

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Graduação em Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

Eduardo de Campos Proença Duarte

OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS A BASE DE QUITOSANA

Rio de Janeiro - RJ

2019

Eduardo de Campos Proença Duarte

OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS A BASE DE QUITOSANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química - IQ como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel de Química com Atribuição Tecnológicas sob orientação das Prof^a Dr^a Annelise Casellato e Prof^a Dr^a Thais Delazare.

Orientadores (as): Annelise Casellato

Thais Delazare

Rio de Janeiro

2019

Eduardo de Campos Proença Duarte

OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS A BASE DE QUITOSANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química -IQ como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel de Química com Atribuição Tecnológicas sob orientação das Prof^a Dr^a Annelise Casellato e Prof^a. Dr^a Thais Delazare.

Rio de Janeiro, __ de _____ de 20__.

Prof^a. Dr^a. Annelise Casellato (DQI-IQ-UFRJ)

Prof^a. Dr^a. Thais Delazare. (DQI-IQ-UFRJ)

Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia (UFRJ Macaé)

Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado (DQI-IQ/UFRJ)

Dedico este trabalho aos meus pais, minhas tias,
e meu tio José Proença Duarte (*In memoriam*)
por me darem suporte educacional e pessoal.
Eles nunca me deixaram esquecer daquilo que
se chama amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Solange e Baltazar, que além de serem um exemplo de vida para mim, me auxiliaram a superar a vida acadêmica, me direcionaram para que eu chegasse até aqui e são os principais responsáveis pela formação do indivíduo que sou hoje.

A minha namorada Cyrce por todo o companheirismo, carinho, incentivo, paciência e compreensão ao longo dessa caminhada. Agradeço sempre a Deus por você estar ao meu lado. Vitória essa nossa, início de muitas.

Aos meus amigos que conheci no meu curso de origem, Bacharelado em Ciências da Matemática da Terra, em especial Lorena Clair e Alex Melo. Aos meus amigos que conheci no curso de química em especial José Maurício, Vinício, Gabriel e Guido.

A minha orientadora Prof^a Annelise Casellato, que desde que lecionou Química Inorgânica II, matéria da graduação, tivemos um relacionamento ótimo que acendeu novamente a chama do amor à Química. A minha orientadora Prof^a Thaís Delazare, que conheci assim que iniciei o Projeto Final de curso, mas já é uma pessoa muito especial na minha vida. A vocês, agradeço por todo auxílio, ajuda, paciência, compreensão, opiniões e, principalmente, pela contribuição para meu crescimento pessoal e profissional, fazendo-me acreditar na importância do nosso trabalho.

Por fim, aos meus amigos de laboratório, Rodrigo, Guilherme, Fagner, Flávia, Bruno, pela parceria, ajuda e dedicação.

“Não importa o que aconteça, continue a nadar”
(WALTERS, GRAHAM; **PROCURANDO NEMO**, 2003.).

RESUMO

Duarte, Eduardo de Campos Proença. Obtenção de novos materiais híbridos a base de quitosana. Rio de Janeiro, 2019. Projeto de Curso (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Observando o crescimento populacional e industrial, tem-se o descarte de resíduos líquidos e sólidos que podem ser fortemente tóxicos, necessitando de um tratamento preliminar antes de serem lançados em corpos receptores. O progresso da conscientização ambiental no que rege a conservação da natureza e seus recursos faz com que empresas busquem tecnologias ou processos para diminuir esses impactos ambientais produzidos. Neste sentido, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente químico bastante usado em processos industriais de clareamento no ramo têxtil e de celulose, este agente é classificado como um poluente secundário que participa indiretamente da poluição, gerando poluentes primários como por exemplo os óxidos de nitrogênio. Entre as formas de reparação se encontra o uso de catalases, enzimas que atuam na degradação do peróxido de hidrogênio. Na busca por uma forma de tratamento economicamente viável, este estudo visa avaliar a obtenção de um catalisador heterogêneo a partir de um composto de coordenação de cobre (II) em esferas de quitosana/sílica. A fim de melhorar a resistência das esferas obtidas somente com quitosana, a incorporação da sílica extraída da casca de arroz foi estudada. Sua caracterização foi realizada através das técnicas de absorção no infravermelho (IV) e difração de raios X (DRX) pelo método do pó. Foram preparados dois tipos de esferas de quitosana/sílica: com e sem complexo, a fim de avaliar qualitativamente a degradação de peróxido de hidrogênio. As esferas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, fluorescência de raios X, difração de raios X pelo método do pó. Todas as esferas foram testadas como catalisadores heterogêneos na degradação do peróxido de hidrogênio em meio alcalino em diferentes pHs. Identificado o pH ótimo para a reação, foi realizado um teste qualitativo para avaliação do efeito da massa de catalisador na velocidade de liberação de O_2 . Concluiu-se que a melhor atividade do catalisador heterogêneo se dá na mesma faixa de pH do complexo isolado e que essas novas esferas têm maior resistência mecânica em comparação com as já estudadas.

Palavras-chave: quitosana, sílica, catálise heterogênea, peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Duarte, Eduardo de Campos Proença. Obtaining new chitosan-based hybrid materials. Rio de Janeiro, 2019. Course Project (Graduation in Chemistry with Technological Attributions). Institute of Chemistry. Federal University of Rio de Janeiro.

Detecting the population and industrial growth, there is the disposal of liquid and solid wastes that can be very toxic, requiring preliminary treatment before being thrown into discharge receiving bodies. The progress of environmental awareness regarding the conservation of nature and its resources causes companies to search for technologies or processes to reduce these environmental impacts produced. In this sense, hydrogen peroxide (H_2O_2) is a chemical agent widely used in industrial bleaching processes in the textile and cellulose industries, this agent is classified as a secondary pollutant that indirectly participates in pollution, generating primary pollutants such as nitrogen oxides. Among the forms of minimize impact, the use of catalases, enzymes that act in the degradation of hydrogen peroxide, appears as a perspective. In the search for an economically viable treatment, this study aims to evaluate the obtention of a heterogeneous catalyst from a copper (II) coordination compound in chitosan / silica spheres. In order to improve the resistance of spheres obtained only with chitosan, the incorporation of silica extracted from rice hulls was studied. Its characterization was performed by infrared (IR) absorption and X-ray diffraction (XRD) techniques by the powder method. Two types of chitosan / silica spheres were prepared: with and without complex, in order to evaluate qualitatively the degradation of hydrogen peroxide. The modified spheres were characterized by infrared spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray powder diffraction. All spheres were tested as heterogeneous catalysts in the degradation of hydrogen peroxide in alkaline medium at different pHs. After identifying the optimal pH for the reaction, a qualitative test was performed to evaluate the effect of catalyst mass on the O_2 liberation rate. It was concluded that the best activity of the heterogeneous catalyst occurs in the same pH range of the isolated complex and that these new spheres have higher mechanical resistance compared to the ones already studied.

Keywords: chitosan, silica, heterogeneous catalysis, hydrogen peroxide.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

CCA - Cinzas da casca de arroz

CHES - Ácido 2-[N-cicloexilamino]etanossulfônico;

DRX - Difração de raios X

EQS – Esfera de quitosana e sílica.

EQSC – Esfera de quitosana e sílica com complexo [Cu(salenol)₂].

FRX- Fluorescência de raios X

HEPES - Ácido 2-[4-(2-Hidroxi-1-piperazino)-1-piperazino]-etanossulfônico;

IV- Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

RMN ¹³C– Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação da síntese da quitosana.....	10
Figura 2	Processo de reticulação iônica usando o tripolifosfato de sódio.....	11
Figura 3	Estrutura básica das unidades de tetraedros de sílica e silanol.....	13
Figura 4	Difração de raios X de CCA do trabalho de Fernandes.....	14
Figura 5	Representação das bases purínicas e pirimidínicas.....	16
Figura 6	Catalase de eritrócitos humanos.....	17
Figura 7	Superposição dos sítios ativos de dois tipos distintos de Mn-catalase.....	18
Figura 8	Representação da síntese do ligante salenol.....	21
Figura 9	Representação da síntese do complexo [Cu(salenol) ₂].....	21
Figura 10	Obtenção das esferas EQSC.....	22
Figura 11	Espectro no infravermelho da quitosana.....	25
Figura 12	Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para a quitosana.	27
Figura 13	Espectros vibracionais na região no infravermelho da sílica obtida da casca de arroz.....	28
Figura 14	Difração de raios X da sílica extraída da casca de arroz.....	29
Figura 15	Espectro vibracional na região no infravermelho do complexo [Cu(salenol) ₂].....	31
Figura 16	Difração de raios X do [Cu(salenol) ₂] isolado.....	33
Figura 17	Espectro Infravermelho da EQS	34
Figura 18	Espectro Infravermelho da EQSC, EQS e [Cu(salenol) ₂].....	36
Figura 19	Deconvolução do espectro no infravermelho das EQSC na região entre 1550 e 1700 cm ⁻¹	37
Figura 20	Atividade das esferas de quitosana e sílica (padrão) frente ao peróxido de hidrogênio.....	39
Figura 21	Acompanhamento fotográfico do teste da influência do pH (0 a 10)min.	40
Figura 22	Acompanhamento fotográfico do teste da influência do pH (20 a 50)min	41
Figura 23	Acompanhamento fotográfico do teste da influência da massa de EQSC de 0 a 10min.....	42
Figura 24	Acompanhamento fotográfico do teste da influência da massa de EQSC de 20 e 30min.....	42
Figura 25	Após 24h do início da reação.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Ensaio realizado utilizando as EQSC na degradação do peróxido de hidrogênio.....	23
Tabela 2	Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho para a quitosana.....	26
Tabela 3	Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho para a sílica obtida a partir da casca de arroz.....	28
Tabela 4	Composição química obtida pela técnica FRX para a sílica.....	30
Tabela 5	Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho para o complexo [Cu(salenol) ₂].....	31
Tabela 6	Composição química obtida pela técnica de FRX para o complexo [Cu(salenol) ₂].....	33
Tabela 7	Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho da EQS.....	35
Tabela 8	Composição química obtida pela técnica de FRX para EQS.....	35
Tabela 9	Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho da EQSC.....	37
Tabela 10	Composição Química das EQSC obtida pela técnica de FRX.....	39

SUMÁRIO

1	Introdução	10
1.1	Quitosana.....	10
1.2	Sílica a partir de casca de arroz.....	12
1.3	Peróxido de Hidrogênio.....	15
1.4	Catalase.....	16
1.5	Catálise.....	18
2	Objetivo	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
3	Parte experimental	20
3.1	Obtenção de Sílica a partir de casca de arroz	20
3.2	Síntese do complexo [Cu(salenol) ₂].....	20
3.2.1	Síntese do ligante N-(2-hidroxi-etil)salicilaldimino	20
3.2.2	Síntese do complexo [Bis-N-(2-hidroxi-etil)salicilaldiminato]cobre(II)- [Cu(salenol) ₂].....	21
3.3	Síntese das esferas.....	21
3.3.1	Síntese de esfera de quitosana e sílica (esfera EQS).....	21
3.3.2	Esferas de quitosana e sílica contendo com o complexo de Cu ²⁺ (esfera EQSC). Estudo da atividade catalítica frente à degradação de H ₂ O ₂ pelas EQS, EQSC	22
3.4	- Catálise heterogênea.....	23
3.5	Instrumentação.....	24
3.5.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV).....	24
3.5.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.....	24
3.5.3	Difração de raios X (DRX).....	24
3.5.4	Fluorescência de raios X (FRX).....	24
4	Resultados e discussão	25
4.1	Caracterização da quitosana.....	25
4.1.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	25
4.1.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.....	26
4.2	Caracterização sílica obtida a partir da casca de arroz.....	27
4.2.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	27

4.2.2	Difração de raios X.....	29
4.2.3	Rendimento da sílica.....	29
4.2.4	Fluorescência de raios X.....	29
4.3	Caracterização do complexo [Cu(salenol) ₂].....	30
4.3.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	30
4.3.2	Difração de Raio X.....	32
4.3.3	Fluorescência de raios X.....	33
4.4	Caracterização EQS.....	34
4.4.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	34
4.4.2	Fluorescência de raios X.....	35
4.5	Caracterização EQSC.....	36
4.5.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	36
4.5.2	Fluorescência de raios X.....	39
4.6	Atividade catalítica.....	38
4.6.1	Atividade das esferas híbridas de quitosana e sílica.....	39
4.6.2	Atividade das esferas híbridas de quitosana e sílica com complexo.....	39
5	Conclusões.....	45
6	Perspectivas futuras.....	46
7	Referências Bibliográficas.....	47
8	Apêndice.....	50

1 INTRODUÇÃO

1.1 Quitosana

A quitosana foi descoberta em 1859 quando Rouget discutia as formas desacetiladas da quitina. Por apresentar grupos aminos livres ao longo da sua cadeia, adquirem carga positiva na presença de soluções ácidas, podendo estabelecer interações com muitos materiais que possuem cargas negativas tais como as proteínas, ácidos nucleicos, ácidos graxos e outros. Esta importante propriedade é aplicada em áreas farmacêuticas, alimentícias e de saúde. Muitos trabalhos usam a quitosana e suas propriedades em bioaplicações (DAMIAN et al., 2005, FERREIRA, et al, 2012).

Janegitz et al. (2007) desenvolveu um método para remover íons metálicos de águas residuais por co-precipitação de íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e Hg^{2+} com solução de quitosana e hidróxido de sódio. Tendo em vista crescente exigência da sociedade, especialmente dos órgãos de proteção ao meio ambiente, como o Conselho Nacional do Meio-Ambiente, CONAMA.

Cruz et al, 2014, preparou microesferas de quitosana, as quais foram utilizadas como adsorventes para o estudo do seu comportamento em águas poluídas com metais como, por exemplo, o cobre. As esferas foram produzidas por gotejamento de duas soluções distintas, apresentando diferença nas densidades. A primeira usando ácido acético como solvente, e a segunda usando ácido acético seguido de uma adição de acetato de sódio.

A quitosana é um polissacarídeo catiônico e se trata do segundo polissacarídeo mais abundante, depois da celulose (ROBERTS, 1992), sendo encontrada no exoesqueleto de crustáceos, insetos etc., composto pelas unidades vistas na Figura 1 (LARANJEIRA, 2009). A quitosana é um polímero insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, tendo baixa reatividade química (LARANJEIRA, 2009).

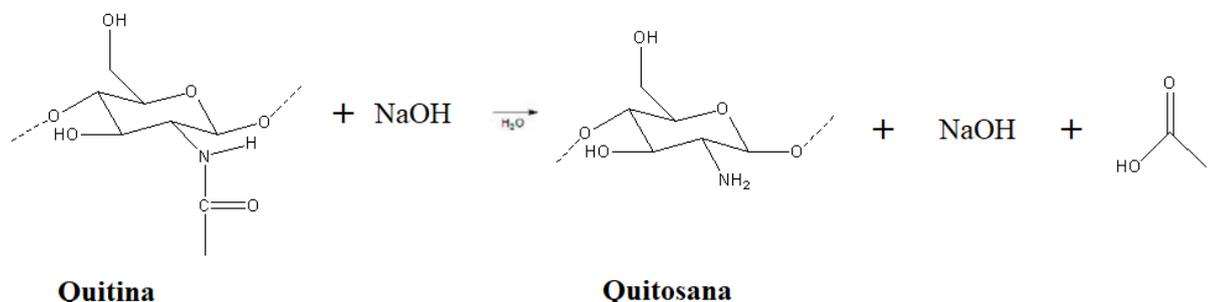


Figura 1. Reação da síntese da quitosana (LARANJEIRA, 2009).

