

**Universidade Federal de Minas Gerais**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Poliane Chagas

**VERSATILIDADE DE COMPOSTOS A BASE DE NIÓBIO:  
APLICAÇÃO EM OXIDAÇÃO DE GLICERINA RESIDUAL,  
EM TERAPIA FOTODINÂMICA E FORMAÇÃO DE  
NANOGÉIS**

*Belo Horizonte*

2019

UFMG/ICEx/DQ.1.326

T. 603

Poliane Chagas

Versatilidade de compostos a base de nióbio: aplicação em oxidação  
de glicerina residual, em terapia fotodinâmica  
e formação de nanogéis

Tese apresentada ao  
Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas  
Gerais, como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Doutor em  
Ciência.

***Belo Horizonte***

**2019**

Ficha Catalográfica

C426v Chagas, Poliane  
2019 Versatilidade de compostos a base de nióbio  
T [manuscrito] : aplicação em oxidação de glicerina  
residual, em terapia fotodinâmica e formação de  
nanogéis / Poliane Chagas. 2019.  
[xix], 138 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.  
Coorientador: Jarbas Magalhães Resende.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Compostos de nióbio - Teses 2. Glicerina - Teses  
3. Micronutrientes - Teses 4. Oxidação - Teses 5.  
Fotoquimioterapia - Teses 6. Ácido fórmico - Teses 7.  
Agentes antineoplásicos - Teses I. Oliveira, Luiz  
Carlos Alves de, Orientador II. Resende, Jarbas  
Magalhães, Coorientador III. Título.

CDU 043

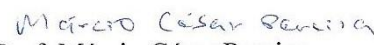
Elaborada pela Biblioteca do Departamento de Química - UFMG

**"Versatilidade de Compostos a Base de Nióbio: Aplicação em Oxidação de Glicerina Residual, em Terapia Fotodinâmica e Formação de Nanogéis"**

**Poliane Chagas**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador  
UFMG

  
Prof. Márcio César Pereira  
UFVJM

  
Prof. Mário César Guerreiro  
UFLA

  
Profa. Patrícia Alejandra Robles  
UFMG

  
Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins  
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2019.

## **Agradecimentos**

Na realização da presente tese, contei com o apoio direto ou indireto de várias pessoas e instituições às quais estou profundamente grata. Correndo o risco de injustamente não mencionar todos, quero deixar expresso os meus agradecimentos:

Primeiramente, agradeço à Deus, por ter me dado força e abençoado meu caminho sempre.

Ao Professor Luiz Carlos, pela sua orientação, total apoio, disponibilidade, pelo saber compartilhado, pelas opiniões e críticas desde o início, lá em 2010. Muito obrigada!

Ao meu coorientador Professor Jarbas Magalhães, pelo incentivo e apoio na elaboração do trabalho.

Ao Prof. Patterson, do CEFET-MG e à Gabi, pelas análises de GC-MS.

Aos meus amigos do Laboratório 153, Ana (minha extensão), Izabela (aquela que chora comigo), Balena, Daniel, Carlos, Brenda, Samuel (meu “filho” emprestado) e à professora Cinthia (pela colaboração, apoio e disponibilidade). A todos, obrigada pelos conselhos, pelas várias horas de descontração, as discussões sobre o trabalho e a vida, os bolos e festinhas.

Aos amigos que não estão no lab 153 mais, mas que fizeram parte deste trabalho, Vitinho, Soneca, Talita, Nayara, Leandro, Laura, Paulo (meu primeiro aluno de ic) e Mariana (meu braço direito), sou agradecida.

A todos os membros do colegiado pelo conhecimento e momentos compartilhados, em especial à Lílian e Alessandra, que além de serem as melhores funcionárias da secretaria, são amigas e confidentes.

Aos meus amigos do disco voador, Alexandre, Cris, Naty, Taniris e Vítor, por todos os momentos vividos durante esses 10 anos de amizade, pelo companheirismo, força e apoio em todos os momentos, os legais e principalmente nos difíceis.

À minha amiga Isa, por todos os momentos compartilhados, pela amizade, conselhos e risadas.

A todos os amigos (o bonde da orgânica, os amigos da INO do andar de cima, aos vizinhos de lab) que fiz durante essa longa caminhada (10 anos) pela UFMG. Não citarei nomes, porque serei injusta, minha eterna gratidão.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFMG. A todos que de alguma forma ajudaram nesse trabalho ou na minha caminhada acadêmica. À Capes pelo auxílio financeiro. Ao Departamento de Química.

À minha família, aos meus irmãos Thayne e Wellington pela torcida, aos meus sobrinhos Arthur e Lucas, que me enchem de amor e esperança todos os dias. Às minhas tias, em especial à Tia Bia, que esteve na torcida desde o início desta longa caminhada. E a todas as pessoas da minha grande família.

Por último, tendo consciência que sozinha nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial aos meus pais, Antonio e Rosane, por serem modelos de coragem, pelo apoio incondicional, incentivo, amizade, paciência e total ajuda na superação dos obstáculos que ao longo desta caminhada foram surgindo. A eles dedico esse trabalho!

## Resumo

O objetivo desse trabalho foi produzir espécies reativas de oxigênio a partir de polioxos de nióbio obtidos da reação de óxidos de nióbio comercial e peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio promove a lixiviação de espécies oligoméricas de nióbio com elevada carga negativa e alto teor de nióbio. Essas espécies de nióbio foram empregadas como fonte de nióbio na impregnação de catalisadores, já que a maioria dos sais são de baixa solubilidade, fornecendo baixa quantidade de nióbio nos processos de impregnação. Catalisadores foram obtidos pela impregnação de uma sílica sintética com o polioxometalato de nióbio,  $PxNb@SiO_2$ . O caráter bifuncional (ácido e oxidante) dos materiais produzidos com nióbio proporcionou elevadas conversões (acima de 90% após 8h em fluxo contínuo) nas reações com glicerina residual da produção de biodiesel e boa seletividade para ácido fórmico.

Além disso, podem oxidar diretamente moléculas ou espécies celulares pela transferência de espécies reativas de oxigênio presentes no polioxo lixiviado ( $PxNb_{liq}$ ). O polioxometalato de nióbio foi empregado na oxidação de espécies celulares cancerígenas (K562, HeLa e MRC-5) onde mostrou ser capaz de transferir espécies de oxigênio reativas matando preferencialmente as células doentes (para as células da linhagem HeLa o material puro,  $PxNb_{liq}$  em concentrações acima de 5 ppm, apresentou um viabilidade celular menor que 4%, já para a célula sadia, MRC-5, a viabilidade na mesma concentração é de cerca de 40%).

A elevada carga negativa dos polioxos de nióbio permitiram ainda a obtenção de nanogéis pela adição de cátions que neutralizavam as cargas promovendo a formação de estruturas estáveis capazes de armazenar micro/macronutrientes (cátions) do solo e água. Os resultados mostraram um elevado acúmulo de  $Zn^{2+}$  (aproximadamente  $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e água, apresentando-se com um nanogel capaz de acumular e liberar controladamente umidade e nutrientes para o solo.

**Palavras chaves:** Polioxometalato de nióbio, espécies reativas de oxigênio, glicerina residual, ácido fórmico, antitumoral, micronutrientes e nanogel.

## Abstract

The objective of this work was to produce reactive oxygen species from niobium polyoxe obtained from the reaction of commercial niobium oxides and hydrogen peroxide. Hydrogen peroxide promotes the leaching of oligomeric species of niobium with high negative charge and high niobium content. These species were used as a source of niobium in the impregnation of catalysts, since most of the salts are of low solubility, providing low amount of niobium in the impregnation processes. The catalysts were obtained by the impregnation of a synthetic silica with the niobium polyoxe, P<sub>x</sub>Nb@SiO<sub>2</sub>. The bifunctional (acid and oxidant) character of the materials produced with niobium provided high conversion (above 90% after 8h in continuous flow) in the reactions with residual glycerin of the biodiesel production and good selectivity for formic acid.

Furthermore, the niobium polyoxe can directly oxidize molecules or tumor cell by transfer the reactive oxygen species from (P<sub>x</sub>Nb\_liq). Niobium polyoxe was used in the oxidation of carcinogenic cell species (K562, HeLa and MRC-5) where it was shown to be capable of transferring reactive oxygen species preferentially killing diseased cells (for HeLa cells the pure material, P<sub>x</sub>Nb\_liq, in concentrations above 5 ppm, had a cell viability of less than 4%; for the healthy cell, MRC-5, the viability at the same concentration is about 40%).

The high negative charge of the niobium polyoxe allowed to obtain nanogels by the addition of cations that neutralized the loads promoting the formation of stable structures capable of storing micro / macronutrients (cations) of the soil and water. The results showed a high accumulation of Zn<sup>2+</sup> (approximately 30 mg L<sup>-1</sup>) and water, presenting a nanogel capable of accumulating and releasing moisture and nutrients to the soil.

**Keywords:** Niobium polyoxometalate, reactive oxygen species, residual glycerin, formic acid, antitumor, micronutrients and nanogel.



## Sumário

Agradecimentos .....	IV
Resumo.....	VI
Abstract.....	VII
Lista de Figuras .....	XI
Lista de Abreviaturas .....	XVII
Lista de Tabelas.....	XIX
Capítulo 1 . INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. Introdução - Nióbio.....	1
1.2. Objetivos .....	5
<i>Objetivos gerais</i> .....	5
<i>Objetivos Específicos</i> .....	5
Capítulo 2 : METODOLOGIA .....	7
2.1. Síntese dos catalisadores .....	8
2.1.1. <i>Síntese da sílica sintética, SiO<sub>2</sub></i> .....	8
2.1.2. <i>Síntese dos catalisadores de SiO<sub>2</sub> impregnados com diferentes porcentagens de óxido de nióbio</i> .....	9
2.1.3. <i>Síntese do polioxometalato de nióbio: PxNb_Íq</i> .....	10
2.1.4. <i>Síntese do catalisador PxNb@SiO<sub>2</sub></i> .....	11
2.2. Análises físico-químicas dos materiais sintetizados.....	12
Difratometria de raios X (DRX) .....	13
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	14
Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à temperatura de 77 K.....	14
Determinação da acidez por adsorção de piridina .....	14
Espectroscopia Raman .....	16
Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X .....	16
Fluorescência de Raios X por energia dispersiva .....	16
Capítulo 3 . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES IMPREGNADOS DE NIÓBIO E REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL..	17
3.1.1. <i>O Biodiesel e a glicerina: Situação atual do Brasil</i> .....	18
3.1.2. <i>Produtos obtidos a partir do glicerol</i> .....	21
3.2. Metodologia das reações e análise dos produtos .....	23
Reações em Batelada.....	23
Reações em Fluxo contínuo .....	24

Análise dos produtos da reação de conversão da glicerina residual por Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas .....	25
3.3. Resultados e discussão .....	26
3.3.1. Análise da composição da Glicerina residual.....	26
3.3.2. Caracterização do $PxNb\_Liq$ (polioxometalato de nióbio).....	28
3.3.3. Caracterização dos catalisadores de sílica sintética ( $SiO_2$ ) e impregnados de nióbio ( $Nb@SiO_2-1i$ , $Nb@SiO_2-2i$ , $Nb@SiO_2-3i$ e $PxNb@SiO_2$ ) .....	31
Fluorescência de raios X.....	31
Adsorção/dessorção de $N_2$ à temperatura de 77 K (BET).....	31
Difratometria de raios X .....	33
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	36
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS).....	40
Avaliação da acidez por adsorção de piridina .....	45
3.3.4. Reações de conversão da glicerina residual em produtos de elevado valor agregado .....	47
Reações em Batelada.....	47
Reações em Fluxo contínuo .....	53
3.4. Conclusão .....	58
Capítulo 4 . TESTES DE VIABILIDADE CELULAR PARA DIFERENTES LINHAGENS DE CÉLULAS, UTILIZANDO O $PxNb$ COMO ANTITUMORAL .	60
4.1. Referencial teórico .....	61
4.1.1. Câncer .....	61
4.1.2. Terapia fotodinâmica (TFD) .....	62
4.1.3. Compostos de nióbio com aplicação em medicina: Polioxometalatos	63
4.2. Metodologia.....	65
4.2.1. Síntese e caracterização dos materiais .....	65
4.2.2. Estudo da Citotoxicidade: Determinação do $IC_{50}$ .....	66
4.2.3. Estudo da Fotocitotoxicidade: Determinação do $IC_{50}$ .....	67
4.3. Resultados e discussão .....	69
4.3.1. Caracterização dos materiais.....	69
4.3.2. Estudo da Citotoxicidade e fotocitotoxicidade para a célula da linhagem K532.....	70

4.3.3. Resultados do estudo da viabilidade e morte celular em células das linhagens HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal) .....	74
4.6. Conclusão .....	77
Capítulo 5 . PRODUÇÃO DE NANOGEL DE NIÓBIO PARA ACUMULO DE ÁGUA E NUTRIENTES DE PLANTAS.....	79
5.1. Referencial teórico .....	80
5.1.1. Cafeicultura no Brasil .....	80
5.1.2. Micro e macronutrientes.....	81
5.1.3. A importância do zinco na agricultura .....	83
5.2. Metodologia.....	86
5.2.1. Obtenção do nanogel de Nb contendo $Zn^{2+}$ .....	86
5.4. Resultados e discussão .....	91
5.4.1. Caracterizações: nanogel- $Zn^{2+}$ .....	91
5.4.2. Testes de liberação controlada de micronutrientes.....	92
5.4.3. Testes de aumento do teor de umidade em solo .....	94
5.4.4. Testes de eficiência de liberação de $Zn^{2+}$ do nanogel- $Zn^{2+}$ em mudas de café .....	95
5.5. Conclusão .....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
• Apêndice 1.....	109
• Apêndice 2.....	110
• Apêndice 4.....	116

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Foto da jazida de nióbio em Araxá-MG (CBMM, 2019).....	2
Figura 2.1: Esquema geral da síntese do polioxometalatos de nióbio e suas aplicações. ....	7
Figura 2.2: Esquema de síntese do catalisador SiO <sub>2</sub> , a) primeira etapa que envolve adição da fonte de silício (TEOS) após a solubilização do surfactante (CTAB); b) após o tempo de envelhecimento (24 horas), o sólido formado foi lavado sob filtração à vácuo até pH 7; c) etapa de secagem do sólido formado e d) calcinação do catalisador para retirada do surfactante. ....	8
Figura 2.3: Esquema da síntese dos catalisadores de SiO <sub>2</sub> impregnados com diferentes quantidades de nióbio, Nb@SiO <sub>2</sub> _1i, Nb@SiO <sub>2</sub> _2i e Nb@SiO <sub>2</sub> _3i, a) adição da solução impregnante de nióbio sobre a SiO <sub>2</sub> , que se encontrava na forma de um pó finamente dividido, b) Secagem do catalisador em estufa e c) calcinação do catalisador. ....	10
Figura 2.4: Etapas de obtenção do PxNb_Ílq, a) tratamento do óxido de nióbio com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , b) etapa de separação do sobrenadante por centrifugação, c) fotos das etapas de síntese. ....	11
Figura 2.5: Representação esquemática do aparato utilizado para os testes de adsorção de piridina. ....	15
Figura 3.1: Evolução da produção de Biodiesel e da glicerina gerada na sua produção, de 2005 a 2017 fornecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, 2018. ....	19
Figura 3.2: Principais setores de aplicação do glicerol puro. Gráfico adaptado de MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009.....	20
Figura 3.3: Foto da autoclave utilizada como reator em batelada.....	23
Figura 3.4: Esquema do reator em fluxo contínuo.....	25
Figura 3.5: Foto da Glicerina residual ou glicerina loira empregada na presente tese. ....	26

Figura 3.6: Curva TG obtida para a glicerina residual em atmosfera de ar sintético com um fluxo de $100 \text{ mL min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .	27
Figura 3.7: Fotografia do óxido de nióbio comercial tratado com $\text{H}_2\text{O}_2$ e do produto formado (Sobrenadante amarelo – $\text{PxNb}_{\text{líq}}$ ).	28
Figura 3.8: Espectros de absorção na região do Infravermelho para o $\text{PxNb}_{\text{líq}}$ contendo os clusters de nióbio e para as estruturas simuladas do Decaniobato e do Lindquist.	29
Figura 3.9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e mapeamentos químicos de nióbio e oxigênio do polioxometalato de nióbio do catalisador $\text{PxNb}_{\text{líq}}$ .	30
Figura 3.10: a) Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ para o catalisador $\text{SiO}_2$ ; b) distribuição de poros para o $\text{SiO}_2$ ; c) isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ para os catalisadores $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ , $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ e $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ ; distribuição de tamanho de poros para os catalisadores $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ , $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ e $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ .	32
Figura 3.11: Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ e distribuição de poros do catalisador $\text{Nb@SiO}_2\text{-Px}$ .	33
Figura 3.12: Padrão de DRX a baixo ângulo de todos os catalisadores em estudo.	35
Figura 3.13: Padrão de DRX para os catalisadores $\text{SiO}_2$ , $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ e $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ , $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ e $\text{PxNb@SiO}_2$ .	36
Figura 3.14: Espectros de XPS adquiridos no modo <i>fast scan</i> para os catalisadores $\text{SiO}_2$ e $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ .	37
Figura 3.15: Espectro de XPS $\text{O1s}$ obtido para os catalisadores $\text{SiO}_2$ e $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ . No espectro do catalisador contendo nióbio observa-se 3 curvas, curva em verde, espectro real, e as curvas vermelha e azul são resultante da deconvolução da curva verde.	38
Figura 3.16: Espectro de XPS obtido para $\text{Si2p}$ para os catalisadores $\text{SiO}_2$ e $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ .	39

Figura 3.17: Espectro de XPS obtido para Nb3d para o catalisador Nb@SiO <sub>2</sub> -3i. .....	39
Figura 3.18: Espectros de EELS evidenciando as energias de bordas correspondentes às fases SiO <sub>2</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para os materiais, a) SiO <sub>2</sub> , b) Nb@SiO <sub>2</sub> -1i, c) Nb@SiO <sub>2</sub> -2i e d) Nb@SiO <sub>2</sub> -3i.....	41
Figura 3.19: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para o catalisador SiO <sub>2</sub> com diferentes ângulos e ampliações.....	42
Figura 3.20: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para: A e B, o catalisador Nb@SiO <sub>2</sub> -1i, C e D, o catalisador Nb@SiO <sub>2</sub> -2i, E e F, o catalisador Nb@SiO <sub>2</sub> -3i e G e H do PxNb@SiO <sub>2</sub> .....	44
Figura 3.21: Espectros de absorção na região do infravermelho, após adsorção de piridina, dos catalisadores SiO <sub>2</sub> , PxNb@SiO <sub>2</sub> , @ SiO <sub>2</sub> , Nb@SiO <sub>2</sub> -1i, Nb@SiO <sub>2</sub> -2i e Nb@SiO <sub>2</sub> -3i. Foi necessário realizar a deconvolução para determinar as bandas presentes entre 1580 – 1740 cm <sup>-1</sup> , aproximadamente. A banda correspondente a curva vermelha está relacionada aos sítios ácidos de Lewis (1599 cm <sup>-1</sup> ) e a azul, corresponde aos sítios ácidos de Bronsted (entre 1630 – 1640 cm <sup>-1</sup> ). As outras curvas resultantes da deconvolução estão relacionadas à características dos catalisadores e não da acidez. ....	46
Figura 3.22: a) Conversão do glicerol promovida pela SiO <sub>2</sub> utilizando-se variadas velocidades de agitação, b) Curvas de seletividade para o ácido fórmico em velocidades diferentes. (Condições de reação: 18,0 mL de glicerina loira, 5,0 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%, 150 °C, 50 mg catalisador). ....	48
Figura 3.23: Conversão do glicerol residual e seletividade para o ácido fórmico nas reações utilizando os catalisadores, SiO <sub>2</sub> , Nb@SiO <sub>2</sub> -1i, Nb@SiO <sub>2</sub> -2i, Nb@SiO <sub>2</sub> -3i e PxNb@SiO <sub>2</sub> . (Condições de reação: 60 min.; 150 °C e 50 mg de catalisador).....	49
Figura 3.24: a) Esquema adaptado do Katryoniok <i>et al.</i> , 2010, para a produção de ácido fórmico a partir do glicerol (KATRYNIOK <i>et al.</i> , 2010), b) Esquema representativo da formação dos sítios oxidantes a partir de peróxido de hidrogênio e nióbio (CHAGAS <i>et al.</i> , 2013; OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2012a; THOMADAKI <i>et al.</i> , 2011b). ....	50

Figura 3.25: Teor de nióbio dos catalisadores e o rendimento das reações de conversão do glicerol em ácido fórmico, utilizando um reator do tipo autoclave que opera sob o regime de batelada.....	51
Figura 3.26: a) Espectro de absorção na região do infravermelho para o catalisador SiO <sub>2</sub> ; em detalhe, um esquema da superfície do material evidenciando a piridina adsorvida no sítio ácido de Lewis, e a banda principal em 1447 cm <sup>-1</sup> correspondente à essa adsorção; b) espectro de absorção na região do infravermelho para o material SiO <sub>2</sub> _H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; espectro Raman para, c) SiO <sub>2</sub> (as curvas em amarelo, verde e azul são resultantes da deconvolução e correspondem as bandas relativas as diferentes ligações realizadas pelos átomos de oxigênio) e d) SiO <sub>2</sub> _H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (as curvas em amarelo, verde, azul e rosa são resultantes da deconvolução e correspondem as bandas relativas as diferentes ligações realizadas pelos átomos de oxigênio). .....	52
Figura 3.27: Conversão do glicerol e seletividade para o ácido fórmico dos materiais, a) SiO <sub>2</sub> ; b) PxNb@SiO <sub>2</sub> ; c) Nb@SiO <sub>2</sub> -1i; d) Nb@SiO <sub>2</sub> -2i; e) Nb@SiO <sub>2</sub> -3i. ( <i>Condições de reação: 150 °C; 8 horas; 300 mg de catalisador</i> )	54
Figura 3.28: Formação dos éteres cíclicos, 4-hidroximetil-1,3- dioxolano e 5-hidroxi-1,3-dioxolano, a partir do glicerol e ácido fórmico. ....	55
Figura 3.29: a) teor de nióbio e rendimento de reação e b) área específica BET e rendimento de reação, para as reações de conversão do glicerol em fluxo contínuo.....	56
Figura 3.30: Dados de conversão do glicerol e seletividade para ácido fórmico para a reação utilizando glicerina comercial como reagente.....	56
Figura 3.31: Conversão do glicerol e seletividade para ácido fórmico para uma reação realizada na ausência de catalisador. ....	57
Figura 4.1: Estrutura dos íons [Nb <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>6-</sup> (direita) e [Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>8-</sup> (esquerda). Nb (cinza), O (preto) (OHLIN et al., 2008). ....	64
Figura 4.2: Espectro de absorção UV-VIS, a) do composto de nióbio (PxNb_Íq), b) da mistura com o corante (PxNb_AM) e do azul de metileno (AM), c) cinética de degradação do composto PxNb_AM e d) espectro de ESI-MS para o composto PxNb_AM após o estudo de degradação (24 horas).....	70

Figura 4.3: Efeito citotóxico do <i>cluster</i> PxBn_líq para as células K562 incubadas por 4 horas e submetidas a 5 minutos de radiação UV (365 nm, 610 $\mu\text{W cm}^{-2}$ ). Os valores apresentados são a média de três experimentos. ....	71
Figura 4.4: Efeito do <i>cluster</i> PxBn_líq na fotocitotoxicidade do azul de metileno. As células foram incubadas com concentrações crescentes de AM e irradiadas por 5 minutos com luz UV (365 nm, 610 $\mu\text{W cm}^{-2}$ ) e incubadas por 4 horas. ..	73
Figura 4.5: Ensaio de MTT [3-(4,5-dimethylol-2-thioazolyl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide] para os compostos PxBn_líq e PxBn_AM em células das linhagens HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal). As células foram tratadas nas concentrações entre 1 e 100 ppm. ....	75
Figura 4.6: a) Imagens representativas de células HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal) incubadas com PxBn_líq e PxBn_AM (10 ppm). As células vivas foram marcadas com calceína-AM (verde) e as células mortas com iodeto de propídio (vermelho), b) porcentagem de células mortas determinada por contagem através do software ImageJ. ....	76
Figura 5.1: Esquema geral da formação do nanogel_Zn <sup>2+</sup> a partir do PxBn_líq. ....	86
Figura 5.2: Esquema do teste de liberação de Zn <sup>2+</sup> no solo. ....	88
Figura 5.3: a) Nanogel-Zn <sup>2+</sup> sobre a primeira camada de solo; b) Sistema utilizado para determinar o teor de umidade do solo. ....	89
Figura 5.4: a) Vaso contendo o solo de jardinagem e o nanogel-Zn <sup>2+</sup> , b) Mudanças de café do grupo experimento, c) muda de café do grupo experimento ao fim do plantio; d) solo de jardinagem do grupo controle, sem o nanogel-Zn <sup>2+</sup> , e) Muda de café plantada para o controle; f) muda do grupo experimento, g) muda do grupo controle. ....	90
Figura 5.5: Acompanhamento da condutividade na titulação do <i>cluster</i> de nióbio (PxBn_líq), com uma solução contendo o cátion Zn <sup>2+</sup> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	91
Figura 5.6: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o nanogel-Zn <sup>2+</sup> . ....	92
Figura 5.7: a) Liberação controlada de zinco no solo em função dos dias de análises; b) esquema adaptado do processo de liberação de nutrientes no solo,	



envolvendo a penetração de água e micronutrientes (zinco) no material e a posterior liberação dos mesmos para o meio (solo) (TRINH; KUSHAARI, 2016). .....	93
Figura 5.8: Perfil do teor de umidade do solo utilizando-se o nanogel-Zn <sup>2+</sup> em diferentes intervalos de tempo. ....	94
Figura 5.9: Fotos das mudas após o 45 dias do plantio, a) Controle 1, evidenciando a região de necrose e a setas indicando os pontos amarelados na folha, b) Controle 2, destacando o processo de clorose evidente na folha. ....	96
Figura 5.10: Fotos das mudas após o 45 dias do plantio, a) Experimento 1, b) Experimento 2. ....	96
Figura 5.11: Fotos dos vários nanogéis obtidos com diferentes cátions e o corante azul de metileno, utilizados em diversas aplicações. ....	97

## Lista de Abreviaturas

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CENANO - Centro de caracterização de Nanotecnologia

DFT - Teoria da densidade funcional, do inglês Density Functional Theory

GC-MS - Gas chromatography–mass spectrometry

CTAB - Brometo de Cetiltrimetilamônio

DMEM - Dulbecco's Modified Eagle's medium

DNA - ácido desoxirribonucleico, do inglês deoxyribonucleic acid

DRX - Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy

EELS - Espectroscopia de perda de energia de elétrons, do inglês Electron energy loss spectroscopy

FS – Fotossensibilizador

IC<sub>50</sub> - Metade da concentração inibitória máxima, do inglês the half maximal inhibitory concentration

ICDD - Centro Internacional de Dados de Difração

INT - Instituto Nacional de Tecnologia

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry

LUMO – Orbital molecular desocupado de baixa energia, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MCM-41 - Mobil Composition of Matter, nº 41

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MTT - Methylthiazolyldiphenyl-tetrazolium bromide

PCM - Modelo de polaridade contínua, do inglês Polarizable continuum model

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

POM – Polioxometalatos

PON - Polioxoniobato

ROS - Espécies reativas de oxigênio, do inglês Reactive oxygen species

SDS - dodecil sulfato de sódio

SOP – Enzima superóxido dismutase

TEOS – Tetraetilortossilicato

TFD - Terapia Fotodinâmica

UHV – Ultra alto vácuo, do inglês Ultra High Vacuum

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X, do inglês X-ray photoelectron spectroscopy

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Resultados semi-quantitativos (%) do teor de nióbio presente em cada material impregnado com o metal .....	47
Tabela 4.1: Efeito do cluster PxBn_Liq na fotocitotoxicidade do AM na linhagem de células K562, antes e após a irradiação com luz UV .....	89
Tabela 5.1: Evolução da produção de café no mundo .....	97

# Capítulo 1 . INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1. Introdução - Nióbio

O elemento nióbio (Nb) foi descoberto por Charles Hatchett, na Inglaterra em 1801, quando ele examinava uma amostra de rocha enviada dos Estados Unidos para o Museu Britânico, o qual resolveu chamar de “columbium”(CBMM, 2019). Em 1822, Heinrich Rose, um químico alemão, acreditou ter descoberto um novo elemento enquanto trabalhava com amostras de tantalita e resolveu chamá-lo de “niobium”, inspirando-se em Níobe, a filha do Tântalo, da mitologia grega (CBMM, 2019). Somente em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada- IUPAC adotou o nome oficial de nióbio para o elemento com número atômico 41 e massa molar 92,9064 g. Os avanços científicos ampliaram o raio de aplicação do nióbio, que está presente em aços, superligas, materiais intermediários e em ligas metálicas, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores (CBMM, 2019).

O Brasil possui a maior reserva mundial de nióbio, seguido por Canadá, Egito, República Democrática do Congo, Rússia, Finlândia, dentre outros. O Brasil também é o maior produtor de nióbio, representando mais de 95% do total produzido mundialmente (CBMM, 2019; DPNM, 2013). Os principais estados com empresas produtoras de nióbio no Brasil são Minas Gerais e Goiás, com capacidade de produção do minério pirocloro de 6 Mt/ano e 0,9 Mt/ano, respectivamente. Os teores de nióbio nesse minério variam de 0,51% a 2,71%. As duas principais cidades produtoras são Araxá (Figura 1.1) - MG e Catalão - GO, sendo que a demanda brasileira é atendida por Minas Gerais (ALVES; COUTINHO, 2015).



Figura 1.1: Foto da jazida de nióbio em Araxá-MG (CBMM, 2019).

A grande disponibilidade e as comprovadas propriedades catalíticas do nióbio tornam justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos catalíticos. Os principais óxidos de nióbio são o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (sólido branco), o  $\text{NbO}_2$  (sólido preto – azulado) e o  $\text{NbO}$  (sólido cinza). Nesses óxidos, os estados de oxidação do nióbio são +5, +4 e +2, respectivamente, porém o mais estável é o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que também é chamado de nióbia. Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos, com grupo de átomos metálicos ligados entre si (ALVES; COUTINHO, 2015).

Uma característica importante do nióbio para a catálise é seu caráter ácido, que está relacionado com a temperatura de calcinação do material. Quando calcinado até  $400^\circ\text{C}$ , na maioria das vezes, formam-se sítios de Brönsted no óxido de nióbio, porém, quando submetido a elevadas temperaturas de calcinação, aumenta-se o número de sítios ácidos de Lewis. Segundo Ziolk os sítios de Lewis estão presentes em todos os sistemas de óxido de nióbio suportados, mas os sítios de Brönsted são limitados aos sistemas  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (ZIOLEK, 2003).

Os catalisadores a base de óxido de nióbio têm sido empregados com muito êxito, pois os compostos contendo este elemento exibem propriedades atraentes, dentre elas a estabilidade e a forte interação metal-suporte, que os compostos de elementos vizinhos na tabela periódica (V, Zr, Mo) não possuem

(GUERRERO-PEREZ; BANARES, 2008). Outra característica interessante é que os suportes catalíticos contendo nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica, a seletividade e o tempo de vida do catalisador, quando pequenas quantidades desse elemento são adicionadas. São muito utilizados óxidos mistos como  $Nb_2O_5/Al_2O_3$ , Nb-Zeólita e Nb-MCM-41 (GUERRERO-PEREZ; BANARES, 2008; ZIOLEK, 2003).

Materiais contendo nióbio apresentam a habilidade de formação, na presença de  $H_2O_2$ , de espécies altamente oxidantes conhecidos como grupos peroxos (OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2017; ZIOLEK, 2003). Essas espécies liberam átomos de oxigênio ativos, que são capazes de promover oxidação de substratos orgânicos em meio aquosos (LAURIOL-GARBEY et al., 2011; PRADO; OLIVEIRA, 2017).

Frente às características intrínsecas e ao fato do Brasil ser o maior produtor de nióbio, representando mais de 95% do total mundial, torna-se justificável o grande interesse no estudo de materiais a base de nióbio aplicado a diferentes processos catalíticos e em outros ramos da ciência. O desenvolvimento desses novos materiais fica a cargo da área de design de materiais, que se utiliza das propriedades e características inerentes de vários metais, especialmente o nióbio, para criar materiais versáteis e com propriedades singulares.

A automontagem de sistemas inorgânicos modulares e multicomponentes em estruturas maiores gerando materiais com propriedades superiores permanecem um foco intenso em pesquisas atuais. Nesse contexto, a formação de polioxometalatos (POM) com propriedades catalíticas, magnéticas e biológicas têm sido amplamente estudada ao longo dos anos (WALSH et al., 2016a).

O polioxometalatos (POM) são formados geralmente com metais dos grupos 5 ou 6 em seu estado de oxidação mais alto (PUTAJ; LEFEBVRE, 2011). As estruturas e tamanhos dos polioxometalatos são muito diversificados, com uma combinação versátil de íons metálicos que garante propriedades diferenciadas, possibilitando uma versatilidade de aplicações. A elevada solubilidade dos POM em água, a baixa toxicidade sobre o corpo humano e

sua capacidade redox e fotoquímica, garantem diversificadas aplicações, principalmente na área da catálise e medicina, como antiviral e antitumoral (BIJELIC; AURELIANO; ROMPEL, 2018a; WALSH et al., 2016b; WANG et al., 2017).

Os POM baseados em Mo são mais estudados e utilizados pela atividade antitumoral, enquanto os baseados em W são conhecidos por seu efeito antiviral. Os estudos envolvendo polioxometalatos de nióbio (POM-Nb) aplicados à área medicinal são menos frequentes. O nióbio presente nos POM-Nb apresenta elevado estado de oxidação (+5), influenciando as propriedades redox do material. Levando isso em consideração, os POM-Nb apresentam-se como potenciais materiais para a inibição de desenvolvimento do tumores, uma vez que podem afetar a densidade eletrônica das células doentes, inibindo seu crescimento, por exemplo, via estresse oxidativo (PEREIRA MAIA et al., 2018; ZHANG et al., 2014a).

Os compostos baseados em Nb<sup>5+</sup>, comparado ao Mo<sup>6+</sup> e W<sup>6+</sup>, apresentam elevada carga negativa por *cluster* e é esperado que os polioxoniobatos apresentem alta tendência de se ligar a centros metálicos adicionais, efetuando troca iônica e promovendo a adsorção de cátions (BONHOMME et al., 2005; TAN et al., 2010). Os clusters de nióbio, por apresentarem elevada carga superficial negativa, podem formar aglomerados após a adição de cátion, que levaria à formação do gel após a neutralização das cargas superficiais. Esses cátions podem ser considerados micro e macronutrientes essenciais ao desenvolvimento de diversas plantas.



## 1.2. Objetivos

### *Objetivos gerais*

O objetivo geral da tese consistiu em empregar a versatilidade do polioxometalato de nióbio (ou *cluster* de nióbio), na geração de espécies reativas de oxigênio para serem aplicados em reações catalíticas de oxidação de glicerina residual e na promoção da morte oxidativa de células de leucemia da linhagem K562, HeLa e MRC-5. Além disso, objetivou-se utilizar os polioxos de nióbio como capturadores de cátions nutrientes com a formação de nanogéis para liberação controlada de umidade e micronutrientes em solos.

