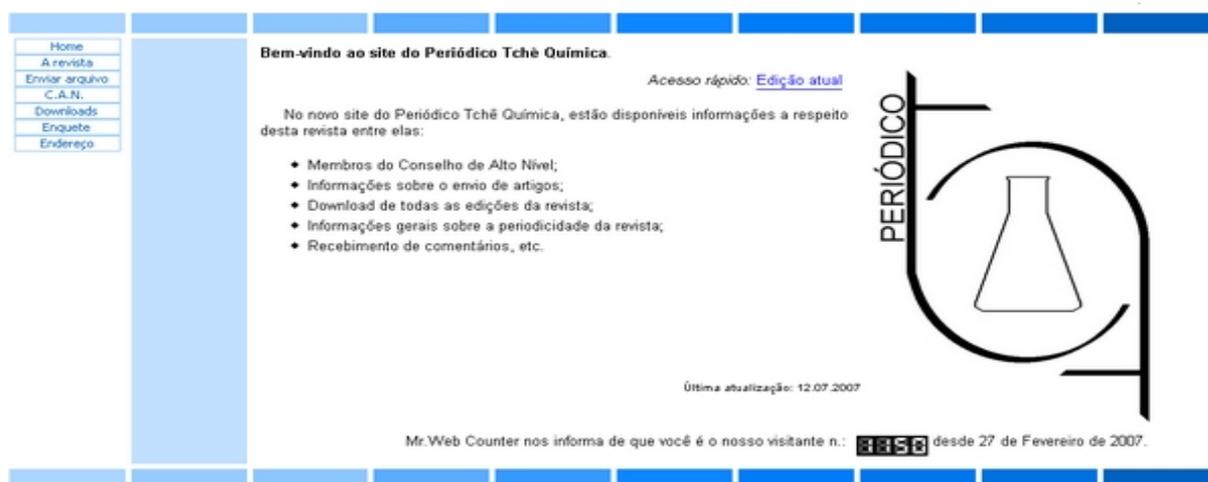


Figura 7 - A VAO catalisa a conversão de (A) álcool vanílico, (B) 2-metóxi-4-(metóximetil) fenol e (C) vanili-lamina para vanilina e em conversão de duas etapas a (D) capsaicina e (E) creosol para vanilina (LESAGE-MEESSEN et al., 1996).

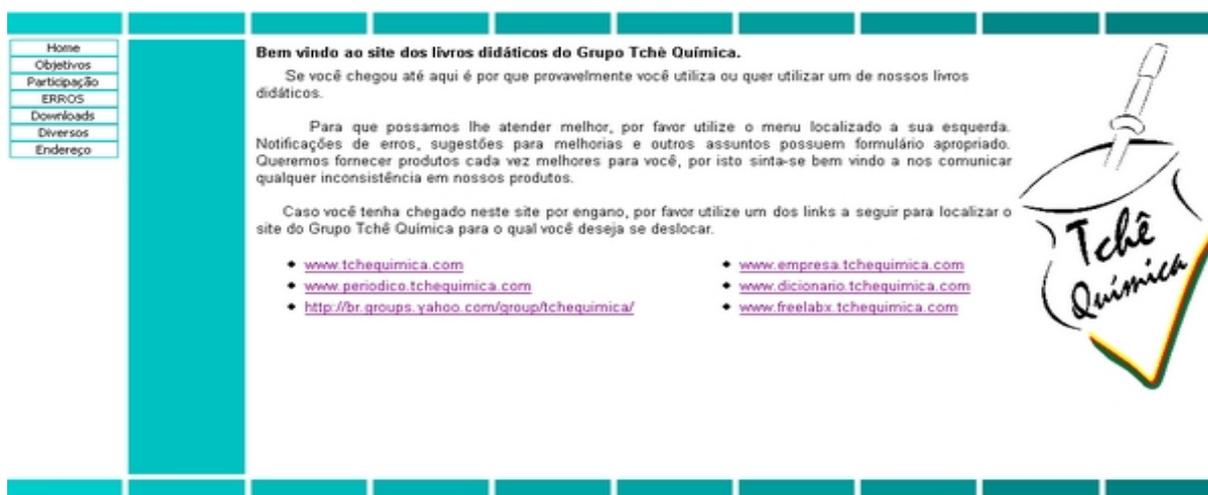
NOVO SITE DO PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA

Como todos os projetos que crescem, o projeto do Periódico Tchê Química também cresce e se desenvolve, tornando-se mais sólido e robusto. Desta forma, esta iniciativa do Grupo Tchê Química e de seus colaboradores necessitava de um espaço próprio, onde se tornasse fácil encontrar todas as informações relativas ao Periódico, como edições passadas, dados dos membros do Conselho da revista, informações para contato, instruções para o envio de artigos, etc. Enfim, tudo que se relaciona ao Periódico Tchê Química agora pode ser localizado em um único local com muita facilidade. Desta forma, visite www.periodico.tchequimica.com.



Fotografia do site do Periódico Tchê Química, 24.07.2007

E para os fãs dos produtos das iniciativas do Grupo Tchê Química, temos o prazer de anunciar que o projeto dos livros continua e logo será disponibilizado para os usuários o site www.livros.tchequimica.com, onde poderão ter acesso a diversas informações relativas aos livros didáticos do Grupo Tchê Química.



Preview do site

OPERAÇÃO CUMÃ II



Fotos cortesia AEB

A Coordenação da Operação Cumã II informou que o lançamento do foguete brasileiro **VSB-30** foi realizado com sucesso, às 12h13 minutos da quinta-feira 19/07/2007. O voo durou cerca de 19 minutos, atingindo um apogeu de aproximadamente 242 km. Durante o voo foi estabelecido um ambiente de microgravidade por 6,2 minutos.

Os dados de telemetria foram suficientes para a execução de diversos experimentos, entre eles, um sobre giroscópios, do Instituto de Estudos Avançados (IEAv/CTA), fundamental para o programa espacial brasileiro.

Para conhecer melhor o Programa Espacial Brasileiro visite:

- Agência Espacial Brasileira (AEB) <<http://www.aeb.gov.br/>>
- Centro de Lançamento de Alcântara (CLA) <<http://www.cla.aer.mil.br/>>
- Centro de Lançamento da Barreira do Inferno (CLBI) <<http://www.clbi.cta.br/>>
- Instituto de Estudos Avançados (IEAv) <<http://www.ieav.cta.br/>>
- Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA) <<http://www.cta.br/>>