A reatividade da quitosana depende da quantidade de grupo amino protonados na cadeia polimérica. Em solução ácida com pKa menor do que 6,2, os grupos amina da quitosana (pKa

6,2-7,0) são completamente protonados para $-\text{NH}_3^+$. Portanto, a fração de grupos amina livre é um parâmetro decisivo para compreender esses mecanismos, especialmente em reações de N-acetilação, N-alquilação, N-carboxilação, N-sulfonação e, formação de base de Schiff com aldeídos e cetonas. Essa proporção é denominada grau de desacetilação (GD) que corresponde ao percentual de glucosamina em toda a extensão do polímero. Como a glucosamina é o monômero que forma a quitosana, se o GD for maior que 50%, significa uma manifestação de uma maior quantidade de glucosamina, compreende-se então como quitosana (BEZERRA 2011).

Diversas propriedades da quitosana estão intimamente relacionadas com o GD, assim este é um parâmetro fundamental que influencia no comportamento do polímero, como por exemplo, a influência na massa molar, na solubilidade, taxa de absorção da água, propriedades mecânicas e a cristalinidade (ROLIM et al., 2018).

Este polímero natural apresenta muitas vantagens para o desenvolvimento de micro e nanopartículas. Tais vantagens incluem: habilidade para controlar a liberação de fármacos, pois evita o uso de solventes orgânicos tóxicos durante o processo de síntese (já que ela é solúvel em soluções aquosas ácidas), sendo uma cadeia linear rica em grupos amina disponíveis para reações de reticulação e boa capacidade de adesão ao muco (LUVIZUTI, 2010).

Dentre os diversos métodos de reticulação, a quitosana pode fazer uma reticulação iônica com tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (Figura 2a), uma vez que além de formar uma ligação iônica entre os grupos amina provenientes da quitosana (Figura 2b), podem introduzir grupos fosfato que têm sítios básicos capazes de interagir tanto com íons metálicos, quanto com íons hidrônio (LAUS et al., 2006).

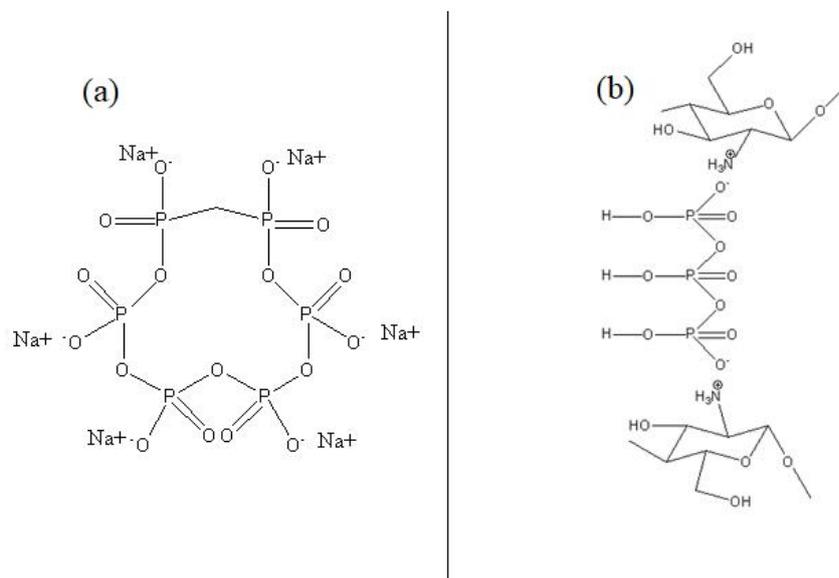


Figura 2: (a) Estrutura Química do TPP. (b) Processo de reticulação iônica da quitosana.

Para este trabalho, a quitosana foi usada para a elaboração de esferas, sendo reticuladas usando tripolifosfato de sódio aumentando a sua resistência mecânica e estabilidade química. (LARANJEIRA, 2009).

Este trabalho faz parte de um grupo de pesquisa que visa estudar a degradação de peróxido de hidrogênio. No trabalho de Marques (2017) foi sintetizado esferas de quitosana inoculadas com complexo estudado - $[Cu(salenol)_2]$, a qual sugeriu como uma proposta a realização de novas esferas com maior resistência mecânica, desejando o reuso. Já que esferas sintetizadas apresentaram condições de biodegradabilidade, após alguns ciclos de reuso na degradação do peróxido. Dessa forma, este trabalho visou avaliar a inserção de sílica oriunda da reciclagem das cascas de arroz nas esferas de quitosana, testando verificar a resistência mecânica, após o reuso como catalisadores heterogêneos. Essas esferas foram usadas como suporte para imobilização do composto de coordenação de cobre (II), princípio ativo para catalase.

1.2 Sílica obtida a partir das cascas de arroz

O Brasil produz atualmente cerca de 12,7 milhões de toneladas de arroz, estando entre os 10 maiores produtores do mundo. Considerando que a casca representa cerca de 3% da massa da planta do arroz e que a casca pode acumular até 15% em massa de sílica, sendo assim, cerca de 57.000 toneladas de sílica poderiam estar disponíveis ao consumo pelo mercado pressupondo que beneficiadores de arroz brasileiros adotassem tecnologia adequada para as 381.000 toneladas de casca geradas anualmente no país. Esse montante pode permitir ao país dobrar sua produção anual de sílica (FERNANDES, L. et al, 2014). No trabalho de CHEN et al. em 2013 obteve 15-28% de sílica na casca de arroz após queima por pirólise previamente tratada com ácido clorídrico e uma outra fração tratada com líquido iônico, que se referem a compostos iônicos que apresentam ponte de fusão abaixo de 100°C (SILVA, 2004).

A casca de arroz, por se tratar de um produto de origem vegetal, é composta, em sua maioria, por celulose e hemicelulose, que correspondem a 50% do peso seco da casca; a lignina também está presente e corresponde a 26% da massa seca; óleos, proteínas etc. correspondem a 4%. Os 20% restantes correspondem aos compostos inorgânicos, sendo que 94% desse total é formada pela sílica (que conta 19% de sílica presente na casca de arroz), enquanto os 6% restantes consistem de K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 em concentrações decrescentes (HOUSTON, 1972; GALLO et al., 1974).

A designação sílica, que se trata de um sólido branco, é utilizada como uma conveniente abreviação para dióxido de silício, seja na forma cristalina, amorfa, e hidratada, ou na forma hidroxilada (“silanol” ou “siloxanol” ou “silicol”) (Figura 3b). A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas (SiO_4) (Figura 3a), constituídas de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio o que lhes dá uma carga total possível de - 4 (Figura 3).

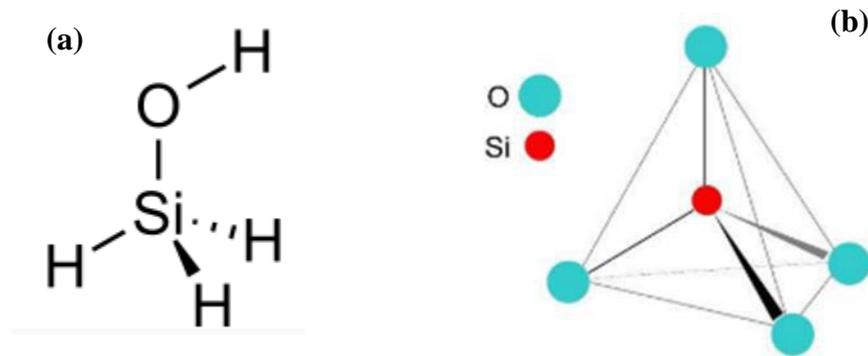


Figura 3: (a) Silanol. (b) Unidade básica dos tetraedros de sílica (SiO_4)⁴⁻.

A alta resistência térmica da sílica é responsável pela interação entre os dois elétrons p desemparelhados nos orbitais $2p_y$ e $2p_z$ do oxigênio e o orbital d vazio do silício, já que o mesmo se encontra no grupo 14 da tabela periódica, podendo expandir seu octeto), resultando em ligações de caráter π , que sobrepostas adequadamente às ligações σ , produzindo o aumento de energia de todas as ligações Si-O. (PAPIRER, 2000) Essa resistência térmica manifesta uma alta temperatura de fusão, criando uma possibilidade de purificação por calcinação

Para extrair a sílica é preciso fazer um pré-tratamento que consiste basicamente na imersão das cascas de arroz em soluções que afetam a estabilidade térmica de impurezas metálicas e lavagem por água destilada até pH neutro das amostras e carrear os metais, como por exemplo metais alcalino terrosos, removidos por meio do processo de secagem podendo ser em estufa e liofilização (GU et al., 2013). Para esse pré-tratamento foi utilizado ácido clorídrico como solvente, pois mostrou ser eficiente na remoção de impurezas metálicas (ANG et al., 2012; CHAKRAVERTY et al., 1988)

Ferreira (2012) usou o pré-tratamento com ácido clorídrico, calcinando em forno mufla a 600°C a em 4h. Bakar (2016) testou as performances em 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 2 horas e constatou maior pureza de sílica usando ácido clorídrico no seu pré-tratamento, queimando a 600°C por 2 horas.

No trabalho de Fernandes, et al, 2016 investigou-se as características físicas, químicas, térmicas, mineralógicas e morfológicas de cinzas de casca de arroz (CCA) produzidas de acordo

com três métodos distintos (através de leito fluidizado, reator de grelha móvel e câmara de combustão). Resultados confirmam que as condições de combustão definem as características de CCA, como, por exemplo apresentado na Figura (4), a estrutura gerada, amorfa ou cristalina.

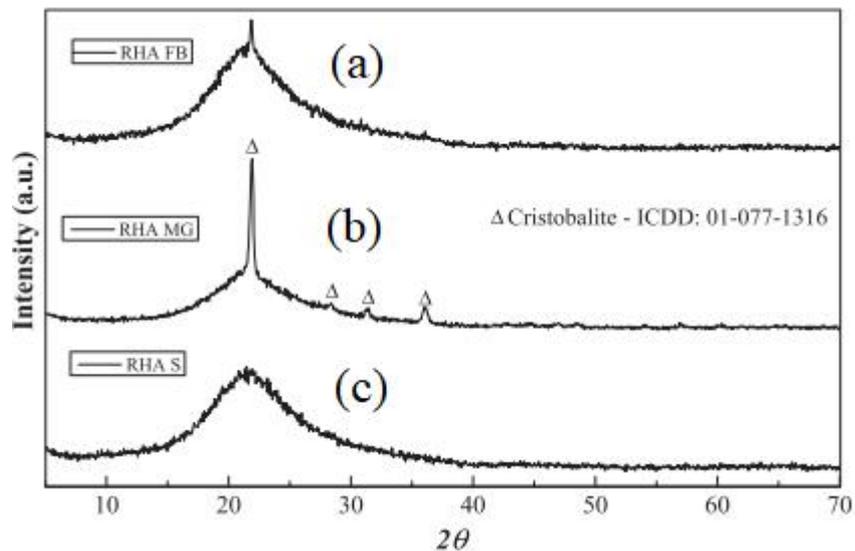


Figura 4:(a) CCA obtidas por leito fluidizado; (b) CCA obtidas em reator de grelha móvel; (c) CCA obtidas em câmara de combustão.

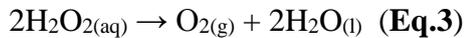
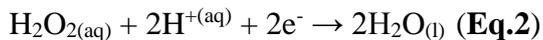
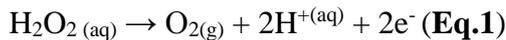
A análise da Figura 4 revelou a ocorrência de picos amplos, embora ausência de picos agudos (Figura 4), apontando para a estrutura amorfa dos CCAs analisados. O amorfismo também é caracterizado por picos na faixa de 15 a 30 e visível nos espectros da sílica presente nas amostras (a) e (c). Por sua vez, os picos referentes à (b) indicaram que a sílica presente neste tipo de CCA é cristobalita que manifesta estrutura cristalina bem definida. A sílica pode cristalizar em diferentes fases, a cristobalita é uma forma alotrópica de sílica que é estável na faixa de 1470 a 1705 ° C, sequência teórica da conversão térmica de sílica é β -quartzo (573 ° C), β -trimidito (870 ° C) e β -cristobalita (1470 ° C). (FERNANDES, et al., 2016)

Vinoda e Vinuth 2015, relata a preparação e a potencial aplicação de SiO_2 para a degradação fotocatalítica do corante vermelho de metila em meio aquoso. Estes foram sintetizados a partir de cinzas de casca de arroz (CCA), que foram coletadas em um moinho de arroz em Shankaraghatta (Shimoga, Karnataka). A sílica estava presente em grande quantidade no CCA, portanto, pode ser extraída por um método de precipitação alcalina, desenvolvido para produzir xerogel de sílica pura. A análise por DRX e IV revelou a natureza amorfa das SiO_2 juntamente com a presença do grupo siloxano.

1.3 Peróxido de Hidrogênio

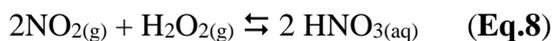
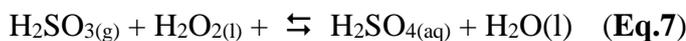
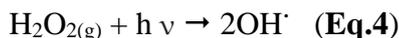
Os peróxidos são compostos formados por dois elementos, onde o oxigênio é o mais eletronegativo e possuem em sua estrutura o grupo $(O_2)^{2-}$, que apresenta número de oxidação -1. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um líquido viscoso, instável e incolor, que quando aquecido sofre decomposição térmica explosiva a temperatura de $150^\circ C$, que se baseia no ponto de ebulição (MARQUES, 2017).

O H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila ($\bullet OH$) com reatividade inferior apenas ao flúor. Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão (em V) tem-se: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4). Além de agente oxidante ($H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$ $E^\circ = +1,77V$) o peróxido de hidrogênio pode também ser empregado como agente redutor ($H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$, $E^\circ = -0,15 V$) (MATTOS et al, 2003). Pelas equações 1 2 e 3 observa-se a reação de desproporcionamento do peróxido de hidrogênio:

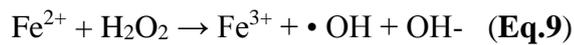


Peróxido de hidrogênio e hidroperóxidos orgânicos (RHO_2^\bullet) são alguns constituintes da atmosfera natural e poluída, mas quando o H_2O_2 é formado pela equação $2HO_2^\bullet \Rightarrow H_2O_2 + O_2$, atrelada com a cinética de reação elevada em situações de fotoquímica, para atmosferas poluídas (com grandes concentrações de radicais hidropoxil) há sempre um aumento da concentração de peróxido.

Deste modo, o peróxido de hidrogênio está relacionado ao aparecimento de NO_x (Equações 4, 5 e 6) (SAKUGAWA et al, 1990) e SO_2 na atmosfera, além de H_2SO_4 (Equação 7) e HNO_3 (Equação 8) (MATTOS et al., 2003):



O H_2O_2 em meio celular inativa diretamente outras enzimas, e na presença de íons Fe^{2+} , dá origem ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$, através da reação de Fenton, Equação 9) que, do grupo de espécies reativas do metabolismo do oxigênio (radical superóxido O_2^- , radical hidroperoxila HO_2 , H_2O_2 , como por exemplo), é a mais reativa em sistemas biológicos, contra o qual não existe defesa enzimática, e conduz a danos oxidativos.



Em situações de stress oxidativo, em que ocorre um desequilíbrio entre a geração de espécies reativas metabolismo do oxigênio e a atuação dos sistemas de defesa antioxidante, um radical hidroxila pode ser formado próximo a um DNA que esteja fixado à um metal, e que modificações de bases purínicas e pirimidínicas (Figura 5) poderão ocorrer, acarretando na inativação ou modificação deste DNA.