### *Objetivos Específicos*

- ✓ Promover a reação entre óxido de nióbio comercial com peróxido de hidrogênio a fim de obter um lixiviado contendo *clusters* de nióbio (polioxometalato de nióbio);
- ✓ Utilizar o lixiviado contendo *clusters* de nióbio como fonte de nióbio para impregnação da sílica sintética ( $\text{SiO}_2$ ), a fim de se obter um catalisador ácido/oxidante contendo nióbio altamente disperso;
- ✓ Obter catalisadores bifuncionais a partir da impregnação de quantidades diferentes de óxido de nióbio (utilizando o óxido de nióbio como precursor do metal);
- ✓ Realizar as caracterizações físico-químicas, morfológicas e texturais de todos os catalisadores;
- ✓ Avaliar a atividade dos catalisadores na conversão de glicerol residual da produção de biodiesel em diferentes produtos de alto valor agregado, utilizando um reator que opera em batelada e outro em fluxo contínuo. A conversão do glicerol e as seletividades foram determinadas por Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas;

- ✓ Avaliar o potencial antitumoral do *cluster* de nióbio contra células de leucemia da linhagem K562, na ausência e presença de luz Ultravioleta (UV), pela formação de espécies reativas de oxigênio;
- ✓ Realizar testes de viabilidade celular utilizando o *cluster* de nióbio e de um novo composto formado a partir do *cluster* e o corante azul de metileno, para as linhagens de células HeLa e MRC-5;
- ✓ Obter um nanogel a partir do *clusters* de nióbio, contendo  $Zn^{2+}$  (micronutriente) e alto teor de água e testar a liberação controlada desse nutriente e água no solo.

## Capítulo 2 : METODOLOGIA

### *Apresentação do capítulo*

A síntese dos materiais, os testes catalíticos e as análises dos produtos das reações foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais, no Departamento de Química, UFMG. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram adquiridas no Centro de Microscopia da UFMG. As análises de espectroscopia de fotoeletrônica de raios X (XPS) foram feitas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e Centro de caracterização de Nanotecnologia (CENANO), no Rio de Janeiro. As demais caracterizações foram realizadas em laboratório da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

A Figura 2.1 apresenta, de forma simplificada, as etapas envolvendo a obtenção do polioxometalato de nióbio e seus usos no desenvolvimento do presente trabalho.

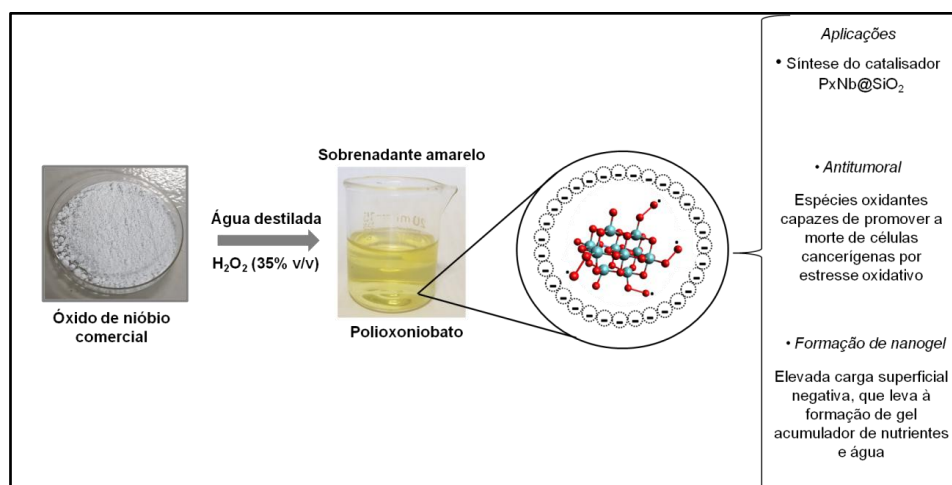


Figura 2.1: Esquema geral da síntese do polioxometalatos de nióbio e suas aplicações.

## 2.1. Síntese dos catalisadores

### 2.1.1. Síntese da sílica sintética, $\text{SiO}_2$

Em um béquer de 500 mL, foram adicionados 300 mL de solução de NaOH  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e, nessa, foram solubilizados 16 gramas de Brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB. Na solução resultante, gotejaram-se lentamente 37 mL de Tetraetilortossilicato - TEOS e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 24 horas. Observou-se a formação de um sólido branco que foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até que o pH 7 do sólido fosse atingido. Após filtração e lavagem do sólido com água destilada, esse foi levado à estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  para secar, tendo sido em seguida macerado em um almofariz de ágata e submetido a um tratamento térmico, seguindo uma rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , até a temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  ser atingida, permanecendo nessa temperatura por 5 horas. Todas as etapas de síntese do material estão apresentadas na Figura 2.2.

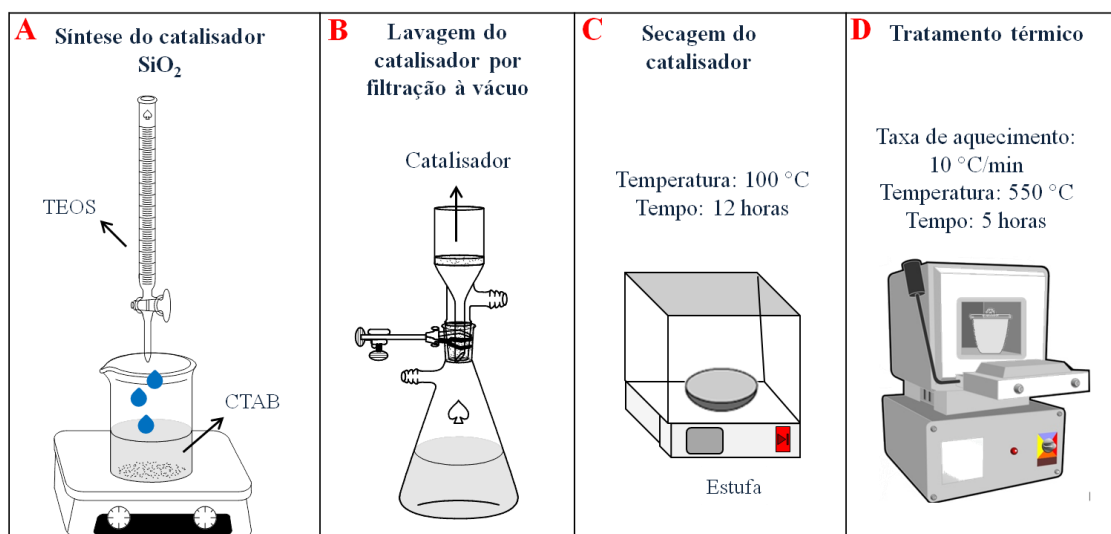


Figura 2.2: Esquema de síntese do catalisador  $\text{SiO}_2$ , a) primeira etapa que envolve adição da fonte de silício (TEOS) após a solubilização do surfactante (CTAB); b) após o tempo de envelhecimento (24 horas), o sólido formado foi lavado sob filtração à vácuo até pH 7; c) etapa de secagem do sólido formado e d) calcinação do catalisador para retirada do surfactante.

Ao fim dessa etapa foi obtido um catalisador de sílica sintética,  $\text{SiO}_2$ , utilizado na conversão de glicerina residual em produtos de alto valor agregado.

### *2.1.2. Síntese dos catalisadores de $\text{SiO}_2$ impregnados com diferentes porcentagens de óxido de nióbio*

O objetivo principal foi obter catalisadores contendo diferentes teores de nióbio por impregnação desse metal sobre a superfície da sílica sintética, que foi utilizada como suporte. Foram obtidos 3 catalisadores, o primeiro, intitulado  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ , com aproximadamente 5% de Nb, a partir desse, foram sintetizados outros dois catalisadores, o  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  contendo aproximadamente 10% e 15 % de nióbio, respectivamente. O último catalisador,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , foi obtido após 3 impregnações consecutivas, cada uma contendo 5% de Nb. O principal motivo de se ter feito consecutivas impregnações, envolvia a obtenção de um catalisador com elevado teor de nióbio, com esse metal bastante disperso na superfície do suporte.

Para a síntese, 4 g da sílica sintética,  $\text{SiO}_2$ , foram adicionadas em um béquer, que foi mantido sob agitação magnética constante. A solução precursora de nióbio foi preparada a partir da solubilização de 1,07 g de óxido de nióbio em 10 mL de água destilada. Essa solução foi colocada em uma bureta e adicionada lentamente sobre a sílica sintética (Figura 2.3. A). Após a adição da solução impregnante, a mistura foi deixada em estufa a 100 °C por 12 horas (Figura 2.3.B) e, posteriormente, macerada e submetida a um tratamento térmico, seguindo uma rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , até a temperatura de 550 °C ser atingida, permanecendo nessa temperatura por 5 horas (Figura 2.3.C). O catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  foi sintetizado de maneira semelhante ao descrito anteriormente, porém, em um béquer foram adicionados 3 g do catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ , e a ela foi adicionada a solução impregnante (contendo 5% de Nb); o sólido resultante foi seco em estufa e submetido novamente ao tratamento térmico. O catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , foi sintetizado a partir de 2 g do catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ , seguindo o mesmo

procedimento descrito anteriormente.

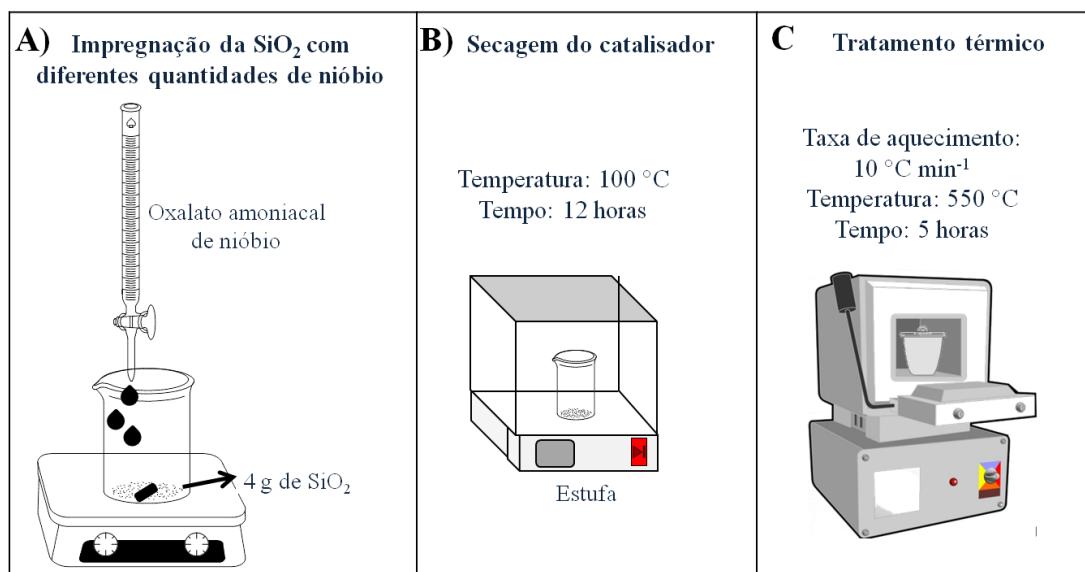


Figura 2.3: Esquema da síntese dos catalisadores de SiO<sub>2</sub> impregnados com diferentes quantidades de nióbio, Nb@SiO<sub>2</sub>\_1i, Nb@SiO<sub>2</sub>\_2i e Nb@SiO<sub>2</sub>\_3i, a) adição da solução impregnante de nióbio sobre a SiO<sub>2</sub>, que se encontrava na forma de um pó finamente dividido, b) Secagem do catalisador em estufa e c) calcinação do catalisador.

Portanto, foram obtidos nessa etapa três catalisadores de nióbio impregnados em SiO<sub>2</sub> (Nb@SiO<sub>2</sub>\_1i, Nb@SiO<sub>2</sub>\_2i e Nb@SiO<sub>2</sub>\_3i) e esses foram testados em reações de conversão da glicerina residual em produtos de alto valor agregado.

### 2.1.3. Síntese do polioxometalato de nióbio: PxNb\_líq

A preparação de um novo material a partir do tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do óxido de nióbio, cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), foi proposto durante a execução da tese. Para isso, em 2,5 g do óxido de nióbio (ou óxido de nióbio comercial) foram adicionados 4,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% v/v) e 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante por 10 minutos. Após esse período, a agitação foi

cessada e a mistura foi deixada em repouso por 12 horas e à temperatura ambiente, 27 °C. O sobrenadante da mistura foi separado por centrifugação. Esse sobrenadante apresentava uma coloração amarela, que indicava a possível presença de compostos de nióbio com grupos peroxos (Nb-O-O) em sua estrutura, esse composto foi chamado de PxNb\_líq. O esquema de produção do composto PxNb\_líq está apresentado na Figura 2.4.

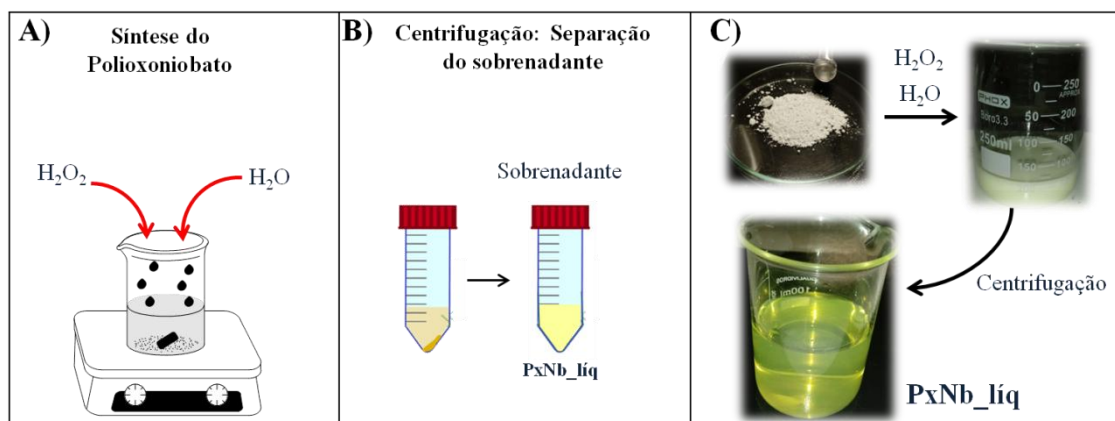


Figura 2.4: Etapas de obtenção do PxNb\_líq, a) tratamento do óxido de nióbio com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) etapa de separação do sobrenadante por centrifugação, c) fotos das etapas de síntese.

Portanto, nessa etapa, foi obtido um novo material, o PxNb\_líq, que foi utilizado como solução precursora de nióbio para a síntese de um catalisador de sílica impregnado com nióbio. Além disso, o PxNb\_líq foi usado em testes de viabilidade celular para células normais e tumorais. Um nanogel contendo micronutriente essencial para o solo, o zinco, e alto teor de H<sub>2</sub>O também foi sintetizado a partir do PxNb\_líq.

#### 2.1.4. Síntese do catalisador PxNb@SiO<sub>2</sub>

Foi preparado um novo material de SiO<sub>2</sub> (sílica sintética) impregnada com nióbio da mesma forma descrita no item 2.1.2. Porém a solução impregnante não foi o óxido de nióbio e sim, o sobrenadante obtido a partir do

tratamento do óxido de nióbio com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , descrito no item 2.1.3, PxBn\_líqu. Esse novo catalisador foi chamado de PxBn@SiO<sub>2</sub>.

Durante a síntese, em um béquer contendo 2 g de SiO<sub>2</sub>, foram adicionados lentamente 5 mL do sobrenadante PxBn\_líqu, e o sistema foi mantido sob constante agitação durante toda a adição. Após essa etapa, o béquer contendo a mistura foi mantido em estufa por 12 horas à uma temperatura de 100 °C e, posteriormente, macerado e calcinado a 550 °C, por 5 horas, seguindo uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Portanto, foi obtido nessa etapa o catalisador PxBn@SiO<sub>2</sub>, que foi utilizado em reações de conversão da glicerina residual em produtos de alto valor agregado.

## 2.2. Análises físico-químicas dos materiais sintetizados

### Determinação da estrutura do cluster de nióbio presente no PxBn\_líqu

Primeiramente o lixiviado contendo os clusters de nióbio, PxBn\_líqu, foi caracterizado com o intuito de elucidar a estrutura do mesmo. A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do material foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu Prestige 21, equipado com acessório de reflexão total atenuada (micro-ATR com cristal KRS-5). Os espectros foram coletados na região de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e varredura média de sinal igual 60 scans, esse equipamento encontra-se no laboratório da infraestrutura do CEFET-MG. Esse espectro foi comparado ao espectro simulado de duas diferentes estruturas.

Para os cálculos de densidade funcional por DFT, os átomos de Nb foram descritos pelo potencial efetivo LanL2DZV e os átomos de oxigênio pelo conjunto base aug-cc-pVDZ. As estruturas Lindqvist e Nyman foram otimizadas e as frequências harmônicas foram determinadas pela segunda derivada. As frequências reais asseguram que um mínimo de energia potencial na superfície foi atingido. Os efeitos de solvente foram incluídos usando o modelo de polaridade contínua PCM, sendo a água o solvente utilizado ( $\epsilon=78,3553$ ) e o parâmetro  $\alpha$  igual a 1,4.



### Medidas de potencial zeta do PxNb líq

A caracterização foi feita através da medida do potencial zeta do cluster de nióbio, avaliado através de espalhamento dinâmico de luz (DLS) usando um instrumento Zetasizer Nano ZS.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram adquiridas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do polioxometalato de nióbio (PxNb\_líq), utilizando um Microscópio JEOL JSM - 6360LV. Para as análises de MEV foi necessário liofilizar o material. Durante o preparo, o polioxometalato de nióbio liofilizado foi colocado em um porta amostra específico e recoberto por uma fina camada de carbono. As micrografias forneceram informações morfológicas do material analisado.

### Difratometria de raios X (DRX)

Os catalisadores foram analisados por difração de raios X (DRX) de pó, utilizando-se um aparelho Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $2 \theta \text{ min}^{-1}$  para a varredura entre os ângulos  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$  e de  $1 \theta \text{ min}^{-1}$  para a varredura entre os ângulos  $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ , usando-se constantes de tempo de 5 segundos por incremento. Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o programa Crystallographica Search-Match, versão 2.0.2.0, desenvolvido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). As análises foram realizadas no laboratório da Infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET forneceram informações texturais e morfológica dos materiais sintetizados. Essas foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20-FEI 2006 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em água utilizando um banho de ultrassom por 15 minutos, uma gota dessa dispersão foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente, a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As imagens foram adquiridas no Centro de Microscopia da UFMG.

### Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à temperatura de 77 K

Os valores de área específica BET, as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição do tamanho de poros dos materiais sintetizados foram obtidos por meio de um equipamento *Autosorb IQ2 Quantachrome*, situado no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (100 mg) foram desgaseificadas à temperatura de 200 °C durante 6 horas antes da análise. A amostra de polioxometalato de nióbio liofilizado foi desgaseificada a 100 °C, devido a sua instabilidade em temperaturas maiores. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição de poros foram determinadas pelo método BJH, que utiliza da equação de Kelvin e considera que o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão, e pode ser utilizado tanto na curva de adsorção, quanto na curva de dessorção (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

### Determinação da acidez por adsorção de piridina

A natureza ácida dos materiais foi determinada pelo método de adsorção de piridina. Primeiramente, foram pesados 10 mg de cada material em pequenos cadinhos, que foram colocados em um tubo de quartzo dentro de um

forno tubular. O esquema do aparato utilizado para o teste de adsorção de piridina está representado na Figura 2.5. Depois do sistema montado, foi realizada a limpeza da superfície dos materiais. Para isso, o forno foi mantido a 120 °C por duas horas, sob fluxo contínuo de N<sub>2</sub>. Logo após essa etapa de limpeza, o forno foi mantido a 50 °C, sob um fluxo contínuo de piridina durante 2 horas. Durante essa etapa, ocorre a saturação dos sítios ácidos pela piridina por meio do processo de quimissorção da molécula nesses sítios. Após a adsorção, a temperatura do forno foi elevada a 120 °C, sob o fluxo de N<sub>2</sub>, durante uma hora para a remoção da piridina fisissorvida.

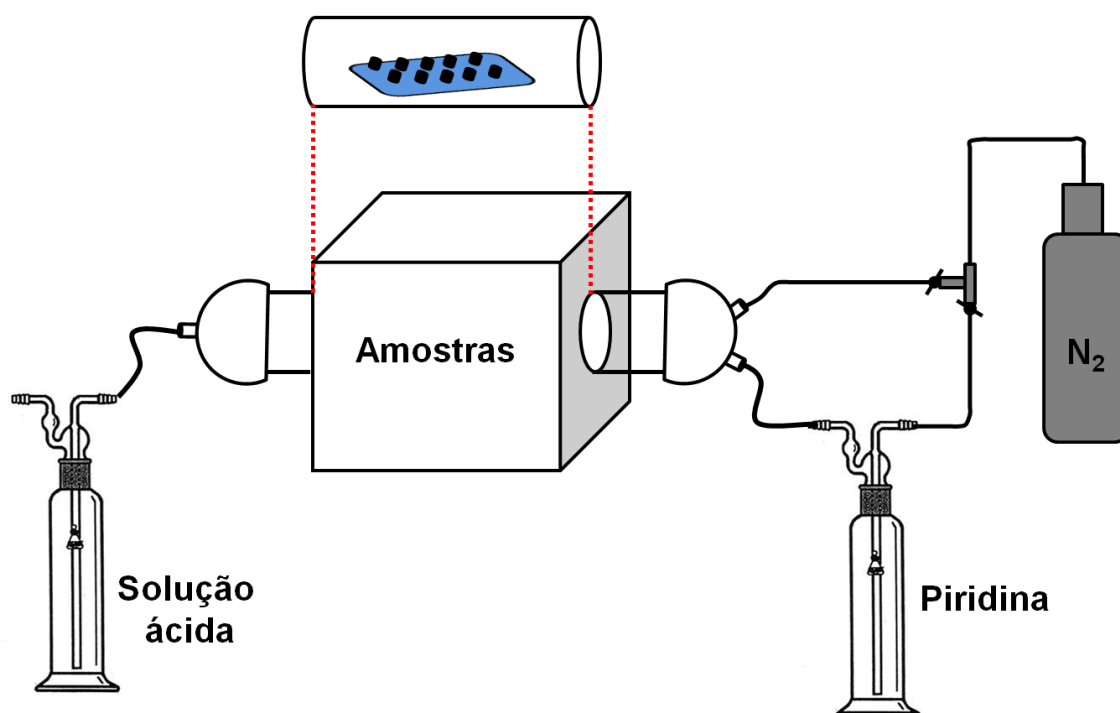


Figura 2.5: Representação esquemática do aparato utilizado para os testes de adsorção de piridina.

Para a aquisição dos espectros na região do Infravermelho, foram feitas pastilhas dos materiais com piridina adsorvida nos sítios ácidos. Estes discos foram feitos, misturando 10 mg dos materiais com 80 mg de KBr, prensando sob vácuo a  $6 \text{ t cm}^{-2}$  por 3 minutos. Os espectros foram registrados na região de  $1800\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e 32 scans.

## Espectroscopia Raman

Medidas de espalhamento RAMAN foram realizadas à temperatura ambiente em equipamento Bruker-Senterra, na região de 40 a 3700  $\text{cm}^{-1}$ , usando laser de 532 nm, potência de 10 mW, abertura do laser de 50  $\mu\text{m}$  e com tempo de integração igual a 10 s. As medidas foram realizadas no laboratório 145 do Departamento de Química da UFMG.

## Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

As medidas de XPS foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro. A estação de análise de superfícies opera em UHV (Ultra alto vácuo), usando um espectrômetro eletrônico equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150, um canhão de Raios X XR-50 de duplo anodo (Mg/Al -1,2-1,4 KeV), com feixe não monocromatizado.

As amostras foram analisadas com anodo de Al  $K\alpha$ . Foram utilizadas como energia de passagem valores de 50 eV, passo de 1 eV e 15 varreduras (*scans*), para o espectro de ampla varredura (*survey*). Para as regiões de interesse utilizou-se 20 eV como energia de passagem e varreduras de pelos menos 25 scans. O passo foi mantido em 0,08 eV para a obtenção dos espectros das regiões de alta resolução. O nível eletrônico C1s foi tomado como referência para a calibração dos espectros obtidos.

## Fluorescência de Raios X por energia dispersiva

O teor de nióbio dos catalisadores foi verificado por meio da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva, pelo método do pó em um equipamento EDX-800 Shimadzu em atmosfera de ar e colimador de 10 mm. A análise foi realizada no laboratório da infraestrutura da Petrobrás, no Rio de Janeiro.

## **Capítulo 3 . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES IMPREGNADOS DE NIÓBIO E REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL**

### *Apresentação do capítulo*

Nesse capítulo está relatada a obtenção de catalisadores de nióbio suportado em sílica para reações de oxidação de glicerina residual, proveniente da síntese de biodiesel, em batelada e em fluxo contínuo. Um oligômero, polioxo ou *cluster* de nióbio foi empregado com uma das fontes de nióbio com a intenção de aumentar a quantidade de nióbio presente na superfície do catalisador, uma vez que sais de nióbio apresentam baixa solubilidade e são necessárias sucessivas impregnações. Além disso, o óxido de nióbio também foi empregado como precursor deste elemento para impregnar a sílica sintética (SiO<sub>2</sub>).

### **3.1. Referencial teórico**

#### *3.1.1. O Biodiesel e a glicerina: Situação atual do Brasil*

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, sendo a glicerina, um subproduto dessa reação. Essa glicerina bruta, ou residual, contém outras substâncias, como água, sais dissolvidos, sabões e resíduos de catalisadores usados durante o processo (OLIVEIRA et al., 2012a) (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A glicerina é o termo dado aos produtos comerciais purificados, que normalmente possuem cerca de 95% de glicerol, nome dado ao 1,2,3-propanotriol puro. Existem vários tipos de glicerina, que diferem entre si pela quantidade de glicerol na sua composição. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel e contém cerca de 80 % de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. Sua fase glicerínica passou por um tratamento ácido, a fim de proporcionar a neutralização do catalisador e a remoção dos ácidos graxos formados durante o processo (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Em dezembro de 2004, o governo federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que tinha como objetivo introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. A partir de 2004, a sua adição ao diesel fóssil tinha o caráter experimental, e 2% de biodiesel era adicionado ao diesel mineral. No entanto, em janeiro de 2008, tornou-se obrigatório a adição de 2% de biodiesel, dando origem ao combustível chamado de B2 (ANP, 2017). Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi aumentando gradativamente, e até junho de 2019, o percentual obrigatório será de 11%, chegando a 15% em março de 2023 (ANP, 2018).

Como consequência do aumento do percentual de biodiesel adicionado ao diesel mineral, observa-se um aumento acentuado no volume de biodiesel e glicerina produzidos no Brasil, desde a implementação do PNPB, como apresentado no gráfico da Figura 1 (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural

e Biocombustível, 2016).

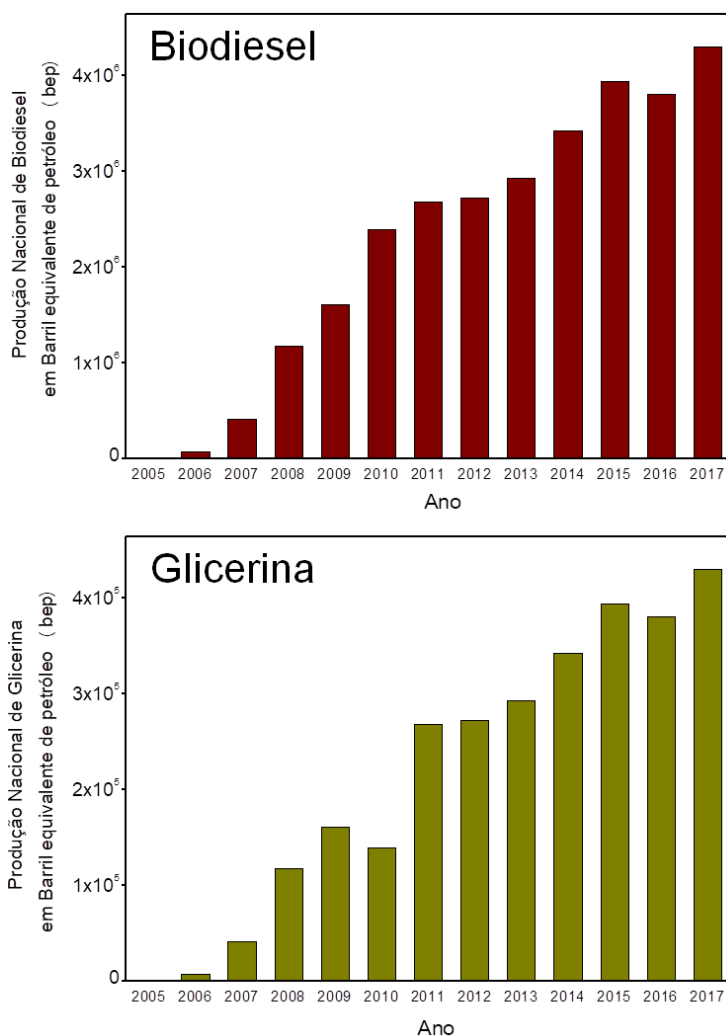


Figura 3.1: Evolução da produção de Biodiesel e da glicerina gerada na sua produção, de 2005 a 2017 fornecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, 2018.

Em 2015, segundo o relatório de análise de conjuntura de biocombustíveis, foram produzidas aproximadamente 390 mil toneladas de glicerina e sua exportação total atingiu 246 mil toneladas, sendo que a China continua sendo o maior comprador desse produto (Empresa de pesquisa energética, 2015).

Atualmente, grande parte da glicerina que é produzida com grau elevado de pureza, é utilizada pelas indústrias alimentícias, farmacêutica e de cosméticos. Na indústria farmacêutica é utilizada na formulação de xaropes

para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, plastificantes para cápsulas de medicamentos, dentre outros produtos. A glicerina é encontrada em muitos cosméticos, produtos de hidratação, tônicos capilares, loções, protetores solares, géis e maquiagens (PAGLIARO et al. 2007) (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

Na indústria do tabaco, são consumidos grandes quantidade de glicerina durante o processamento dos produtos, pois ajuda a manter a umidade, prevenindo o ressecamento do produto (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

A Figura 3.2 ilustra as diferentes áreas de aplicação do glicerol purificado, sendo que a maior parte é utilizada na indústria de cosmético (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

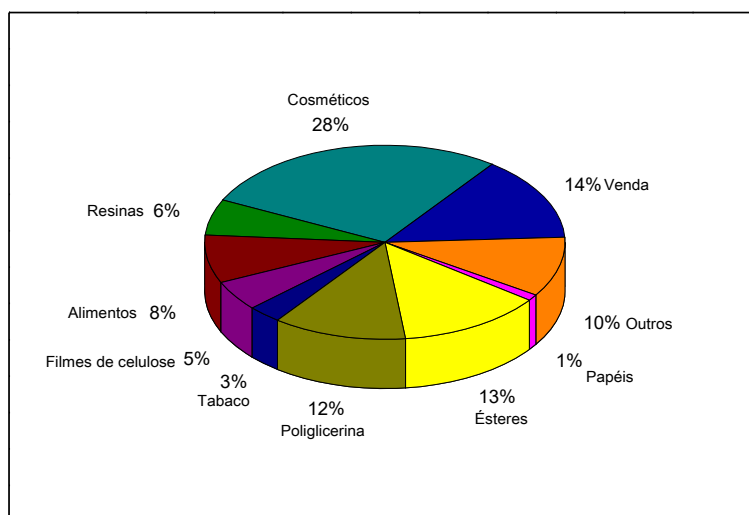


Figura 3.2: Principais setores de aplicação do glicerol puro. Gráfico adaptado de MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009.

Apesar da grande utilidade da glicerina pura, tem-se uma premência de encontrar outras formas de se consumir o excedente de glicerina bruta, sem necessidade de purificação.



### 3.1.2. *Produtos obtidos a partir do glicerol*

Estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de gerar produtos com alto valor agregado a partir de glicerina residual, mas existem vários trabalhos na literatura, que utilizam a glicerina comercial como modelo. Poucos são os relatos de estudos com glicerina residual proveniente da produção do biodiesel, o que dificulta saber a real eficiência do catalisador.

Deutsch e colaboradores estudaram a condensação do glicerol para a formação de acetais, que são substâncias que possuem diversas aplicações, como aditivo para combustíveis, surfactante, flavorizantes e solvente para uso em medicina (DEUTSCH; MARTIN; LIESKE, 2007). Klepacova e colaboradores estudaram a eterificação da glicerina com isobuteno catalisada por resinas ácidas (KLEPACOVA ET al. 2003). Os éteres de glicerol têm inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes. Chai e colaboradores estudaram a desidratação do glicerol à acroleína em fluxo contínuo a temperaturas da ordem de 300°C e observaram que as melhores seletividades foram obtidas com os catalisadores ácidos (CHAI ET al. 2007). A acroleína é um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, que é utilizado na produção de polímeros super adsorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, dentre outros. A acroleína é também usada na produção de metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia.

O glicerol pode ser desidratado a 1-Hidroxiopropanona (acetol) que pode ser usado na obtenção de vários outros produtos de interesse industrial, como por exemplo, o ácido lático. Pode ser usado na síntese de acetona e de furanos. Além de ser bastante utilizado na indústria alimentícia como flavorizante (ARAÚJO ET al. 2016), na indústria têxtil como corante reduzido e como agente de bronzeamento de pele na indústria de cosméticos (ZHU ET al. 2013).

O acetol pode ser convertido a ácido acético, podendo sofrer esterificação, também com o glicerol, produzindo a triacetina, que além de ser um combustível é também um aditivo (ARAÚJO et al. 2016).

Um outro produto obtido a partir da desidratação e clivagem oxidativa do glicerol é o ácido fórmico, esse é amplamente utilizado em vários setores, nas indústrias químicas, agrícola, têxteis, na indústria de processamento de couro, farmacêuticas e de borrachas (BULUSHEV; ROSS, 2018). Além disso, é crescente o interesse na produção de ácido fórmico para utiliza-lo como transportador de hidrogênio, uma vez que ele pode ser facilmente decomposto em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , através de uma catálise branda (XU et al., 2014) ou mesmo ser usado diretamente como combustível alternativo (FARNETTI; CROTTI, 2016). Estima-se que a demanda mundial de ácido fórmico é de 950 mil toneladas por ano, porém esses valores podem aumentar devido às propriedades relativamente não tóxicas e pouco corrosivas, a previsão é que em 2019 essa demanda terá um crescimento de 5,6 % (BULUSHEV; ROSS, 2018).

## 3.2. Metodologia das reações e análise dos produtos

### Reações em Batelada

Todos os materiais sintetizados foram testados em reações de conversão da glicerina residual, da produção de biodiesel, em um reator autoclave que opera no regime de batelada. A autoclave possui um volume de 100 mL mas, por medidas de segurança, até 1/3 do seu volume foi utilizado. As reações foram feitas a 150 °C, utilizando como agente oxidante, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50%.