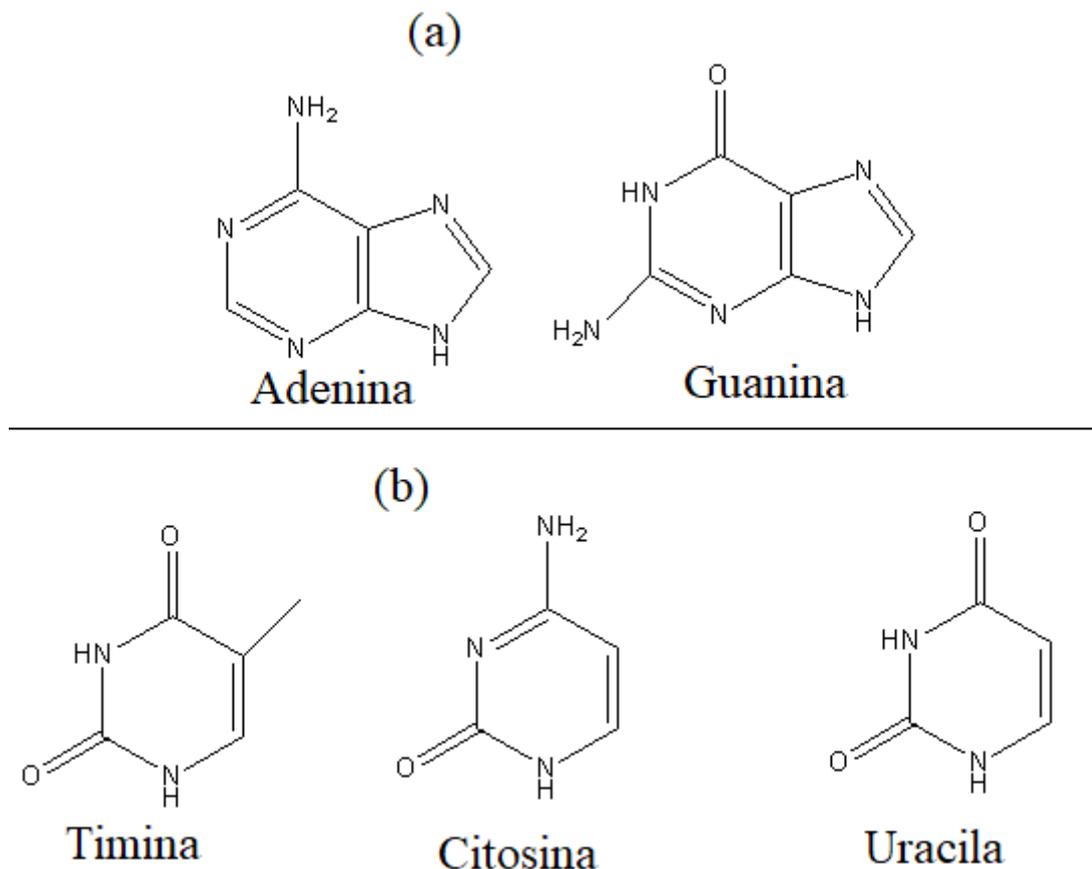


Figura 5: Representação das bases (a) purínicas (adenina e guanina) (b) pirimidínicas (citosina, timina e uracila)

Portanto, é de grande importância tratar este efluente buscando preservar o meio ambiente e minimizar os impactos ambientais provocados pelo peróxido de hidrogênio. Uma alternativa para a degradação do H_2O_2 , se baseia no uso de metaloenzimas, que empregam íons metálicos como cofatores, as catalases.

1.4 Catalase

Catalases são enzimas que catalisam a decomposição de peróxido de hidrogênio e são os principais defensores das células contra este metabólito gerado internamente.

O tipo mais comum da catalase é um tetrâmero, ou seja, possui quatro cadeias polipeptídicas na sua estrutura quaternária. Cada cadeia polipeptídica liga um grupo heme, semelhante ao que existe na hemoglobina (Figura 6), possuindo em cada grupo heme um íon de ferro.

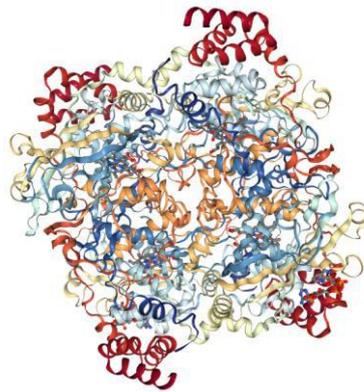


Figura 6: Estrutura quaternária da catalase de eritrócitos humanos, usada para proteger a hemoglobina, removendo H_2O_2 gerado pelos eritrócitos.

Outro tipo de catalase, distinto das heme-catalases, é o das manganês catalases (Mn-catalase) ou catalases não-heme. Mn-catalases são encontradas principalmente entre os procariontes e archaea, e são especialmente importantes sob um ponto de vista ambiental específico, isto é, em deficiência de ferro, ambiente microaerofílico, termoestabilidade e resistência ao cianeto. Um exemplo se encontra na Figura 7 que apresenta uma superposição de sítios ativo de dois tipos distintos de catalases não-heme, uma encontrada em uma cianobactéria (*Anabaena* PCC7120) (KatB) e a outra presente em *Lactobacillus plantarum* (LPC) (BIHANI et al., 2016)

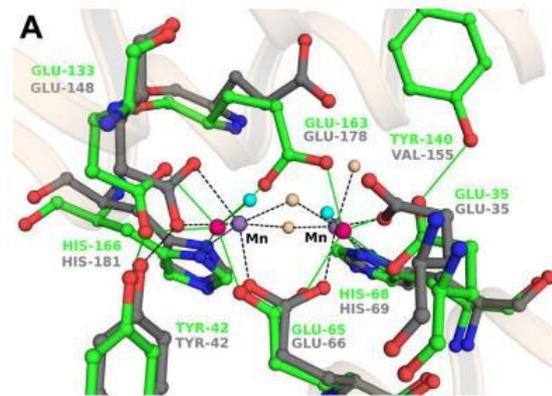


Figura 7: Superposição dos sítios ativos de dois tipos distintos de Mn-catalase (KatB e LPC).

Catalases também encontraram aplicações em várias indústrias, como laticínios, alimentos, cosméticos, têxteis e indústrias de semicondutores.

Assim, Mn-catalases podem atuar como modelos eficientes para concepção de catalisadores sintéticos para serem utilizados para diversos fins, entre eles, na diminuição de rejeitos ambientais (ALFONSO-PRIETO et al., 2009).

1.5 Catálise

Catálise é a área da Ciência que estuda o desenvolvimento, a caracterização, e a aplicação dos catalisadores, os quais podem ser definidos como sendo uma substância que, adicionada ao meio reacional, apresenta a capacidade de aumentar a velocidade de reação, sem ser consumido. Essa capacidade implica na formação de intermediários químicos, com menor energia de ativação. A catálise é de vital importância para a indústria química já que mais de 80% dos produtos químicos industriais passam por pelo menos uma etapa em que manifesta um processo catalítico. (BERNARDO-GUSMÃO, 2017)

Uma tentativa de se reutilizar catalisadores, se dá através do emprego de catalisadores heterogêneos, o qual não se encontra no mesmo estado físico que os demais reagentes. Uma maneira de sintetizá-los é através de englobamento ou adsorção de um composto de coordenação, utilizado em catálises homogêneas, em um substrato inorgânico ou orgânico. Ao fixar os complexos nestes materiais, formam-se catalisadores ativos e seletivos (MARQUES, 2017).

Por estar em uma fase diferente daquela dos demais reagentes, o processo de separação dos catalisadores heterogêneos com o efluente a ser tratado se torna mais fácil, uma vez que

podem ser empregados sistemas de separação como decantação ou filtração, podendo ser reutilizados, tornando assim, esses catalisadores vantajosos frente à catálise homogênea (FARIAS, 2009).

Os suportes utilizados na catálise heterogênea podem ser substratos orgânicos e/ou inorgânicos como, por exemplo, vidros porosos, zeólitas, argilas, sílicas, entre outros. Um exemplo de composto orgânico que pode atuar como suporte para o catalisador homogêneo estudado nesta pesquisa, transformando-o em heterogêneo é o uso da quitosana (MARQUES, 2017).

Visando uma alternativa para evitar o despejo de efluentes que contenham peróxido de hidrogênio foi sintetizado um catalisador heterogêneo para dar continuidade à pesquisa desenvolvida pelo grupo. Assim, Santos (2017) sintetizou, caracterizou e estudou a atividade de catalase do complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ e evidenciou a alta reatividade dele. Posteriormente, Marques (2017) realizou os ensaios de catálise que consistiam em verificar o comportamento de esferas de quitosana e complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ em diferentes pHs (3,5; 7,0 e 9,5). Os resultados confirmam que o valor de pH 9,5 foi o que apresentou maior liberação de gás oxigênio sendo considerado o valor de pH ótimo para a reação, concordando com os resultados descritos para o complexo isolado (Santos (2017))

Este trabalho visou, portanto, produzir um catalisador heterogêneo contendo sílica, quitosana e $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ buscando aumentar a resistência mecânica, já que esferas sintetizadas previamente apresentaram condições de biodegradabilidade, após poucos ciclos de reuso na degradação do peróxido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar esferas de quitosana e sílica de forma híbrida, contendo o composto de coordenação [bis-N-(2-hidroxietil)salicilaldiminato]cobre(II) avaliando sua atividade como catalisador heterogêneo na reação de degradação do peróxido de hidrogênio.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a quitosana através de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, Ressonância Magnética de ^{13}C e Difração de Raio-X;
- Extrair a sílica a partir da casca de arroz, calculando o seu rendimento;

- Caracterizar a sílica oriunda da casca de arroz através de Espectroscopia de Absorção do Infravermelho, Difração de Raio-X e Fluorescência de raios X;
- Caracterizar o complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ através das análises de Espectroscopia de Absorção do Infravermelho, Difração de raios X e Fluorescência de raios X;
- Sintetizar as esferas à base de quitosana e sílica, utilizando tripolifosfato de sódio como agente reticulante, a qual foi usada para imobilizar o complexo de Cu^{2+} , produzindo assim, um catalisador heterogêneo;
- Caracterizar as esferas modificadas com e sem o complexo através das seguintes análises: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e Fluorescência de raios X;
- Testar qualitativamente a atividade do complexo, das esferas de quitosana com sílica (padrão), e das esferas modificadas com complexo de cobre (II) na degradação de peróxido de hidrogênio.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção de Sílica a partir de casca de arroz

Inicialmente foram pesados 10,0 g de casca de arroz (cedidas gentilmente pela Ciagro Alimentos LTDA), que sofreram uma digestão ácida inicialmente, adicionando 150mL a uma solução de HCl 10% v/v, a mistura manteve-se em agitação e aquecimento a 90°C durante 1 hora. Após essa digestão, o sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada até pH neutro e mantido em estufa a 60°C durante 2 horas. Em seguida, a casca de arroz previamente tratada e seca foi levada à mufla a 600°C por 2 horas. A caracterização da sílica foi realizada através das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (IV).

3.2 Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$

A síntese do complexo foi realizada conforme a dissertação de Mestrado reportada por Santos (2017), indicada em 3.2.1 e 3.2.2

3.2.1 Síntese do ligante N-(2-hidroxietil)salicilaldimino (L)

Em um balão de fundo redondo contendo 20 mL de metanol foram adicionados 3 mL de etanolamina (50 mmol, $61,08 \text{ g mol}^{-1}$, $1,012 \text{ g mL}^{-1}$) e, lentamente, 5,3 mL de salicilaldeído (50 mmol, 122 g mol^{-1} ; $1,146 \text{ g mL}^{-1}$). A solução de coloração amarela foi mantida sob agitação magnética por 2 horas à temperatura ambiente e em seguida rotoevaporada por 1h30min a 40°C . Após isso, o líquido resultante amarelo de aspecto oleoso foi reservado em geladeira, com rendimento qualitativo. A Figura 8 representa a síntese do ligante.

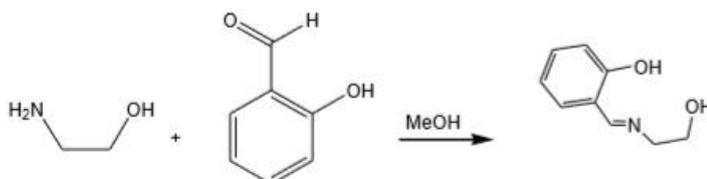


Figura 8: Representação da síntese do ligante salenol.

3.2.2 Síntese do complexo [Bis-N-(2-hidroxietil)salicilaldiminato]cobre(II)-[Cu(salenol)₂]

Em um béquer contendo 20 mL de metanol foram adicionados 2 mmol do L (0,280 mL) e solubilizado 1mmol de acetato de cobre (II) monohidratado (0,200 g) formando uma solução verde escura, que permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 1h30min. Os cristais de cor verde-oliva foram recolhidos, com rendimento de 90%, após três dias de repouso da solução sobre a bancada. A Figura 9 representa a síntese do composto [Cu(salenol)₂]

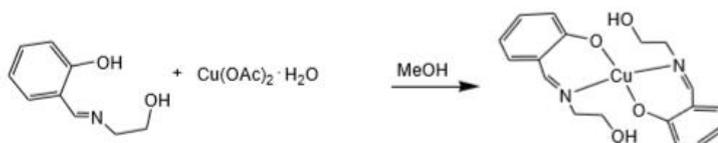


Figura 9. Representação da síntese do complexo [Cu(salenol)₂].

3.3 Síntese das esferas

3.3.1 Síntese de esfera de quitosana e sílica (esfera EQS)

Foram dissolvidos, com agitador magnético, 2,0g de quitosana da marca Acros Organics, pertencente ao lote A0309160 com o código 349051000, em 50 mL de solução de ácido acético 5% previamente preparada, até completa dissolução. De forma paralela realizou-se uma dispersão de SiO₂ obtida da casca de arroz, em tetraetilortosilicato (TEOS) (95%). Essa

dispersão, que continha quantidades equimolares de Si das duas fontes, foi adicionada à solução de quitosana, mantendo-se a agitação constante, o que formou uma mistura quitosana e sílica (na proporção (1:1,5) de acordo com o trabalho de SALGADO e VALENTINI (2015).

Em seguida, a mistura quitosana e sílica foi gotejada em 100mL de solução aquosa de tripolifosfato de sódio 10%. Ao final do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24h para afirmar a total reticulação das esferas pelo agente reticulante. As esferas obtidas foram lavadas com água destilada até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. Por fim, as esferas foram levadas para estufa a 50°C por 24h para secagem. Ao término da secagem, as esferas foram guardadas em dessecador.

Essas esferas contendo somente quitosana e sílica foram denominadas EQS.

3.3.2 Esferas de quitosana e sílica contendo com o complexo de Cu^{2+} (esfera EQSC)

O procedimento para a preparação das esferas de quitosana e sílica foi a mesma realizada no item 3.2.1, mas na mistura quitosana e sílica foi inserido o complexo responsável pela degradação do peróxido.

Dessa forma, adicionou-se 0,6g de complexo junto a quitosana e sílica, mantendo a agitação até homogeneidade. Em seguida, a suspensão foi gotejada em 100mL de solução aquosa de tripolifosfato de sódio 10% (Figura 4). Ao final do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24h para a reticulação (quitosana/sílica/complexo) pelo tripolifosfato de sódio. As esferas foram lavadas com água destilada até a água de lavagem estar com pH neutro. Por fim, as esferas foram levadas para estufa à 50°C por 24h para secagem. Ao término da secagem, as esferas foram guardadas em um dessecador. Essas foram denominadas EQSC.



Figura 10. Obtenção das esferas EQSC.

3.4 Estudo da atividade catalítica frente à degradação de H₂O₂ pelas esferas EQS e EQSC - Catálise heterogênea

Os ensaios realizados utilizando as EQSC na degradação do peróxido de hidrogênio foram divididos em duas etapas de estudo, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Ensaios realizados utilizando as EQSC na degradação do peróxido de hidrogênio.

Primeira Etapa Estudo do efeito do pH Tempo: 50 min			Segunda Etapa Estudo do efeito da massa EQSC Tempo: 30 min		
Tubos	Variação no valor do pH	Massa EQSC (g)	Tubos	pH	Variação da massa (g)
1	7,5	0,20	1	9,5	0,10
2	8,5		2		0,15
3	9,5		3		0,20
		4	0,25		

Na primeira etapa (Tabela 1) foi realizado um teste com acompanhamento fotográfico de 50 minutos para os valores de pH de 7,5; 8,5 e 9,5, a fim de se avaliar o comportamento dessas esferas em um valor de pH ideal.

Para o estudo do efeito do pH na velocidade de reação foram usados dois tampões biológicos: o ácido 2-[4-(2-Hidroxietil)-1-piperazino]-etanossulfônico (HEPES), e o ácido 2-[N-cicloexilamino]etanossulfônico (CHES).

Assim, nos tubos de ensaio 1, 2 e 3 do primeiro experimento (Tabela 1) foram adicionados 0,2 g das esferas EQSC, 1,5 mL de tampão (HEPES pH 7,5 e 8,5 ou CHES pH 9,5), 0,5 mL de água destilada e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio. Vale ressaltar que o

experimento foi repetido para a EQS (padrão) no valor de pH 9,5, a fim de avaliar a atividade dessa esfera frente ao ataque do peróxido.

Paralelamente, a segunda etapa foi realizada para a atividade das esferas com complexo avaliando da variação de sua massa: 0,10 g; 0,15 g; 0,20 g e 0,25 g, mantendo o valor de pH em 9,5; 1,5 mL de tampão; 0,5mL de água destilada e 1,0mL de peróxido de hidrogênio. Para este experimento foi utilizada solução de tampão biológico, CHES com valor de pH 9,5.

Em um teste qualitativo, após 24h do início da reação foi adicionado mais 1,0mL de H₂O₂ aos tubos, a fim de verificar a possibilidade de manutenção da reação, visando um possível reuso do material.

3.5. Instrumentação

3.5.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Esta técnica foi empregada com o objetivo de identificar grupos funcionais esperados no material obtido. Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos através de um espectrofotômetro Thermo Nicolet 6700FT-/IR, com leituras na região de 4000-400 cm⁻¹, do Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. As amostras foram moídas, homogeneizadas e prensadas em pastilhas de KBr.

3.5.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN CP-MAS de ¹³C)

A análise de RMN de ¹³C foi realizada para se determinar o grau de desacetilação da Quitosana (GD). O espectro foi obtido através de um espectrômetro Bruker, modelo AvancerIII400 (400 MHz), do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos do Departamento de Química Orgânica (LABRMN) do Instituto de Química da UFRJ. A análise foi realizada nas seguintes condições: frequência de 10KHz, tempo de contato de 1800 µs e tempo de reciclo (D1) de 13s.

3.5.3. Difração de raios X pelo método do pó

Esta técnica permitiu fazer uma análise morfológica do material, permitindo, assim, verificar sua cristalinidade. As difrações de raios X pelo método do pó, foram realizadas em

um difratômetro RIGAKU de modelo Ultima IV e gerador de raios X de alta frequência. O tubo foi de raios X de cobre, corrente de 20 mA, foco normal e tensão de 40 kW. As medidas foram realizadas no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com velocidade de varredura de $10^\circ/\text{minuto}$ em etapas de $0,02^\circ$.

3.5.4. Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica permitiu analisar a composição elementar de possíveis contaminantes presentes na quitosana e no complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$. A fluorescência de raios X foi realizada para determinar possíveis espécies inorgânicas presentes na amostra de EQS e EQSC. Por sua vez, para o complexo de cobre utilizou-se um outro método do equipamento que quantifica também carbono, esse método é chamado de matriz orgânica. A análise foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva através de um aparelho Bruker S8 Tiger localizado no Instituto de Química Departamento de Físico-Química.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da quitosana

A caracterização da quitosana foi realizada através das análises de IV, RMN de ^{13}C e DRX.

4.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A análise do espectro no infravermelho da quitosana, se apresenta na Figura 11, juntamente com os seus picos característicos na Tabela 2.

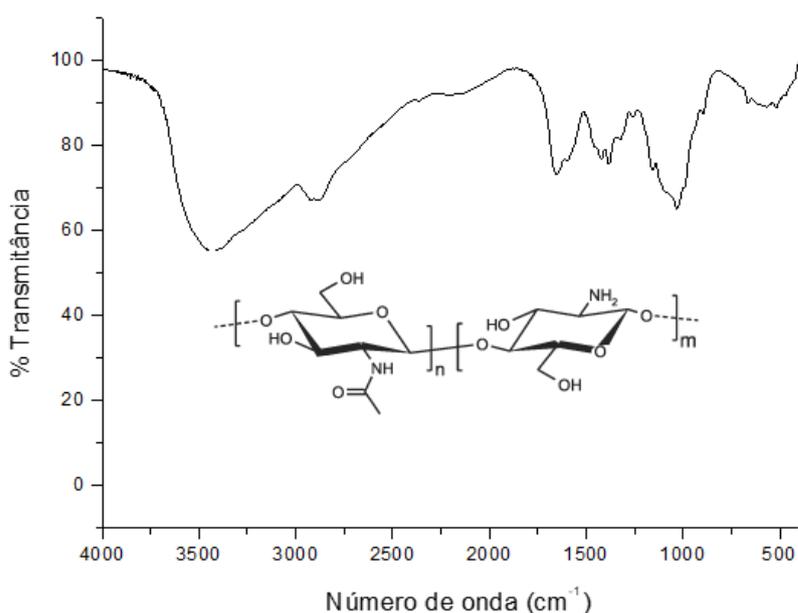


Figura 11. Espectro no infravermelho da quitosana.

Tabela 2. Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho para a quitosana.

Atribuição	Quitosana (cm ⁻¹)	Referência (cm ⁻¹) (PAVIA et al.,2013)
$\nu_{\text{N-H}}$	Sobreposta pela banda de O-H	3500-3300
$\nu_{\text{O-H}} \text{ álcool}$	3446	3650-3200
$\nu_{\text{C-H}} \text{ CH}_3$	2924	3000-2840
$\nu_{\text{C=O}} \text{ amida}$	1654	1680-1630
$\nu_{\text{N-H}} \text{ amina}$	1592	1650-1560

Na região de 3500-3300 cm⁻¹ do espectro da Figura 11 aparece uma banda característica do estiramento da ligação O-H do álcool. Essa banda tem uma característica larga, uma vez que este pode estar sobreposto à banda correspondente ao estiramento da ligação N-H da amina (PAIVA et al., 2012). Já na região de 3000- 2840 cm⁻¹ do espectro, estão presentes as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-H do grupo metila. Na região entre 1680-1630 cm⁻¹ é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=O da amida, presente na quitosana. Por fim, entre 1650-1560 cm⁻¹ é possível observar a banda correspondente a deformação angular da ligação N-H da amina.

4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

O grau de desacetilação (GD) da quitosana foi calculado com a finalidade de se determinar a eficiência da desacetilação alcalina da quitina através do espectro Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C da quitosana no estado sólido. Quanto maior o GD, maior a quantidade de quitosana.

O cálculo do GD foi realizado a partir da Equação (10).

$$\text{GD}(\%) = 100 - \left[100 \times \frac{I_{\text{N-CH}_3}}{\frac{1}{6} \times (I_{\text{C}_1} + I_{\text{C}_2} + I_{\text{C}_3} + I_{\text{C}_4} + I_{\text{C}_5} + I_{\text{C}_6})} \right] \quad \text{Eq.10}$$

Onde: I_{C_1} a I_{C_6} são referentes às áreas integradas dos sinais provenientes dos carbonos CHO da cadeia polissacarídica e $I_{\text{N-CH}_3}$ é referente à área integrada do sinal proveniente do carbono CH_3 do radical acetamida.

O espectro de ^{13}C da quitosana segue a seguir (Figura 12).

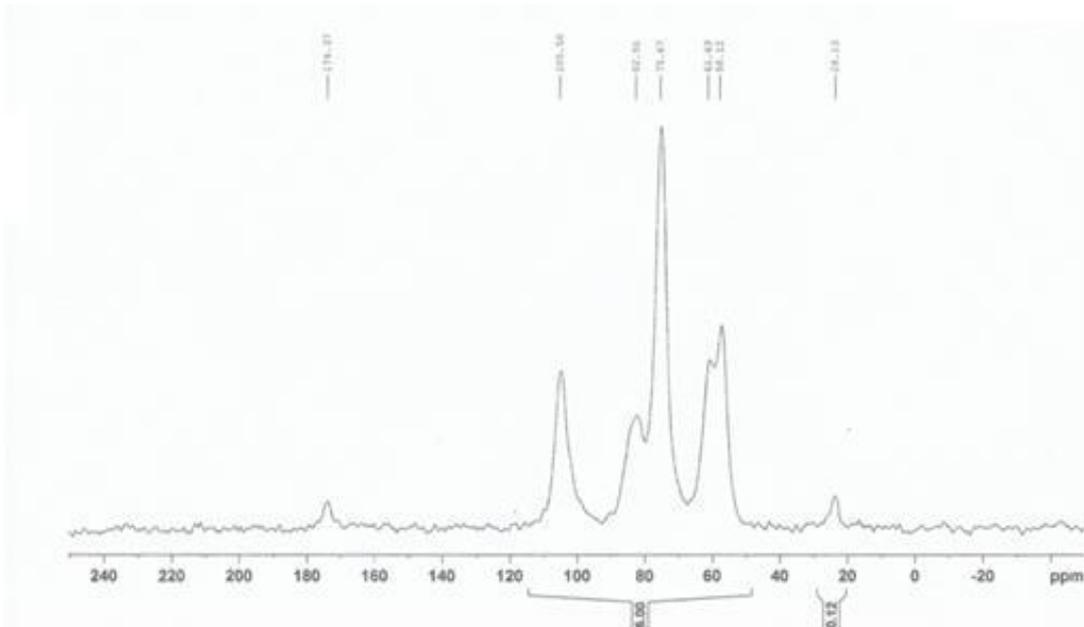


Figura 12. Espectro de ressonância magnética nuclear de C^{13} para a quitosana

A partir da Figura 12, o GD calculado foi de 88%, correspondendo a ocorrência da troca dos grupos amino da quitina por grupos hidroxila característicos da quitosana, conforme Figura 1, indicando que a substância pode ser caracterizada como quitosana, uma vez que seu GD é superior a 50% (CANELLA e GARCIA, 2001).

4.2 Sílica da Casca de Arroz

4.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A análise do espectro no infravermelho da sílica oriunda da casca de arroz, se apresenta na Figura 13, juntamente com os seus picos característicos na Tabela 3.

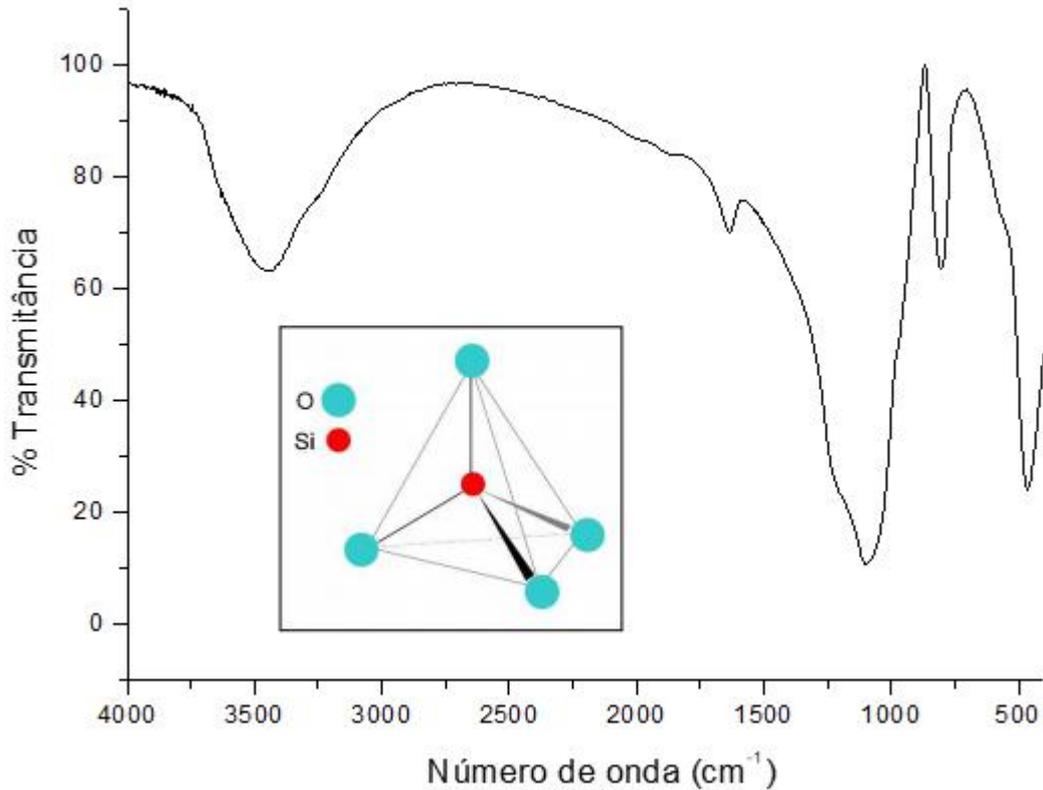


Figura 13. Espectro vibracional na região no infravermelho da sílica obtida da casca de arroz em pastilhas de KBr.

Tabela 3: Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho para a sílica obtida a partir da casca de arroz.

Vibração	SiO ₂ (cm ⁻¹)	Referência (VINODA,2015)
ν O-H	3449	3486
ν H-O-H	1640	1640
ν Si-O-Si	1095	1090
ν Si-OH	Sobreposta à banda Si-O-Si	950
ν Si-O-Si	804	801
ν Si-O-Si	440	466

Através da Figura 13 pode-se observar o espectro algumas bandas em 3449 cm⁻¹ que indicam um estiramento O-H. Em 1640 cm⁻¹ indica uma deformação angular tipo tesoura H-O-H. Nas bandas 440 cm⁻¹, 804 cm⁻¹ e 1095 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração de flexão,

vibração de estiramento simétrico e vibração de estiramento assimétrico do Si-O-Si, respectivamente. A existência desses picos indica que a sílica consiste em ligações Si-O com hidroxilas na superfície (VINODA e VINUTH, 2015) (CHEN et al., 2014).

4.2.2 Difração de Raios X

A Figura 14 apresenta o difratograma da sílica extraída da casca de arroz.