O estudo de limitação difusional na temperatura de 150 °C, utilizando 50 mg do catalisador SiO<sub>2</sub> foi realizado em tempos de 15, 30, 45, 60 e 120 minutos, em três velocidades de agitação diferentes (500, 1000 e 1400 rpm). Em todos os testes foram utilizados 18 mL de glicerina residual, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% e 50 mg de catalisador. Os reagentes foram colocados na autoclave (Figura 3.3), que foi hermeticamente fechada e a reação ocorreu sob pressão autógena. Determinadas as melhores condições de reação, todos os demais catalisadores, Nb@SiO<sub>2</sub>\_1i, Nb@SiO<sub>2</sub>\_2i e Nb@SiO<sub>2</sub>\_3i e Nb@SiO<sub>2</sub>\_Px foram testados e tiveram suas atividades catalíticas avaliadas.



Figura 3.3: Foto da autoclave utilizada como reator em batelada.

## Reações em Fluxo contínuo

As reações de conversão da glicerina residual em fluxo contínuo foram feitas em um reator (Figura 3.4) com dimensões 60 x 1,5 cm (altura x diâmetro), que permanece dentro de um forno durante a reação. A alimentação é feita pela parte inferior e na parte superior encontram-se 3 termopares que possibilitam o controle da temperatura nas diferentes zonas do reator. No final da zona 3, encontra-se uma saída de gás acoplada a um condensador, onde a mistura de produtos é coletada durante toda a reação. Esse reator foi montado pelo grupo de pesquisa, com o auxílio financeiro da Petrobrás e visa simular o ambiente industrial.

Nas reações, as zonas 1 e 3 foram preenchidas com carvão de silício com um tamanho de partícula de 46 mesh e a zona 2, foi preenchida com uma mistura sólida entre carvão de silício de 100 mesh e 1 cm<sup>3</sup> de catalisador (aproximadamente 300 mg de catalisador). A mistura reacional consistiu de uma solução 1:1 v/v de glicerina residual e peróxido de hidrogênio 50% e o fluxo de alimentação foi de 1 mL min<sup>-1</sup>. A cada hora de reação era retirada a mistura de produtos formada durante o tempo considerado e, esse era analisado por Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas (CG-EM), sendo que o tempo total de reação foi de 8 horas ininterruptas.

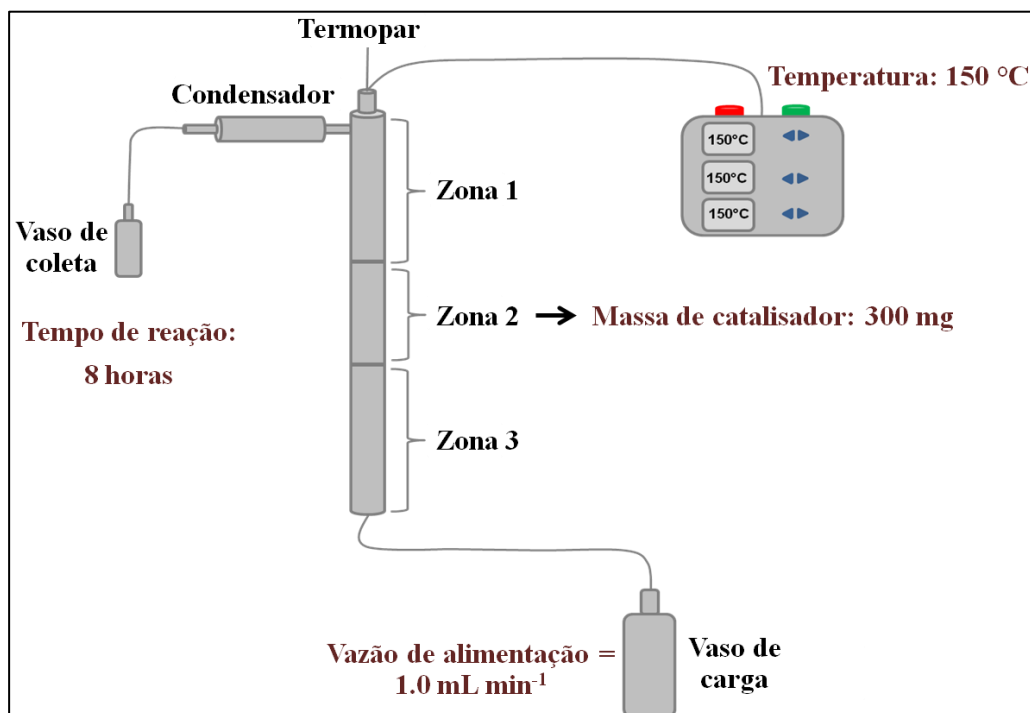


Figura 3.4: Esquema do reator em fluxo contínuo.

Análise dos produtos da reação de conversão da glicerina residual por Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas

Os produtos obtidos nas reações foram analisados por CG-EM utilizando um equipamento Agilent 19091N-33. Os parâmetros usados foram: temperatura do injetor 200 °C, volume de injeção 1 µL, fluxo de He de 1,2 mL min<sup>-1</sup>, rampa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup>, de 90 a 150 °C e coluna HP-INNOWax. As amostras foram preparadas antes de serem injetadas e durante essa preparação, 100 mg da mistura de produtos da reação foram diluídos em 5 mL de metanol grau HPLC, 200 µL dessa solução foram transferidas para um vial e 800 µL de metanol grau HPLC foram adicionados. Foram obtidas curvas de calibração para a glicerina e ácido fórmico; para os demais produtos foi utilizada distribuição relativa dos produtos.

### **3.3. Resultados e discussão**

#### **3.3.1. Análise da composição da Glicerina residual**

Algumas características e a composição da glicerina residual foram determinadas. Também denominada de glicerina loira, a glicerina residual empregada neste estudo, foi doada pela Divisão de Biocombustível da Petrobrás e foi obtida como subproduto do processo de produção do biodiesel.

Diferentemente da glicerina comercial, a glicerina residual apresentou uma coloração amarela (a comercial apresenta um coloração transparente), Figura 3.5, pH ácido (pH 6) (pH igual ao da glicerina comercial) e densidade de  $1,19 \text{ g mL}^{-1}$  (glicerina comercial  $1,26 \text{ g mL}^{-1}$ ).



Figura 3.5: Foto da Glicerina residual ou glicerina loira empregada na presente tese.

A análise térmica indicou a presença de dois eventos (Figura 3.6): i) o primeiro com um percentual de 16% correspondente à perda de voláteis e água e ii) o segundo evento correspondente à perda de glicerol (78%). Os outros 6%

restantes correspondem aos sais presentes como impurezas na glicerina.

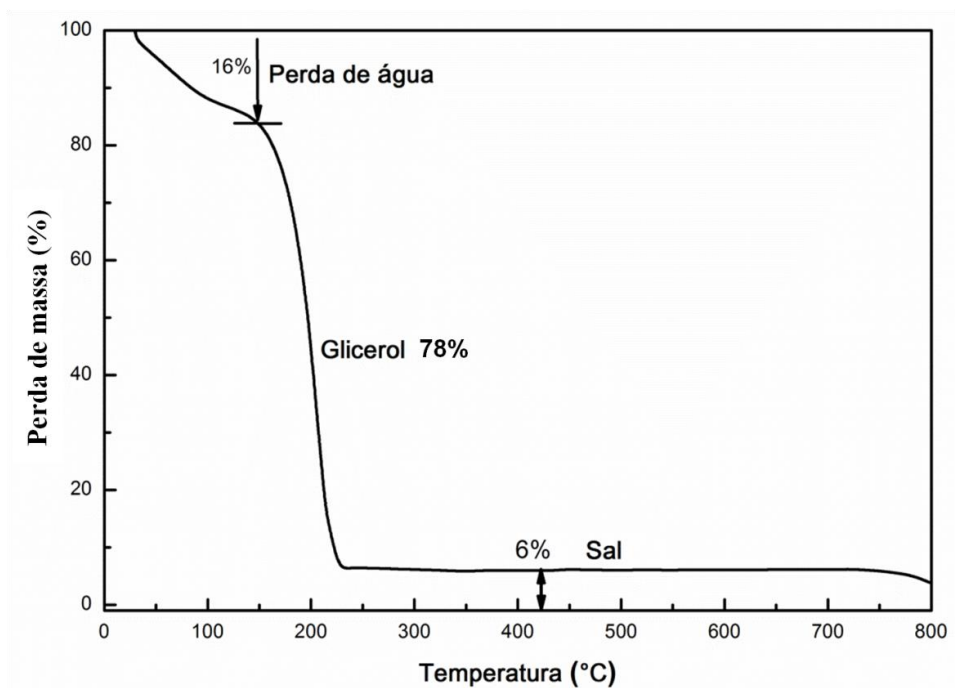


Figura 3.6: Curva TG obtida para a glicerina residual em atmosfera de ar sintético com um fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### 3.3.2. Caracterização do *PxNb\_líq* (polioxometalato de nióbio)

É relatado na literatura que o nióbio, quando em contato com  $H_2O_2$  é capaz de decompor esse agente oxidante, formando o grupos peroxos (Nb-O-O) em sua superfície, e a uma evidência da formação desses grupos é a coloração amarelada do sólido ou líquido gerados após a adição do  $H_2O_2$  (LAURIOL-GARBEY et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2012b; SOUZA et al., 2012; ZIOLEK, 2003).

O tratamento do óxido de nióbio comercial com  $H_2O_2$ , levou à formação de um líquido amarelo, que foi chamado de *PxNb\_líq*. Essa coloração específica, pode indicar a formação de grupo peroxo (Nb-O-O) aquoso, que por sua vez promove a aglomeração das espécies de Nb dissolvidas levando à formação de *clusters* de nióbio (oligômeros). Na foto da Figura 3.7 estão apresentados o óxido de nióbio comercial e o *PxNb\_líq*, resultante do tratamento do sal com  $H_2O_2$ .

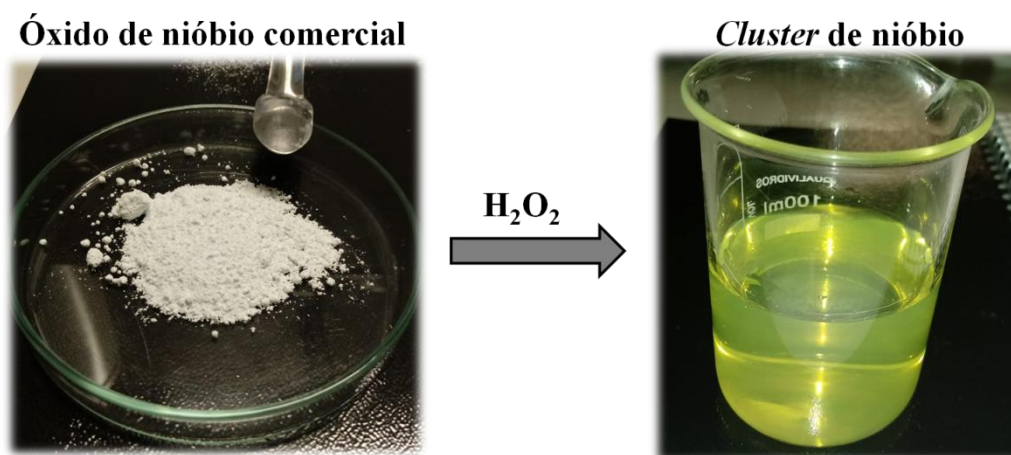


Figura 3.7: Fotografia do óxido de nióbio comercial tratado com  $H_2O_2$  e do produto formado (Sobrenadante amarelo – *PxNb\_líq*).

Com o objetivo de se determinar a estrutura das espécies de nióbio dissolvidos no *PxNb\_líq*, foi adquirido um espectro de absorção na região do Infravermelho desse material, que foi comparado aos espectros simulados de duas estruturas, como apresentado na Figura 3.8. Observa-se que a estrutura do decaniobato é a mais próxima do experimental, já que as frequências de DFT são normalmente subestimadas em aproximadamente 10% em relação



aos valores experimentais. As absorções abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às interações entre as diferentes estruturas do decaniobato, que formam um sólido amorfo. As bandas de absorção do espectro simulado, centradas em  $710$ ,  $760$  e  $860\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas as bandas em  $800$ ,  $870$  e  $910\text{ cm}^{-1}$  do espectro experimental, indicando que a estrutura do *cluster* de nióbio presente no PxBn\_líq apresenta uma estrutura que se assemelha ao decaniobato.

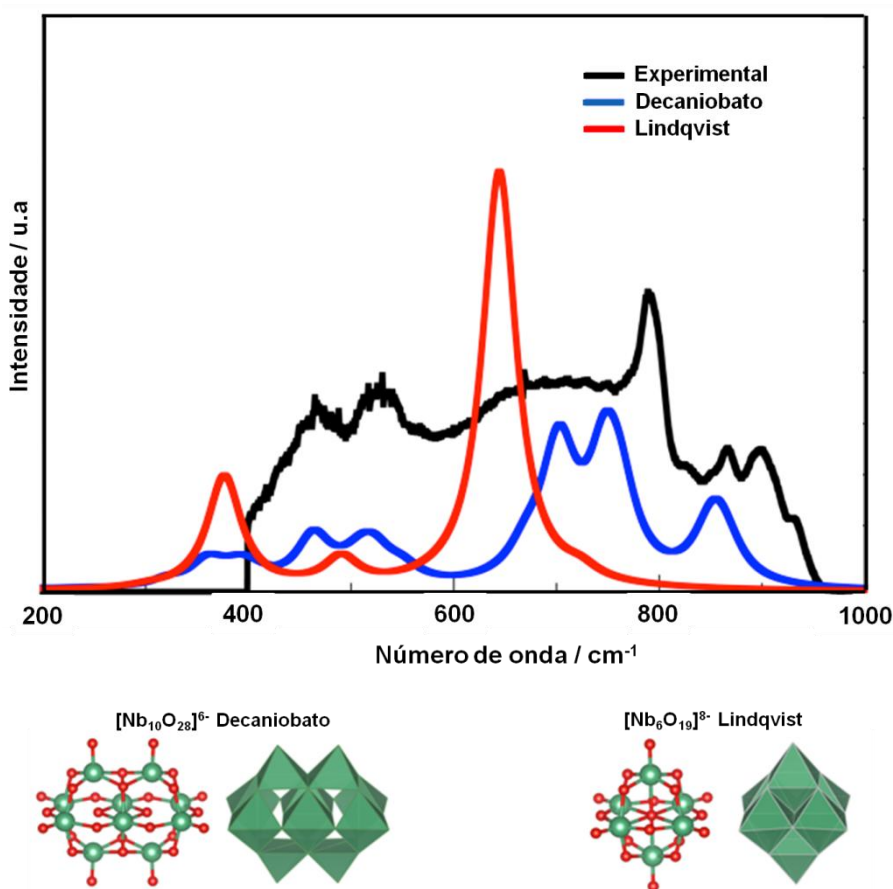


Figura 3.8: Espectros de absorção na região do Infravermelho para o PxBn\_líq contendo os clusters de nióbio e para as estruturas simuladas do Decaniobato e do Lindqvist.

Os *clusters* de nióbio presentes no PxBn\_líq apresentaram uma elevada carga superficial negativa,  $-45,9 (\pm 2,9)\text{ mV}$ , em pH 4, como determinada pela medida do potencial zeta avaliada através do espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do material PxBn\_líq (Figura 3.9.a e 3.9.b) observa-se que o composto apresenta uma nanoestrutura na forma de folhas, que chegam a se sobrepor umas as outras, formando placas mais espessas. Essas nanofolhas apresentam organização e tamanhos irregulares, sendo compostas somente de nióbio e oxigênio, estando esses elementos uniformemente distribuídos por toda a superfície do material, como mostrado nos mapeamentos químicos para esses elementos (Figura 3.9.c e 3.9.d).

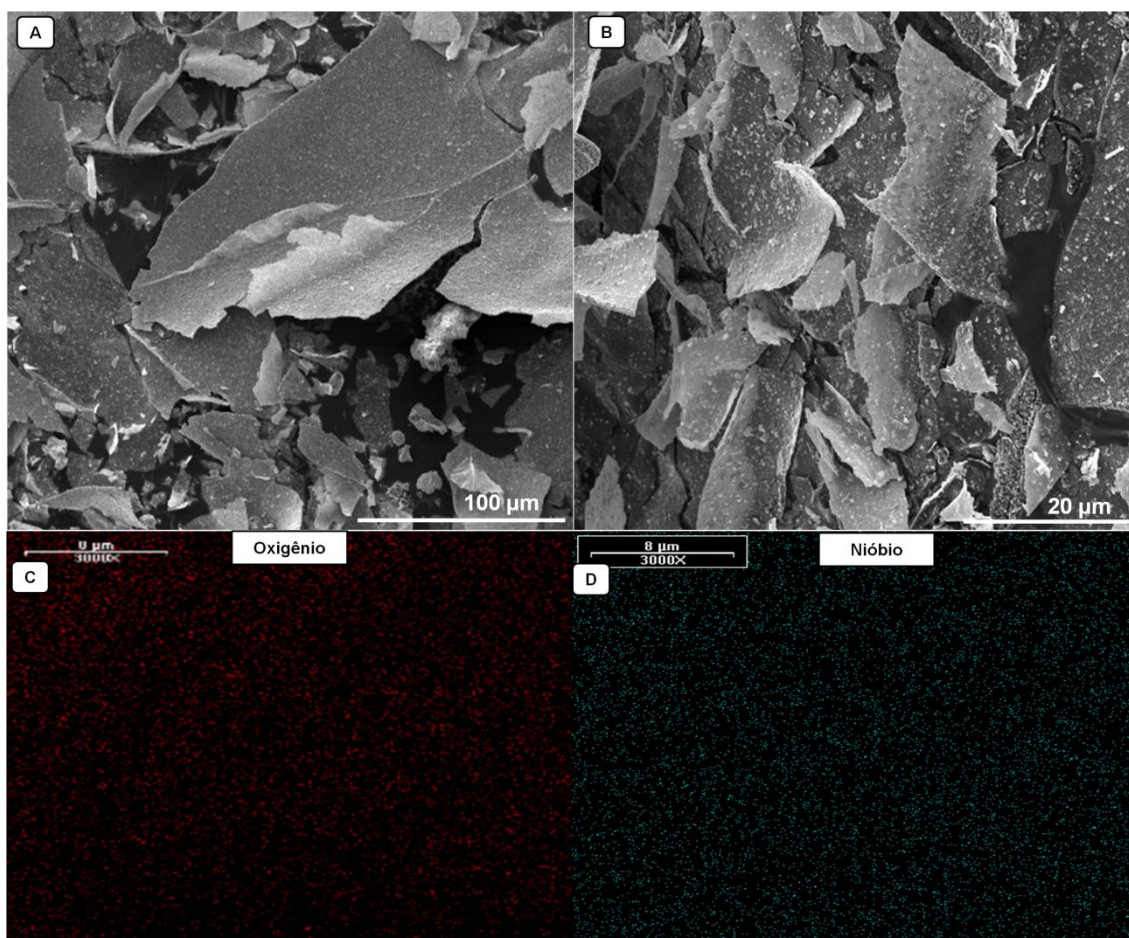


Figura 3.9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e mapeamentos químicos de nióbio e oxigênio do polioxometalato de nióbio do catalisador PxBn\_líq.

### 3.3.3. Caracterização dos catalisadores de sílica sintética ( $\text{SiO}_2$ ) e impregnados de nióbio ( $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ , $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ , $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ e $\text{PxNb@SiO}_2$ )

#### Fluorescência de raios X

A tabela 3.1 contém os resultados da análise por fluorescência de raios X para os catalisadores impregnados com nióbio, assim como a porcentagem teórica de nióbio em cada material. Os teores de nióbio experimentais ficaram bem próximo aos valores teóricos (esses valores foram determinados considerando o número de mols de Si e de Nb).

Tabela 3.1: Resultados do teor de nióbio presente em cada material impregnado com o metal.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor de Nb experimental</b> %	<b>Teor de Nb teórico</b> %
<b>Nb@SiO<sub>2</sub>-1i</b>	4,7	5
<b>Nb@SiO<sub>2</sub>-2i</b>	8,2	10
<b>Nb@SiO<sub>2</sub>-3i</b>	12	15
<b>PxNb@SiO<sub>2</sub></b>	0,3	1

#### Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ à temperatura de 77 K (BET)

A adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  permite obter informações importantes sobre os materiais, como área específica BET, além de apresentar informações sobre a porosidade dos materiais, tipos de poros, diâmetro médio e volume de poros.

A Figura 3.10.a apresenta a isoterma de adsorção/dessorção do catalisador  $\text{SiO}_2$ , que é característica de materiais mesoporosos, apresentando uma área específica BET de  $1489 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A mesoporosidade desse material foi comprovada ainda, pelos dados de distribuição de poros, Figura 3.10.b, pois o material apresentou majoritariamente poros com o diâmetro médio de  $36 \text{ \AA}$ .

A impregnação do material  $\text{SiO}_2$  com óxido de nióbio (utilizando o óxido de nióbio) causou uma diminuição acentuada da área específica BET, que passou a ser  $512 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $339 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  e  $302 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ . Possivelmente, essa diminuição está relacionada à ocupação dos poros pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ou pela perda da organização característica do material  $\text{SiO}_2$ . Esse possível colapso da estrutura pode ter sido causado pela quantidade de nióbio impregnado ou mesmo pelo tratamento térmico, visto que em cada impregnação era realizada uma nova calcinação. Os catalisadores impregnados com nióbio apresentaram isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (Figura 3.10.c) características de materiais majoritariamente microporosos, sendo que esses microporos apresentaram um diâmetro médio de  $18 \text{ \AA}$  (Figura 3.10.d).

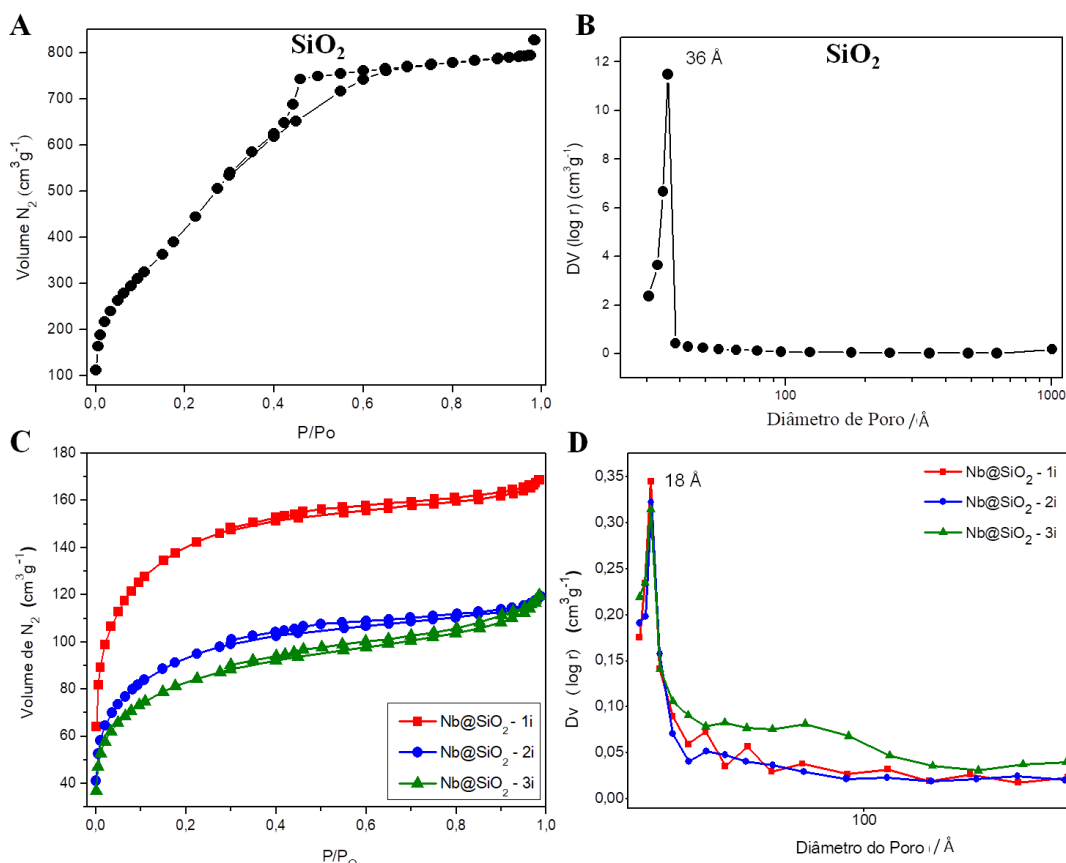


Figura 3.10: a) Isotherma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para o catalisador  $\text{SiO}_2$ ; b) distribuição de poros para o  $\text{SiO}_2$ ; c) isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para os catalisadores  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ ; distribuição de tamanho de poros para os catalisadores  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ .

O catalisador  $PxNb@SiO_2$ , obtido pela impregnação da sílica com o polioxometalato de nióbio, apresentou uma isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  (Figura 3.11.a) característica de materiais mesoporosos como indicado claramente pela histerese na isoterma. Pelo método DFT, Figura 3.11.b, comprova-se a mesoporosidade do material, que apresenta um diâmetro médio de poros acima de 28 Å. As principais causas da diminuição da área específica BET ( $440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e o aumento do diâmetro médio de poros estão, provavelmente, estão relacionadas ao colapso de parte da estrutura da  $SiO_2$  após a calcinação, e ao fato do polioxometalato de nióbio apresentar uma acidez considerável, que pode contribuir para a solubilização da sílica.

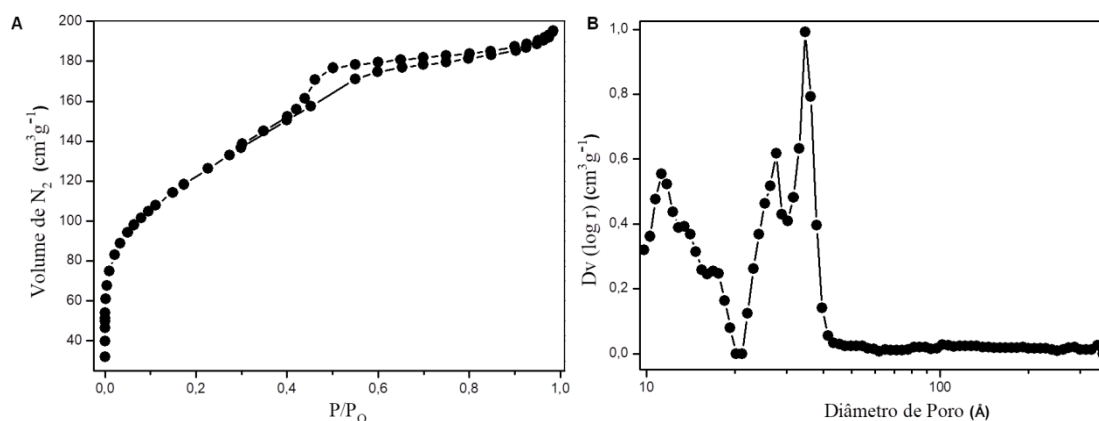


Figura 3.11: Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e distribuição de poros do catalisador  $Nb@SiO_2\_Px$ .

### Difratometria de raios X

A MCM-41 um material clássico composto apenas de silício e oxigênio, possui mesoporos e é extensivamente estudada devido à sua alta estabilidade térmica, a presença de canais com tamanhos e forma bem definidos e elevada área específica. Cabe ressaltar que o arranjo dos átomos nesses materiais não é cristalino, assim a única organização estrutural observada está relacionada à disposição periódica dos canais paralelos e unidirecionais de seus poros hexagonais, aos quais são atribuídas as reflexões observadas no difratograma

a baixo ângulo desses materiais (KOWALCZYK et al., 2017; KRESGE et al., 1992; WOSZUK et al., 2018). Como característica dessa organização, são observadas quatro reflexões relacionadas aos planos de Miller 100, 110, 200 e 210, que podem proporcionar informações sobre o grau de organização dos materiais.

Analisando o padrão de difração de raios X a baixo ângulo (Figura 3.12) para o catalisador de sílica sintética é possível observar um pico de difração em  $2\theta = 2,70$ , devido ao plano (100). Além disso, dois outros picos de difração de menor intensidade são observados, um em  $2\theta = 4,60$  e outro em  $5,30^\circ$ , relativos aos planos (110) e (200). A presença dessas reflexões pode ser atribuída a uma organização estrutural da sílica sintetizada, semelhante a da MCM-41, ou seja, o material sintetizado apresenta canais e mesoporos, com uma menor organização a longo alcance (COLLARD et al., 2014; KIM et al., 2018; SANCHO et al., 2012; YANG; DENG; WANG, 2014). Porém, o pico de difração de maior intensidade apresenta um pequeno deslocamento para valor maior de  $2\theta$ , se comparado aos dados da literatura ( $2\theta = 2,30^\circ$ ). Esse deslocamento pode ser atribuído a uma possível condensação dos grupos silanóis presentes na superfície do material, causado pela elevada temperatura de calcinação, que pode ocasionar uma redução no valor do parâmetro de célula unitária, acarretando um deslocamento dos valores de  $2\theta$  para ângulos maiores.

Todos os demais catalisadores de sílica impregnados com nióbio não apresentaram o mesmo padrão de difração da sílica sintética, pois possivelmente ocorreu um colapso da estrutura desses materiais. Para os catalisadores Nb@SiO<sub>2</sub>-1i, Nb@SiO<sub>2</sub>-2i e Nb@SiO<sub>2</sub>-3i esse colapso pode ter sido resultado das sucessivas calcinações. Além disso, a perda da organização estrutural pode estar relacionada à adição de óxido de nióbio, que pode depositar sobre os poros ou até mesmo dentro dos canais. Essa hipótese corrobora os resultados obtidos por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, pois se observa uma diminuição da área específica BET com o aumento da quantidade de óxido de nióbio incorporado, assim como uma diminuição do diâmetro médio dos poros, se comparados ao de sílica sintética. A elevada acidez do

polioxometalato de nióbio empregado na síntese do catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-Px}$  pode ser uma das causas da diminuição da área específica BET do material.

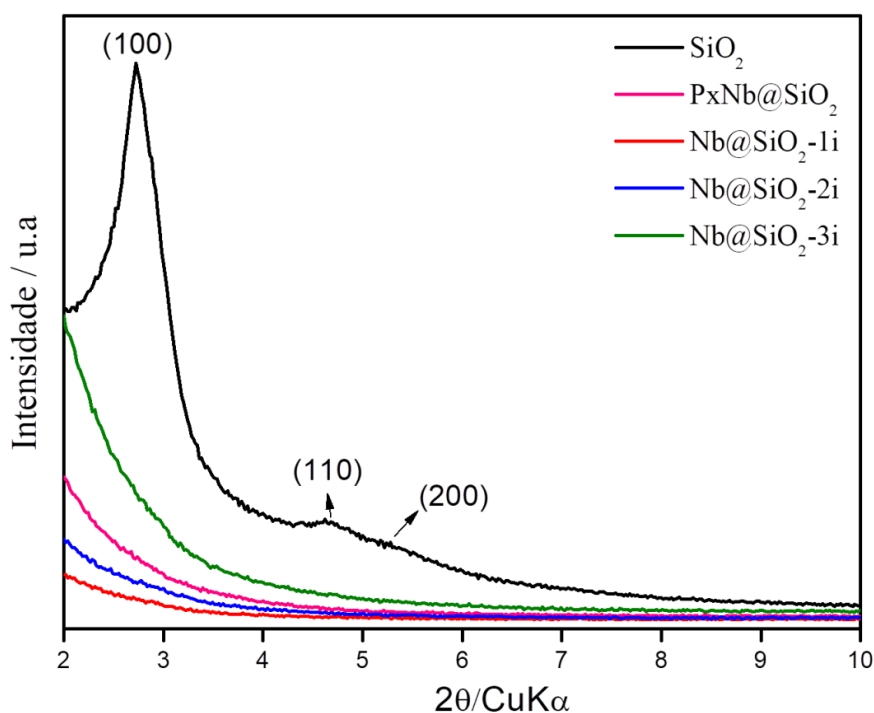


Figura 3.12: Padrão de DRX a baixo ângulo de todos os catalisadores em estudo.

Os padrões de DRX para  $2\theta$  entre  $10 - 70^\circ$  (Figura 3.13) para os catalisadores  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , apresentam somente um pico largo entre  $15 - 38^\circ$ , atribuído à formação de sílica amorfa, ou seja, as paredes dos canais dos materiais apresentam-se amorfas (MA et al., 2016), e o fato dos poros terem uma organização, faz surgir as reflexões a baixo ângulo, no caso do catalisador  $\text{SiO}_2$ . Para o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  observam-se reflexões relativas à existência de somente uma fase cristalográfica, correspondente ao óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), sendo consistente com o padrão JCPDS 37-1468.

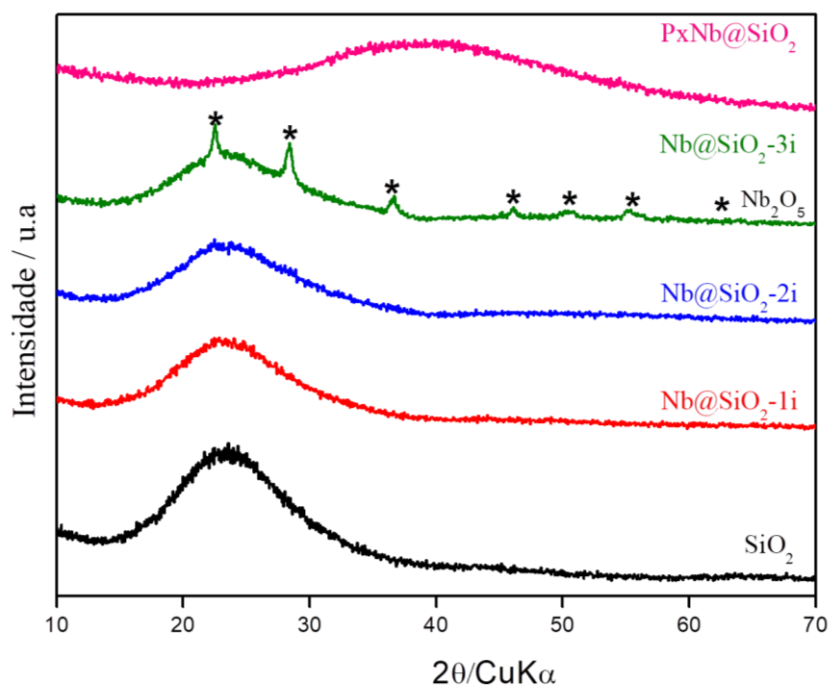


Figura 3.13: Padrão de DRX para os catalisadores  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  e  $\text{PxNb@SiO}_2$ .

Vale ressaltar que a metodologia de síntese utilizada mostrou-se reprodutível, uma vez que a sílica sintética ( $\text{SiO}_2$ ) foi preparada várias vezes, mantendo a mesma estrutura e atividade catalítica.

### Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Para verificar as espécies presentes na superfície dos catalisadores, realizaram-se análises por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), mas devido à limitação de quantidade de amostra a ser analisada, apenas os catalisadores  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  foram submetidos à caracterização por XPS, a fim de se determinar a influência do nióbio na superfície do catalisador  $\text{SiO}_2$ . A Figura 3.14 contém os espectros de varredura rápida (*survey*) para os dois catalisadores. Esses espectros foram obtidos no modo *fast scan*, com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nos materiais.