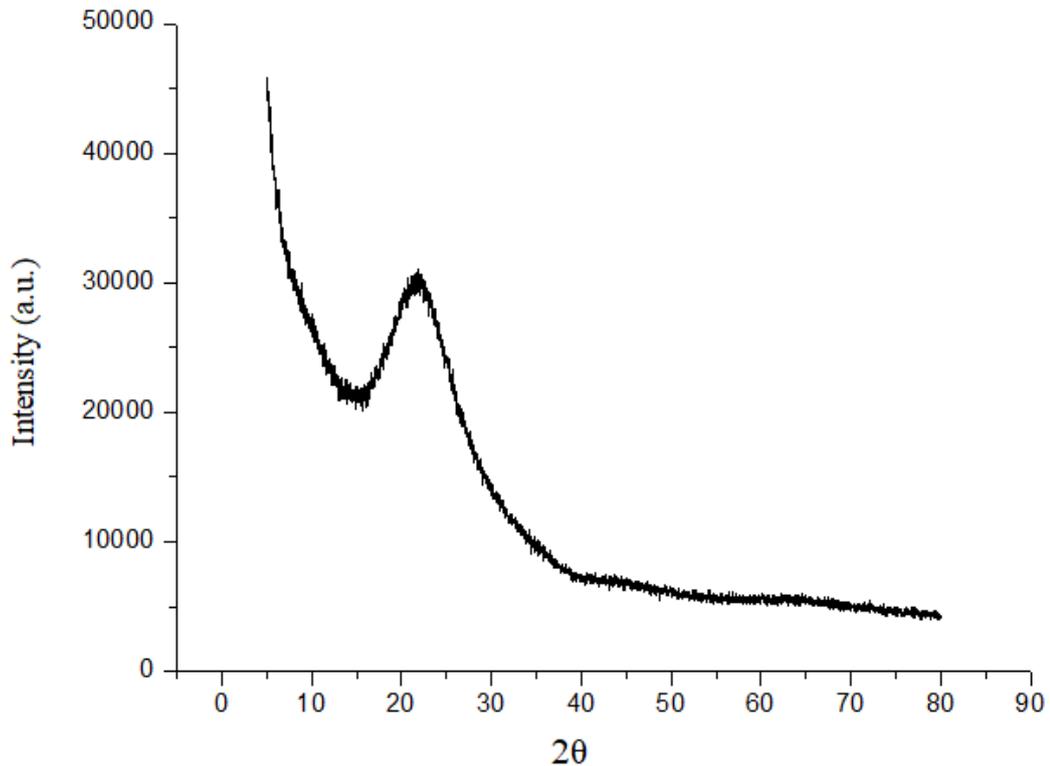


Figura 14. Difração de raios X da sílica extraída da casca de arroz utilizada neste trabalho.

No difratograma apresentado na Figura 14, mostra uma banda alargada entre 15 e 30° característicos da sílica, de acordo com Ferreira 2012 e Vinoda 2015 e Fernandes 2016. Por sua vez, a banda encontrada indica que a sílica presente na casca de arroz trabalhada foi a amorfa, a qual possui estrutura semelhante. As temperaturas estão reportadas em 1.2.

4.2.3 Rendimento

10g de CCA foram utilizadas e obteve-se 1,4g de sílica, portanto, o rendimento foi de 14%.

4.2.4 Fluorescência de raios X

Pela tabela 4 apresenta a porcentagem de sílica presente obtida através da análise de FRX. A tabela completa está no apêndice 4

Tabela 4: Composição química SiO₂ obtida por FRX

Composição química	Porcentagem (%)
MgO	0,1483
Al ₂ O ₃	0,0529
SiO ₂	95,3465
P ₂ O ₅	0,6657
SO ₃	0,2329
Cl	0,0367
K ₂ O	2,5140
CaO	0,2922
MnO	0,5770
Fe ₂ O ₃	0,1082
ZnO	0,0121
Nb ₂ O ₅	0,0134

Por essa análise, que se encontra na tabela 4, comprova-se que essa sílica tem pureza de 95,3465%.

4.3 Caracterização do complexo [Cu(salenol)₂]

A caracterização completa do complexo de cobre (II) descrito neste trabalho foi realizada previamente pelo grupo de pesquisa, reportado por Santos (2017).

Neste trabalho foram descritas a síntese e caracterização físico química do complexo [Cu(salenol)₂], bem como a proposta de estrutura molecular baseada em dados de difração de raios X de monocristal, confirmando sua proposta de estrutura.

4.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros no infravermelho apresentaram as bandas características dos grupos funcionais pertencentes ao ligante com alguns deslocamentos. As bandas de cada complexo foram comparadas com as bandas do ligante livre para permitir melhor visualização nos deslocamentos, consequentes da formação do composto.

Assim, a Figura 15 apresenta o espectro de absorção do [Cu(salenol)₂], juntamente com os picos principais apresentados na Tabela 4.

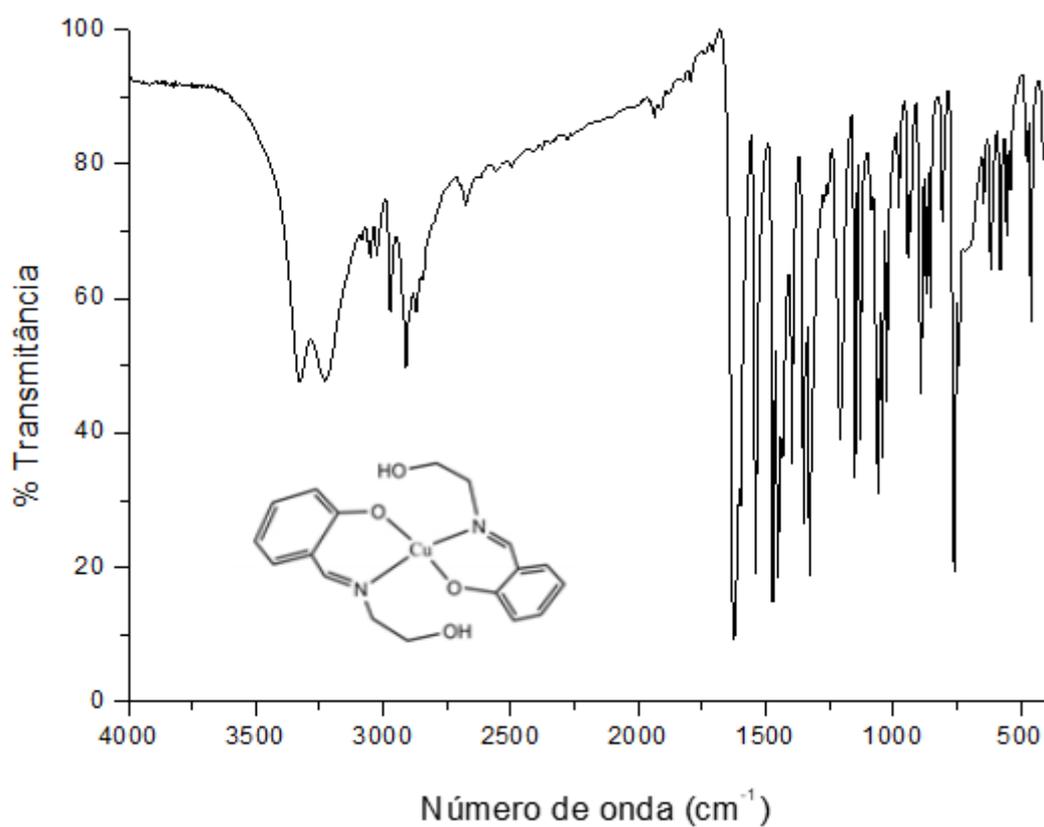


Figura 15. Espectro vibracional na região no infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ em pastilhas de KBr.

Tabela 5. Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho para o complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$.

Atribuição	$[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$
$\nu (\text{O-H})_{(\text{álcool})}$	3328
$\nu (\text{C-H})_{(\text{aromático})}$	3050
$\nu (\text{C=N})_{(\text{imina})}$	1624
$\nu (\text{C=C})_{(\text{aromático})}$	1600
$\nu (\text{C-O})_{(\text{fenol})}$	1207
$\nu (\text{C-O})_{(\text{álcool})}$	1084
$\nu (\text{C-H})_{(\text{CH}_2)}$	2911
$\delta (\text{C-H})_{(\text{aromático})}$	760
$\delta (\text{C=C})_{(\text{aromático})}$	644
$\delta (\text{C-H})_{(\text{CH}_2)}$	1471
$\delta (\text{O-H})_{(\text{fenol})}$	-

Ao analisar os espectros, nota-se que o composto apresentou bandas na faixa de 3431 e 3328 cm^{-1} que sugerem deformações no plano do (O-H)(álcool), a dificuldade na indicação um número de onda mais específico ocorre assim como no espectro do ligante livre, como reportado por Santos. Além disso, nessa região é observada a banda de 3050 cm^{-1} que pode ser relacionada ao estiramento da ligação C-H aromático

Uma banda fina e intensa na região de 1650 a 1624 cm^{-1} evidencia a presença do grupo funcional imina.

Foram identificadas, também, absorções características das deformações axiais da ligação C=C do anel aromático no intervalo 1613 – 1597 cm^{-1} , referentes ao grupo fenol presente no ligante.

O estiramento do grupo (C-O)(fenol) apresentou um perfil fino e definido na região 1300 – 1192 cm^{-1} . Deformações angulares resultantes das ligações (C-H)(CH₂) estão, provavelmente, no intervalo 1472 – 1446- cm^{-1} .

Sinais intensos correspondentes às deformações axiais de (C-O)(álcool) foram identificadas em 1088 – 1067 cm^{-1} . Encontraram-se também absorções resultantes das deformações angulares das ligações C=C(aromático) entre 644 e 623 cm^{-1} .

Pode-se, portanto, inferir que as principais bandas atribuídas aos grupos funcionais presentes no ligante estão presentes no complexo obtido e em concordância com a estrutura.

4.3.2 Difração de Raio X

O padrão de difração de raios X foi obtido para o complexo [Cu(salenol)₂], Figura 16. É possível observar que o padrão obtido apresenta picos bastante finos e mais intensos em valores de 2θ inferiores à 20° sendo os de maior intensidade aqueles encontrados um pouco inferiores à 10°, evidenciando a alta cristalinidade do composto.

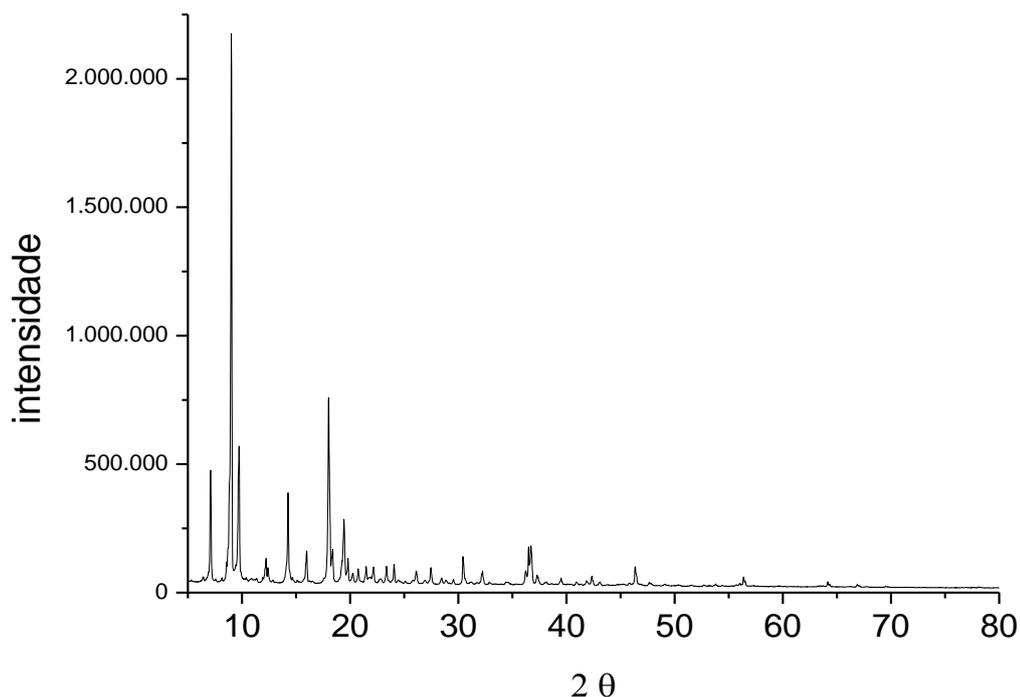


Figura 16. Padrão de difração de raios X obtido para o complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ isolado.

A análise por difração de raios X pelo pó fornece informações sobre a estrutura cristalina do material. Através da Figura 16, pode-se observar picos estreitos, mostrando que o material apresenta, além de alta cristalinidade, alta pureza.

4.3.3 Fluorescência de raios X

A Tabela 6 apresenta os principais metais da composição química elementar do complexo de cobre (II). A ficha completa encontra-se no Apêndice 2.

Tabela 6. Composição química obtida pela técnica de FRX.

Composição química elementar	Porcentagem (%)
CH ₂	91,30
Cu	8,60

Foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X com a finalidade de verificar se o complexo estava puro, livre de uma possível contaminação. Nesta análise também foi avaliada a quantidade de cobre inserida dentro do complexo. Para isso, o equipamento oferece a função de avaliar no método de matriz orgânica, isso quer dizer, que tudo que não for metal é avaliado como sendo carbono e hidrogênio. Comprovando assim, que a maior porcentagem 91,3%

(Tabela 4), foi considerando CH_2 , indicando ser a parte orgânica do complexo, já o valor de 8,6% indica a quantidade de cobre inserida no mesmo.

4.4 Caracterização EQS

As esferas EQS foram caracterizadas através das análises de IV e FRX.

4.4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A análise do espectro no infravermelho das EQS, se apresenta na Figura 17, juntamente com os seus picos característicos na Tabela 7.

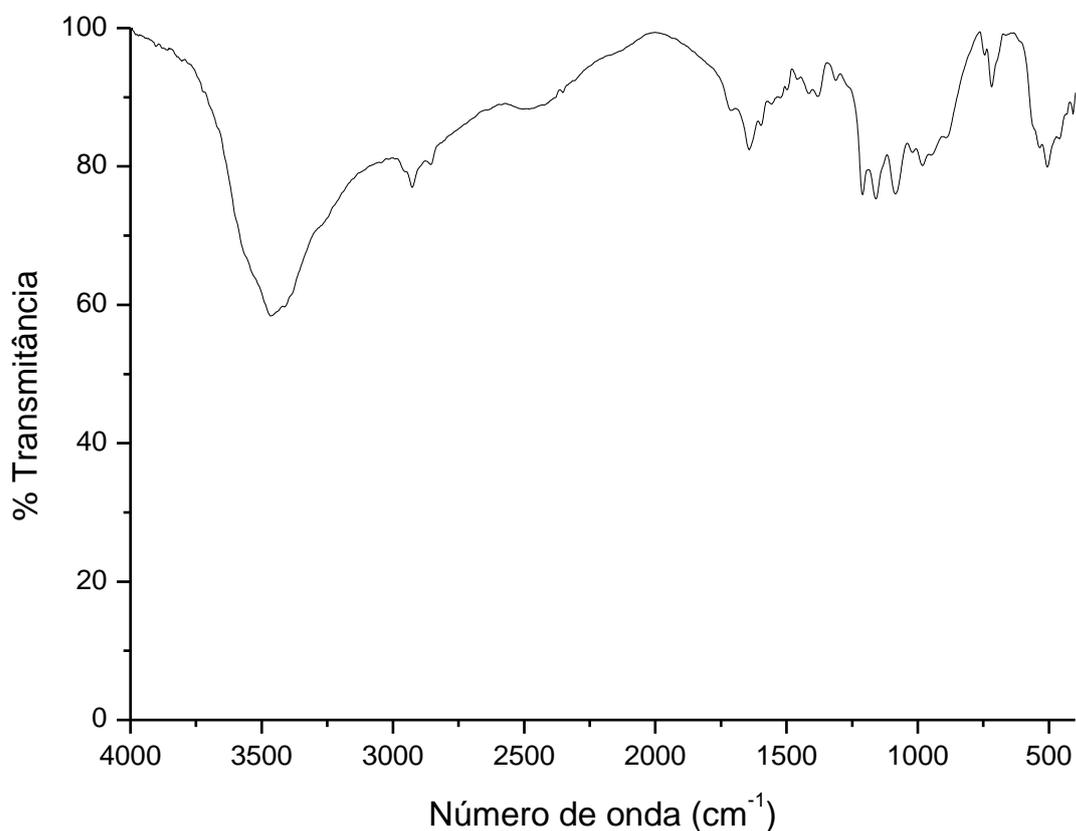


Figura 17. Espectro no infravermelho das EQS em pastilhas de KBr.

Tabela 7: Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho da EQS.

Atribuição	EQS (cm ⁻¹)	Quitosana (cm ⁻¹)	Sílica (cm ⁻¹)
v _{O-H} álcool	3447	3446	3449
v _{N-H} amina	Sobreposta pela banda de O-H	Sobreposta pela banda de O-H	-
v _{C-H} metila	2927	2924	-
v _{C=O} amida	1643	1654	-
v _{N-H} amina	1592	1592	-
v _{Si-O-Si}	1086	-	1095
v _{Si-OH}	944	-	Sobreposta pela banda de Si-O-Si
v _{Si-OH}	804	-	804
v _{Si-O-Si}	500	-	440

Na região de 3500-3300 cm⁻¹ do espectro da Figura 17, aparece uma banda característica do estiramento da ligação O-H do álcool. Essa banda pode estar sobreposta à banda correspondente ao estiramento da ligação N-H da amina (PAIVA et al., 2012). Nota-se também que a banda que confere a região entre 3700-3200 cm⁻¹ também está sobreposta pela banda de O-H do álcool. Já na região de 3000- 2840 cm⁻¹ do espectro, estão presentes as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-H do grupo metila. Na região entre 1680-1630 cm⁻¹ é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=O da amida, presente na quitosana. Entre 1650-1560 cm⁻¹ é possível observar a banda correspondente a deformação angular da ligação N-H da amina. E as últimas bandas em 1086 cm⁻¹, 944 cm⁻¹, 804 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ conseguem mostrar a presença de silício na amostra que correspondem a ligação Si-O-Si e Si-OH, tipo vibração de flexão, estiramento simétrico e estiramento assimétrico (VINODA e VINUTH, 2015) (CHEN et al., 2014).

4.4.2 Fluorescência de raios X

A Tabela 8 mostra os principais elementos da composição química da EQS.

Tabela 8: Composição Química das EQS obtida pela técnica de FRX.

Composição química	Porcentagem (%)
P ₂ O ₆	62,6
Na ₂ O	38,6
SiO ₂	0,89

Através da Tabela 6, observa-se as altas porcentagem de óxido de fósforo (62,6%) e de sódio (38,6%), devido ao uso do agente reticulante tripolifosfato de sódio. Foi comprovado também a inserção da sílica nas esferas, afirmando a resistência mecânica ao obtê-las, fato que impediu sua maceração para uma possível análise de Difração de raios X.

Além desta composição química, a esfera também contém, carbono e nitrogênio (provenientes da quitosana), mas essa técnica não permitiu medir esses elementos, devido suas massas atômicas serem baixas. A menor massa atômica que o equipamento Bruker S8, consegue detectar, se refere ao sódio.

4.5 Caracterização EQSC

A esfera EQSC foi caracterizada através das análises de IV e FRX.

4.5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A análise do espectro no infravermelho da EQSC, apresenta-se na Figura 18, juntamente com os seus picos característicos na Tabela 9.

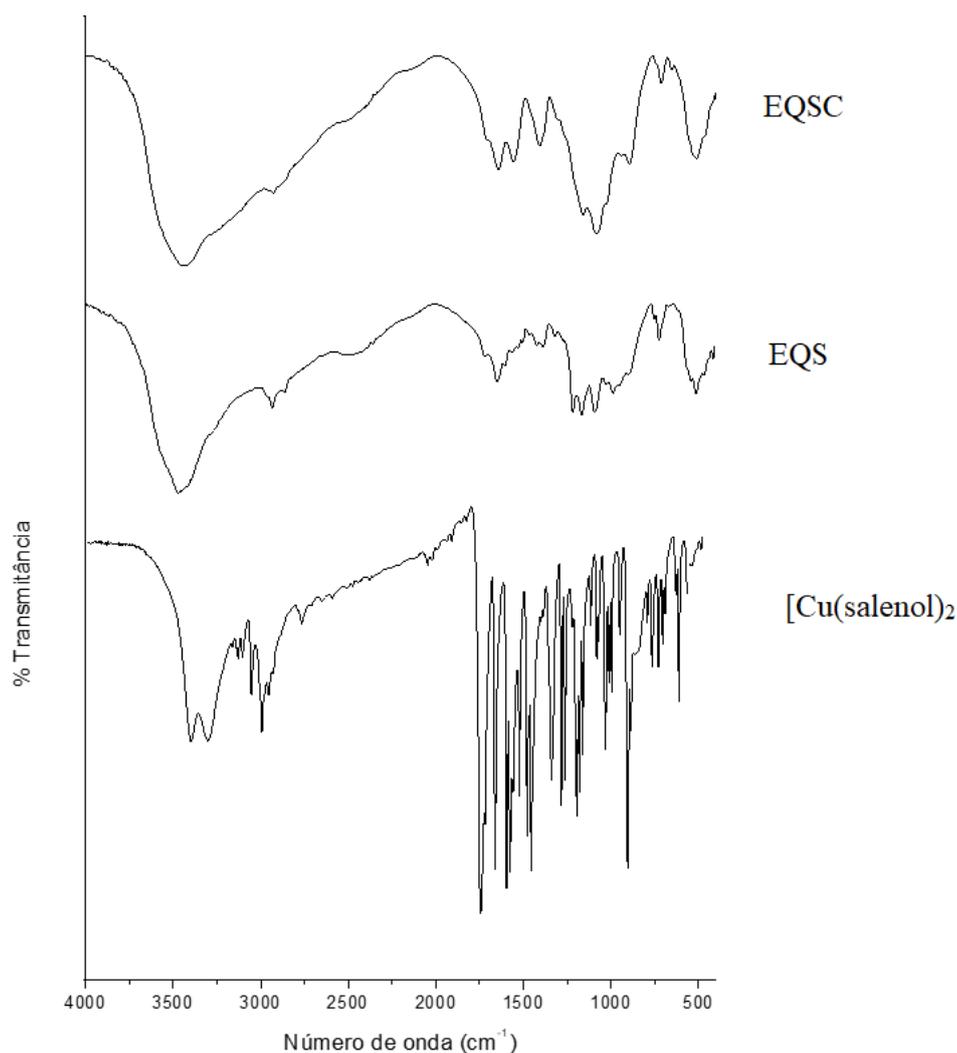


Figura 18. Espectro Infravermelho da EQSC, EQS e $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ em pastilhas de KBr.

Tabela 9: Atribuição das principais bandas dos espectros na região no infravermelho da EQSC.

Atribuição	EQSC (cm^{-1})	EQS (cm^{-1})	$[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ (cm^{-1})
$\nu_{\text{O-H}}$ álcool	3431	3457	3328
$\nu_{\text{C-H}}$ (ar.)	Sobreposta pela banda de O-H	-	3051
$\nu_{\text{N-H}}$ amina	Sobreposta pela banda de O-H	Sobreposta pela banda de O-H	-
$\nu_{\text{C-H}}$ metila	2927	2927	-
$\nu_{\text{C=N}}$ imina	1690	-	1632
$\nu_{\text{C=O}}$ amida	1642	1643	-
$\nu_{\text{N-H}}$ amina	1560	1592	-
$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	1083	1086	-
$\nu_{\text{Si-OH}}$	950	944	-
$\nu_{\text{Si-OH}}$	-	804	-
$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	509	500	-

Na região de 3500-3300 cm^{-1} do espectro da Figura 18, aparece uma banda característica do estiramento da ligação O-H do álcool. Essa banda tem uma característica larga, uma vez que este pode estar sobreposto à banda correspondente ao estiramento da ligação N-H da amina (PAIVA et al., 2012). Nota-se também que a banda que confere a região entre 3700-3200 cm^{-1} também está sobreposta pela banda de O-H do álcool. Já na região de 3000- 2840 cm^{-1} do espectro, estão presentes as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-H do grupo metila. Na região entre 1680-1630 cm^{-1} é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=O da amida, presente na quitosana. Entre 1650-1560 cm^{-1} é possível observar a banda correspondente a deformação angular da ligação N-H da amina. Temos também um estiramento C=N de imina, que gera uma absorção de intensidade variável na faixa de 1690-1640 cm^{-1} (PAIVA et al., 2012). Analogamente à EQS, temos bandas em 1083 cm^{-1} , 950 cm^{-1} e em 509 cm^{-1} conseguem mostrar a presença de silício na amostra que correspondem a ligação Si-O-Si e Si-OH, tipo vibração flexão, estiramento simétrico e estiramento assimétrico. (PAIVA et al., 2012) (VINODA e VINUTH, 2015) (CHEN et al., 2014).

Através da deconvolução da região entre 1550-1700 cm^{-1} (Figura 19) pôde-se comprovar a banda em torno de 1632 cm^{-1} a qual apresentava-se, inicialmente, encoberta mas que evidencia a presença do grupo C=N presente no ligante imina do complexo de cobre (II). Assim, mostra-se que o complexo está presente no material obtido.

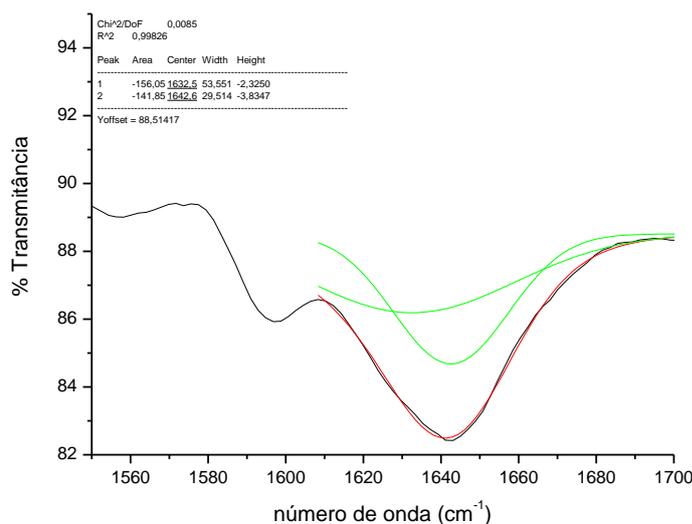


Figura 19. Deconvolução do espectro no infravermelho das EQSC na região entre 1550 e 1700 cm^{-1} .

4.5.2 Fluorescência de raios X

A Tabela 10 mostra os principais elementos da composição química da EQSC.

Tabela 10: Composição Química das EQSC obtida pela técnica de FRX.

Composição química	Porcentagem (%)
P ₂ O ₆	56,0
Na ₂ O	34,0
SiO ₂	2,7
CuO	→ 5,9
Fe ₂ O ₃	0,42

$$\frac{Cu}{CuO} = \frac{63,54}{79,55} = 79,89\% \quad 0,0059 \times 0,7989 = 4,69\% \text{ de cobre na esfera EQSC.}$$

Ao observar a Tabela 8, nota-se a presença de cobre, indicando que ele está presente na obtenção das EQSC. A presença dos óxidos de fósforo e sódio são provenientes do agente reticulante, comprovados na Tabela 6. A inserção da sílica também foi confirmada.

4.6 Atividade catalítica

4.6.1 Atividade das esferas híbridas de quitosana com sílica

Este teste foi realizado a fim de se verificar a atividade catalítica das esferas de quitosana com sílica (padrão) frente à degradação de peróxido de hidrogênio. A Figura 20 apresenta a foto ilustrativa do experimento realizado após 50min da adição dos reagentes.



Figura 20. Atividade da esfera EQS (padrão) frente ao peróxido de hidrogênio.

Através da Figura 20 foi observado, como esperado, que as esferas de quitosana com sílica não apresentam atividade catalítica frente à degradação de peróxido de hidrogênio.

4.6.2 Atividade das esferas híbridas de quitosana com sílica e complexo

Inicialmente, foi realizado um teste para verificar a influência do pH na velocidade de reação da degradação do peróxido de hidrogênio, buscando definir qual o pH ideal (7,5, 8,5, e 9,5) para a reação. As Figuras 21 e 22 apresentam o acompanhamento fotográfico deste ensaio, onde os tubos 1, 2, 3 e 4 correspondem: EQS, EQSC pH 7,5; EQSC 8,5 e EQSC 9,5 respectivamente.

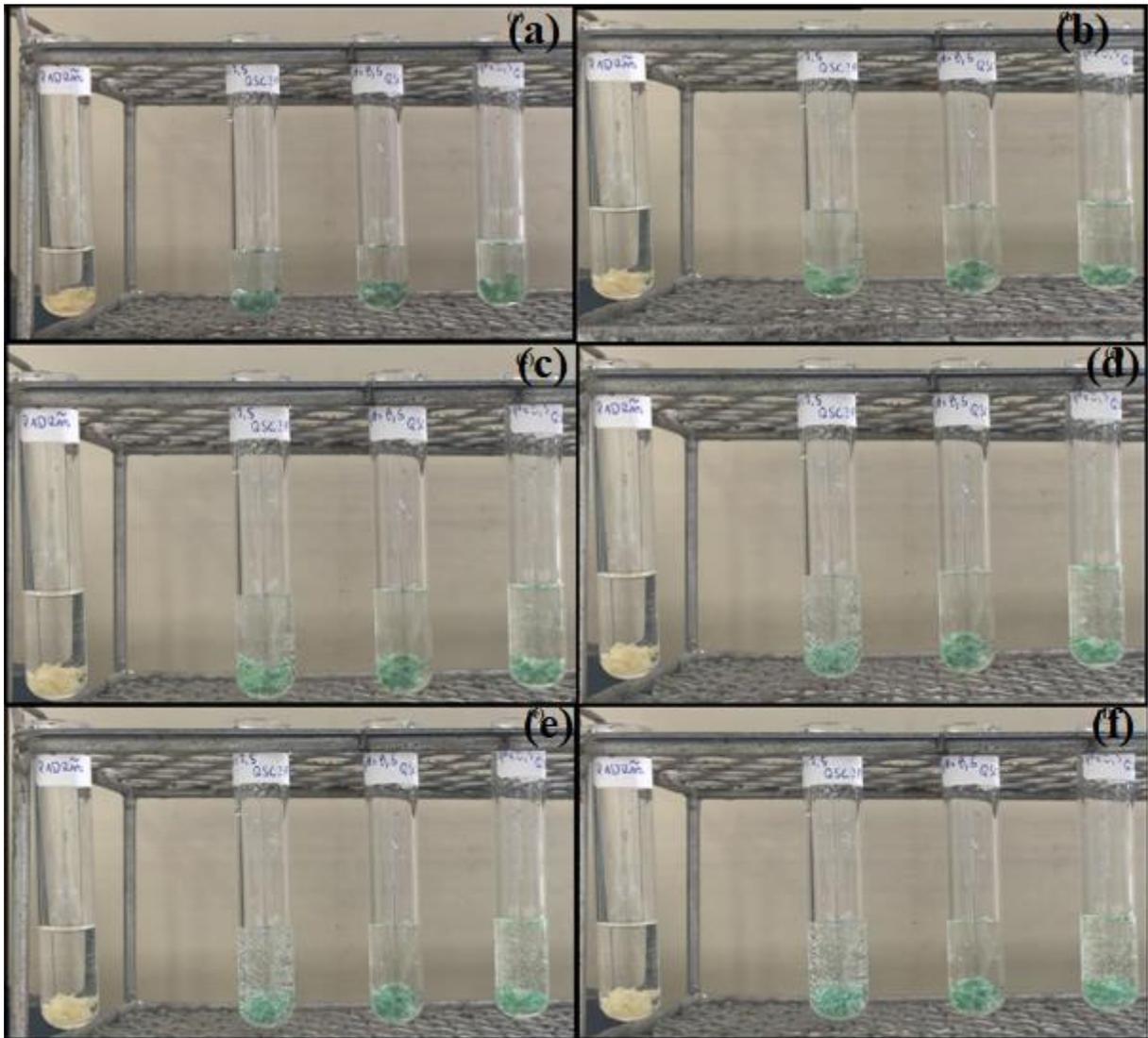


Figura 21. Acompanhamento fotográfico do teste da influência do pH com o tempo (a) antes que todos os reagentes foram adicionados, (b) 2 min, (c) 4 min (d) 6 min (e) 8 min e (f) 10 min após a adição de H₂O₂ nos tubos.