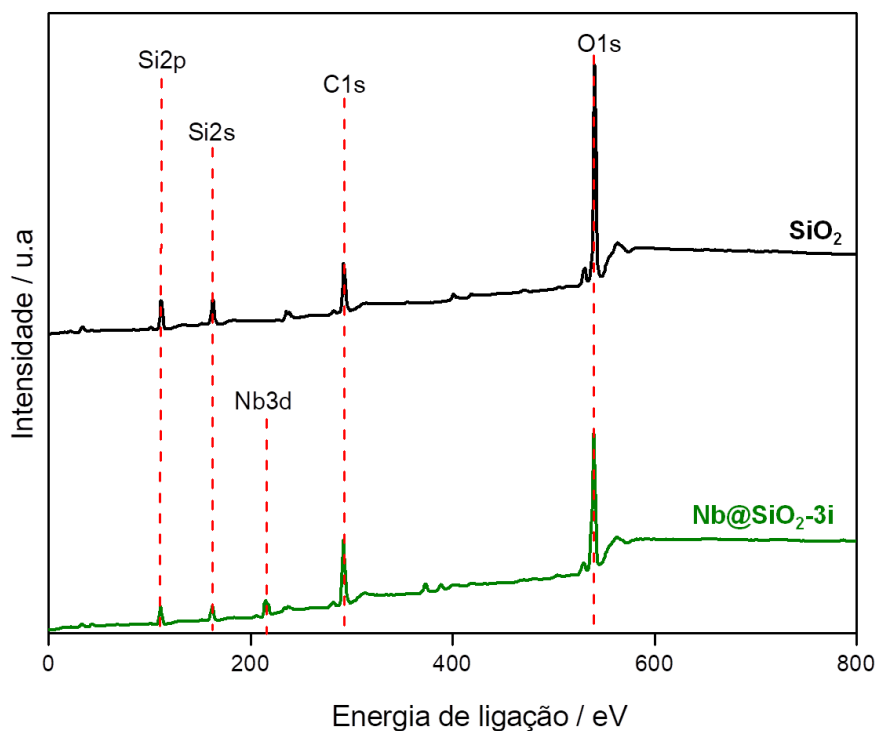


Figura 3.14: Espectros de XPS adquiridos no modo *fast scan* para os catalisadores  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ .

Os espectros de XPS dos catalisadores  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  indicam a presença dos elementos C, O e Si. Além desses elementos, para o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , observa-se a presença de Nb, conforme era desejado.

Espectros com baixa velocidade de varredura também foram adquiridos para especiar os elementos presentes nas amostras. Esses espectros apresentam uma maior resolução em energia, se comparados ao *survey*. Na Figura 3.15 têm-se os espectros de XPS de O1s para os catalisadores  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ . No espectro do catalisador  $\text{SiO}_2$ , observa-se somente um pico em 533,0 eV correspondente à ligação Si-O (COELHO et al., 2014; DIMITROV; KOMATSU, 2002). Quando se observa o espectro do catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , esse pico sofre um pequeno deslocamento de energia (532,3 eV) que pode estar associado à forte interação entre a sílica e o óxido de nióbio, diminuindo a energia de ligação. Além do pico em 532,3 eV, o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , após a deconvolução de seu espectro para O1s, apresentou um outro pico de menor energia, em 529,9 eV, correspondente ao átomo de oxigênio da rede do óxido

de nióbio,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (GARCÍA-SANCHO et al., 2013; MUSIALSKA et al., 2010) presente na superfície da sílica, corroborando os dados de DRX.

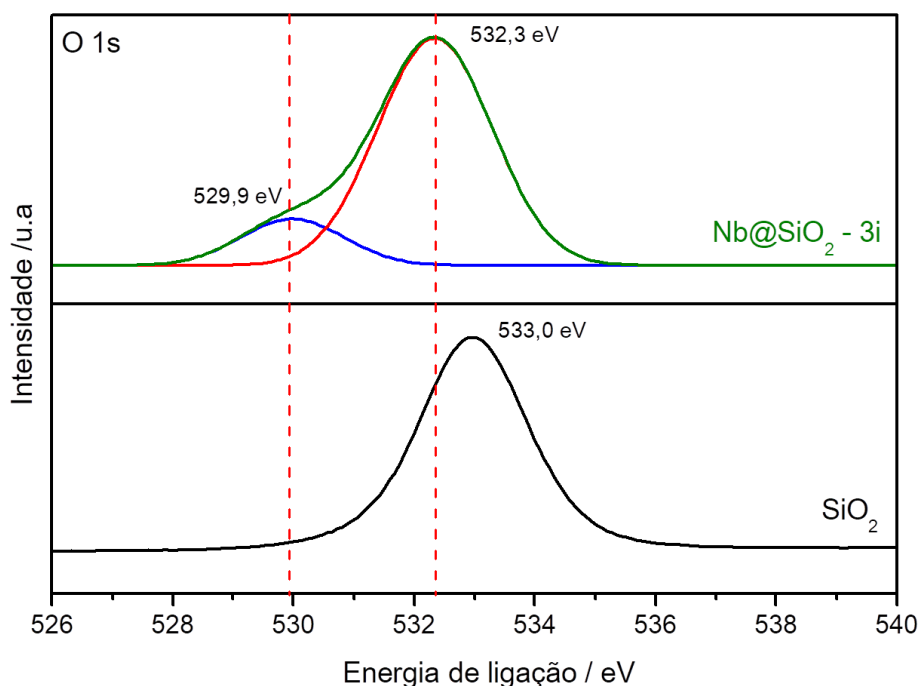


Figura 3.15: Espectro de XPS O1s obtido para os catalisadores  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ . No espectro do catalisador contendo nióbio observa-se 3 curvas, curva em verde, espectro real, e as curvas vermelha e azul são resultante da deconvolução da curva verde.

Os espectros de Si2p também comprovaram a presença da fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre a superfície da sílica no catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$ , uma vez que, para a sílica sintética o pico característico referente ao silício na rede desse material apresentou um energia de ligação de 103,6 eV (COELHO et al., 2014; GARCÍA-SANCHO et al., 2013; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2017). Além disso, a interação desses dois óxidos no material  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  resultou em um deslocamento do pico de silício, que para esse último material apresenta uma energia de ligação de 102,9 eV (Figura 3.16).

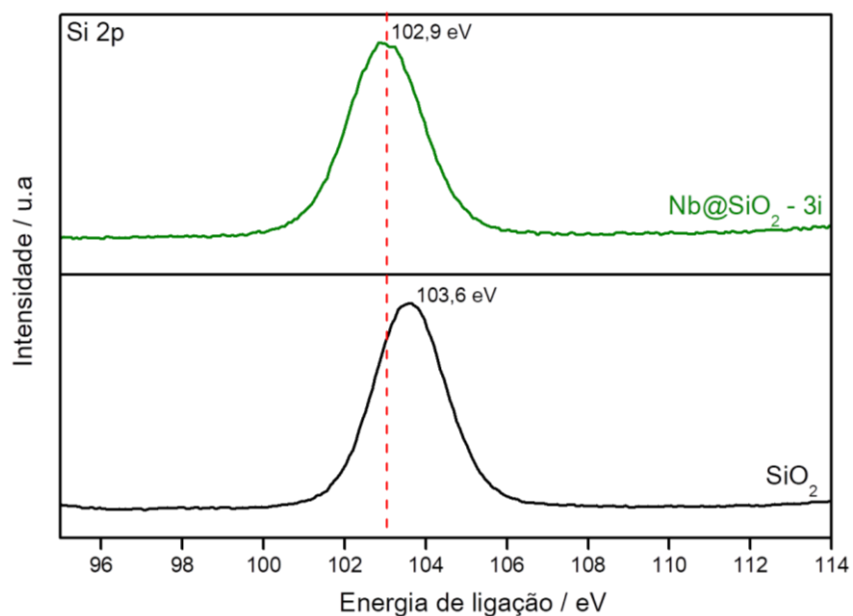


Figura 3.16: Espectro de XPS obtido para Si2p para os catalisadores SiO<sub>2</sub> e Nb@SiO<sub>2</sub>-3i.

O espectro de Nb3d para o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-3i apresenta dois sinais em 206,8 e 209,5 eV (Figura 3.17), relativos à espécie Nb<sup>5+</sup> do óxido de nióbio impregnado na superfície da sílica, SiO<sub>2</sub> (DEMCHENKO et al., 2018; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2017).

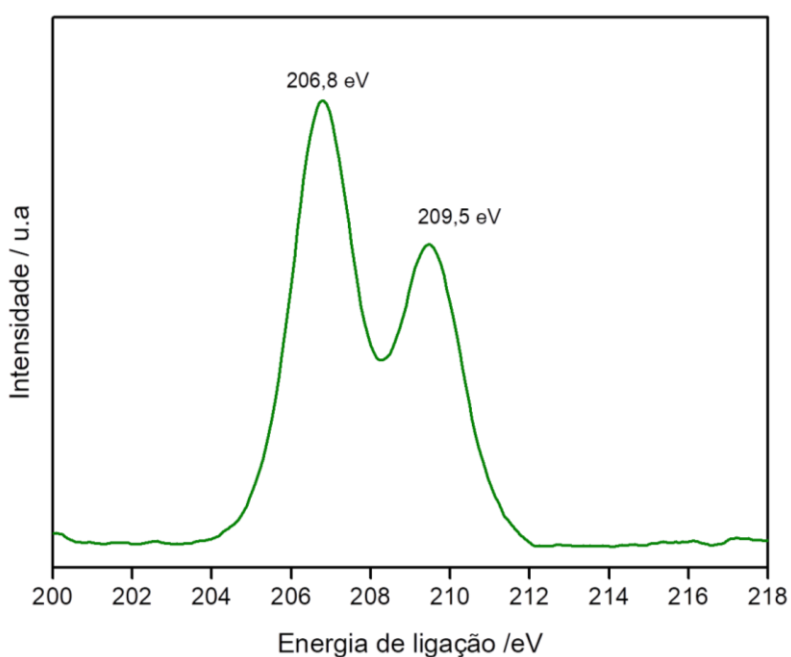


Figura 3.17: Espectro de XPS obtido para Nb3d para o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-3i.

## Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

Com o objetivo de conhecer a morfologia, verificar a organização e possíveis defeitos das estruturas dos materiais foram obtidas imagens de MET para os catalisadores  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  e  $\text{PxNb@SiO}_2$ . Além disso, os materiais foram submetidos à análise por Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) para avaliar, a partir das faixas distintas de energia dos espectros, quais são os elementos presentes nas amostras e a forma como esses elementos se encontram.

A região correspondente a borda L do Si para catalisador  $\text{SiO}_2$  apresentou uma energia característica do silício na forma de óxido,  $\text{SiO}_2$ , Figura 3.18.a. Já os catalisadores impregnados com nióbio apresentaram além da energia da borda K correspondente ao  $\text{SiO}_2$ , uma energia correspondente a borda L do átomo de nióbio no seu estado de oxidação 5+, estando esse metal na forma de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 3.18.b-d). Por difratometria de raios X não foi possível identificar a fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para os catalisadores  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ ; porém, por EELS essa fase foi determinada para ambos (Figura 3.18.b e c). Essa distinção entre os resultados de DRX e EELS se dá, provavelmente, devido ao baixo teor de Nb e boa dispersão do metal sobre a superfície da  $\text{SiO}_2$  e também ao fato da técnica de DRX ser menos sensível do que a EELS. Para o catalisador  $\text{PxNb@SiO}_2$  não foi possível observar fases correspondente ao nióbio, possivelmente devido ao baixo teor desse metal.

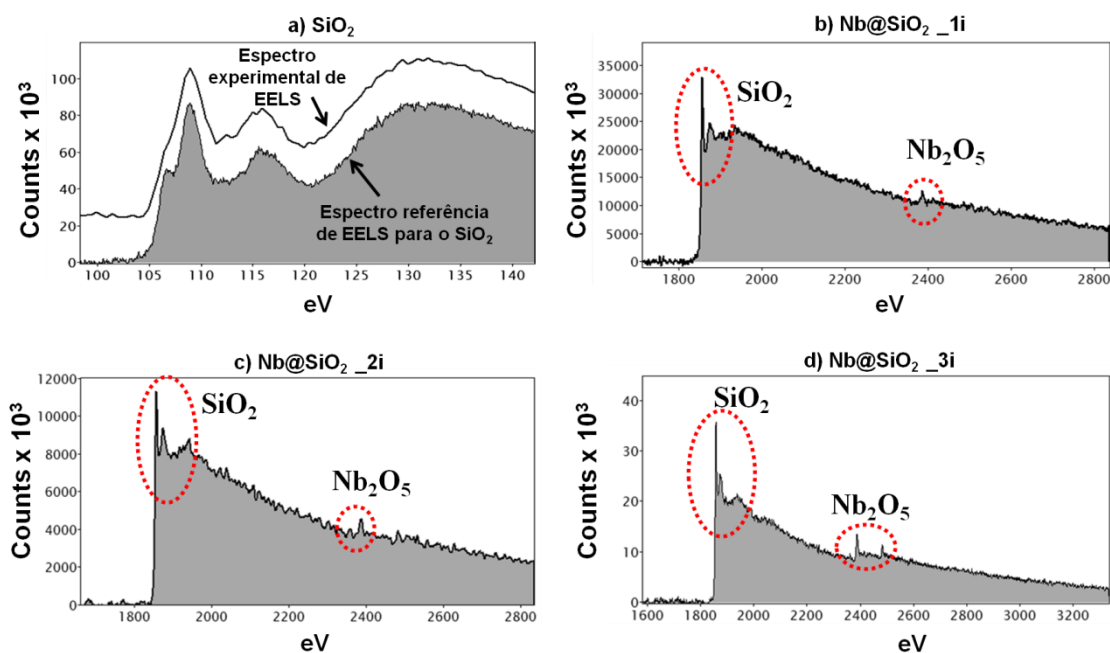


Figura 3.18: Espectros de EELS evidenciando as energias de bordas correspondentes às fases SiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os materiais, a) SiO<sub>2</sub>, b) Nb@SiO<sub>2</sub>-1i, c) Nb@SiO<sub>2</sub>-2i e d) Nb@SiO<sub>2</sub>-3i.

O catalisador SiO<sub>2</sub>, como proposto após as análises por difratometria de raios X, isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de poros, apresenta uma organização semelhante a da MCM-41, com mesoporos organizados na forma de canais. Esses dados estão em concordância com o que se observou nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, em que as micrografias a e c da Figura 3.19 mostram os mesoporos presentes do material, enquanto que nas imagens b e d têm-se esses poros organizados na forma de canais em diferentes direções.

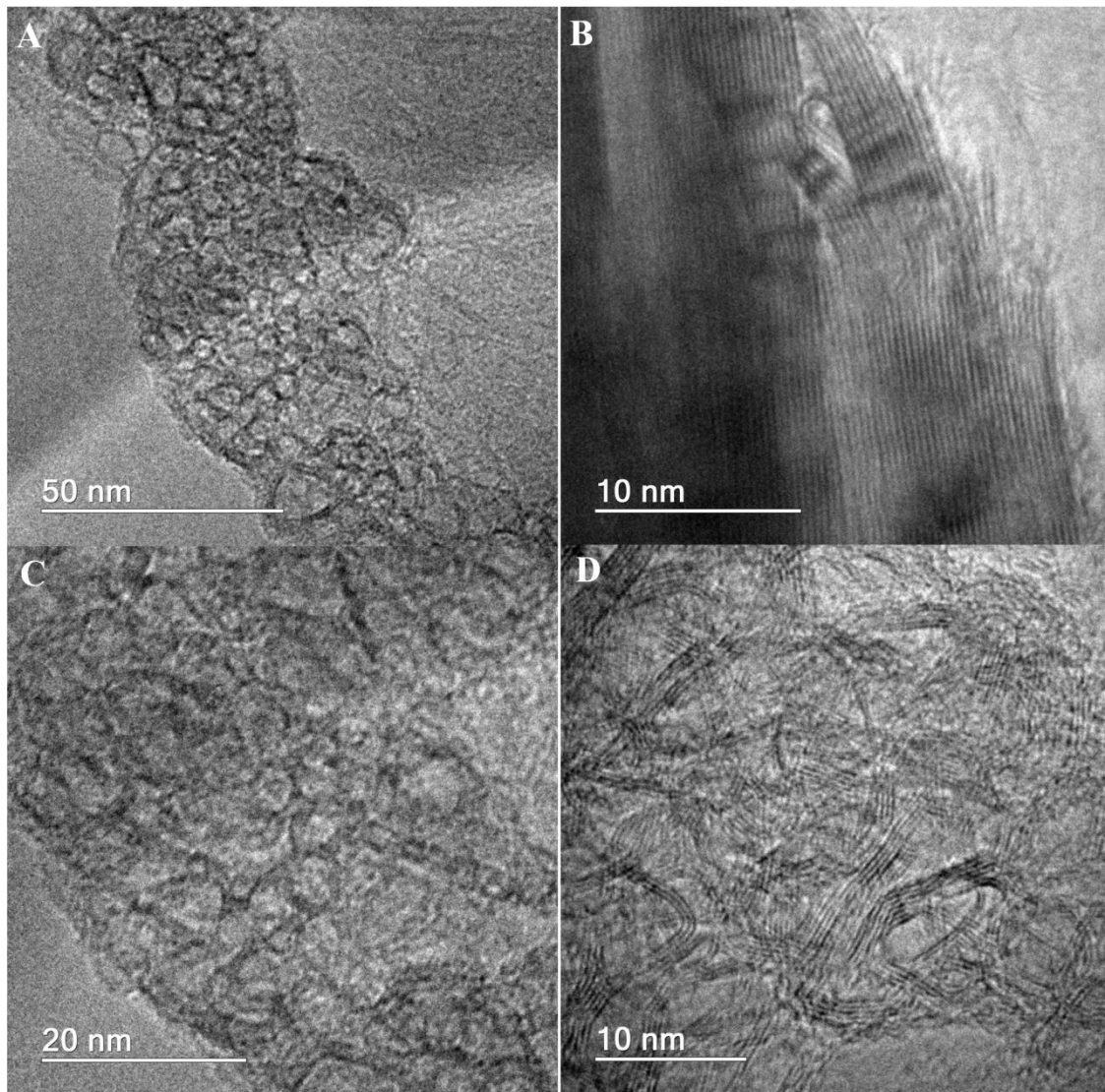


Figura 3.19: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para o catalisador  $\text{SiO}_2$  com diferentes ângulos e ampliações.

As imagens obtidas por MET para os catalisadores impregnados com nióbio mostraram a boa dispersão do óxido do metal sobre o suporte utilizado,  $\text{SiO}_2$ . As imagens para o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2.1i$ , que contém aproximadamente 5% de nióbio, apresentam algumas regiões mais cristalinas, Figura 3.20 a e b, correspondente à fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , também observada no espectro de EELS discutido anteriormente. Nas imagens para o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2.2i$  (Figura 3.20 c e d) é possível observar uma maior quantidade de pontos mais escuros que correspondentem ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Apenas para o catalisador com maior teor de óxido de nióbio,  $\text{Nb@SiO}_2.3i$ , (Figura 3.20 e e f)

é possível ver mais nitidamente a boa dispersão do Nb sobre a superfície do suporte, mostrando que o método de síntese empregada e a forma como foram feitas as impregnações sucessivas, garantiram materiais contendo quantidades consideráveis de nióbio com elevada dispersão.

O catalisador PxNb@SiO<sub>2</sub> apresentou um pequena porcentagem de nióbio, visto que a fonte de nióbio utilizada, PxNb\_líqu, contem uma baixa concentração de nióbio (1900 mg L<sup>-1</sup>), ou seja, para que se tenha uma quantidade superior a 1% de Nb no catalisador, seriam necessárias sucessivas impregnações. Porém, logo na primeira impregnação, observou-se uma diminuição brusca da área específica BET (1489 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> → 440 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), ocasionada possivelmente pelo colapso da estrutura da SiO<sub>2</sub>, como observado nas imagens de MET da Figura 3.20 g e h, em que não é possível diferenciar regiões com organização definida, ou mesmo, regiões cristalinas correspondentes à fase de nióbio. Esse colapso da estrutura pode ser consequência do tratamento térmico, como nos demais catalisadores, mas também, consequência do pH da fonte de nióbio, PxNb\_líqu, pH 4, que pode ocasionar uma dissolução da sílica (GORREPATI et al., 2010), e consequente perda de organização estrutural.

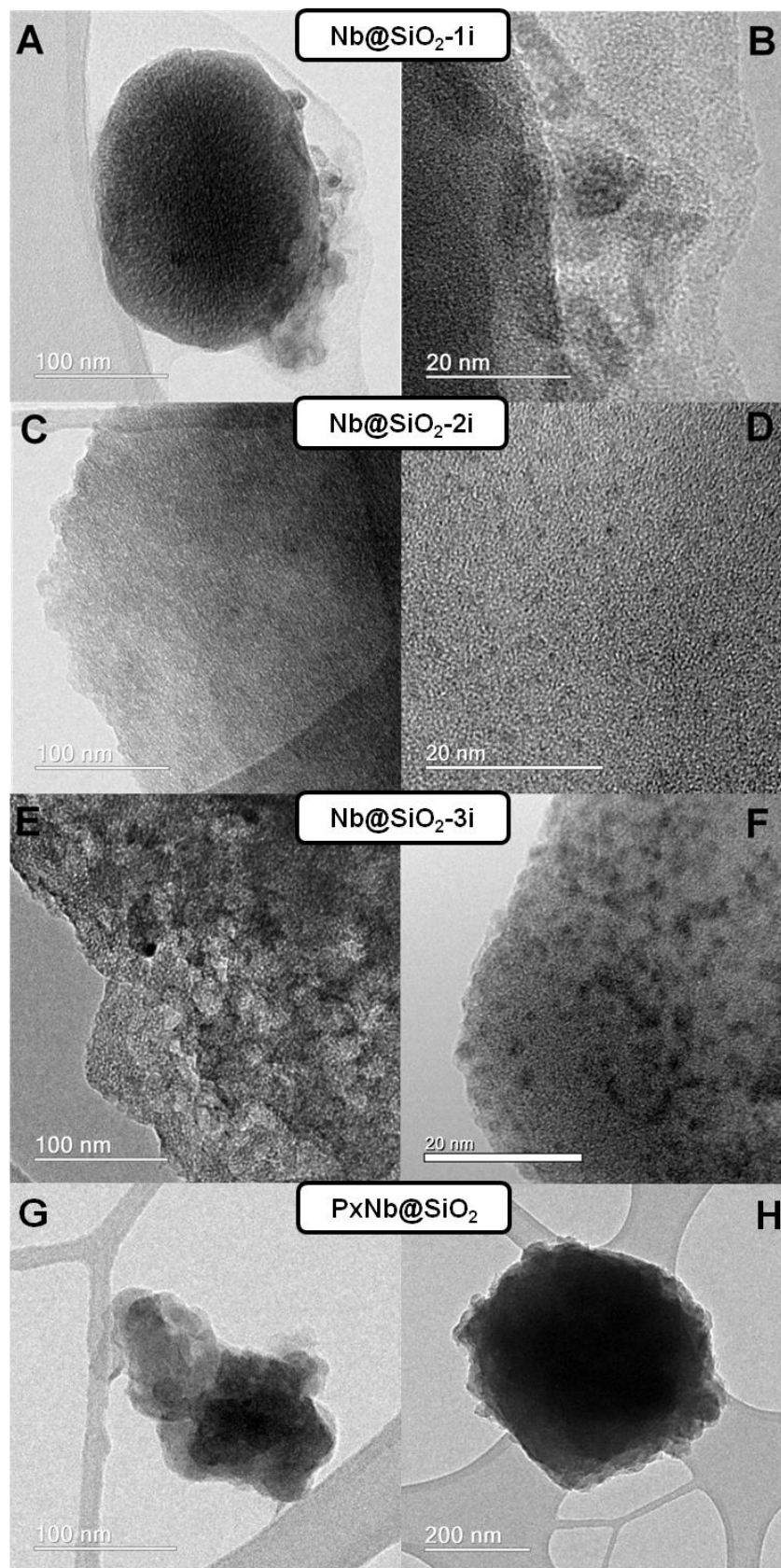


Figura 3.20: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para: A e B, o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-1i, C e D, o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-2i, E e F, o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-3i e G e H do PxNb@SiO<sub>2</sub>.



### Avaliação da acidez por adsorção de piridina

Os sítios ácidos de Brønsted em óxidos metálicos são geralmente associados a grupos hidroxila que atuam como doadores de prótons, enquanto os sítios ácidos de Lewis se referem a centros deficientes em átomos de oxigênio e atuam, portanto, como aceptores de pares eletrônicos (TAMURA; SHIMIZU; SATSUMA, 2012).

Os espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 3.21) foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados com o uso de gaussianas na deconvolução das curvas, resultando em  $R^2 > 0,99$ . Foram monitoradas, em especial, cinco bandas. As primeiras em  $1542\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo vibracional do íon piridinium ( $\text{Py-H}^+$ , sítios de Brønsted). As outras duas bandas, em  $1447\text{ cm}^{-1}$  e em  $1599\text{ cm}^{-1}$ , correspondem ao modo vibracional da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis ( $\text{Py-L}$ ). Por fim, a banda em  $1490\text{--}1492\text{ cm}^{-1}$  é atribuída tanto à piridina protonada (Sítios de Brønsted) quanto à piridina coordenada (BASSAN et al., 2013; PADOVAN; AL-NAYILI; HAMMOND, 2017; PRADO; OLIVEIRA, 2017; TAMURA; SHIMIZU; SATSUMA, 2012).

O catalisador de sílica sintética,  $\text{SiO}_2$  apresentou as bandas correspondentes aos sítios ácidos de Lewis,  $1448\text{ cm}^{-1}$  e  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Esses sítios, por estarem relacionados à ausência de átomos de oxigênio, podem ser atribuídos aos sítios vacantes de átomos oxigênio sobre os átomos de silício. Além disso, o catalisador apresentou uma banda referente aos sítios ácidos de Brønsted,  $1630\text{ cm}^{-1}$ , que podem estar relacionados aos grupos silanóis  $\text{Si-OH}$  presentes na sílica. A impregnação do material  $\text{SiO}_2$  com o  $\text{PxNb\_líq}$  gerou um catalisador com uma quantidade maior de sítios ácidos de Brønsted, visto que a banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  apresentou uma maior intensidade do que as bandas correspondentes aos sítios ácidos de Lewis.

Todos os catalisadores de sílica impregnados com diferentes teores de nióbio,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  e  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  apresentaram sítios ácidos de Lewis e Brønsted, porém, observa-se que com o aumento do teor de nióbio, aumenta-se a acidez de Brønsted dos catalisadores, sendo que o catalisador

Nb@SiO<sub>2</sub>-3i (12% de Nb) apresentou as duas bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted. Portanto, esse material é o que apresenta maior acidez de Brønsted dentre os catalisadores sintetizados.

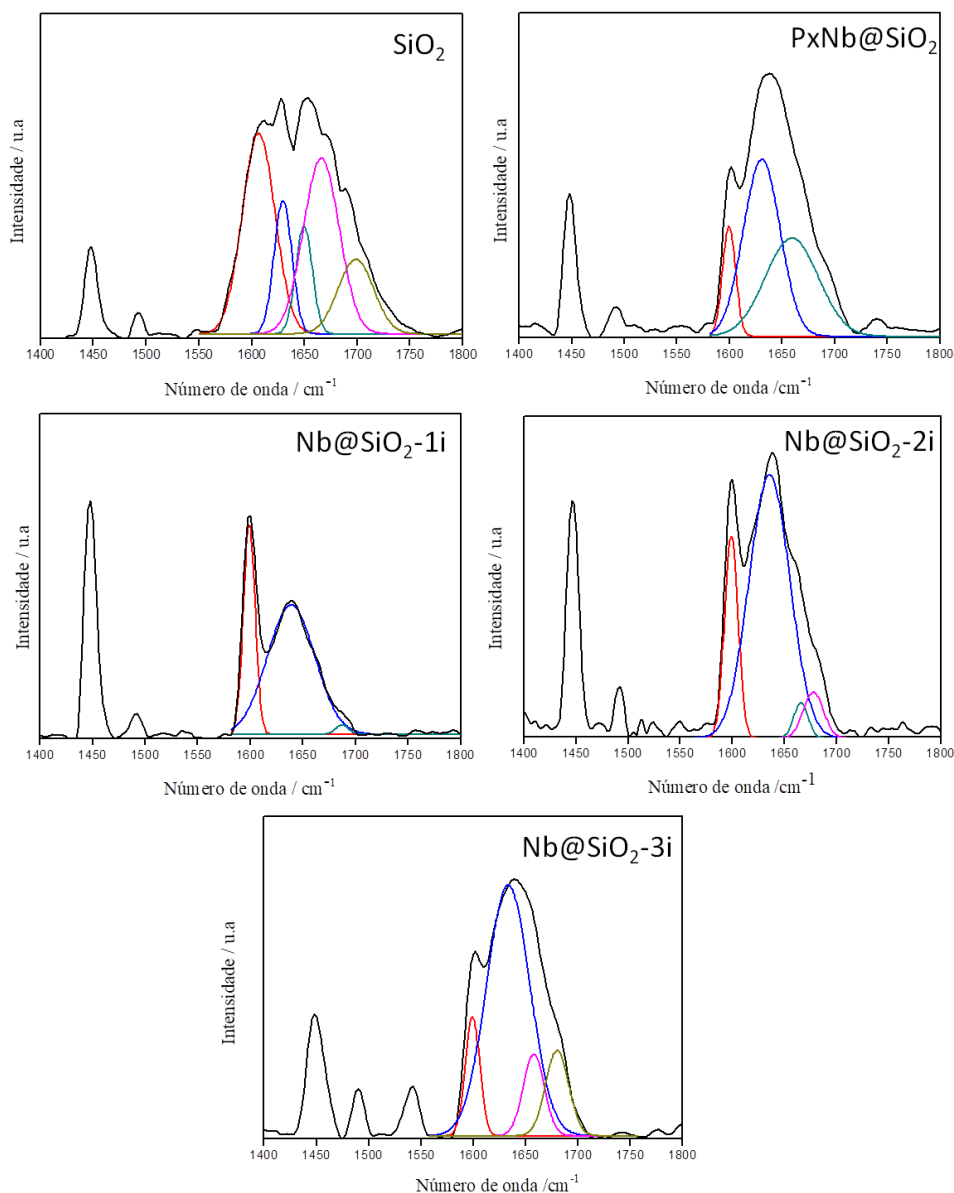


Figura 3.21: Espectros de absorção na região do infravermelho, após adsorção de piridina, dos catalisadores SiO<sub>2</sub>, PxNb@SiO<sub>2</sub>, @ SiO<sub>2</sub>, Nb@SiO<sub>2</sub>-1i, Nb@SiO<sub>2</sub>-2i e Nb@SiO<sub>2</sub>-3i. Foi necessário realizar a deconvolução para determinar as bandas presentes entre 1580 – 1740 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente. A banda correspondente a curva vermelha está relacionada aos sítios ácidos de Lewis (1599 cm<sup>-1</sup>) e a azul, corresponde aos sítios ácidos de Bronsted (entre 1630 – 1640 cm<sup>-1</sup>). As outras curvas resultantes da deconvolução estão relacionadas à características dos catalisadores e não da acidez.

### 3.3.4. Reações de conversão da glicerina residual em produtos de elevado valor agregado

#### Reações em Batelada

É conhecido que uma reação envolvendo um catalisador sólido e reagentes/produtos em fase líquida envolve várias etapas (etapas de difusão e reação, por exemplo). Para atingir o rendimento máximo do produto desejado é importante que a reação ocorra sob condições cinéticas controladas (FOGLER, 2016; MARK E. DAVIS, 2002). Na reação de conversão do glicerol em uma autoclave que opera no regime de batelada, possivelmente há três fases: a fase sólida (catalisador), fase líquida (glicerol e o agente oxidante) e a fase gasosa (alguns produtos de oxidação do glicerol,  $O_2$  formado da decomposição do  $H_2O_2$  etc). Assim, vários gradientes interfaciais de massa podem existir. Logo, com o objetivo de evitar as limitações difusionais externas, foram realizados experimentos variando a velocidade de agitação magnética em tempos diferentes, utilizando o catalisador  $SiO_2$ , a fim de determinar qual a condição ótima de reação. Pelos gráficos da Figura 3.22.a observam-se que a conversão do glicerol não foi afetada com o aumento da velocidade de agitação magnética, principalmente após 45 minutos de reação, tempo em que a reação atinge o equilíbrio, ou seja, não observa-se variações significativas da conversão com o tempo. Assim, pode-se concluir que nas condições analisadas, não há limitações difusionais das moléculas de reagentes para a superfície externa do catalisador. Além disso, não há nenhuma resistência difusional líquido-líquido ou líquido-gás (FERRETTI et al., 2009). Os dados de seletividade para ácido fórmico estão apresentados no gráfico da Figura 3.22.b. Esses resultados revelam uma similaridade no perfil das curvas em todas as condições estudadas, porém em 60 minutos, a 1000 rpm, a seletividade foi superior, sendo este o fator determinante para a escolha da melhor condição de trabalho:

- tempo: 60 minutos;

- temperatura: 150 °C (temperatura otimizada por testes realizados pelo grupo, mas os resultados ainda não foram publicados);
- massa de catalisador: 50 mg (massa de catalisador otimizada por testes realizados pelo grupo, mas os resultados ainda não foram publicados);
- velocidade de agitação: 1000 rpm.

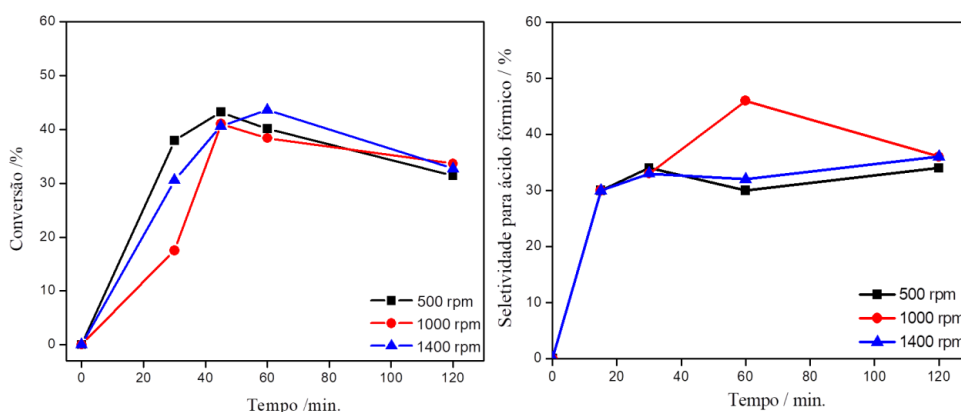


Figura 3.22: a) Conversão do glicerol promovida pela SiO<sub>2</sub> utilizando-se variadas velocidades de agitação, b) Curvas de seletividade para o ácido fórmico em velocidades diferentes. (Condições de reação: 18,0 mL de glicerina loira, 5,0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%, 150 °C, 50 mg catalisador).

Os gráficos de conversão do glicerol e seletividade para o ácido fórmico, para os demais catalisadores, estão apresentados na Figura 3.23. De modo geral, os catalisadores sintetizados apresentaram uma considerável atividade catalítica na conversão do glicerol residual em ácido fórmico, porém o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-3i foi o que apresentou a melhor atividade catalítica (72% de conversão e 87% de seletividade).

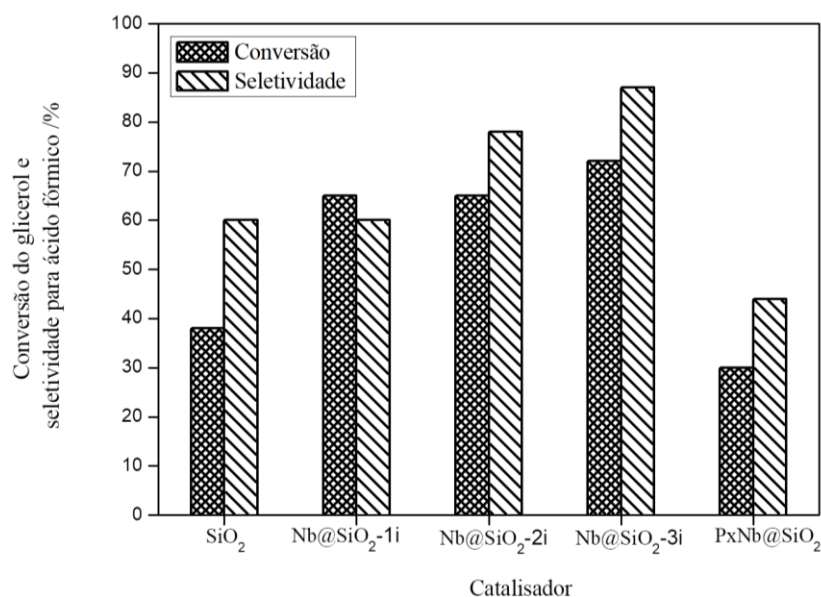


Figura 3.23: Conversão do glicerol residual e seletividade para o ácido fórmico nas reações utilizando os catalisadores, SiO<sub>2</sub>, Nb@SiO<sub>2</sub>-1i , Nb@SiO<sub>2</sub>-2i, Nb@SiO<sub>2</sub>-3i e PxNb@SiO<sub>2</sub>. (Condições de reação: 60 min.; 150 °C e 50 mg de catalisador).

A produção de ácido fórmico a partir do glicerol, segundo trabalhos da literatura, envolvem etapas de desidratação e oxidação (KATRYNIOK et al., 2010)(OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2017), como mostrado no esquema da Figura 3.25.a. Todos os materiais testados na reação de conversão do glicerol apresentam acidez de Brønsted de Lewis, como determinado por adsorção de piridina (discutido anteriormente). A primeira etapa, que envolve a desidratação do glicerol à 1-hidroxiopropanona, é perfeitamente viável, pois a desidratação pode ocorrer nos sítios ácidos dos catalisadores e, esse produto da desidratação (1-hidroxiopropanona) é observado nos cromatogramas dos produtos das reações.

A clivagem oxidativa da 1-hidroxiopropanona a ácido fórmico requer uma ação oxidante efetiva do catalisador. É reportado na literatura que o peróxido de hidrogênio é capaz de gerar sítios altamente oxidantes em materiais que contenham nióbio; esses sítios são chamados de grupo peroxo, Figura 3.24.b (CHAGAS et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2012a; THOMADAKI et al., 2011a) . Assim, todos os catalisadores impregnados com nióbio, Nb@SiO<sub>2</sub>-1i,

Nb@SiO<sub>2</sub>-2i, Nb@SiO<sub>2</sub>-3i e Nb@SiO<sub>2</sub>-Px, são capazes de formar esses grupos oxidantes e dar continuidade à reação de conversão do glicerol em ácido fórmico.

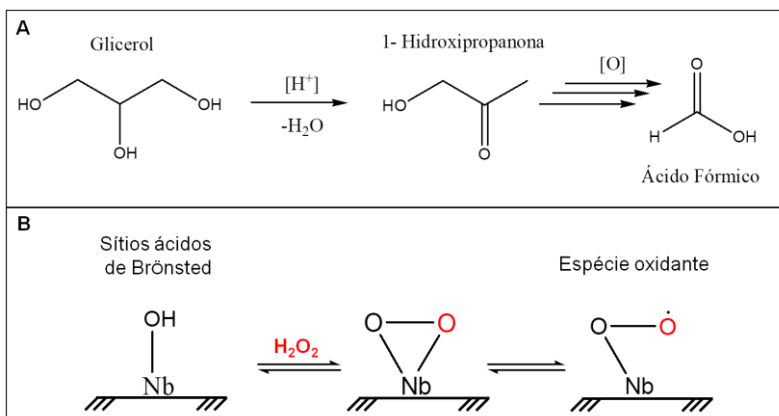


Figura 3.24: a) Esquema adaptado do Katryoniok *et al.*, 2010, para a produção de ácido fórmico a partir do glicerol (KATRYNIOK *et al.*, 2010), b) Esquema representativo da formação dos sítios oxidantes a partir de peróxido de hidrogênio e nióbio (CHAGAS *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2012a; THOMADAKI *et al.*, 2011b).

No gráfico da Figura 3.25 observa-se que existe uma relação entre o rendimento da reação de conversão do glicerol em ácido fórmico e o teor de nióbio dos catalisadores, ou seja, quanto maior o teor de metal, maior o rendimento para as reações feitas em um reator em batelada, pois maior a quantidade de sítios oxidantes disponíveis. Logo, os catalisadores Nb@SiO<sub>2</sub>-2i e Nb@SiO<sub>2</sub>-3i foram os que apresentaram melhor atividade catalítica.

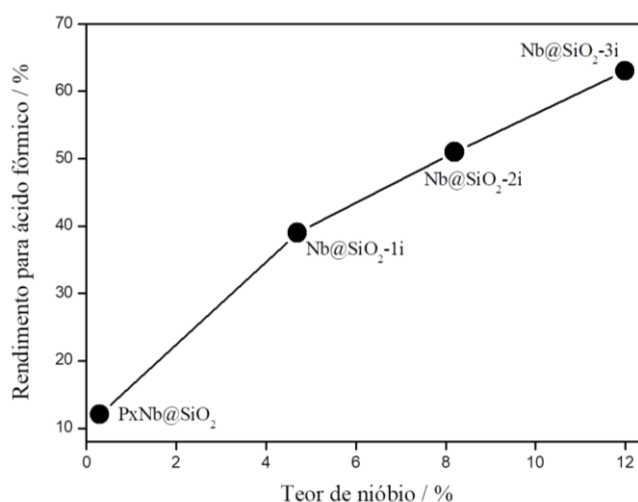


Figura 3.25: Teor de nióbio dos catalisadores e o rendimento das reações de conversão do glicerol em ácido fórmico, utilizando um reator do tipo autoclave que opera sob o regime de batelada.

A sílica sintética  $\text{SiO}_2$ , sem a presença de um metal como fase ativa, também promoveu a formação de ácido fórmico a partir do glicerol, ou seja, na reação utilizando esse catalisador pode-se inferir que também existe um efeito sinérgico entre sítios ácidos e oxidantes. A análise de acidez por adsorção de piridina comprovou a presença de sítios ácidos de Lewis (majoritariamente) e Brønsted no catalisador  $\text{SiO}_2$ , o que lhe confere a capacidade de promover a desidratação do glicerol. Os sítios de Lewis podem ser identificados como os sítios vacantes de átomos de oxigênio sobre os átomos de silício, formados durante o tratamento térmico na síntese do material. O peróxido de hidrogênio pode, então, ser ativado nessas vacâncias gerando espécies oxidantes (TU et al., 2012) e, assim, promover a clivagem oxidativa das moléculas intermediárias, gerando o ácido fórmico. Uma forte evidência dessa hipótese é mostrada nos espectros de absorção na região do infravermelho do catalisador  $\text{SiO}_2$ , antes e após um tratamento com peróxido de hidrogênio,  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ . Para o tratamento, 1 g do catalisador  $\text{SiO}_2$  foi transferido para um béquer e, a ele foram adicionados 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%. O sistema foi deixado sob agitação por 30 min à temperatura ambiente (27 °C) e, após esse tempo, o material foi seco em estufa à 80 °C. O objetivo do tratamento da  $\text{SiO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  era gerar os sítios oxidantes nos sítios ácidos de Lewis já presentes e assim, não seria possível observar a banda principal em  $1447\text{ cm}^{-1}$  relacionada a esses sítios. Analisando os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ , após a adsorção de piridina (Figura 3.26.a e b), observa-se que a banda principal em  $1447\text{ cm}^{-1}$  está presente apenas para o espectro do catalisador  $\text{SiO}_2$ , confirmando a hipótese de que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é ativado nos sítios ácidos de Lewis, deixando um átomo de oxigênio na vacância, formando um sítio oxidante.

As análises das mesmas amostras,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ , por espectroscopia Raman corroboram as hipóteses descritas anteriormente, uma vez que o material  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  apresentou uma banda em  $728\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.26.d), que não é observada para o material  $\text{SiO}_2$  (Figura 3.26.c). Essa banda

provavelmente se refere à ligação Si-O da espécie formada após a ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos sítios vacantes. As demais bandas nos dois materiais podem ser atribuídas às vibrações das ligações Si-O-Si (SPIEKERMANN et al., 2012).

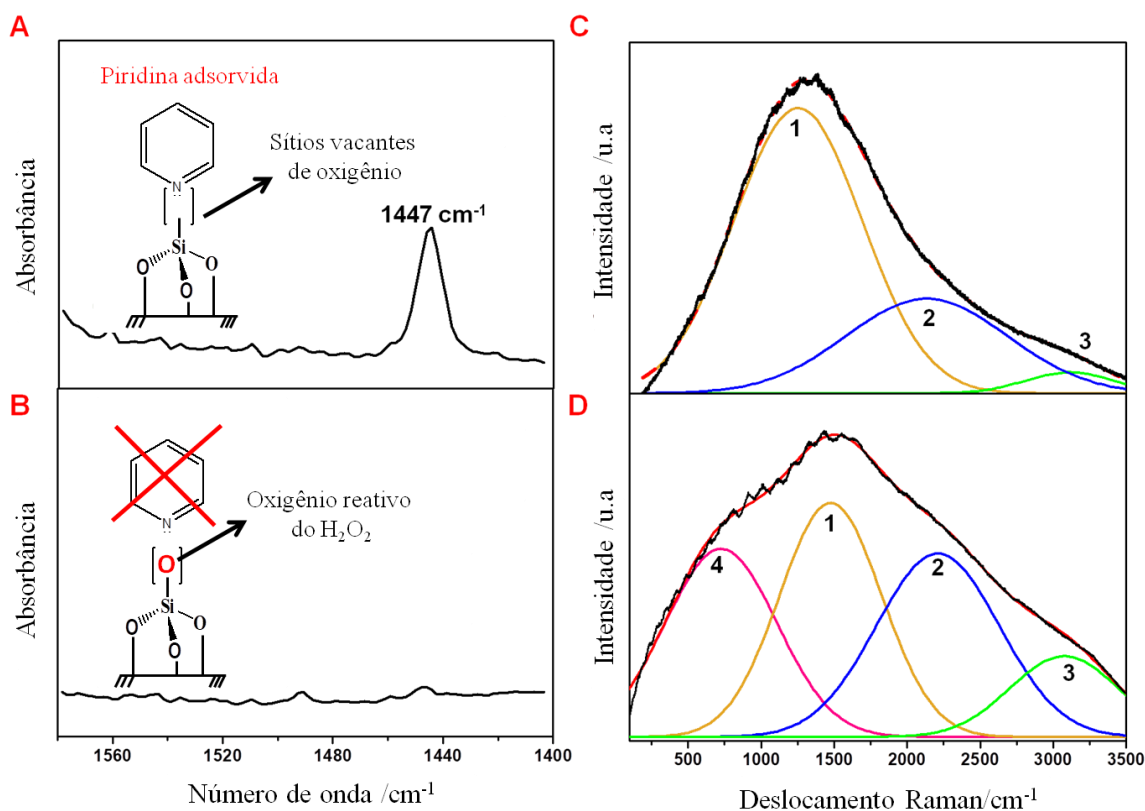


Figura 3.26: a) Espectro de absorção na região do infravermelho para o catalisador  $\text{SiO}_2$ ; em detalhe, um esquema da superfície do material evidenciando a piridina adsorvida no sítio ácido de Lewis, e a banda principal em  $1447\text{ cm}^{-1}$  correspondente à essa adsorção; b) espectro de absorção na região do infravermelho para o material  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ ; espectro Raman para, c)  $\text{SiO}_2$  (as curvas em amarelo, verde e azul são resultantes da deconvolução e correspondem as bandas relativas as diferentes ligações realizadas pelos átomos de oxigênio) e d)  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  (as curvas em amarelo, verde, azul e rosa são resultantes da deconvolução e correspondem as bandas relativas as diferentes ligações realizadas pelos átomos de oxigênio).



## Reações em Fluxo contínuo

Os sistemas que operam em fluxo contínuo são os mais utilizados em processos industriais, por apresentarem baixo custo operacional e maior produtividade quando comparado ao sistema em batelada (FOGLER, 2016). As reações de conversão de glicerol residual em fluxo contínuo foram realizadas em um reator tubular em aço inox, de leito fixo, com alimentação de reagentes na fase líquida em sentido *upflow*.

As reações em fluxo contínuo foram realizadas utilizando-se todos os catalisadores sintetizados,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-1i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$ ,  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  e  $\text{PxB@SiO}_2$ , na temperatura de 150 °C por 8 horas ininterruptas.

Todos os catalisadores apresentaram excelentes e estáveis conversões do glicerol, acima de 90%, com exceção da sílica sintética, que apresentou uma conversão próxima a 60% (Figura 3.27). Apenas o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-3i}$  apresentou uma conversão alta na primeira hora de reação, e essa diminuiu nas próximas três horas seguintes. Acreditamos que esse resultado é fruto de problemas técnicos com a bomba que alimenta o reator. Após ter sido solucionado o empecilho, as conversões do glicerol foram aumentando com o tempo atingindo aproximadamente 90% em 7 e 8 horas de reação.

Quanto à seletividade para o ácido fórmico, o catalisador  $\text{Nb@SiO}_2\text{-2i}$  foi o que apresentou melhor atividade catalítica, logo, foi o material mais ativo na reação de desidratação/oxidação do glicerol. Os demais materiais apresentaram uma menor seletividade para o ácido fórmico, porém, a atividade foi bastante expressiva, mantendo-se as seletividades para o ácido fórmico próxima a 60%. Esses resultados comprovam a bifuncionalidade dos materiais sintetizados, que apresentam sítios ácidos capazes de promover a desidratação do glicerol e que, na presença de peróxido de hidrogênio, formam sítios oxidantes capazes de promover a clivagem dos intermediários das reações, levando à formação de ácido fórmico.

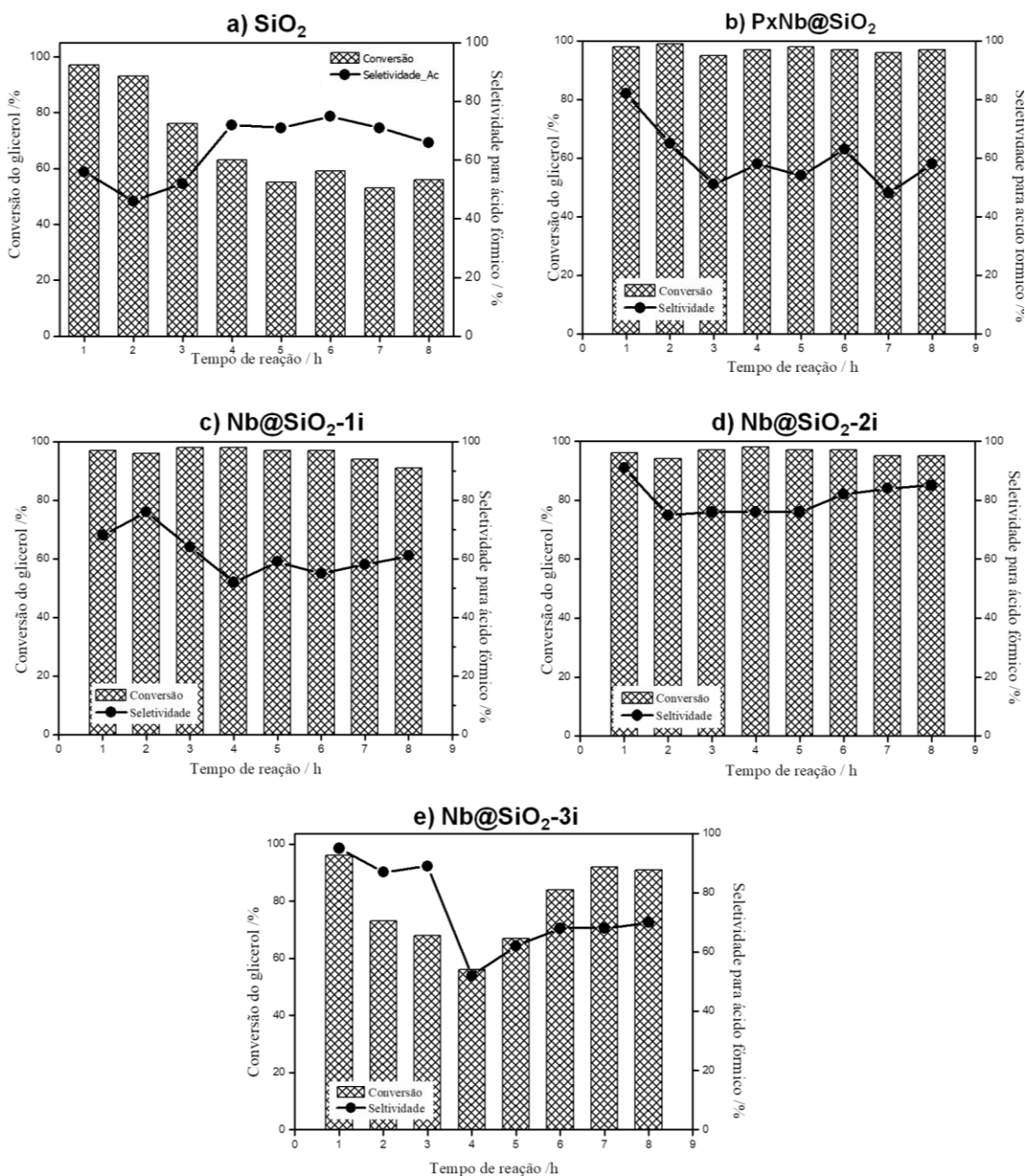


Figura 3.27: Conversão do glicerol e seletividade para o ácido fórmico dos materiais, a) SiO<sub>2</sub>; b) PxNb@SiO<sub>2</sub>; c) Nb@SiO<sub>2</sub>-1i; d) Nb@SiO<sub>2</sub>-2i; e) Nb@SiO<sub>2</sub>-3i. (Condições de reação: 150 °C; 8 horas; 300 mg de catalisador)

Os outros produtos formados nas reações de conversão do glicerol detectados por CG-EM são a 1-hidroxiopropanona e dioxanos (4-hidroximetil-1,3- dioxolano e 5-hidroxi-1,3-dioxolano), tanto para as reações em fluxo, quanto utilizando o reator em batelada, para todos os catalisadores utilizados.

A 1-hidroxiopropanona é formada a partir da desidratação do glicerol pelos sítios ácidos dos catalisadores, Figura 3.24. Já a reação de formação dos dioxanos ou éteres cíclicos é relatada na literatura, sendo proveniente da reação entre o ácido fórmico e o glicerol remanescente (KATRYNIOK et al., 2010; OLIVEIRA; SOUZA; OLIVEIRA, 2017), como representado no esquema da Figura 3.28.

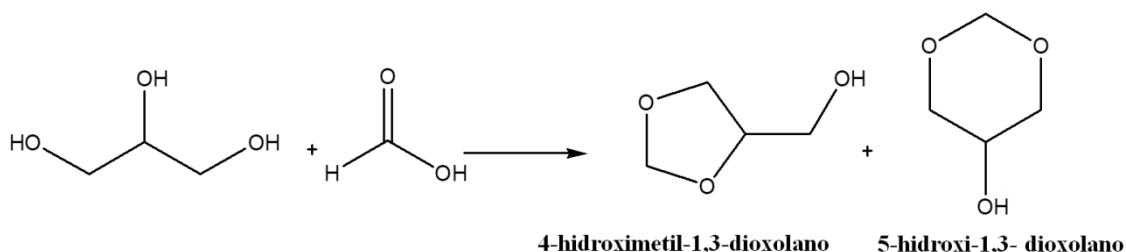


Figura 3.28: Formação dos éteres cíclicos, 4-hidroximetil-1,3- dioxolano e 5-hidroxi-1,3-dioxolano, a partir do glicerol e ácido fórmico.

Nas reações de conversão do glicerol utilizando o reator de fluxo contínuo, o catalisador com maior teor de nióbio não foi o que apresentou melhor rendimento, como foi observado para as reações em batelada, ou seja, além do teor de nióbio existem outros fatores que podem afetar o rendimento das reações de conversão do glicerol em um reator que opera sob fluxo contínuo, como por exemplo a porosidade dos catalisadores.

Nos gráficos da Figura 3.29 é retratada a correlação entre o teor de Nb e área específica BET com o rendimento da reação (tomando o ponto de 8 h como referência). Observa-se que os catalisadores Nb@SiO<sub>2</sub>-2i e Nb@SiO<sub>2</sub>-3i foram os que apresentaram os menores valores de áreas específicas BET (339 e 302 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente), maiores teor de nióbio e maiores valores de rendimento, logo se pode inferir que tanto o teor de Nb quanto a área específica BET devem influenciar no rendimento da reação de conversão do glicerol (em fluxo contínuo). Os dados indicam que existe uma combinação ideal entre esses fatores, o que justifica o fato do catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-2i apresentar a melhor atividade catalítica dentre os catalisadores analisados, já que a impregnação de um teor elevado de Nb pode obstruir os poros e diminuir a atividade catalítica do material.

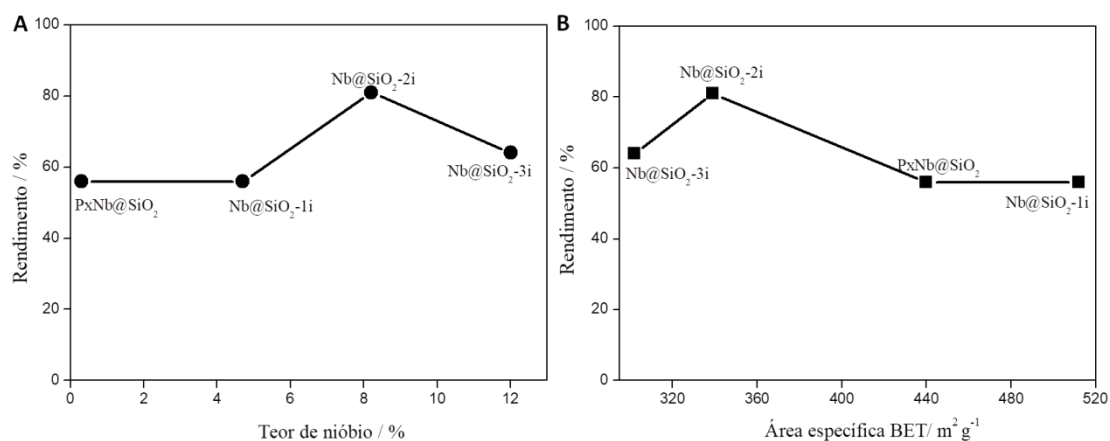


Figura 3.29: a) teor de nióbio e rendimento de reação e b) área específica BET e rendimento de reação, para as reações de conversão do glicerol em fluxo contínuo.

Foram feitas outras duas reações seguindo os mesmos procedimentos para o reator de leito fixo sob fluxo contínuo, utilizando a SiO<sub>2</sub> como catalisador. A primeira foi realizada utilizando a glicerina comercial e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Observa-se que quando se utiliza a glicerina comercial, a seletividade para ácido fórmico aumenta, assim como a conversão do glicerol (Figura 3.30), ou seja, as impurezas da glicerina loira ou residual, afetam o rendimento da reação.

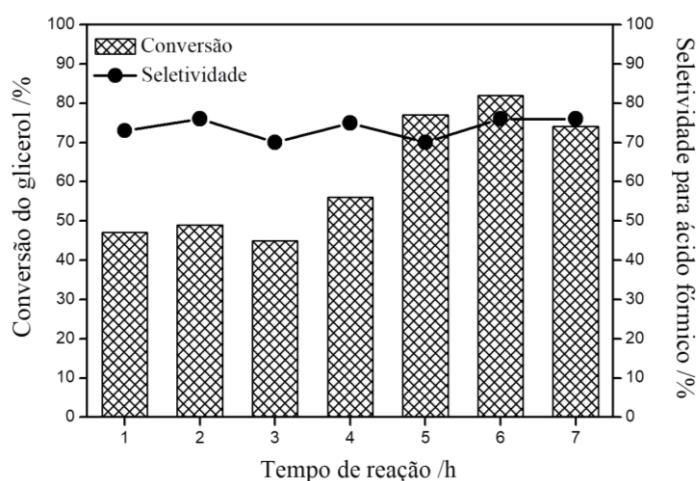


Figura 3.30: Dados de conversão do glicerol e seletividade para ácido fórmico para a reação utilizando glicerina comercial como reagente.

A segunda reação também seguiu os mesmos procedimentos, utilizando glicerina loira e na ausência de catalisador, pois o objetivo da reação é avaliar o efeito do  $H_2O_2$  e da temperatura na reação de conversão do glicerol. A seletividade para ácido fórmico é parecida as demais reações realizadas na presença de catalisador (~ 80%), no entanto, a conversão do glicerol é extremamente inferior (Figura 3.31), acarretando um baixo rendimento. A reação promovida na ausência de catalisador comprova a necessidade do uso desses, para promover uma maior conversão do glicerol e conseqüentemente uma melhor atividade catalítica.

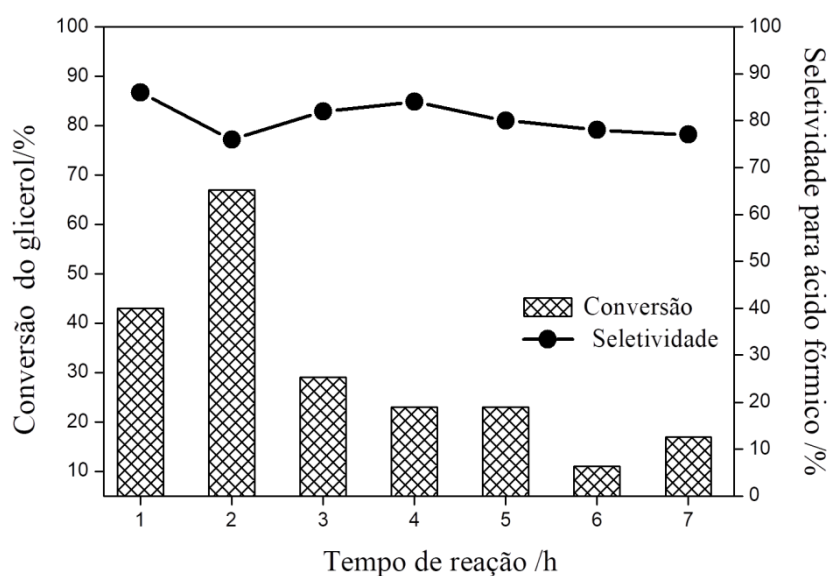


Figura 3.31: Conversão do glicerol e seletividade para ácido fórmico para uma reação realizada na ausência de catalisador.

### 3.4. Conclusão

Sintetizaram-se catalisadores a base de silício impregnados com diferentes teores de óxido de nióbio, que apresentaram propriedades bifuncionais promovendo consideráveis atividades catalíticas na conversão da glicerina residual da produção de biodiesel. Todos os catalisadores apresentaram uma área superficial BET relativamente elevada, sítios ácidos de Lewis e Brönsted e mostraram ser capazes de decompor o peróxido de hidrogênio formando espécies oxidantes.

Os materiais apresentaram uma atividade catalítica considerável na reações de conversão do glicerol em ácido fórmico quando utilizado um reator em batelada, operando no regime cinético e sem limitação difusional. O catalisador com maior teor de nióbio foi o que apresentou maior conversão e seletividade (Nb@SiO<sub>2</sub>-3i: conversão do glicerol, 72%, seletividade para ácido fórmico, 87%), isso porque o nióbio da superfície dos materiais, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é capaz de gerar grupos peroxos, que são espécies altamente oxidantes, capazes de promover a clivagem oxidativa da 1-hidroxipropanona em ácido fórmico.

Os catalisadores mostraram-se estáveis nas reações de conversão do glicerol em um reator de fluxo contínuo, pois não observaram-se variações significativas nas conversões do glicerol (manteve-se em aproximadamente 90%) com o tempo, exceto quando problemas técnicos com a bomba de alimentação eram presentes (problema observado para o catalisador Nb@SiO<sub>2</sub>-3i). Quanto à seletividade, esta se manteve praticamente constante durante o tempo de reação considerado, sendo o melhor catalisador o Nb@SiO<sub>2</sub>-2i, que apresenta um teor de Nb e área específica BET ideais.

O catalisador preparado a partir do polioxometalato de nióbio como fonte de óxido de nióbio apresentou baixa performance catalítica, provavelmente devido à drástica diminuição de área específica BET durante o processo de impregnação, além do baixo teor de nióbio na superfície da sílica.

Com os dados obtidos nesse capítulo foi possível redigir uma patente junto a Petrobrás, e realizar seu depósito na Coordenadoria de Transferência e

Inovação Tecnológica da UFMG (CTIT), com o título, **“Transformação de GLICERINA residual em produtos de uso petroquímico: obtenção ácido fórmico e éteres verdes via catálise homogênea e heterogênea”**. Além disso, um artigo foi publicado na revista *Chemical Engineering Journal*, cujo título é: **“Metal-free bifunctional silica for conversion of waste glycerol from biodiesel: sustainable production of formic acid”**.

Os dados de depósito da patente e aceite do artigo estão apresentados no Apêndice 1.

## **Capítulo 4 . TESTES DE VIABILIDADE CELULAR PARA DIFERENTES LINHAGENS DE CÉLULAS, UTILIZANDO O PxNb COMO ANTITUMORAL**

### *Apresentação do capítulo*

O polioxometalato de nióbio (PxNb\_líq), empregado no capítulo 3 como fonte de nióbio para um catalisador suportado em sílica, não apresentou boa atividade, pois causou um colapso na estrutura do suporte de sílica, SiO<sub>2</sub>, diminuindo os sítios catalíticos ativos. Porém, devido as suas características como a presença de grupos oxidantes, elevada carga superficial negativa, o material (PxNb\_líq) foi empregado diretamente como fonte de espécies reativas de oxigênio para estudo de viabilidade celular de células cancerígenas e normais. Nesse capítulo avaliamos a viabilidade celular do polioxometalato de nióbio para células cancerígenas das linhagens K532 e HeLa e para a linhagem de células normais, MRC-5. Esse composto também foi testado na terapia fotodinâmica.



## **4.1. Referencial teórico**

### *4.1.1. Câncer*

O câncer hoje é uma das doenças mais temidas da humanidade, visto que é a segunda maior causa de morte, em 2018, foi o responsável por 9,6 milhões de mortes em todo o mundo (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2018). Existem mais de 277 tipos diferentes câncer (HASSANPOUR; DEHGHANI, 2017) e essas diferenças correspondem aos vários tipos de células do corpo. Quando as células anormais originam-se nos tecidos epiteliais, como pele ou mucosas, são chamadas de carcinomas. Se esse crescimento desordenado começa nos tecidos conjuntivos ou tecidos de suporte, como osso, músculo ou cartilagem, são chamadas de sarcomas, se originam-se das células conhecidas como linfócitos, são chamadas de linfomas (ALMENIDA et al., 2005; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2018).

O processo de formação do câncer é chamado de carcinogênese ou oncogêneses, e em geral, acontece lentamente, podendo levar anos para que as células se proliferem e originem um tumor. O processo ocorre com a modificação de alguns genes (proto-oncogenes), por ação de agentes cancerígenos. Quando esses genes são ativados, passam a ser chamados de oncogenes; nessa etapa ainda não é possível detectar um tumor clinicamente (ALMENIDA et al., 2005; INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER - INCA, 2018).

No segundo estágio chamado de promoção, as células geneticamente modificadas tornam-se malignas, mas para que a transformação ocorra, é necessário o contato contínuo com o agente cancerígeno caso ocorra a suspensão do contato com o agente promotor, muitas vezes o processo de formação do câncer é interrompido. No próximo estágio, as células modificadas passam a se multiplicar de maneira descontrolada e, nesse momento, o câncer é instalado. O acúmulo de massa dessas células formam os tumores malignos, que vão evoluindo até o surgimento das primeiras manifestações clínicas da doença (ALMENIDA et al., 2005; HASSANPOUR; DEHGHANI, 2017; INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER - INCA, 2018; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2018).

O tratamento de câncer normalmente pode ser feito por cirurgia, quimioterapia, radioterapia e transplantes, depende do local e do estágio da doença, sendo muitas vezes necessário combinar mais de um tratamento. Existem vários estudos que buscam novos tratamentos ou melhoras nos tratamentos tradicionais com o intuito de diminuir os efeitos colaterais e os riscos para os pacientes, como por exemplo, a Terapia fotodinâmica.

#### *4.1.2. Terapia fotodinâmica (TFD)*

A terapia fotodinâmica é uma forma moderna e não invasiva de terapia usada para supressão e o desaparecimento de tumores de várias linhagens (KWIATKOWSKI et al., 2018). Esse tipo de tratamento combina um composto fotossensível, oxigênio molecular presente no meio reacional, ou seja, dissolvido nas células e radiação com comprimento de onda adequado. As moléculas fotossensibilizadoras absorvem luz do comprimento de onda apropriado, iniciando os processos de ativação que, conseqüentemente, provocam a destruição seletiva das células doentes (ZHANG et al., 2018). O tratamento por TFD é tolerado pelos pacientes devido à sua ação seletiva que leva à destruição dos tecidos tumorais, preservando os tecidos normais adjacentes. Além disso, são indolores e de fácil manipulação permitindo o uso ambulatorial.

O fotossensibilizador (FS) após penetrar na célula, é irradiado com uma radiação de comprimento de onda que coincide com o seu espectro de absorção. Os FSs ativados transferem seu excesso de energia para o oxigênio molecular circundante que é convertido do estado de energia fundamental para o estado excitado por causa da absorção de fótons. Com isso, são formadas as espécies reativas de oxigênio (ROS), incluindo os radicais livres, que são altamente reativos, resultando em danos à membrana celular e causando danos irreversíveis para células e tecidos doentes (DETTY; GIBSON; WAGNER, 2004; ZHANG et al., 2018). O corante azul de metileno tem sido amplamente empregado como fotossensibilizador em TFD, devido à sua boa

penetração na membrana celular, por apresentar uma faixa de absorção próximas a 660 nm e baixa toxicidade (JESUS et al., 2018).

Um FS é caracterizado pela sua habilidade em absorver luz em alguma região do espectro visível e, desta forma, induzir ou participar de reações fotoquímicas (MACHADO, 2000). Esse composto deve apresentar algumas características importantes como, citotoxicidade apenas na presença de luz, ser retido preferencialmente pelo tecido infectado, possuir alta produção de estados tripleto, baixo custo e disponibilidade comercial, alta solubilidade em água e estabilidade durante o armazenamento e na aplicação de luz (DETTY; GIBSON; WAGNER, 2004). Por fim, um bom fotossensibilizador deve apresentar forte absorvância na faixa de 600-800 nm, considerada a janela fototerapêutica dos tecidos (JORI et al., 2006).