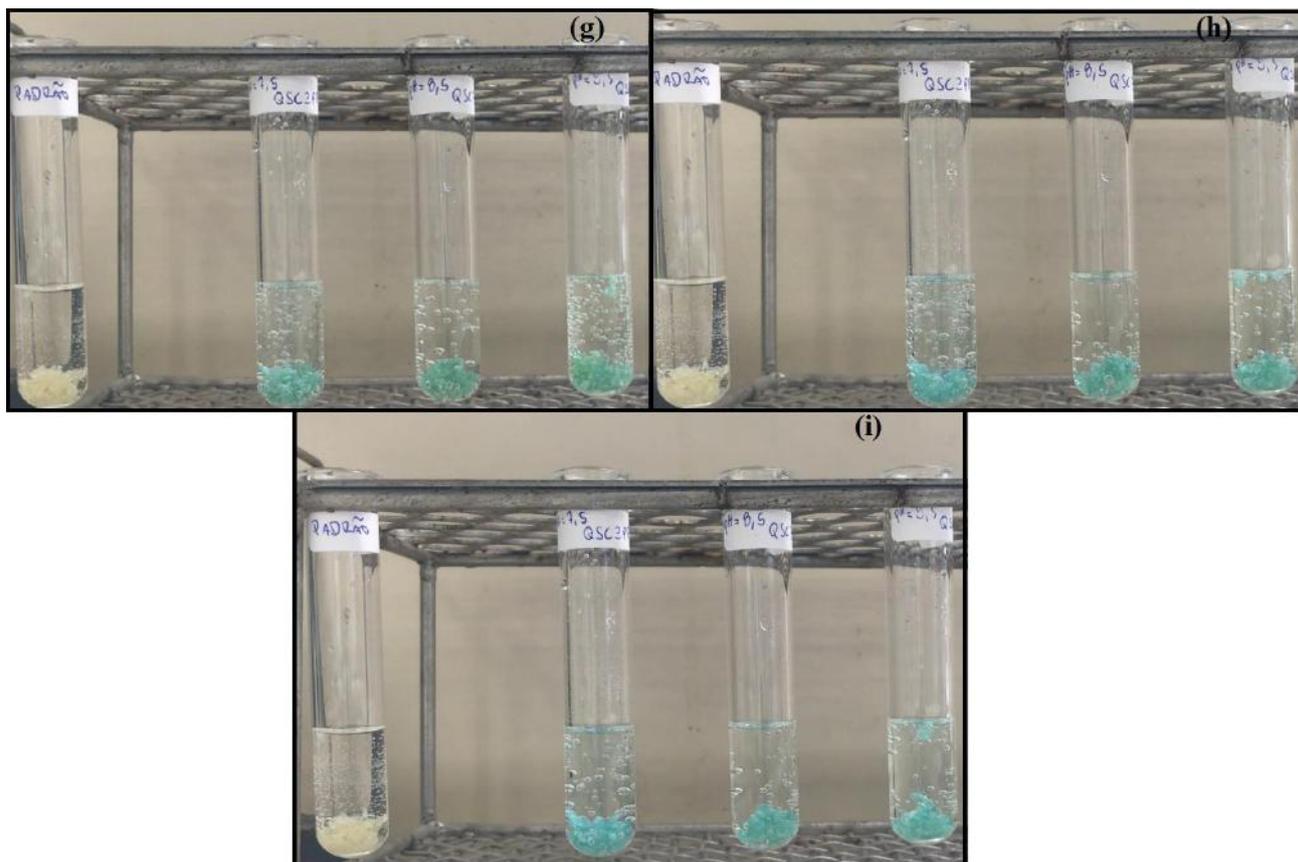


Figura 22 Acompanhamento fotográfico do teste da influência do pH na velocidade de reação em (g) 20 min (h) 40 min e (i) 50min após a adição de H_2O_2 nos tubos.

Pode-se verificar que os tubos apresentam bolhas desde o início da reação devido à liberação de O_2 em todos os pHs e que permanecem reagindo mesmo após 50 min. Entretanto, o volume de bolhas parece ser maior no tubo com pH 9,5. Este teste foi acompanhado por 1h.

Além disso, pode-se observar uma alteração de coloração das esferas de verde escuro para azul claro, sugerindo que pode ter havido alteração no ambiente de coordenação do íon Cu^{2+} no decorrer da reação. Entretanto, as esferas se mantiveram intactas mesmo após 24h do início da reação, mostrando maior resistência que as descritas por Marques (2017).

Posteriormente, através da Figura 23, realizou-se um novo teste fixando o pH em 9,5, entretanto, com variação da massa de esferas EQSC e, conseqüentemente, da concentração de catalisador na reação: 0,10 g, 0,15 g, 0,20 g e 0,25 g.

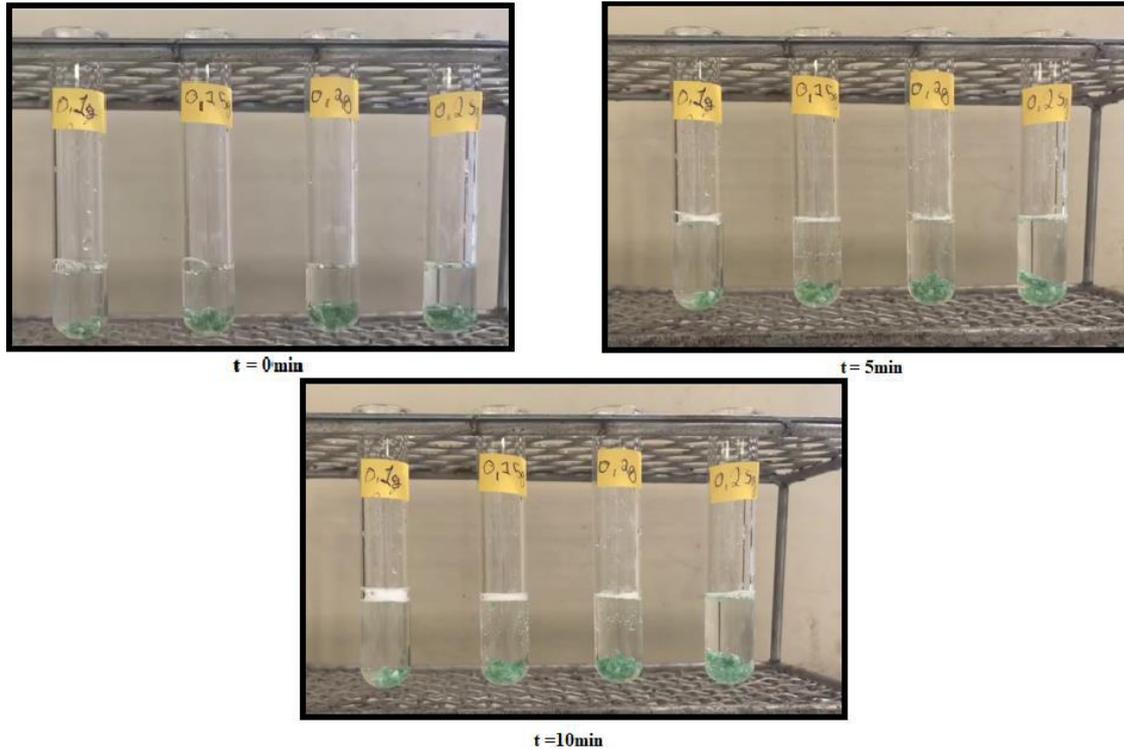


Figura 23. Acompanhamento fotográfico do teste da influência da concentração, massa, com o tempo (a) assim que todos os reagentes foram adicionados, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos

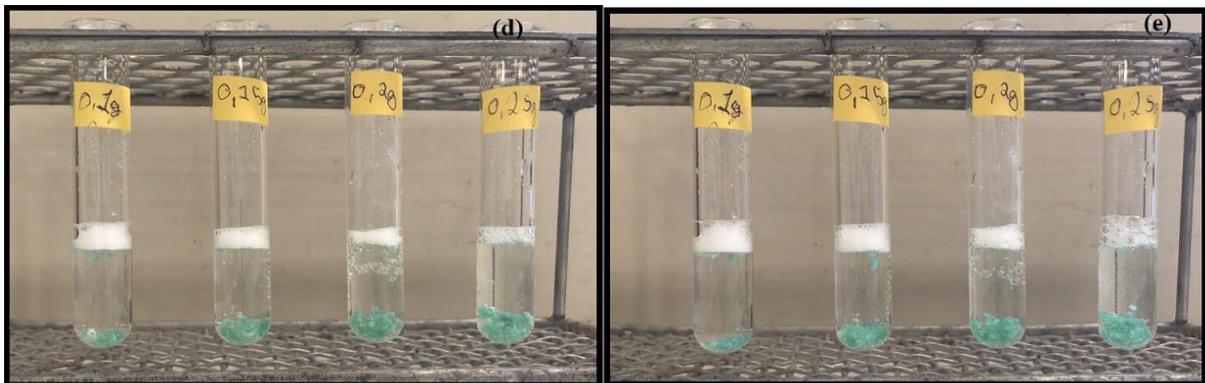


Figura 24: Acompanhamento fotográfico do teste da influencia da concentração, massa com o tempo (d) 20min e (e) 30min

Neste teste não se observou influência significativa da massa de esferas na velocidade de desproporcionamento de H_2O_2 diante de pouca variação na formação de bolhas entre os tubos 1-4. Talvez isso se deva à possível saturação da reação e, portanto, novos testes devem ser realizados com quantidades menores de esferas a fim de confirmar-se essa hipótese.

Entretanto, de maneira análoga aos testes de variação de pH, pode-se observar a alteração da coloração das esferas após 10 min. no meio reacional, sem que as esferas sejam destruídas.

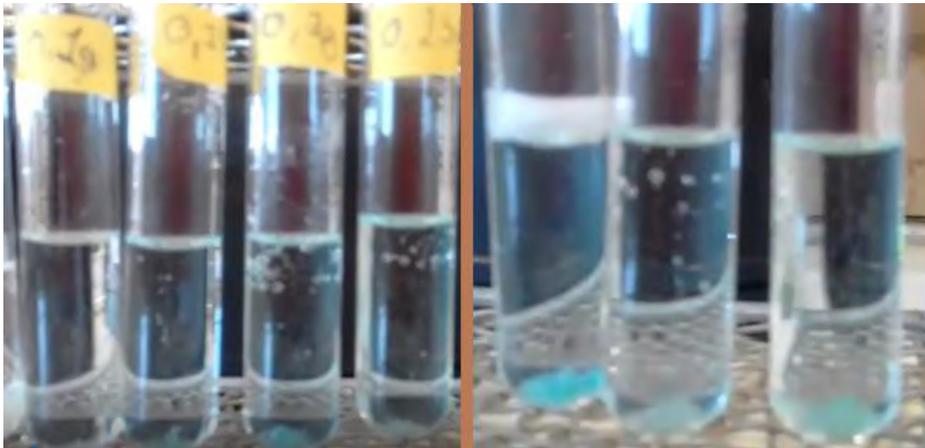


Figura 25. Imagens de uma segunda adição de 1 mL H_2O_2 após 24h do início da reação. Os tubos da esquerda se referem à batelada de testes com diferentes concentrações. À direita estão os tubos referentes ao teste nos diferentes pHs.

Após 24h do início da reação as esferas permaneciam intactas nos tubos onde foram realizados os testes de variação de pH e de variação de massa do catalisador. A fim de verificar um possível reuso destas esferas, foi realizada uma nova adição de 1 mL de H_2O_2 nos tubos e verificou-se que em todos eles havia nova liberação de bolhas, as quais podem ser atribuídas à evolução de O_2 no meio reacional.

5. CONCLUSÃO

A sílica extraída da casca de arroz foi caracterizada pelas análises de IV, onde a partir das bandas 3449, 1640, 1095, 804 e 440 cm^{-1} , obteve sua estrutura amorfa comprovada, e pelo DRX foi possível observar sua baixa cristalinidade. Obteve-se um rendimento de 14% de sílica par a casca de arroz.

A quitosana utilizada para síntese das esferas foi caracterizada, apresentando um GD de 88%. Através das bandas 3446, 2924, 1654 e 1592 cm^{-1} , referentes às análises IV também foi possível comprovar sua estrutura.

O complexo $[\text{Cu}(\text{salenol})_2]$ foi caracterizado através da análise no IV, onde através dos picos em 3328, 3050, 1624, 1600, 1207 e 1084 cm^{-1} , obteve sua estrutura comprovada, e pelo DRX foi possível observar sua alta cristalinidade.

As esferas modificadas com complexo foram sintetizadas e caracterizadas através da análise dos resultados de IV e da FRX, onde é possível comprovar a inserção de cobre nas EQSC.

Os ensaios de atividade, permitiram demonstrar qualitativamente a atuação das EQSC na reação de desproporcionalmente de peróxido de hidrogênio, com melhores resultados em pH 9,5.

Observou-se, também, uma influência não muito significativa ao variar a massa das EQSC na velocidade da reação, nos testes realizados. Esse resultado pode indicar a saturação da reação e, portanto, novos estudos devem ser realizados utilizando-se menores massas de catalisador.

Assim, o catalisador sintetizado se mostrou ativo na mesma faixa de pH do complexo isolado, com possibilidade de reuso mesmo após 24 h do início da reação e mais resistente que aquele obtido por Marques et al (2017).

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Quantificar, através de espectrometria de absorção atômica, o complexo presente na solução reticulante de tripolifosfato;
- Realizar o estudo por análise térmica das amostras EQS e EQSC, determinando a quantidade de SiO e CuO ao final do tratamento térmico;
- Avaliar a superfície do material, através de microscopia eletrônica de varredura;
- Realizar análise da área superficial e volume de poros (método BET) a fim de se obter informações melhores sobre a estrutura dessas EQSC;
- Estudar quantitativamente a reatividade das EQSC medindo o volume de O₂ gerado na presença de diferentes massas do catalisador e determinar os parâmetros cinéticos como V_{\max} para compará-los aos valores obtidos para o complexo isolado;
- Avaliar, através de reflectância difusa (DRIFT), a possível alteração na esfera de coordenação do complexo, o que leva à alteração de cor das EQSC durante a reação;
- Testar qualitativamente as esferas EQSC em pHs mais altos que 9,5.

7 REFERÊNCIAS

- ALFONSO-PRIETO, Mercedes et al. **The molecular mechanism of the catalase reaction.** Journal of the American Chemical Society, v. 131, n. 33, p. 11751–11761, 2009.
- BERNARDO-GUSMÃO, Katia et al. **UM PANORAMA DA CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 40 ANOS** Química Nova, v. 40 p. 650-655 ,2017
- BEZERRA, Maria Conceição Ramos S. **NANOCOMPÓSITOS METÁLICOS E SEMICONDUTORES À BASE DE QUITOSANA.** Universidade Federal de Pernambuco 2011
- BIHANI, Subhash C. e CHAKRAVARTY, Dhiman e BALLAL, Anand. **KatB, a cyanobacterial Mn-catalase with unique active site configuration: Implications for enzyme function.** Elsevier, v. 93, p. 118–129, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.01.022>>.
- CANELLA, Kathya Ma Nilza De Carvalho e GARCIA, Rosangela Balaban. **Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel -Influência do metodo de preparacao e do solvente.** Quimica Nova, v. 24, n. 1, p. 13–17, 2001.
- CHEN, Haoran et al. **Extraction of Lignocellulose and Synthesis of Porous Silica Nanoparticles from Rice Husks: A Comprehensive Utilization of Rice Husk Biomass.** ASC Publications p.254-259, 2013
- CHEN, Xuejing et al. **A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride.** RSC Advances, v. 4, n. 17, p. 8703–8710, 2014.
- CRUZ, F.S. de O. et al **Obtenção de esferas de quitosana para o estudo do comportamento em águas polídas artificialmente com metais pesados.** COBEQ 2014
- DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A. de; ESPÍRITO SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, E. **Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais.** Alim. Nutr., Araraquara, v. 16, n. 2, p. 195-205, abr./jun. 2005.
- FARIAS, R. B. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades.** São Paulo: Editora Átomo, 2ª ed. 2009.
- FERNANDES, Iara J.et al. **Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy.** Fuel, v. 165, p. 351–359, 1 Fev 2016. Disponível

em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115010960>>. Acesso em: 28 maio 2019.

FERNANDES, L. et al **Método de extração de sílica da casca do arroz**. *Cerâmica*, v. 60, n. 353, p. 160–163, 2014.

FERREIRA, Juliana e ANCELMO, Glaucia Cristina. **Aplicações Nutricionais da Quitosana: Uma Breve Revisão**. *Uma ética para quantos?*, v. XXXIII, n. 2, p. 81–87, 2012. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15003161>%5Cn<http://cid.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/cid/cir991>%5Cn<http://www.scielo.cl/pdf/udecada/v15n26/art06.pdf>%5Cn<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84861150233&partnerID=tZOtx3y1>>.

LARANJEIRA, M. C. M. e FÁVERE, V. T. **Biopolímero Funcional com Potencial Industrial Biomédico**. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.

LAUS, Rogério et al. **Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(iii) e manganês(ii) de águas contaminadas pela mineração de carvão**. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 34–39, 2006.

MATTOS, et al. **PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: IMPORTÂNCIA E DETERMINAÇÃO**. *Quim. Nova*. [S.l: s.n.], 2003.

LUVEZUTI, LL. **SÍNTESE DE MICROESFERAS DE QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE DROGAS PELO MÉTODO DE ATOMIZAÇÃO E COAGULAÇÃO**. Dissertação de mestrado em Bioquímica, IBB, UNESP, 2010.

JANEGITZ, B.C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. **Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias**. *Química Nova*, v. 30, n.4, p.879-884, 2007

MARQUES, Mariana Bengaly. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERA DE QUITOSANA CONTENDO ÍONS COBRE (II) PARA APLICAÇÃO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA VISANDO A DEGRADAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

PAVIA, et al. *Introdução à espectroscopia*. tradução d ed. Washington: [s.n.], 2013. .

Roberts, G. A. F. Em **Chitin Chemistry**; Roberts, G. A. F., ed.; MacMillan Press Ltd: London, 1992, cap. 1. ROLIM, Ana Emília H. et al. **Arcabouços de Quitosana - Propriedades Físico-Químicas e Biológicas para o Reparo Ósseo**. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 2, p. 211–228, 2018.

SAKUGAWA, Hiroshi et al **Atmospheric hydrogen peroxide: Does it share a role with ozone in degrading air quality?** Environmental Science and Technology, v. 24, n. 10, p. 1452–1462, 1990.

SALGADO, Bruno César B e VALENTINI, Antoninho. **Síntese e desempenho fotocatalítico de esferas macroporosas de sílica revestidas com dióxido de titânio.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 2291–2310, 2015.

SANTOS, Aline Cantuares dos **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E SEU POTENCIAL COMO MIMÉTICOS DE CATALASE 2017**

SILVA, Thiago Barcellos. **Líquidos iônicos - Alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações.** Instituto de Química e Geociências, p. 1–42, 2004.

VINODA, BM e VINUTH, M. **Photocatalytic Degradation of Toxic Methyl Red Dye Using Silica Nanoparticles Synthesized from Rice Husk Ash.** Journal of Environmental & Analytical Toxicology, v. 05, n. 06, 2015.

8 APÊNDICE

1. Fluorescência de raios X da QS3PP – Padrão

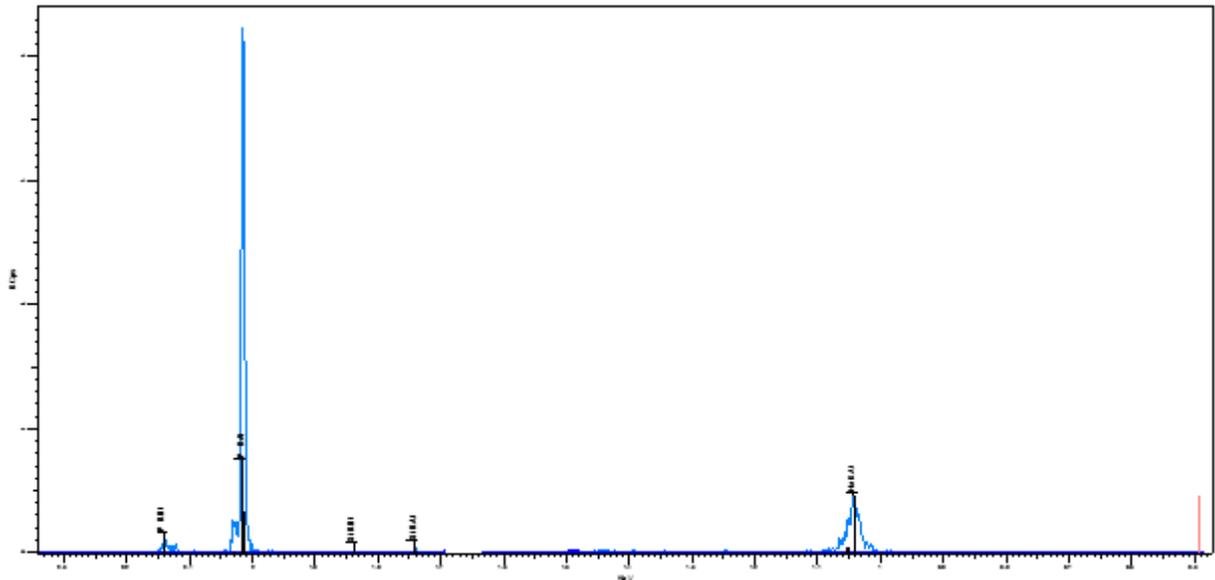
Eval2 - [Quant] - [QS3PP.Z]

File View Quant Window Tools Help

Active sample: QS3PP

Intensity Scale: 2,248 Compton ratio: 24,442 %

Formula	Z	Concent...	Status	Line 1	Net int.	Calc. concentr...	Stat. error	LLD	Analyzed layer
P2O5	15	62,62 %	XRF 1	P KA1-HR-Tr	3,899	62,6	1,65 %		20,3 um
Na2O	11	35,63 %	XRF 1	Na KA1-HR-Tr	0,3871	35,6	5,25 %		6,5 um
SiO2	14	0,89 %	XRF 1	Si KA1-HR-Tr	0,03877	0,89	16,6 %		13,8 um



2. Fluorescência de raios X do complexo de cobre (II) Método da matriz Orgânica

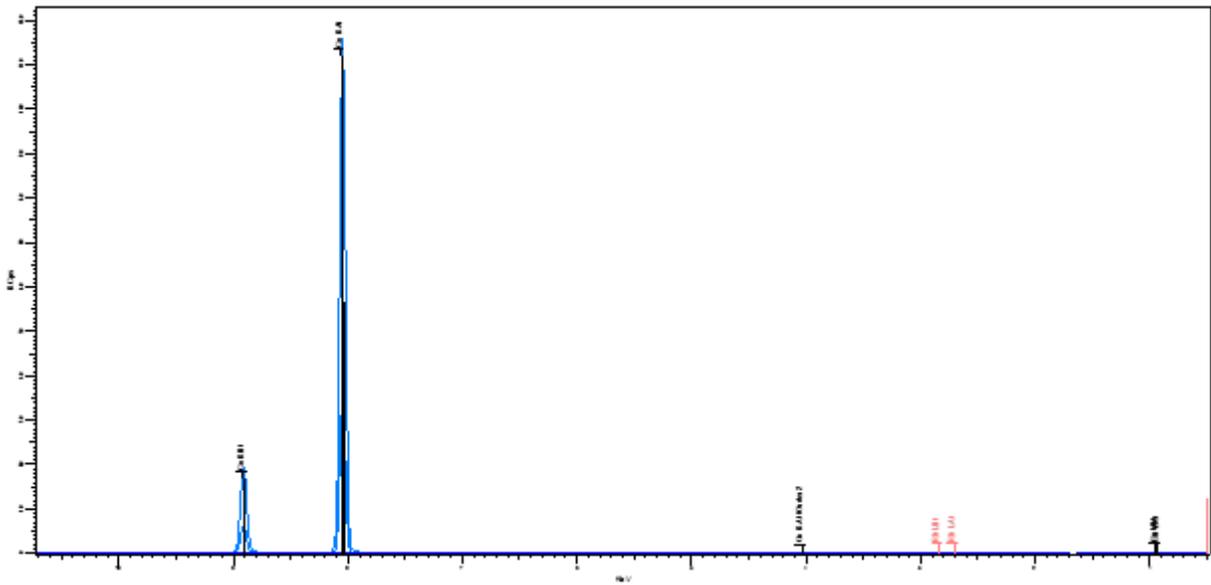
Eval2 - [Quant] - [CUP-2]

File View Quant Window Tools Help

Active sample: CUP-2

Sum: 99,9 % Compton ratio: 165,311 %

Formula	Z	Concentration	Status	Line 1	Net int.	Calc. concentr.	Stat. error	LLD	Analyzed layer
CH2	6	91,3 %	Matrix						
Cu	29	8,60 %	XRF 1	Cu KA1-HR-Tr	34,71	8,697	0,666 %	10,9 PPM	0,75 mm



3. Fluorescência de raios X das QSC3PP

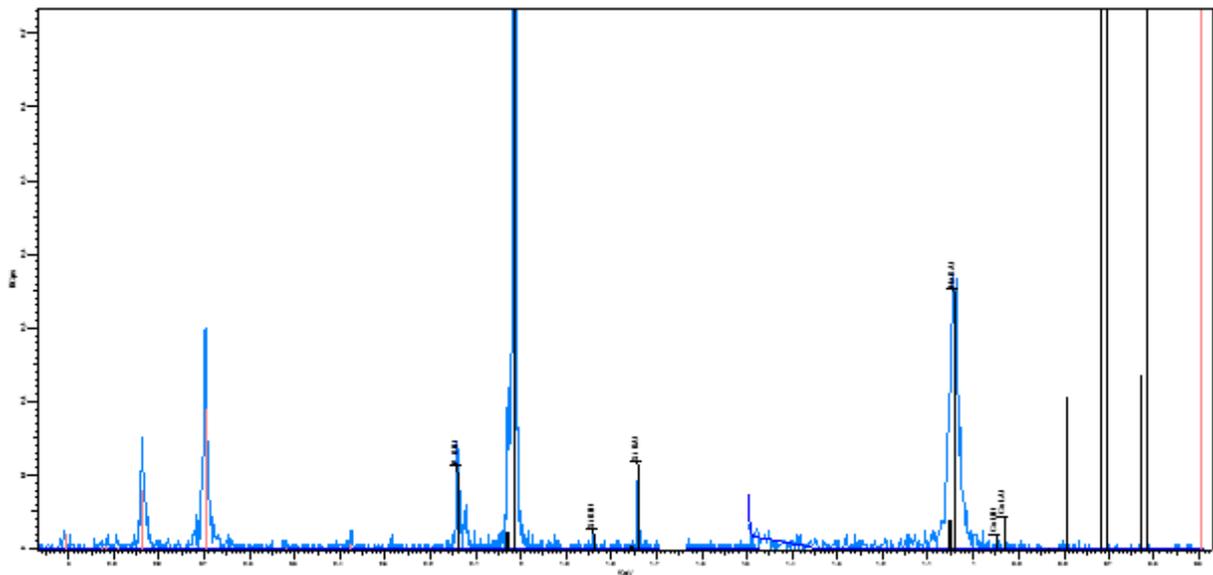
Eval2 - [Quant] - [QSC3PP-2]

File View Quanti Window Tools Help

Active sample: QSC3PP

Intensity Scale: 2,327 Compton ratio: 17,849 %

Formula	Z	Concent...	Status	Line 1	Net int.	Calc. concentr...	Stat. error	LLD	Analyzed layer
P2O5	15	55,99 %	XRF 1	P KA1-HR-Tr	3,142	56,0	1,84 %		15,5 um
Na2O	11	34,01 %	XRF 1	Na KA1-HR-Tr	0,3301	34,0	5,68 %		4,8 um
CuO	29	5,87 %	XRF 1	Cu KA1-HR-Tr	2,445	5,87	2,09 %		0,39 mm
SiO2	14	2,71 %	XRF 1	Si KA1-HR-Tr	0,1076	2,7	9,96 %		10,8 um
Fe2O3	26	0,42 %	XRF 1	Fe KA1-HR-Tr	0,3284	0,42	6,02 %	18,2 PPM	207 um



4 Fluorescência de raios X das Sílica

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
MgO	0.1483	mass%	0.05202	Mg-KA	0.0066	0.0936
Al2O3	0.0529	mass%	0.01429	Al-KA	0.0413	0.0334
SiO2	95.3465	mass%	0.07057	Si-KA	67.0572	60.2078
P2O5	0.6657	mass%	0.01558	P-KA	0.2609	0.4204
SO3	0.2329	mass%	0.00989	S-KA	0.1527	0.1471
Cl	0.0367	mass%	0.00292	Cl-KA	0.0947	0.0231
K2O	2.5140	mass%	0.01371	K-KA	2.4775	1.5875
CaO	0.2922	mass%	0.00361	Ca-KA	1.1184	0.1845
MnO	0.5770	mass%	0.00806	Mn-KA	0.9680	0.3643
Fe2O3	0.1082	mass%	0.00703	Fe-KA	0.2876	0.0683
ZnO	0.0121	mass%	0.00373	Zn-KA	0.1208	0.0077
Nb2O5	0.0134	mass%	0.00284	Nb-KA	0.5469	0.0085