#### *4.1.3. Compostos de nióbio com aplicação em medicina: Polioxometalatos*

A automontagem de sistemas inorgânicos modulares e multicomponentes em estruturas maiores gerando materiais com propriedades superiores é o foco de pesquisas atuais (WALSH et al., 2016b). Nesse contexto, a formação de polioxometalatos (POM) com propriedades catalíticas, magnéticas e biológicas têm sido amplamente estudados ao longo dos anos (ALHANASH; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2008; BIJELIC; AURELIANO; ROMPEL, 2018a; WANG et al., 2017; ZHANG et al., 2014a).

Do ponto de vista estrutural, os polioxometalatos podem ser considerados como agregados ou *clusters*, geralmente aniônicos, com uma estrutura formada por espécies oxo de metais de transição, íons metálicos  $d^0$  e  $d^1$ , ligando com um ou mais átomos de oxigênio. Essas estruturas contêm pelo menos três átomos metálicos, geralmente dos grupos 5 ou 6 em seu estado de oxidação mais alto (PUTAJ; LEFEBVRE, 2011). Notavelmente, os POMs exibem as seguintes características: i) elevada estabilidade térmica, ii) podem atuar como receptores e doadores de elétrons sem qualquer alteração

estrutural significativa, iii) o nível da banda de condução (ou LUMO) possibilita a combinação com outros componentes (SONG et al., 2018).

Uma grande variedade de complexos POMs têm sido estudados mais comumente baseados em molibdênio (Mo), vanádio (V) e tungstênio (W). Poucos trabalhos são centrados em polioxoniobatos (PON) devido à dificuldade de se obter esse material uma vez que as condições de síntese devem ser bem controladas (LIU et al., 2017; YANG et al., 2014). O desenvolvimento de polioxoniobatos são limitados e consistem, principalmente, de hexaniobato  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , Figura 4.1, observado em solução e no estado sólido com alguns complexos de coordenação. Estudos relacionados ao decaniobato  $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ , Figura 4.1, também são comumente encontrados (NYMAN, 2011).

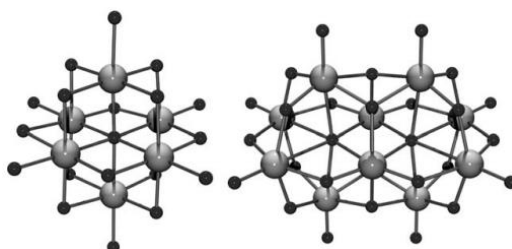


Figura 4.1: Estrutura dos íons  $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  (direita) e  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  (esquerda). Nb (cinza), O (preto) (OHLIN et al., 2008).

A elevada solubilidade do POM em água, a baixa toxicidade ao organismo humano, sua capacidade redox e fotoquímica garante diversificadas aplicações, principalmente na área da catálise e medicina. Dois tipos gerais de atividade de POM são destacadas na química medicinal, como antiviral e antitumoral (WANG et al., 2017; ZHANG et al., 2014b). Há também relatos do uso de POM em aplicações antibacterianas (BIJELIC; AURELIANO; ROMPEL, 2018b).

Os POM baseados em Mo são mais estudados e utilizados em atividade antitumoral, enquanto os baseados em W são conhecidos por seu efeito antiviral. A presença do V, na estrutura do POM, pode exercer outras funções fisiológicas como interagir com proteínas que afetam o funcionamento celular. Os estudos envolvendo polioxometalato de nióbio (POM-Nb) aplicados à área medicinal são menos frequentes no estado da arte (PEREIRA MAIA et al.,

2018; THOMADAKI et al., 2011b; ZHANG et al., 2014a, 2014b). O nióbio presente nos POM-Nb apresenta elevado estado de oxidação (+5) influenciando as propriedades redox do material. Levando isso em consideração, os POM-Nb apresentam-se como potenciais materiais na inibição do desenvolvimento do tumor, uma vez que podem afetar a densidade eletrônica das células doentes, inibindo seu crescimento, por exemplo, via **estresse oxidativo** (PEREIRA MAIA et al., 2018). Se comparado aos produtos farmacêuticos orgânicos, os compostos a base de POM são menos onerosos e mais fáceis de serem sintetizados, conseqüentemente, seu desenvolvimento pode impactar positivamente grandes mercados e aqueles em crescimento em países emergentes.

O mecanismo de ação dos polioxometalatos em atividade antitumoral, antibacteriana e antiviral não é totalmente compreendido. A atividade antitumoral pode estar associada ao processo de apoptose e oxidação de componentes celulares. Alguns trabalhos da literatura que relatam o uso de compostos de nióbio na área medicinal, como por exemplo, Thomadaki *et al.*, que observaram a atividade antitumoral de um complexo de nióbio e ácido ascórbico no tratamento de células tumorais de leucemia (THOMADAKI et al., 2011a). Zang *et al.*, verificaram a atividade de três complexos de nióbio e fosfato de tungstênio na inibição de crescimento de células de câncer de mama, MCF-7 (ZHANG et al., 2014a).

## 4.2. Metodologia

### 4.2.1. Síntese e caracterização dos materiais

O composto PxBn\_AM, formado a partir da interação entre o polioxometalato de nióbio (PxBn\_líq) e o corante catiônico azul de metileno (AM), foi preparado adicionando-se 10 mL de uma solução de azul de metileno 50 mg L<sup>-1</sup> (156 µmol L<sup>-1</sup>) a 10 mL de polioxometalato de nióbio. Os materiais PxBn\_líq e PxBn\_AM foram caracterizados por espectroscopia de absorção UV-VIS. Além disso, o produto PxBn\_AM foi monitorado por espectroscopia de

absorção no UV-Vis durante 24 horas, para determinar sua cinética de degradação e o produto final das 24 horas foi levado para análise em um Espectrômetro de massas com ionização electrospray (ESI-MS), no modo positivo para avaliar as possíveis espécies formadas após a completa degradação do composto PxNb\_AM.

#### 4.2.2. Estudo da Citotoxicidade: Determinação do IC<sub>50</sub>

Os testes de viabilidade celular para a linhagem k532 foram desenvolvidos em parceria com o grupo de pesquisa da professora Elene Cristina Pereira Maia do Departamento de Química da UFMG.

A linhagem de células tumorais K562 foi adquirida no Rio de Janeiro (número de registro CR083 da coleção RJCB). Essa linhagem celular foi estabelecida a partir de um derrame pleural de uma mulher de 53 anos com leucemia mielogênica crônica na fase blástica, ou fase terminal. As células foram cultivadas no meio RPMI 1640 (Sigma Aldrich), com suplemento de 10% de soro fetal bovino (CultiLab, São Paulo), a uma temperatura de 37 °C em atmosfera de CO<sub>2</sub> e 5% de umidade.

A sensibilidade das células de leucemia mieloide crônica, linhagem K562, ao PxNb foi avaliada pela concentração necessária para inibir o crescimento em 50%, ou seja, foi determinado o IC<sub>50</sub>. Para a avaliação da citotoxicidade, 1x10<sup>5</sup> células mL<sup>-1</sup> foram cultivadas na ausência e na presença do *cluster* PxNb\_líq em diferentes concentrações (experimento realizado em triplicata). As células foram incubadas por 4 horas. Após esse período, as células foram contadas e a IC<sub>50</sub> foi determinada com o auxílio do programa computacional OriginPro 7, sendo os dados analisados com ajuste sigmoideal (Boltzmann). A viabilidade celular foi determinada pelo método de exclusão por meio da coloração com azul de Tripán (Sigma Chemical Co) e o número de células foi determinado utilizando-se uma câmara de contagem de *Neubauer*.

Foram feitos dois grupos de experimentos: um deles foi submetido a radiação enquanto o outro não. O grupo irradiado, após as 4 horas de

incubação, foram expostos a radiação por 5 minutos (365 nm, 610  $\mu\text{W cm}^{-2}$ ). Para esse procedimento foi utilizada uma cabine para análises de fluorescência Spectroline Modelo CX-20.

#### 4.2.3. Estudo da Fotocitotoxicidade: Determinação do $IC_{50}$

A avaliação da fotocitotoxicidade seguiu os mesmos procedimentos descritos no item 4.2.2, porém utilizou-se o corante azul de metileno (AM) como fotossensibilizador. Para os testes foram utilizados diferentes concentrações do corante e a mesma quantidade do *cluster* PxB<sub>2</sub>Liq, 6,5  $\mu\text{M}$ . No experimento as células da linhagem K562 ( $1 \times 10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$ ) de foram incubadas durante 4 horas na presença e na ausência do composto de nióbio e do corante AM. Todos os testes foram irradiados por 5 minutos (365 nm, 610  $\mu\text{W cm}^{-2}$ ).

Após o período de incubação e irradiação, as células foram contadas e a  $IC_{50}$  foi determinado .

#### 4.2.4. Estudo da viabilidade e morte celular em células das linhagens HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal)

Os testes de viabilidade celular para as linhagens de células HeLa e MRC-5 foram realizados na Faculdade de Farmácia da UFMG, em colaboração com o grupo de pesquisa do Professor André Luís Branco de Barros e o Dr. Tiago Hilário Ferreira (em pós-doutoramento).

Estes ensaios *in vitro* foram realizados com a linhagens celulares, HeLa (ATCC<sup>®</sup> - CCL-2<sup>™</sup>), derivada de adenocarcinoma cervical humano e MRC-5, derivada de fibroblasto pulmonar humano. As células foram cultivadas em estufa de CO<sub>2</sub> (5% CO<sub>2</sub> - Cole Parmer) com atmosfera úmida a 37 °C, em meio

Dulbecco's modified Eagle's (DMEM) suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS) e 1% de penicilina/estreptomicina/anfotericina B (meio DMEM completo). Ao atingirem 80% de confluência, as células foram repicadas, utilizando-se PBS estéril para lavar a placa e solução de Tripsina 1% estéril para desprender as células a serem coletadas em tubo falcon. Em seguida, as células foram contadas com o auxílio de uma câmara de Neubauer.

Para o ensaio de redução de MTT [3-(4,5-dimethylol-2-thioazolyl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide] as células foram semeadas em placas de cultura de 96 poços (5000 por poço), e incubadas em estufa a 37 °C / 5% CO<sub>2</sub>. Após 24 horas, as células foram tratadas com PxNb\_líq e PxNb\_AM nas concentrações de 1, 5, 10, 50 e 100 ppm. O grupo definido como controle de células recebeu apenas meio DMEM completo e foi mantido nas mesmas condições que o grupo tratado. Após 24 h de incubação a 37 °C, as células foram coradas com MTT (0,5 mg mL<sup>-1</sup>) por 4 horas e mantidas ao abrigo da luz. O sobrenadante de cada poço foi descartado e 100 µL de SDS (dodecil sulfato de sódio) foram adicionados para solubilizar os cristais de Formazan. As amostras foram analisadas por espectrofotometria em um leitor de microplaca UV-visível (Molecular Devices) a 570 nm. A fração de sobrevivência foi calculada como porcentagem do controle (Absorbância no controle =100% de sobrevivência). Os experimentos foram feitos em triplicata.

A capacidade do material de danificar a membrana celular e promover a sinalização da morte celular foi avaliada por meio de imagens em microscópio de fluorescência. Para este ensaio, as células foram semeadas em placas de cultura de 96 poços (5000 por poço) e incubadas em estufa a 37 °C / 5% CO<sub>2</sub>. Após 24 horas, as células foram tratadas com PxNb\_líq e PxNb\_AM na concentração de 10 ppm (31,3 µmol L<sup>-1</sup>). O grupo definido como controle de células recebeu apenas meio completo e foi mantido nas mesmas condições que o grupo tratado. Após 24 h de incubação a 37 °C, as células foram suplementadas com 1 µmol L<sup>-1</sup> de calceína-AM (Life Technologies) e 2 µmol L<sup>-1</sup> de iodeto de propídio (Life Technologies) em meio de cultura DMEM. As imagens foram coletadas por meio de uma lente objetiva de 4X em um microscópio de fluorescência invertida Olympus IX70 (Olympus America, Melville, NY). O percentual de apoptose foi calculado a partir da relação entre o número de células mortas e vivas, que foram contadas com o auxílio do



software ImageJ. Cada tratamento foi feito em triplicata, três imagens diferentes foram contadas e as médias utilizadas para análise estatística de porcentagem de apoptose.

### 4.3. Resultados e discussão

#### 4.3.1. Caracterização dos materiais

Os materiais PxBn\_líq e PxBn\_AM foram caracterizados por espectroscopia de absorção UV-VIS. Na Figura 4.4.a e b estão apresentados os espectros dos polioxometalatos PxBn\_líq e PxBn\_AM, além do azul de metileno (AM), em que é possível verificar que a adição do corante ao PxBn\_líq gera uma nova espécie que absorve em 575 nm. No espectro, Figura 4.2.b, praticamente não se observam as bandas correspondentes à absorção do corante puro (613 e 664 nm), corroborando a hipótese de formação de uma nova espécie. O produto PxBn\_AM foi monitorado por espectroscopia de absorção no UV-Vis durante 24 horas (Figura 4.2.c) e observou-se uma contínua degradação dessa nova espécie ao longo do tempo, que provavelmente ocorreu devido à presença de espécies de oxigênio reativo no *cluster* de nióbio (PxBn\_líq), ou seja, parte dessas espécies reativas de oxigênio são transferidas para a estrutura do corante, promovendo sua oxidação *in situ*. Esse resultado foi confirmado pela análise de ESI-MS (Figura 4.2.d) no modo positivo do polioxometalato de nióbio com azul de metileno (PxBn\_AM), que apresentou pequenos fragmentos do corante oxidado, como por exemplo, o fragmento de  $m/z = 301$ .

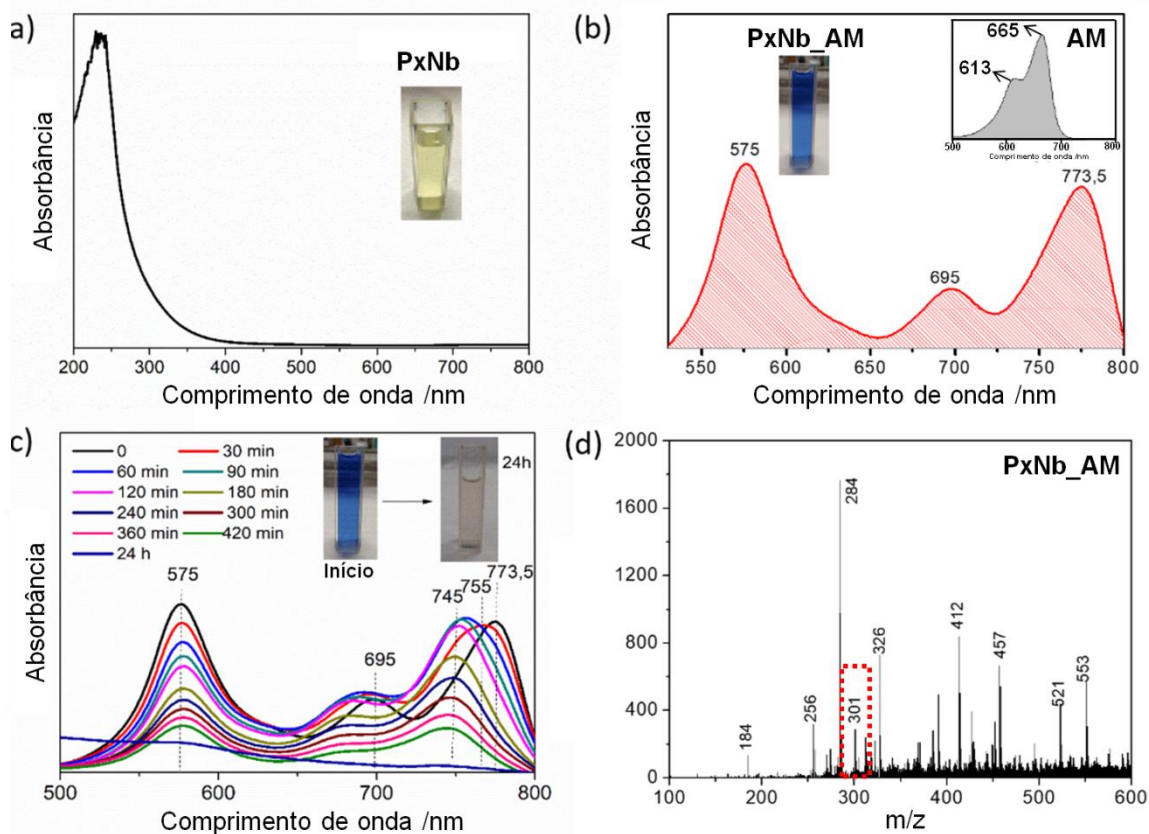


Figura 4.2: Espectro de absorção UV-VIS, a) do composto de nióbio (PxBn\_líquido), b) da mistura com o corante (PxBn\_AM) e do azul de metileno (AM), c) cinética de degradação do composto PxBn\_AM e d) espectro de ESI-MS para o composto PxBn\_AM após o estudo de degradação (24 horas).

#### 4.3.2. Estudo da Citotoxicidade e fotocitotoxicidade para a célula da linhagem K532

Os testes *in vitro* são extremamente importantes em um trabalho de aplicação de materiais com finalidades médicas, pois se obtém informações rápidas e seguras sobre a citotoxicidade de um determinado composto e, muitas vezes, os resultados dos testes *in vitro* se reproduzem nos testes *in vivo*. Assim, essa etapa preliminar na avaliação do potencial antitumoral de um composto é essencial.

Primeiramente, foram feitos testes de citotoxicidade do composto PxBn<sub>líq</sub> frente à linhagem de células K562. A Figura 4.3 apresenta as curvas dose-resposta da porcentagem de inibição do crescimento celular *versus* as concentrações do *cluster* PxBn<sub>líq</sub> administradas no meio celular, na ausência e sob irradiação de luz UV. Por essas curvas, percebe-se que o composto inibe o crescimento das células tumorais de uma maneira dependente da concentração, tanto na ausência quanto sob irradiação.

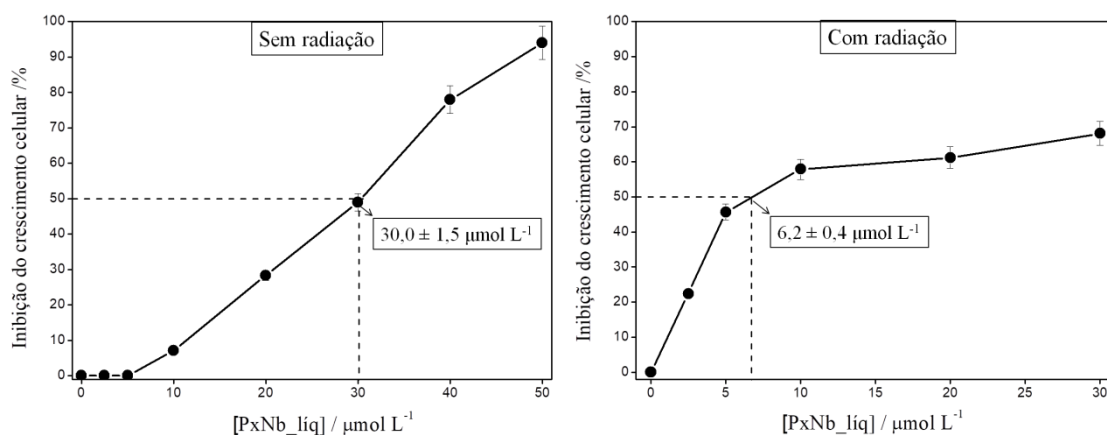


Figura 4.3: Efeito citotóxico do *cluster* PxBn<sub>líq</sub> para as células K562 incubadas por 4 horas e submetidas a 5 minutos de radiação UV (365 nm, 610 μW cm<sup>-2</sup>). Os valores apresentados são a média de três experimentos.

Na ausência de radiação, o *cluster* PxBn<sub>líq</sub> inibe o crescimento das células K562, apresentando um IC<sub>50</sub> de 30,0 ± 1,5 μmol L<sup>-1</sup>, porém quando o composto é irradiado, seu potencial de inibição aumenta e a concentração para que seja obtido o IC<sub>50</sub> passa a ser 6,2 ± 0,4 μmol L<sup>-1</sup>, ou seja, na presença de luz UV, a atividade citotóxica do polioxoniobato ou *cluster* PxBn<sub>líq</sub> aumenta 5 vezes. Essa maior atividade quando exposto à luz, associada à baixa toxicidade dos compostos de nióbio, faz do *cluster* PxBn<sub>líq</sub> um potencial candidato ao uso em terapia fotodinâmica. O aumento da atividade citotóxica do *cluster* PxBn<sub>líq</sub> sob de luz UV pode estar relacionado ao fato de que ao ser irradiado, o composto é capaz de gerar espécies reativas de oxigênio que podem promover a oxidação seletiva das células tumorais.

Existem poucos relatos na literatura sobre a atividade citotóxica de compostos de nióbio. Thomadaki *et al* estudaram a atividade citotóxica de um novo complexo de peroxo de nióbio e ácido ascórbico ( $K_3[Nb(Asc)(O_2)_3] \cdot 4H_2O$ ) em células de tumorais de leucemia da linhagem HL60 e K562, e os resultados mais satisfatórios só foram observados em longos tempos de contato entre o complexo de peroxo de nióbio e as células (24, 48 e 72 horas) e em concentrações do complexo superiores a  $600 \mu g mL^{-1}$ , isso para a linhagem HL60. Porém para a K562 os resultados não foram satisfatórios, devido a baixa sensibilidade dessa linhagem frente ao complexo peroxo de nióbio (THOMADAKI *et al.*, 2011b).

O corante azul de metileno é um dos principais agentes fotossensibilizadores utilizados em terapia fotodinâmica (TFD), devido a sua boa penetração tecidual e a baixa citotoxicidade (KOFLEER *et al.*, 2018). Esse fotossensibilizador é ativo contra vários tipos de tumores quando irradiado com laser vermelho (UNLIANG *et al.*, 2017). Este fato, aliado à capacidade do *cluster* PxNb\_líq de interagir com a molécula de azul de metileno, nos levou a testar a fotocitotoxicidade do composto formado entre o AM e PxNb\_líq. No teste, as células da linhagem K562 foram incubadas por 4 horas com concentrações crescentes de AM, na presença e na ausência de  $6,5 \mu mol L^{-1}$  do composto de nióbio, sendo que todos os testes foram irradiados por 5 minutos. Os resultados de porcentagem de inibição de crescimento para as células K562 em função da concentração de AM estão apresentados na Figura 4.4, em que se pode observar que a presença do composto de nióbio (PxNb\_líq) duplica o efeito fotocitotóxico do AM. Dessa forma, reafirmando-se a potencialidade do *cluster* PxNb\_líq ser usado em terapia fotodinâmica.

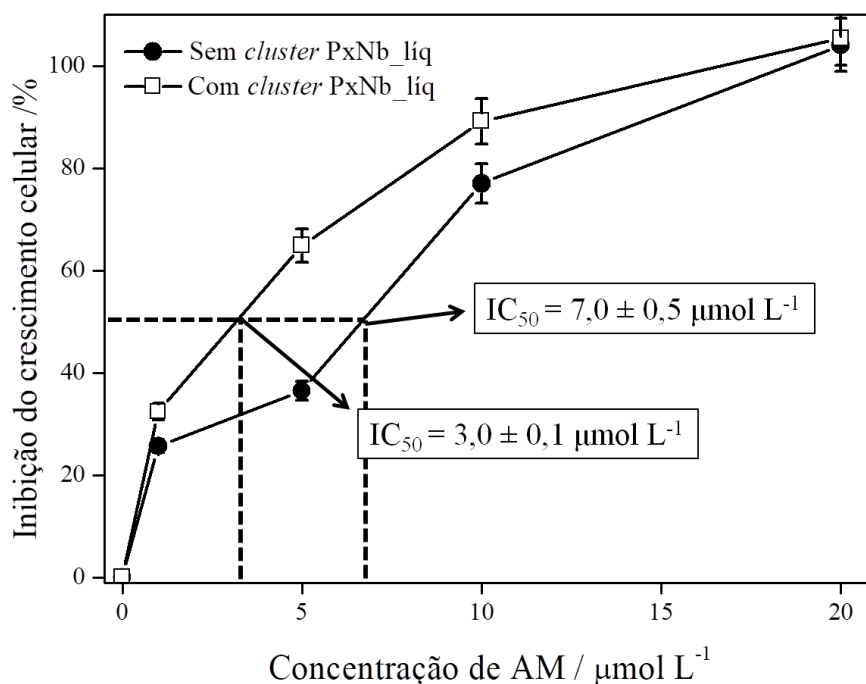


Figura 4.4: Efeito do *cluster* PxNb\_liq na fotocitotoxicidade do azul de metileno. As células foram incubadas com concentrações crescentes de AM e irradiadas por 5 minutos com luz UV (365 nm, 610  $\mu\text{W cm}^{-2}$ ) e incubadas por 4 horas.

Os testes controle foram feitos seguindo os mesmos procedimentos descrito anteriormente, porém as células não foram irradiadas. Os valores de  $\text{IC}_{50}$  estão registrados na tabela 4.1. Observa-se que a irradiação praticamente não afetou a citotoxicidade do azul de metileno, visto que na ausência e presença de irradiação, os valores de  $\text{IC}_{50}$  foram próximos.

Tabela 4.1: Efeito do *cluster* PxNb\_liq na fotocitotoxicidade do AM na linhagem de células K562, antes e após a irradiação com luz UV.

Composto	$\text{IC}_{50}$ / $\mu\text{mol L}^{-1}$	$\text{IC}_{50}$ após ser irradiado / $\mu\text{mol L}^{-1}$
AM	7,3 $\pm$ 0,4	7,0 $\pm$ 0,5
AM + <i>cluster</i> PxNb_liq	6,3 $\pm$ 0,3	3,0 $\pm$ 0,1

### *4.3.3. Resultados do estudo da viabilidade e morte celular em células das linhagens HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal)*

Os efeitos citotóxicos de PxNb\_líq e PxNb\_AM em células HeLa e MRC-5, tratadas durante 24 h, foram avaliados por meio do ensaio de MTT e os resultados estão apresentados na Figura 4.5. Houve uma redução significativa na viabilidade celular nas concentrações acima de 1 ppm ( $3,13 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), nas duas linhagens testadas. No material puro (PxNb\_líq) essa diminuição é mais significativa e a viabilidade para a célula tumoral é menor que 4%, a partir da concentração de 5 ppm ( $15,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A viabilidade da célula normal incubada com essa mesma concentração é de cerca de 40%, indicando uma diferenciação na ação do PxNb\_líq em relação às duas linhagens celulares.

Esse efeito também pode ser observado para o PxNb\_AM, entretanto em menor intensidade. Na concentração de 5 ppm ( $15,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), os percentuais de viabilidade celular são de 15% e 39% para as células tumorais e normais, respectivamente. Os compostos utilizados neste estudo ainda são pouco conhecidos em relação à sua biocompatibilidade, por isso ensaios com diferentes linhagens celulares se fazem necessários para avaliar a citocompatibilidade.

Algumas concentrações do PxNb\_líq e PxNb\_AM apresentam toxicidade a células normais, como observado na Figura 4.5, porém esses resultados não constituem um problema para a utilização do PxNb\_líq e PxNb\_AM em sistemas biológicos, porque em concentrações mais baixas, os compostos apresentam-se mais seletivos às células tumorais. Por exemplo, na concentração de 10 ppm ( $31,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) o composto PxNb\_líq apresenta-se mais seletivo às células tumorais, Figura 4.5. No entanto, o composto PxNb\_AM são mais seletivos às células tumorais em concentração de 5 ppm ( $15,65 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).

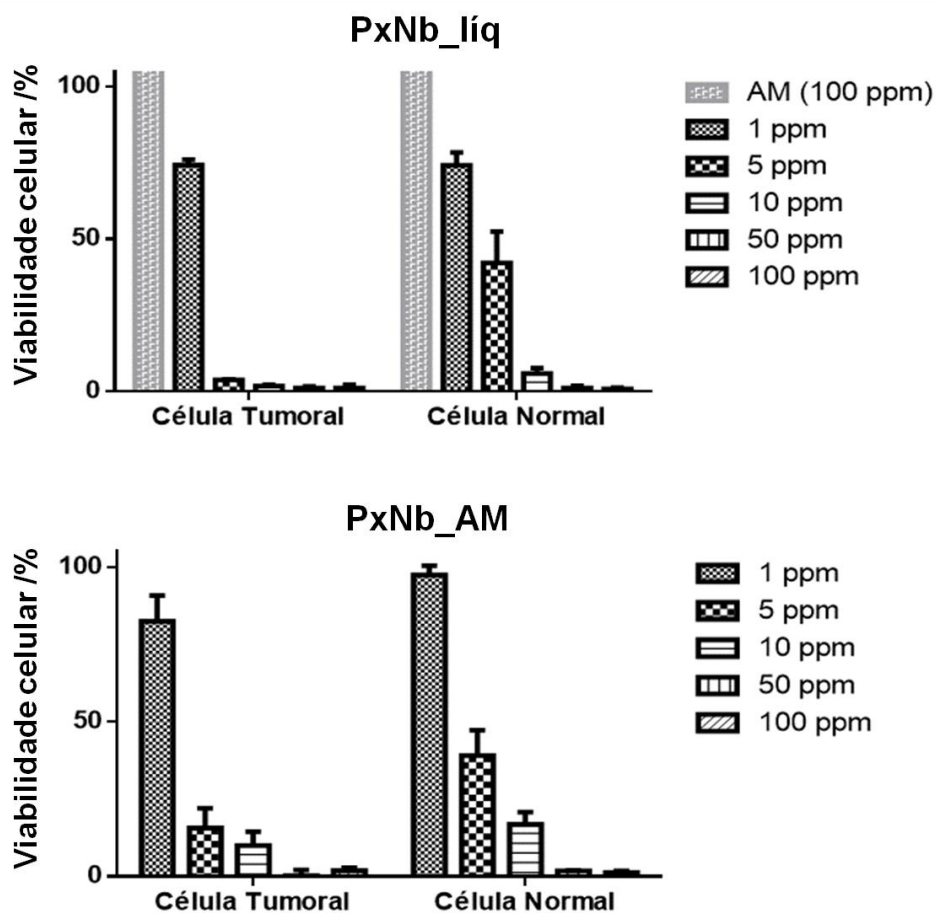


Figura 4.5: Ensaio de MTT [3-(4,5-dimethylol-2-thioazolyl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide] para os compostos PxBn\_líq e PxBn\_AM em células das linhagens HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal). As células foram tratadas nas concentrações entre 1 e 100 ppm.

As imagens de microscopia de fluorescência das células após 24 h de incubação com os materiais são mostradas na Figura 4.6.a. A detecção do iodeto de propídio (fluorescência vermelha específica do DNA) mostra as células mortas enquanto a calceína-AM torna visível a membrana celular das células vivas (fluorescência verde).

Observa-se uma maior quantidade de células mortas nas imagens das células tumorais incubadas com os materiais, principalmente no grupo PxBn\_líq. O percentual de apoptose calculado após contagem das células está mostrado na Figura 4.6.b. Para as duas linhagens estudadas, o grupo de células controle apresentou um percentual de morte inferior a 1%. Em relação

aos grupos incubados com PxNb\_líqu e PxNb\_AM (10 ppm – 31,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), foi obtido um percentual de apoptose aproximadamente três vezes maior nas células tumorais em relação às células normais. Por este resultado confirma-se o efeito observado no ensaio de viabilidade celular, indicando uma maior ação do PxNb\_líqu em células de linhagem tumoral. A capacidade de causar danos às células tumorais com certa seletividade, torna este material bastante promissor para a terapia contra o câncer.

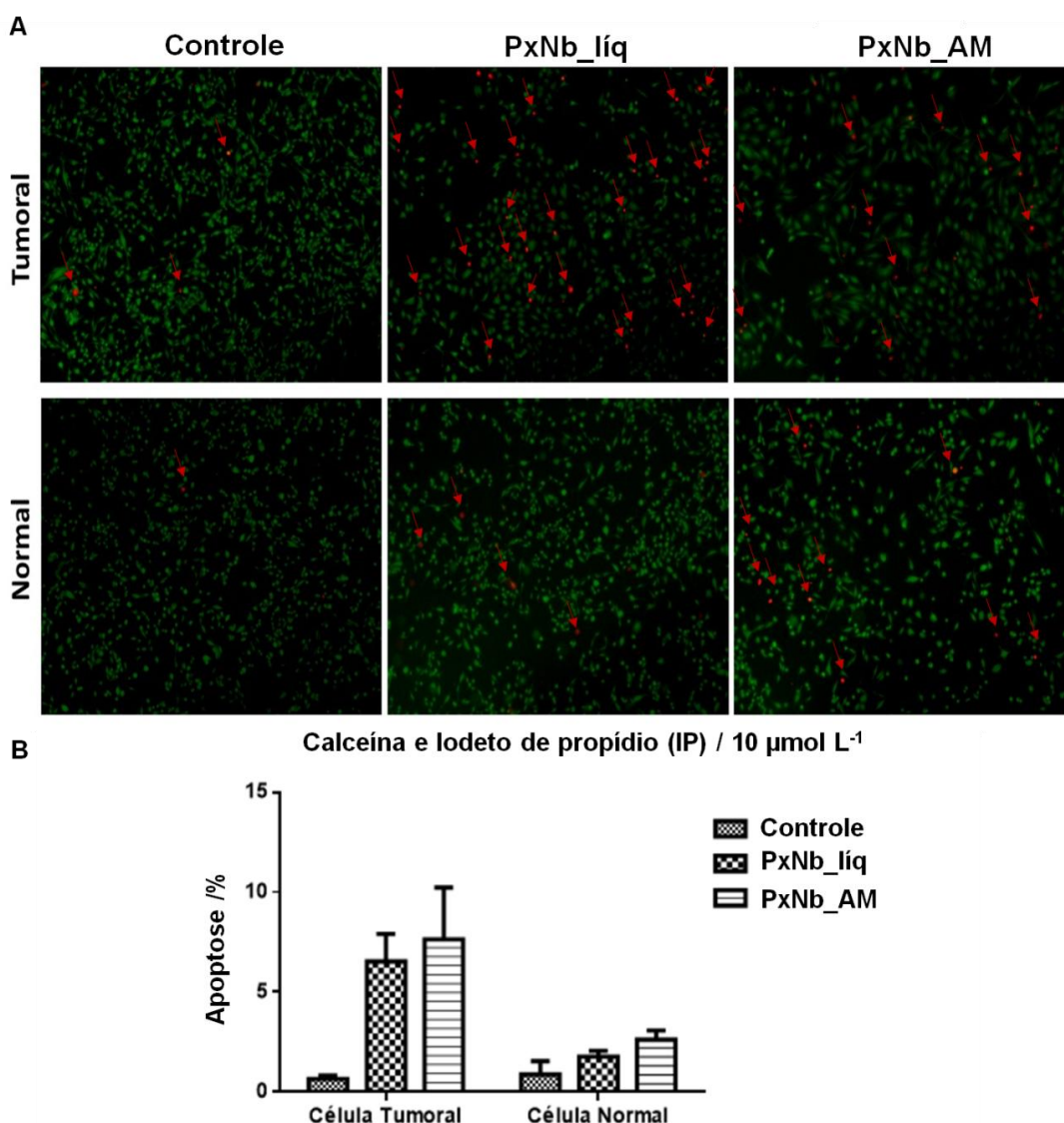


Figura 4.6: a) Imagens representativas de células HeLa (tumoral) e MRC-5 (normal) incubadas com PxNb\_líqu e PxNb\_AM (10 ppm). As células vivas foram marcadas com calceína-AM (verde) e as células mortas com iodeto de propídio (vermelho), b) porcentagem de células mortas determinada por contagem através do software ImageJ.



## 4.6. Conclusão

Apresentaram-se dados que comprovam a eficácia do *cluster* PxBn\_líq puro ou em conjunto com o corante azul de metileno (PxBn\_AM), quanto à inibição do crescimento de células tumorais de leucemia da linhagem K562 e adenocarcinoma cervical humano da linhagem HeLa.

O efeito citotóxico para a linhagem K532 do *cluster* PxBn\_líq é dependente da concentração do composto e da irradiação. Quando as células são incubadas na presença do complexo de nióbio sob irradiação com luz UV, o valor do IC<sub>50</sub> torna-se 5 vezes menor, do que o procedimento sem irradiação, ou seja, o *cluster* PxBn\_líq é capaz de formar espécies reativas de oxigênio na presença de luz e, essas são seletivas às células tumorais, comprovando a citotoxicidade do composto de nióbio para essa linhagem de células.

A mistura azul de metileno e PxBn\_líq (PxBn\_AM), dobrou o efeito fotocitotóxico do azul de metileno, devido à afinidade desse complexo com o corante, que é capaz de formar um nova espécie que potencializa o efeito do azul de metileno.

A viabilidade celular dos compostos PxBn\_líq e PxBn\_AM frente às células tumorais da linhagem HeLa apresentou-se menor se comparada à viabilidade para as células normais, indicando uma ação de diferenciação dos compostos para as células tumorais. Porém, o composto PxBn\_líq puro, apresentou uma menor viabilidade para as células tumorais, do que o PxBn\_AM em alguns valores de concentração, pois provavelmente a presença do azul de metileno modula a ação do PxBn\_líq.

Portanto, o *cluster* PxBn\_líq apresenta-se como um material promissor, mostrando uma versatilidade de aplicações e um potencial antitumoral pela geração de espécies reativas de oxigênio.

Os resultados dos testes de citotoxicidade e fotocitotoxicidade para a linhagem de células K532 foram publicados na revista RSC Advances, com o título **Peroxonioium inhibits leukemia cell growth**. (Apêndice 2)

Os resultados dos testes de viabilidade celular para as linhagens HeLa e MRC-5, fazem parte de uma patente depositada junto a UFMG, como o título: **Composições farmacêuticas de Nano polioxoniobatos-azul de metileno e seus usos como agentes antimicrobianos e anticancerígenos.** (Apêndice 2)

## **Capítulo 5 . PRODUÇÃO DE NANOGEL DE NIÓBIO PARA ACUMULO DE ÁGUA E NUTRIENTES DE PLANTAS**

### *Apresentação do capítulo*

O polioxometalato de nióbio (PxNb\_líq) empregado no capítulo 3 como fonte de nióbio para um catalisador suportado em sílica não apresentou boa atividade catalítica. No capítulo 4, observa-se que o material é promissor para ser usado como agente antitumoral nas linhagens de células testadas, K532 e HeLa. Além disso, observamos que esse composto, na presença de outros cátions, formava um nanogel de nióbio estável capaz de acomodar na sua rede toda água presente no meio. Dessa forma, decidimos estudar a sua capacidade de acumular e liberar controladamente umidade e cátions que podem ser nutrientes para plantas. Dessa forma, o polioxometalato de nióbio poderia funcionar não apenas como fonte de Nb para catalisadores e agente antitumoral, mas também como um gel acumulador de água e micro/macro nutrientes para plantas. Este capítulo trata desta aplicação para o composto de nióbio produzido.

## **5.1. Referencial teórico**

### *5.1.1. Cafeicultura no Brasil*

Na década de 1950 e 1960, a agricultura brasileira era bastante rudimentar. Em 1971, um estudo sobre a agricultura do Brasil publicado por Edward Schud e Eliseu Alves relatou a falta de conhecimento sobre os solos brasileiros, principalmente sobre os solos tropicais, o que resultava em um baixo rendimento por hectare e, conseqüentemente, baixa produção. Com isso, as fazendas não produziam o suficiente para atender à demanda interna (AMILCAR; CRISTINA MARIA MACÊDO DE, 2014; EMBRAPA, 2018).

A partir da década de 90, o governo brasileiro investiu em uma política macroeconômica de estabilização, com um controle de inflação e taxas de câmbio mais realista, o que impulsionou o setor agrícola (EMBRAPA, 2018; F.A.O., CAMARGO; L.S., SILVA; G.H., MERTEN; F.S., CARLOS; P.C., BAVEYE; E.W., 2017). Desde então, novas tecnologias vem surgindo contribuindo para o aumento da produtividade do setor.

O Brasil possui uma grande variedade de biomas, climas, relevos, além de extensão territorial e outras características que lhe permite ser um dos grandes produtores e exportadores de vários produtos, dentre eles o café. A cafeicultura brasileira é reconhecida como a maior produtora e exportadora do mundo, sendo os principais estados produtores de café Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Goiás, Paraná e Rondônia (CONAB, 2017).

Entre 2008 e 2017, o Brasil foi o responsável, em média, por 32,38% da produção mundial de café, ocupando a primeira posição no ranking, como apresentado na Tabela 4.1 (CONAB, 2017). A previsão é que em 2021 o Brasil irá consumir 1,229 milhão de toneladas de café, enquanto em 2016 1,003 milhão de toneladas foram consumidas (ENCAFÉ, 2018).

Tabela 5.1: Evolução da produção de café no mundo

País	2008	2010	2012	2014	2016	2017*
<b>Brasil</b>	45.992	48.095	50.826	45.342	51.369	44.774
<b>Vietnã</b>	16.405	17.825	26.500	27.610	28.737	25.500
<b>Colômbia</b>	12.516	8.098	7.652	12.163	14.009	14.500
<b>Indonésia</b>	7.777	11.380	10.644	11.265	12.317	10.000
<b>Etiópia</b>	5.967	6.931	6.798	6.527	6.714	6.600
<b>Índia</b>	4.467	4.827	5.233	5.075	5.800	5.333
<b>Mundo</b>	122.913	127.783	147.904	152.130	151.438	151.624

\*Valores estimados

Tabela adaptada do Compêndio de estudos da CONAB; A cultura do café: análise dos custos de produção e da rentabilidade no anos-safra 2008 a 2017.

A variação da produção de café se deve ao desenvolvimento tecnológico, pragas, doenças e condições climáticas, que afetam as lavouras, prejudicando a qualidade e quantidade do café colhido. Por outro lado, com o bom manejo da cultura, podem-se obter bons rendimentos.

A qualidade do café depende de 3 fatores principais: Fatores ambientais, genéticos e práticas agrícolas. Logo, para que o produtor consiga um safra de boa qualidade, ele deve compreender bem esses fatores (LAMBOT; HERRERA; BERTRAND, 2017), ou seja, fazer uma análise profunda da região em que se pretende fazer a plantação, averiguando a composição do solo, altitude, índice de precipitação, fertilidade do solo, dentre outros.

### 5.1.2. Micro e macronutrientes

A disponibilidade de água, luz e nutrientes diz muito sobre a produtividade de um solo. A fertilidade está relacionada à disponibilidade de nutrientes e o equilíbrio entre eles. Os nutrientes disponíveis para as plantas estão na forma solúvel no solo, seja na forma de colóides, na fase mineral ou orgânica.

Existem dois grandes grupos de nutrientes essenciais para o solo, aqueles que são classificados como macronutrientes e os chamados micronutrientes. Os macronutrientes são os elementos necessários em

quantidades consideráveis, como o cálcio, nitrogênio, potássio e magnésio (PILBEAM, 2007). Os micronutrientes são aqueles presentes em baixas concentrações no solo, mas que tem uma enorme importância na nutrição das plantas, como por exemplo, o boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco (IPNI, 2007).

Fatores como a erosão do solo, escoamento e o uso indiscriminado de agroquímicos orgânicos e inorgânicos causam deficiência de alguns micronutrientes. Essa deficiência pode resultar na perda de funções enzimáticas e proteicas, dano celular e estresse oxidativo que afetam a produtividade das culturas. As frações disponíveis de micronutrientes em solos sob rápida urbanização, industrialização e agricultura intensa, encontram-se na faixa de 20 - 70% do total necessário para o cultivo (SHUKLA; ANSHUMALI, 2018).

Os micronutrientes podem ser diretamente incorporados ao solo. Porém a concentração de nutrientes reduz significativamente com o passar do tempo, principalmente devido à lixiviação, à volatilização e ao consumo dos nutrientes pelas plantas. Com o intuito de minimizar a perda desses componentes, pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de se criar sistemas de liberação controlada de macro e micronutrientes em solos.

Uma grande variedade destes materiais tem sido mais comumente estudada, baseando-se no emprego de molibdênio (Mo), vanádio (V) e tungstênio (W). Não há relatos sobre o uso de materiais a base de nióbio, o que estimulou o estudo do material obtido.

O estado da arte contém diversas pesquisas ressaltando a importância da absorção de água e liberação controlada de nutrientes em solos empregando materiais forma de géis. O trabalho realizado por Patel et al. avaliou o uso de nanocarreadores de alginato de cálcio, na liberação controlada de ferro e sua capacidade de retenção de água (PATEL et al., 2017). Os resultados mostraram que a liberação controlada de ferro (utilizando o nanocarreador) foi mais eficiente do que a aplicação direta do metal no solo. Os autores também plantaram mudas de grama na presença e na ausência do

nanocarreador e avaliaram a diferença no crescimento das mesmas (PATEL et al., 2017).

Mandal et al. fizeram um compósito polimérico de quitosana e nanoargila, ao qual foi adicionado zinco. Os autores investigaram a liberação controlada desse elemento em dois diferentes solos, o teor de umidade e a biodegradabilidade desse compósito em solos sob inoculação fúngica. Eles observaram que o compósito tem grande potencial na liberação controlada de zinco em solos, mas essa eficiência ainda tem que ser investigada em experimentos de campo (MANDAL et al., 2018).

Essawy et al. sintetizaram um hidrogel superabsorvente a partir da polimerização do ácido acrílico e quitosana. Esse material apresentou uma elevada capacidade de retenção de água. Além disso, os autores incorporaram os nutrientes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) ao material e avaliaram sua liberação. O composto não chegou a ser testado em solos, mas os testes de bancada mostraram-se eficazes (ESSAWY et al., 2016).

Deshpande et al. propuseram o uso de nanopartículas de quitosana complexada com zinco como potencial carreador desse micronutriente. Os autores avaliaram o uso dessa nanopartícula na fertilização foliar e acompanharam a trajetória desse micronutriente dentro da planta microscopicamente, para isso eles usaram um corante que se liga ao  $Zn^{2+}$ , formando um complexo que exibe fluorescência sob luz UV (DESHPANDE et al., 2017).

### *5.1.3. A importância do zinco na agricultura*

A quantidade e a disponibilidade dos micronutrientes para as plantas depende da composição das rochas que deram origem aos solos, além do teor de argila. Solos com baixo teor de argila, ácidos e matéria orgânica são potencialmente deficientes em micronutrientes (BUOL, 2009; HANSON, JOHN B; CLARKSON, 1980; PILBEAM, 2007).

Deve-se ter uma proporção ótima entre os macro e micronutrientes no solo, visto que um pode inibir a função do outro. Por exemplo, uma adubação

fosfatada em excesso pode prejudicar a assimilação de micronutrientes como zinco e ferro (PILBEAM, 2007). Matéria orgânica imobiliza micronutrientes, na forma de quelatos, reduzindo sua disponibilidade para as plantas.

O zinco é um micronutriente absorvido, predominantemente, em sua forma divalente ( $Zn^{2+}$ ), mas em solos com pH elevado, pode ser absorvido com um cátion monovalente ( $ZnOH$ ). Sua concentração em solo pode variar entre 10 – 300 ppm. Nas plantas, o zinco é encontrado em concentrações elevadas na seiva do floema mas, nesse local, o zinco é complexado com solutos orgânicos que promovem seu transporte por longas distâncias no xilema.

O zinco é um micronutriente essencial tanto para as plantas quanto para os seres humanos, pois ele atua como cofator de uma série de enzimas que estão envolvidas na replicação do DNA, metabolismo e síntese de proteínas e lipídeos (MARET, 2013). O zinco tem função importante no crescimento, desenvolvimento, na imunidade e saúde reprodutiva. Logo, um crescimento atrofiado, maior suscetibilidade a doenças infecciosas, lesões de pele e diarreia são alguns dos sintomas relacionados à deficiência de zinco. A deficiência desse micronutriente nos seres humanos está intimamente ligado às baixas concentrações de Zn nos solos. A Índia é um país de sofre com a escassez de zinco no solo, cerca de 50% do seu solo é deficiente em Zn, e estima-se que esse valor será de 63% até 2025 (DESHPANDE et al., 2017).

O zinco pode formar complexos tetraédricos com átomos de N, O e S de uma variedade de compostos orgânicos. Além disso, pode facilitar a ligação entre enzimas e seus substratos, pois são capazes de formar metaloenzimas. A anidrase carbônica, álcool desidrogenase, Cu-Zn-SOD e RNA polimerase são algumas enzimas de plantas, das quais o zinco faz parte (PILBEAM, 2007). Como parte integral de estruturas enzimáticas, o zinco desempenha três funções principais: catalítico, coativo e estrutural (PILBEAM, 2007).

Devido a sua importância no processo de crescimento e desenvolvimento das plantas, a deficiência de zinco diminui o nível de RNA, prejudicando a síntese de proteínas, causando o encurtamento dos internódios, com produção de folhas pequenas e as folhas mais novas desenvolvem clorose internerval (SFREDO; BORKERT, 2004).



A biofortificação dos solos é uma estratégia simples e eficiente para suprir as necessidades de nutrientes e pode ser obtida pela aplicação dos micronutrientes em sementes, diretamente no solo ou por fertilização foliar. No entanto, deve-se atentar às propriedades do solo, como o pH, salinidade e a natureza calcárea, que leva a complexação dos micronutrientes, diminuindo sua disponibilidade (DESHPANDE et al., 2017).

Considerando a elevada importância desse micronutriente, o zinco, o objetivo do presente capítulo foi estudar a liberação controlada desse metal, a partir de um nanogel de nióbio contendo o micronutriente. Além disso, foi avaliada a capacidade do nanogel-Zn<sup>2+</sup> em aumentar o teor de umidade em solos.

## 5.2. Metodologia

### 5.2.1. Obtenção do nanogel de Nb contendo $Zn^{2+}$

O sobrenadante resultante do tratamento do óxido de nióbio com peróxido de hidrogênio (PxNb\_líq) descrito na sessão 2.1.3 foi utilizado para a produção do nanogel.

Para a obtenção do nanogel, foram utilizados 15,0 mL do PxBn\_líq. Este foi deixado sob agitação magnética lenta à temperatura ambiente (27 °C) por 5 minutos. Após esse tempo, foram adicionadas gotas de uma solução de cloreto de zinco  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (2,29 mg de zinco) até que uma consistência de gel fosse atingida. O gel foi chamado de nanogel\_ $Zn^{2+}$ . O esquema de formação do nanogel de nióbio a partir da adição de  $Zn^{2+}$  ao PxBn\_líq está apresentado na Figura 5.1, assim como a foto do gel formado.

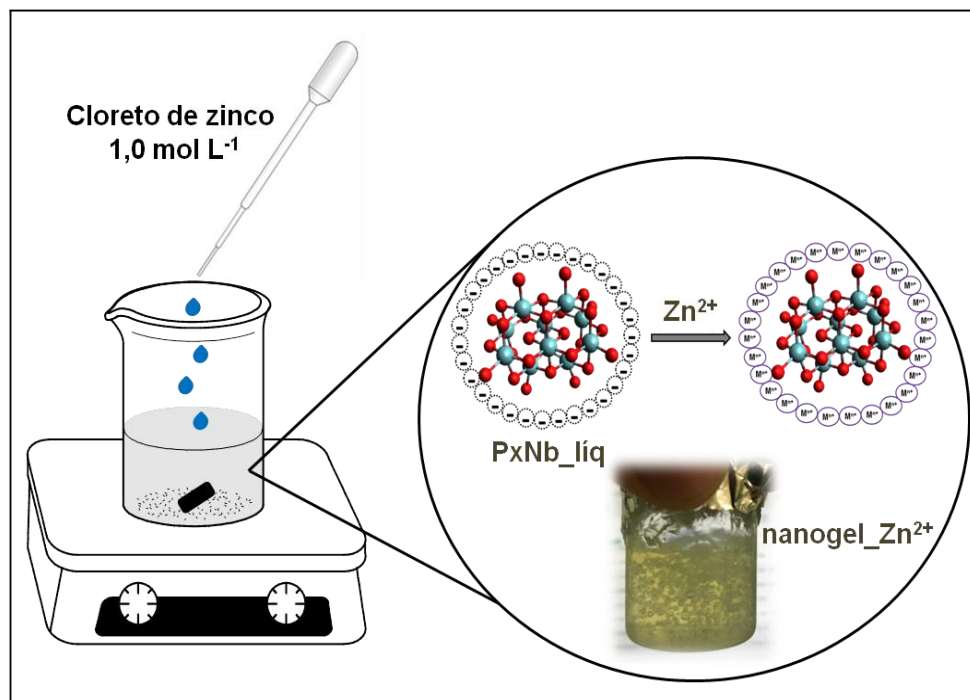


Figura 5.1: Esquema geral da formação do nanogel\_ $Zn^{2+}$  a partir do PxBn\_líq.

### 5.2.2. Caracterizações do nanogel\_Zn<sup>2+</sup>

Foi determinado o valor da carga superficial negativa do PxNb\_líqu a partir do valor do potencial zeta obtido pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS). Para o experimento, 3 mL de do líquido foram dispersos por 15 minutos em um banho de ultrassom. após esse período, 1mL da suspensão foi utilizada para análise. As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram realizadas no equipamento Zetasizer ZS NanoSeries, Malvern Instrumentes, com feixe monocromático de laser He-Ne de 10 mW e comprimento de onda de 632,4 nm, localizado no laboratório LEMB do Departamento de Química da UFMG.

A obtenção do nanogel\_Zn<sup>2+</sup> foi acompanhada pela medida da condutividade do meio ao titular com uma solução de cloreto de zinco. Ou seja, foi determinado o ponto de saturação do nanogel por meio de uma titulação condutométrica no equipamento MPT-2 Multi Purpose Titrator. Foram utilizados para a titulação condutométrica 1 mL de polioxometalato de nióbio (0,001 mol L<sup>-1</sup>) e incrementos de 30 µL de ZnCl<sub>2</sub>, 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A variação da condutividade da solução foi avaliada a cada incremento da solução de ZnCl<sub>2</sub>.

Foram adquiridas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o nanogel formado entre o polioxometalato de nióbio e a solução de Zn<sup>2+</sup>, utilizando um Microscópio JEOL JSM - 6360LV no Centro de Microscopia da UFMG. Para as análises de MEV foi necessário liofilizar o nanogel. Durante o preparo, o material foi colocado em um porta amostra específico e recoberto por uma fina camada de carbono.

### 5.2.3. Testes de liberação controlada de micronutrientes

Os testes de liberação controlada de micronutrientes foram realizados seguindo um esquema como o representado na Figura 5.2. Foram adicionados em um funil analítico, lã de vidro, 10 mg de solo vegetal para cada camada (o solo utilizado foi comprado em uma loja de jardinagem) e nanogel-Zn<sup>2+</sup> (5 g). A esse sistema foram feitas adições sucessivas de água destilada (20 mL) a cada 24 horas. A duração do experimento foi de 12 dias, e a cada dia era retirada

uma alíquota. O objetivo de usar um funil era coletar a água que passou pelas duas camadas de solo e pelo nanogel-Zn<sup>2+</sup>, e determinar o teor de zinco que foi lixiviado pela água, ou seja, determinar o quanto do micronutriente era liberado cada vez que a água era adicionada ao sistema.

O teor de zinco nas alíquotas foi determinado por absorção atômica, utilizando com um espectrômetro modelo VARIAN AA240FS com atomizador por chamas. Para a digestão, em um béquer foram adicionados 10 mL de cada alíquota e 10 mL de uma mistura de ácidos nítrico/perclórico (1:1). A mistura foi deixada sob aquecimento (40°C) e agitação magnética por 2 horas. Após a digestão, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com água destilada.

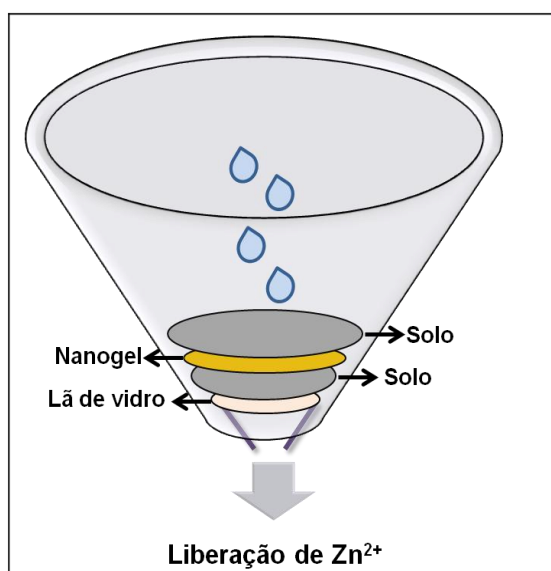


Figura 5.2: Esquema do teste de liberação de Zn<sup>2+</sup> no solo.

#### 5.3.4. Testes de aumento do teor de umidade em solo

O sistema utilizado para avaliação do teor de umidade do solo está apresentado na Figura 5.3. Esse procedimento foi realizado desta forma para tentar simular o que ocorre em solos de sistemas reais de agricultura. Em um béquer foram colocados primeiramente 10 g de solo (primeira camada), posteriormente 10 g de nanogel-Zn<sup>2+</sup> e, recobrendo o gel, 10 g de solo, como mostrado nas fotos da Figura 5.3.a e b. Após determinados períodos (1 h, 3 h,

7 dias, 15 dias e 30 dias) a mistura foi colocada em estufa a 100 °C por 24 horas e sua massa foi determinada. O teor de umidade foi estabelecido pela diferença de massa antes e após o ensaio. O mesmo teste foi realizado sem a presença do nanogel, ou seja, 20 g de solo foram colocados em béqueres e esses foram deixados pelo mesmo período de tempo dos ensaios anteriormente descritos. Esses experimentos foram chamados de controle e o teor de umidade nestes sistemas foi comparado com os obtidos nos ensaios utilizando o nanogel.

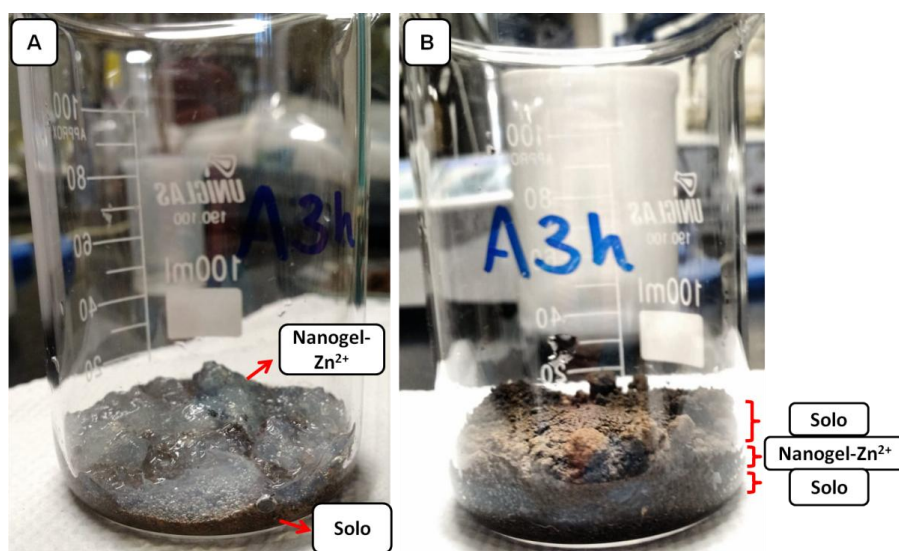


Figura 5.3: a) Nanogel-Zn<sup>2+</sup> sobre a primeira camada de solo; b) Sistema utilizado para determinar o teor de umidade do solo.

### 5.3.5. *Teste para determinar a eficiência da liberação de Zn<sup>2+</sup> em mudas de café*

Com o objetivo de testar a eficiência da liberação do cátion do nanogel-Zn<sup>2+</sup> e possíveis melhoras no crescimento ou mesmo na , quatro mudas de café foram divididas em dois grupos intitulados: grupo experimento e grupo controle. No grupo experimento, foram colocados 500 g de terra de jardinagem (a mesma utilizado no teste de liberação controlada de zinco), cerca de 20 g de nanogel-Zn<sup>2+</sup> (Figura 5.4.a), a muda de café (Figura 5.4.b) e, por fim, o vaso foi preenchido com terra de jardinagem (Figura 5.4.c). No grupo controle, as mudas foram plantadas utilizando-se terra de jardinagem e não foram

adicionados, aos vasos, o nanogel-Zn<sup>2+</sup> (Figuras 5.4. d e e). Todas as mudas foram monitoradas durante 45 dias, sendo que, a cada 3 dias, 10 mL de água de água tratada da Copasa (para simular o que é feito no campo) eram adicionados nos vasos. As quatro mudas permaneceram em um local arejado, a temperatura ambiente (27 °C – 30 °C), recebendo a mesma incidência de luz (Figura 5.4.f e g).

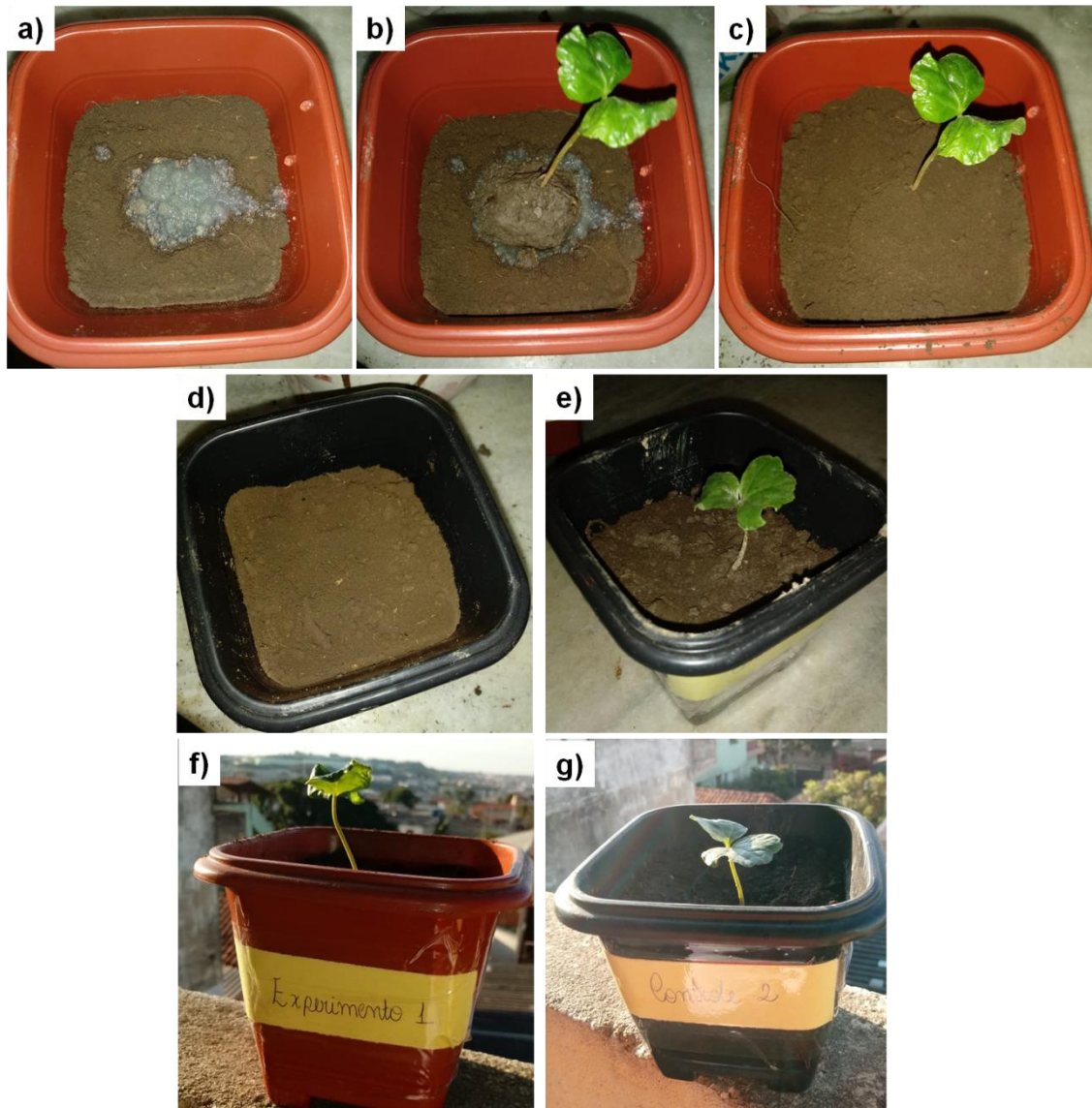


Figura 5.4: a) Vaso contendo o solo de jardinagem e o nanogel-Zn<sup>2+</sup>, b) Mudanças de café do grupo experimento, c) muda de café do grupo experimento ao fim do plantio; d) solo de jardinagem do grupo controle, sem o nanogel-Zn<sup>2+</sup>, e) Muda de café plantada para o controle; f) muda do grupo experimento, g) muda do grupo controle.

## 5.4. Resultados e discussão

### 5.4.1. Caracterizações: nanogel-Zn<sup>2+</sup>

O cluster de nióbio com a incorporação de grupos peroxos em sua estrutura (PxNb\_líq) apresenta elevada carga negativa superficial cujo valor do potencial zeta é - 45 ( $\pm 2,9$ ) mV em pH 4 obtido pela técnica de DLS (Espalhamento de Luz Dinâmica). Devido à elevada carga negativa dos *clusters* de nióbio (polioxo de nióbio), a formação de aglomerados após a adição de cátions é favorecida, e somente após a neutralização das cargas do *cluster*, é que se observa a formação do gel. A formação do gel de zinco foi acompanhada pela medida da condutividade do meio ao se adicionar o cátion, em uma titulação condutométrica do PxBn\_líq (Figura 5.5). À medida em que se aumenta a quantidade de cátions no meio, observa-se um aumento da condutividade. Porém, há um ponto de saturação, na concentração de ZnCl<sub>2</sub> é de 3,97 mmol L<sup>-1</sup> em que se observa a formação do gel (0,17 mg de zinco foram necessários para formação de gel, quando se utilizou 1 mL de polioxometalato de nióbio – PxBn\_líq) e a diminuição da condutividade e se a adição de cátions for contínua, após o ponto de saturação, a condutividade começa a aumentar e o gel torna-se instável.

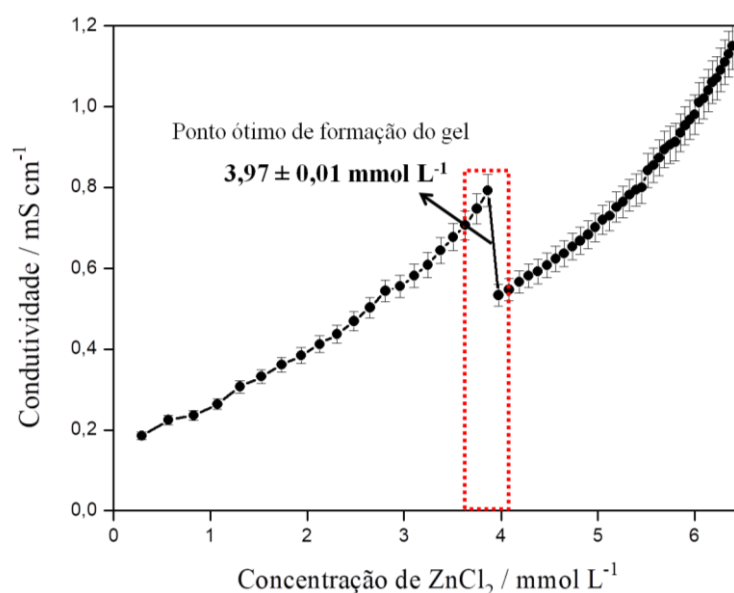


Figura 5.5: Acompanhamento da condutividade na titulação do *cluster* de nióbio (PxBn\_líq), com uma solução contendo o cátion Zn<sup>2+</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Pelas micrografias do nanogel-Zn<sup>2+</sup> (Figura 5.6) percebe-se uma pequena diferença na morfologia se comparado ao seu material precursor (Figura 3.9). Na imagem da Figura 5.6.a, observa-se algumas placas possivelmente formadas pela sobreposição de nanofolhas, com espessuras e tamanhos irregulares. As outras imagens (Figura 5.6. b-d), com menor ampliação, mostram com maior clareza as placas e como essas estão dispostas aleatoriamente.

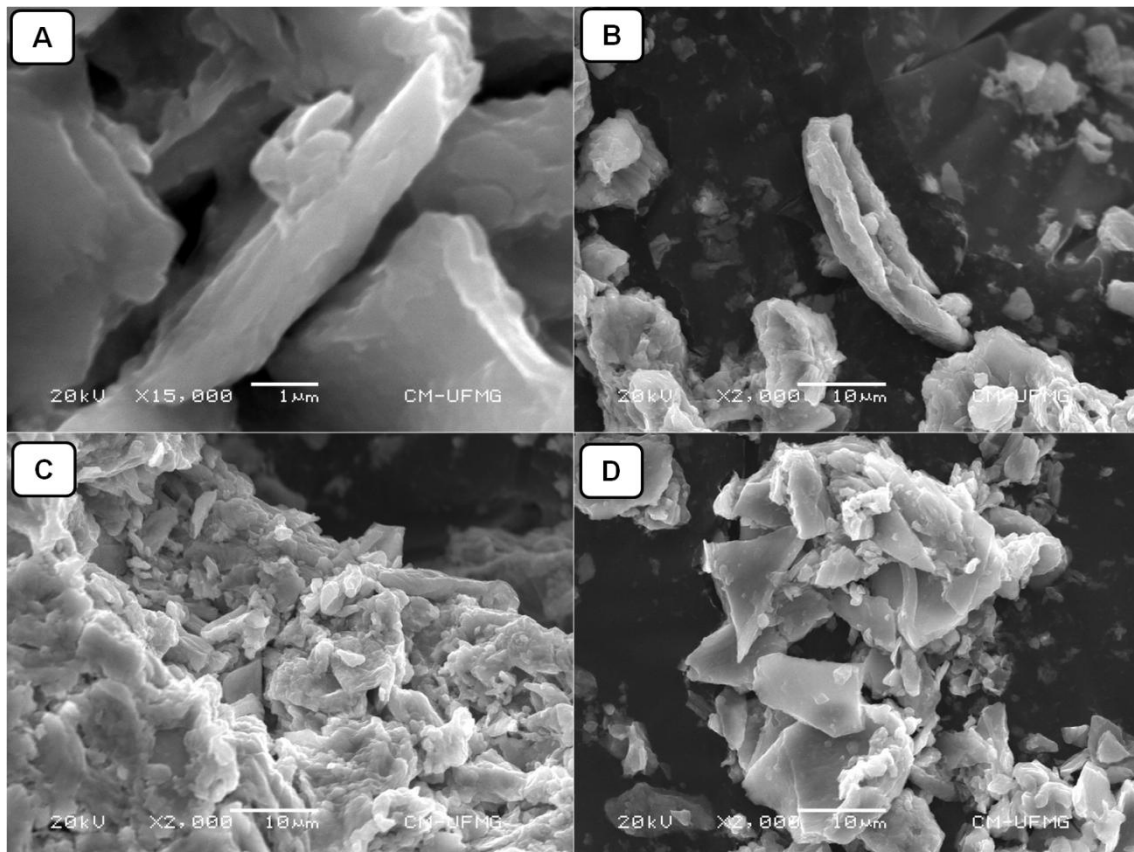


Figura 5.6: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o nanogel-Zn<sup>2+</sup>.

#### 5.4.2. Testes de liberação controlada de micronutrientes

Na Figura 5.7.a, tem-se o gráfico com os resultados da liberação controlada de zinco utilizando o nanogel-Zn<sup>2+</sup>. A curva de liberação controlada de zinco no solo apresenta um padrão sigmoidal como já relatado na literatura (TRINH; KUSHAARI, 2016). A taxa de liberação do cátion no solo foi máxima em 7 dias e, em seguida, observa-se uma redução da concentração de Zn<sup>2+</sup>. É



interessante observar que a liberação do nutriente ocorre imediatamente após o nanogel-Zn<sup>2+</sup> ser colocado em contato com o solo, porém, de forma gradual, o que evita a perda por lixiviação e pode melhorar a absorção pela planta. Esse efeito provavelmente está associado à quantidade de zinco imobilizada no nanogel, uma vez que após 7 dias houve redução drástica da quantidade de cátion disponível para liberação no solo.

Em geral, o mecanismo de liberação de nutrientes no solo inicia-se com a absorção de água pelo gel contendo o zinco. Durante o processo de dissolução, a água dissolve rapidamente o cátion solúvel. Quando ocorre o acúmulo de água na estrutura do gel, a sua pressão interna aumenta e em seguida ocorre a liberação de cátion do interior para o exterior do gel. Esse efeito ocorre apenas quando a água é adicionada ao sistema, assim como exemplificado no esquema da Figura 5.7.b (TRINH; KUSHAARI, 2016).

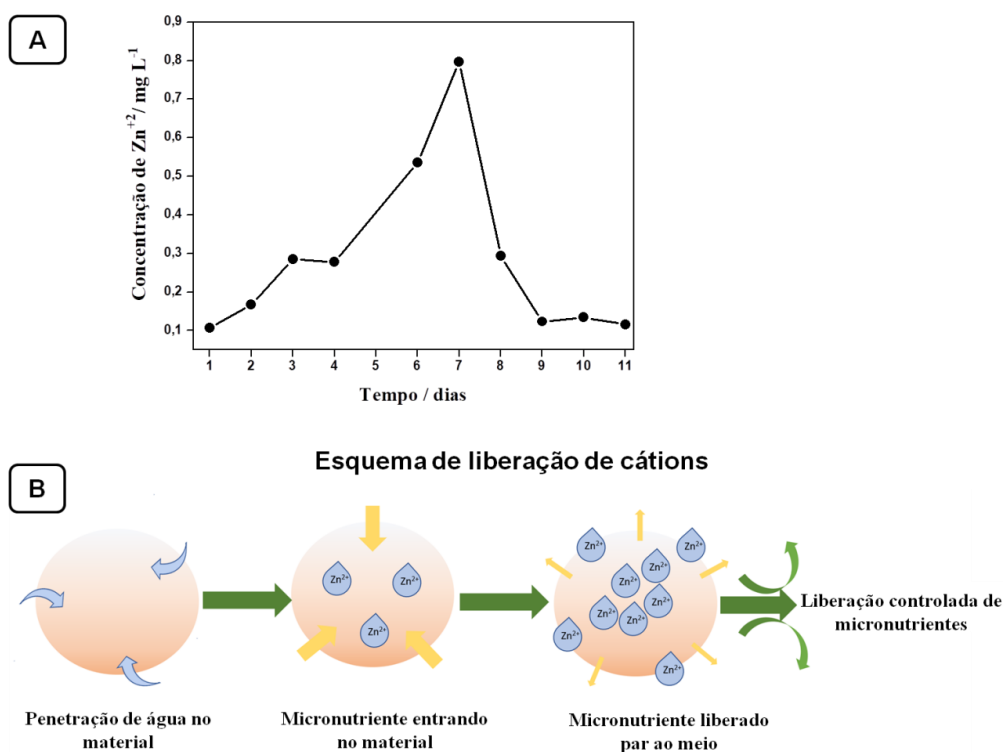


Figura 5.7: a) Liberação controlada de zinco no solo em função dos dias de análises; b) esquema adaptado do processo de liberação de nutrientes no solo, envolvendo a penetração de água e micronutrientes (zinco) no material e a posterior liberação dos mesmos para o meio (solo) (TRINH; KUSHAARI, 2016).

### 5.4.3. Testes de aumento do teor de umidade em solo

No gráfico da Figura 5.9 tem-se o teor de umidade do solo na presença e na ausência do nanogel-Zn<sup>2+</sup> em função do tempo de análise. Observa-se nos primeiros tempos (1 e 3 horas) que o teor de umidade do solo com o gel fica bem maior (~ 60%) do que aquele em solo sem o material, mostrando a eficiência do nanogel no processo de aumento do teor de umidade. O solo em contato com o nanogel-Zn<sup>2+</sup> por mais dias (7, 15 e 30 dias), apresentou um menor teor de umidade se comparado aos primeiros tempos de análise, provavelmente devido à perda de umidade natural do solo, pois o sistema em estudo permaneceu aberto, a temperatura ambiente por prolongados períodos de tempos. No entanto, o teor de umidade do solo em tempos maiores, (7, 15 e 30) dias permaneceu elevado (~ 40%), principalmente se comparado ao solo sem o nanogel-Zn<sup>2+</sup>. Os resultados observados são bastante interessantes, pois ressaltam a eficiência do uso desse material em solos de regiões com seca prolongada, favorecendo o cultivo nessas regiões.

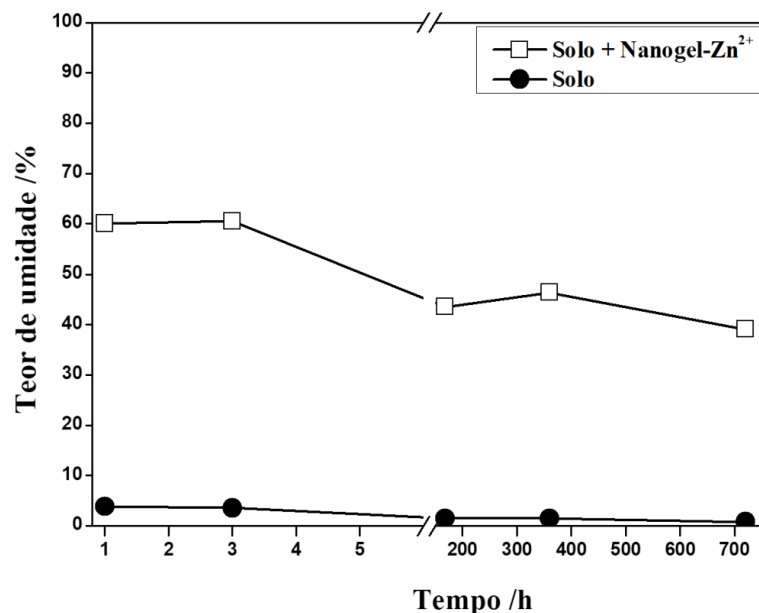


Figura 5.8: Perfil do teor de umidade do solo utilizando-se o nanogel-Zn<sup>2+</sup> em diferentes intervalos de tempo.

#### *5.4.4. Testes de eficiência de liberação de $Zn^{2+}$ do nanogel- $Zn^{2+}$ em mudas de café*

A falta de alguns minerais pode afetar a produção de clorofila, resultando em um amarelecimento das folhas, que é chamado de clorose, essa por sua vez, pode evoluir e causar a necrose, que é visualmente identificado como um ressecamento das folhas. O Zinco desenvolve papel importante na produção de clorofila, pois, muitas enzimas são dependentes do Zn, principalmente a anidrase carbônica (AC), que tem sua atividade diminuída na ausência do mineral. Essa enzima, AC, está localizada no citoplasma e nos cloroplastos, facilitando a transferência de  $CO_2/HCO_3$  para a fixação do  $CO_2$  no processo da fotossíntese (HATCH; BURNELL, 1990).

Os dias de estudo e observação das mudas de café (45 dias) não foram suficientes para observar diferenças consideráveis no tamanho das mudas, mesmo sabendo que o zinco atua diretamente nas áreas de crescimento da planta. Porém, alguns evidências da deficiência desse micronutriente foram observados nas mudas sem nanogel- $Zn^{2+}$ . Segundo o Manual do Café, oferecido pela EMATER-MG, a deficiência de zinco nas plantações de café faz com que as nervuras se desenvolvam mais do que o parênquima, provocando saliências no limbo foliar, ou seja, rugosidades nas folhas, que se tornam estreitas, quebradiças e ásperas ao tato (MESQUITA et al., 2016). Comparando as folhas das mudas do experimento com e sem o nanogel- $Zn^{2+}$ , observa-se que as folhas da muda Controle 1 ficaram mais rugosas e ásperas. Além disso, as suas folhas apresentaram alguns pontos amarelos e as suas bordas estavam secas, como mostrado na Figura 5.9.a. A muda Controle 2, apresentou uma mancha amarelada que recobre quase toda extensão da folha, além das bordas secas, possivelmente devido à clorose das folhas, uma das evidências características da falta de zinco (Figura 5.9.b) (HANSON, JOHN B; CLARKSON, 1980; PILBEAM, 2007; ROSOLEM; SACRAMENTO, 2002).

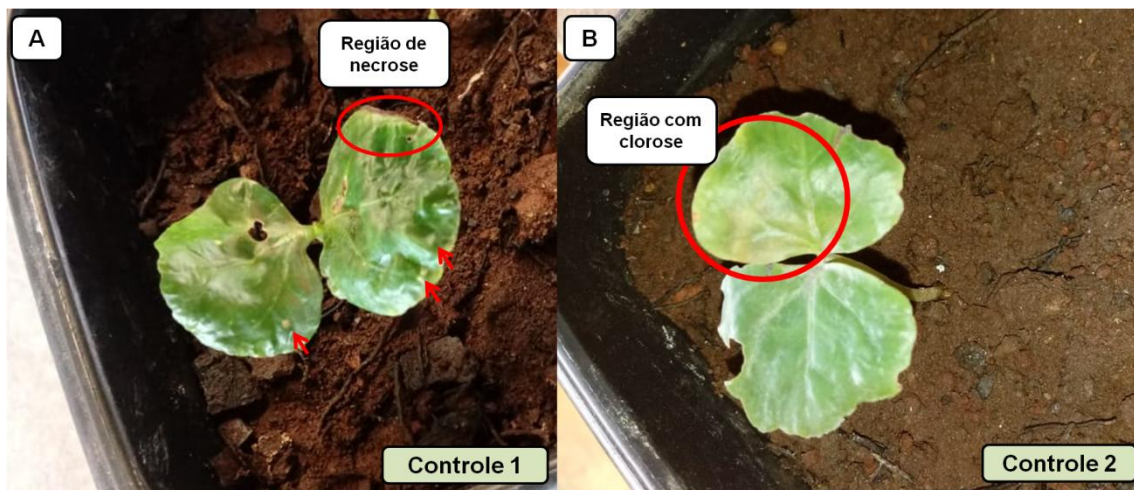


Figura 5.9: Fotos das mudas após o 45 dias do plantio, a) Controle 1, evidenciando a região de necrose e a setas indicando os pontos amarelados na folha, b) Controle 2, destacando o processo de clorose evidente na folha.

As mudas pertencentes ao grupo chamado de Experimento foram aquelas que receberam o nanogel-Zn<sup>2+</sup>. Observa-se nas fotos da Figura 5.10, que as mesmas não sofreram o processo de clorose, ou seja, as folhas permaneceram verdes mostrando que a liberação de zinco no solo pelo nanogel-Zn<sup>2+</sup> foi eficiente.

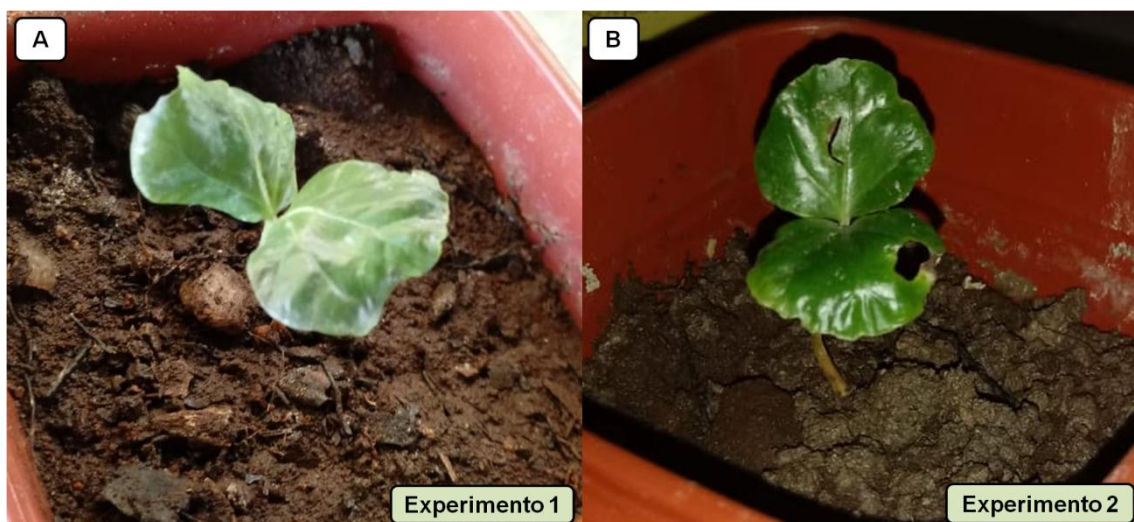


Figura 5.10: Fotos das mudas após o 45 dias do plantio, a) Experimento 1, b) Experimento 2.

Para outros estudos do grupo, foram preparados diversos nanogéis com diferentes cátions, como mostrado nas fotos na Figura 5.11. Cada nanogel é utilizado para uma finalidade diferente. As fotos foram apresentadas somente a título de curiosidade, com o intuito de mostrar a infinidade de materiais que podem ser obtidos a partir do P<sub>x</sub>Nb\_líq.

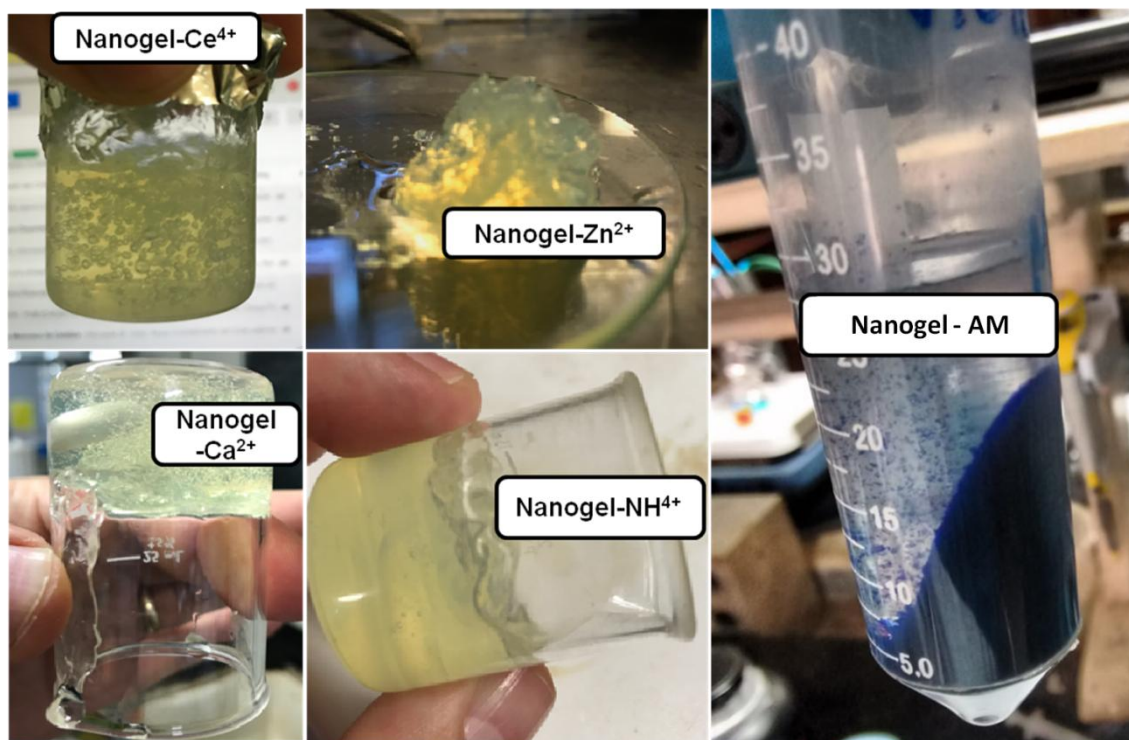


Figura 5.11: Fotos dos vários nanogéis obtidos com diferentes cátions e o corante azul de metileno, utilizados em diversas aplicações.

O processo desenvolvido nesse trabalho pode ser de grande interesse do país, pois se baseia em uma tecnologia inteiramente nacional empregando nióbio como fonte para produção do gel. O Brasil é o maior produtor e exportador de nióbio do mundo. A possibilidade de se obter os nanogéis com baixo custo, devido à abundância da matéria prima, além de apresentar uma aplicação para esse importante elemento químico pode gerar lucros ao país. Além disso, o processo pode favorecer regiões do país mais pobres, onde ocorre baixa incidência de chuva e há solos pobres em micronutrientes, promovendo a agricultura de maior qualidade nessas regiões. O uso de compostos de nióbio para a obtenção de gel para agricultura é inédito, não

havendo relatos na literatura. Dessa forma, é possível promover mais uma aplicação comercial para esse importante elemento químico, o nióbio, do qual o Brasil detém as maiores reservas (ALVES; COUTINHO, 2015).

## 5.5. Conclusão

No capítulo 5 foi desenvolvido um nanogel contendo zinco, a partir de um líquido obtido do tratamento do óxido de nióbio com  $H_2O_2$  (PxNb\_líq), esse líquido é constituído de *clústers* de nióbio, com uma estrutura semelhante ao decaniobato e elevada carga negativa. O gel foi formado a partir da neutralização dessas cargas negativas com a adição de cátions ( $Zn^{2+}$ ). Durante a formação do gel, a  $H_2O$  contida no meio é retida dentro da estrutura, logo, além de conter micronutriente zinco, o gel sintetizado também contém grande quantidade de água.

Testes de liberação controlada de zinco e aumento do teor de umidade em solos foram realizados utilizando o nanogel- $Zn^{2+}$  produzido. Os resultados foram promissores, pois se observou uma liberação lenta e eficiente do zinco durante o tempo, chegando à liberação máxima desse micronutriente em 7 dias. Os teores de umidade do solo, em diferentes tempos e dias também foram testados, comprovando a eficácia do nanogel- $Zn^{2+}$ , pois 30 dias, observou-se um aumento do teor de aproximadamente 40%, mostrando a promissora aplicação do nanogel- $Zn^{2+}$  em solos de regiões com secas prolongadas.

O nanogel produzido foi testado em plantações de mudas de café, mostrando sua eficiência e importância para o crescimento e desenvolvimento saudável das mesmas, evitando o aparecimento de, por exemplo, clorose nas folhas.

Destaca-se o desenvolvimento de um nanogel derivado de *clusters* de nióbio para aplicações diversas, em especial na agronomia. Além disso, apresenta-se uma nova rota sintética de obtenção de gel, como alternativa para os materiais comerciais atualmente utilizados na agricultura que geralmente são baseados em polímeros.

Os resultados obtidos no capítulo 5, de liberação controlada de micronutriente e aumento do teor de umidade do solo, conduziram a um pedido de patente junto à UFMG. O depósito ocorreu dia 20/12/2018, com o número de protocolo, BR102018076494-2 e título **“Processo de obtenção de nanogel de *clusters* de nióbio com eficiente absorção e liberação controlada de água e nutrientes em solos, produto e uso”**. O comprovante de depósito da patente encontra-se no Apêndice 3.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediol Over Ru: Polyoxometalate Bifunctional Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 120, p. 307–311, 2008.

ALMENIDA, V. L. DE et al. Câncer e agentes antineoplásicos ciclo-celular específicos e ciclo-celular não específicos que interagem com o DNA: uma introdução. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 118–129, 2005.

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, p. 106–112, 2015.

AMILCAR, B.; CRISTINA MARIA MACÊDO DE, A. Agricultura familiar, seu interesse acadêmico, sua lógica constitutiva e sua resiliência no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 52, p. 45–62, 2014.

BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013.

BIJELIC, A.; AURELIANO, M.; ROMPEL, A. The antibacterial activity of polyoxometalates: Structures, antibiotic effects and future perspectives. **Chemical Communications**, v. 54, p. 1153–1169, 2018a.

BIJELIC, A.; AURELIANO, M.; ROMPEL, A. The antibacterial activity of polyoxometalates: Structures, antibiotic effects and future perspectives. **Chemical Communications**, v. 54, n. 10, p. 1153–1169, 2018b.

BONHOMME, F. et al. Synthesis, structural characterization, and molecular modeling of dodecaniobate Keggin chain materials. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1774–1785, 2005.

BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid. **ChemSusChem**, v. 11, p. 821–836, 2018.

BUOL, S. W. Soils and agriculture in central-west and north Brazil. **Scientia Agricola**, v. 66, n. 5, p. 697–707, 2009.

CBMM, **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - Nióbio**.



Disponível em: <<https://www.cbmm.com/pt/Innovate-with-Niobium/What-Is-Niobium>>. Acesso em: 27 jul. 2018.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A, General**, v. 454, p. 88–92, 2013.

COELHO, J. V. et al. Effect of iron precursor on the fenton-like activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mesoporous silica catalysts prepared under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 792–799, 2014.

COLLARD, X. et al. Ga-MCM-41 nanoparticles: Synthesis and application of versatile heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 235, p. 184–192, 2014.

CONAB. **A cultura do café: análise dos custos de produção e da rentabilidade nos anos-safra 2006/07 a 2016/17** Campanha Nacional de Abastecimento. Brasília, 2017. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_06\\_06\\_11\\_19\\_13\\_8\\_compendio\\_de\\_estudos\\_conab\\_algodao\\_-\\_volume\\_8\\_2017.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_06_06_11_19_13_8_compendio_de_estudos_conab_algodao_-_volume_8_2017.pdf)>

DEMCHENKO, I. N. et al. Effect of argon sputtering on XPS depth-profiling results of Si/Nb/Si. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 224, p. 17–22, 2018.

DESHPANDE, P. et al. Zinc complexed chitosan/TPP nanoparticles: A promising micronutrient nanocarrier suited for foliar application. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 394–401, 2017.

DETTY, M. R.; GIBSON, S. L.; WAGNER, S. J. Current clinical and preclinical photosensitizers for use in photodynamic therapy. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 47, n. 16, p. 3897–3915, 2004.

DIMITROV, V.; KOMATSU, T. Classification of Simple Oxides : A Polarizability Approach. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, p. 100–112, 2002.

DPNM, Departamento Nacional de Mineração. **Nióbio**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014/view>>.

EMBRAPA. **Visão 2030 - O futuro da agricultura brasileira**. Disponível em:

<<http://www.embrapa.br/futuro>>.

ENCAFÉ. Novas propostas e rumos para o setor. O café está mudando. **Jornal do Café**, v. 26, p. 1–68, mar. 2018.

ESSAWY, H. A. et al. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 144–151, 2016.

F.A.O., CAMARGO; L.S., SILVA; G.H., MERTEN; F.S., CARLOS; P.C., BAVEYE; E.W., T. **Advances in Agronomy**. 141. ed. USA: Academic Press, 2017.

FARNETTI, E.; CROTTI, C. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by iron salts. **Catalysis Communications**, v. 84, p. 1–4, 2016.

FERRETTI, C. A. et al. Heterogeneously-catalyzed glycerolysis of fatty acid methyl esters: Reaction parameter optimization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10387–10394, 2009.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. Michigan, US: [s.n.].

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Dehydration of Xylose to Furfural over MCM-41-Supported Niobium-Oxide Catalysts. **ChemSusChem**, v. 6, p. 635–642, 2013.

GORREPATI, E. A. et al. Silica precipitation in acidic solutions: Mechanism, pH effect, and salt effect. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 10467–10474, 2010.

GUERRERO-PEREZ, M. O.; BANARES, M. A. New Reaction : Conversion of Glycerol into Acrylonitrile. **ChemSusChem communications**, v. 1, p. 511–513, 2008.

HANSON, JOHN B; CLARKSON, D. T. The mineral nutrition of higher plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 31, p. 239–298, 1980.

HASSANPOUR, S. H.; DEHGHANI, M. Review of cancer from perspective of molecular. **Journal of Cancer Research and Practice**, v. 4, p. 127–129, 2017.

HATCH, M. D.; BURNELL, J. N. Carbonic Anhydrase Activity in Leaves and Its Role in the First Step of C<sub>4</sub> Photosynthesis. **Plant Physiology**, v. 93, n. 2, p. 825–828, 1990.

INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER - INCA. **Como surge o câncer?** Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/como-surge-o-cancer>>. Acesso em: 9 dez. 2018.

IPNI, I. P. N. I.-. **MICRONUTRIENTES NA FISILOGIA DE PLANTAS: FUNÇÕES, ABSORÇÃO E MOBILIDADE.** Disponível em: <[http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/8A79657EA91F52F483257AA10060FACB/\\$FILE/Encarte-118.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/8A79657EA91F52F483257AA10060FACB/$FILE/Encarte-118.pdf)>. Acesso em: 20 jul. 2018.

JESUS, V. P. S. et al. Nanoparticles of methylene blue enhance photodynamic therapy. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 23, p. 212–217, 2018.

JORI, G. et al. Photodynamic therapy in the treatment of microbial infections: basic principles and perspective applications. **Lasers in surgery and Medicine**, v. 38, p. 468–481, 2006.

KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079–2098, 2010.

KIM, J. et al. Synthesis of high-energy-density fuel over mesoporous aluminosilicate catalysts. **Catalysis Today**, v. 303, p. 71–76, 2018.

KOFLER, B. et al. Photodynamic effect of methylene blue and low level laser radiation in head and neck squamous cell carcinoma cell lines. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 4, p. 1–17, 2018.

KOWALCZYK, A. et al. MCM-41 modified with transition metals by template ion-exchange method as catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 9–21, 2017.

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710–712, 1992.

KWIATKOWSKI, S. et al. Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 106, p. 1098–1107, 2018.

LAMBOT, C.; HERRERA, J. C.; BERTRAND, B. **The Craft and Science of Coffee**. 1. ed.

LAURIOL-GARBEY, P. et al. Acid-base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1–2, p. 94–102, 2011.

LIU, B.-X. et al. A rare polyoxometalate based on mixed niobium-based polyoxoanions  $[\text{GeNb}_{18}\text{O}_{54}]^{14-}$  and  $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ . **Inorganic Chemistry Communications**, v. 78, p. 56–60, 2017.

MA, T. et al. Pd-H3PW12O40/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 343–352, 2016.

MACHADO, A. E. DA H. Relativa Ao Estado Fundamental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 237–243, 2000.

MANDAL, N. et al. Novel chitosan grafted zinc containing nanoclay polymer biocomposite (CZNCPBC): Controlled release formulation (CRF) of  $\text{Zn}^{2+}$ . **Reactive and Functional Polymers**, v. 127, n. January, p. 55–66, 2018.

MARET, W. Zinc Biochemistry: from a single zinc enzyme to a key element of life. **Advances in Nutrition: An International Review Journal**, v. 4, n. 1, p. 82–91, 2013.

MARK E. DAVIS, R. J. D. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. [s.l.] McGraw-Hill Companies, 2002.

MESQUITA, C. M. et al. **Manual do café: Manejo de Cafezais Em Produção**. Belo Horizonte: Emater - MG, 2016.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.

**Química Nova.**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

MUSIALSKA, K. et al. Characterization of alumina and niobia supported gold catalysts used for oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 384, n. 1–2, p. 70–77, 2010.

NYMAN, M. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 32, p. 8049, 2011.

OHLIN, C. A. et al. Distinctly different reactivities of two similar polyoxoniobates with hydrogen peroxide. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 43, p. 8251–8254, 2008.

OLIVEIRA, H. S.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Nb and V-modified silicate for conversion of glycerol: Comparison between the waste and commercial product. **Catalysis Today**, v. 289, p. 258–263, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 29–35, 2012a.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 29–35, 2012b.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Folha informativa: Câncer**. Disponível em: <[https://www.paho.org/bra.../index.php?option=com\\_content&view=article&id=5588:folha-informativa-cancer&Itemid=839](https://www.paho.org/bra.../index.php?option=com_content&view=article&id=5588:folha-informativa-cancer&Itemid=839)>. Acesso em: 8 dez. 2018.

PADOVAN, D.; AL-NAYILI, A.; HAMMOND, C. Bifunctional Lewis and Brønsted acidic zeolites permit the continuous production of bio-renewable furanic ethers. **Green Chemistry**, v. 19, p. 846–2854, 2017.

PATEL, S. et al. Facile preparation of iron loaded calcium alginate nanocarriers and study of controlled release of iron. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5337–5346, 2017.

PEREIRA MAIA, E. C. et al. Peroxonium inhibits leukemia cell growth.

**Peroxonioibium inhibits leukemia cell growth**, v. 8, p. 10310–10313, 2018.

PILBEAM, A. V. B. D. J. **Handbook of Plant Nutrition**. United States of America: Pilbeam, Allen V. Barker; David J., 2007.

PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Environmental Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 481–488, 2017.

PUTAJ, P.; LEFEBVRE, F. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15–16, p. 1642–1685, 2011.

ROSOLEM, C. A.; SACRAMENTO, L. V. S. Efficiency of foliar Zn fertilizers in coffee and citrus. **Plant Nutrition**, n. 92, p. 704–705, 2002.

SANCHO, C. G. et al. Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glycerol to high added-value products. **Applied Catalysis A, General**, v. 434, p. 179–187, 2012.

SFREDO, G. J.; BORKERT, C. M. **Deficiências e toxicidades de nutrientes em plantas de soja - Descrição dos sintomas e ilustração com fotos** Londrina Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, , 2004. Disponível em:

<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/469334/1/Documentos231.pdf>>

SHUKLA, K.; ANSHUMALI. Soil micronutrient pools and their transfer to paddy-crops in semi-arid agro-ecosystems, Central India. **Soil and Tillage Research**, v. 180, p. 164–174, 2018.

SONG, X. et al. Polyoxometalates as electron—Transport materials in phthalocyanine-Sensitized solar cells. **Materials Research Bulletin**, v. 97, n. 2017, p. 326–333, 2018.

SOUZA, J. P. et al. Applied Catalysis A: General V- or Mo-modified niobium catalysts for glycerin conversion reactions in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Applied**

**Catalysis A, General**", v. 443–444, p. 153–160, 2012.

SPIEKERMANN, G. et al. Vibrational mode frequencies of silica species in SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O liquids and glasses from ab initio molecular dynamics. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, p. 154501, 2012.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K.; SATSUMA, A. Applied Catalysis A: General Comprehensive IR study on acid / base properties of metal oxides. "**Applied Catalysis A, General**", v. 433–434, p. 135–145, 2012.

TAN, H. et al. A new polyoxoniobate with NbIVO<sub>8</sub>center and Cu<sub>24</sub>core. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 11, p. 1354–1356, 2010.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

THOMADAKI, H. et al. Synthesis, spectroscopic study and anticancer activity of a water-soluble Nb(V) peroxo complex. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, p. 155–163, 2011a.

THOMADAKI, H. et al. **Synthesis, spectroscopic study and anticancer activity of a water-soluble Nb(V) peroxo complex** **Journal of Inorganic Biochemistry**, 2011b.

TRINH, T. H.; KUSHAARI, K. Dynamic of Water Absorption in Controlled Release Fertilizer and its Relationship with the Release of Nutrient. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 319–326, 2016.

TU, Y. et al. Co-catalytic effect of sewage sludge-derived char as the support of Fenton-like catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 186, p. 44–51, 2012.

UNLIANG, J. L. V et al. Methylene blue-loaded gold nanobipyramids @SiO<sub>2</sub> enhanced singlet oxygen generation for phototherapy of cancer cells. **Optical materials express**, v. 7, p. 409–414, 2017.

WALSH, J. J. et al. Hybrid polyoxometalate materials for photo(electro-) chemical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 217–234, 2016a.

- WALSH, J. J. et al. Hybrid Polyoxometalate Materials for Photo(electro-) chemical Applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 217–234, 2016b.
- WANG, S. et al. Synthesis and evaluation of pyridinium polyoxometalates as anti-HIV-1 agents. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 27, p. 2357–2359, 2017.
- WOSZUK, A. et al. Mesoporous silica material MCM-41: Novel additive for warm mix asphalts. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 270–274, 2018.
- XU, J. et al. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)<sub>4</sub>/r-GO in the presence of FeCl<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 155, p. 267–273, 2014.
- YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7401–7406, 2014.
- YANG, Z. X. et al. Self-assembly and photocatalytic hydrogen evolution of a niobium-containing polyoxometalate. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 44, p. 195–197, 2014.
- ZHANG, D. et al. A New Nb<sub>28</sub> cluster based on tungstophosphate,  $[\{\text{Nb}_4\text{O}_6(\text{OH})_4\}\{\text{Nb}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{61}\}_4]^{36-}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 6, p. 6–11, 2014a.
- ZHANG, J. et al. An updated overview on the development of new photosensitizers for anticancer photodynamic therapy. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 8, n. 2, p. 137–146, 2018.
- ZHANG, Y. et al. Four polyoxonibate-based inorganic-organic hybrids assembly from bicapped heteropolyoxonibate with effective antitumor activity. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 1, p. 110–116, 2014b.
- ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts-the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, p. 47–64, 2003.



## Apêndices

### Produções referentes ao capítulo 3

- Apêndice 1

Patente depositada junto à CTIT, desenvolvida em parceria com a Petrobrás

**Título:** Transformação de GLICERINA residual em produtos de uso petroquímico: obtenção de ácido fórmico e éteres verdes via catálise homogênea e heterogênea

**Data de depósito:** 18/12/2019

**Inventores:** Luiz Carlos Alves de Oliveira, Poliane Chagas, Ana Pacheli e Márcio de Figueiredo Portilho.

Artigo aceito para publicação na revista *Chemical Engineering Journal*, cujo título é “**Metal-free mesoporous silica for conversion of waste glycerol for sustainable production of formic acid**”.

### Accepted Manuscript

Metal-free bifunctional silica for conversion of waste glycerol from biodiesel: sustainable production of formic acid

Poliane Chagas, Mariana A. Thibau, Samuel Breder, Patterson P. Souza, Gabriela S. Caldeira, Marcio F. Portilho, Cinthia S. Castro, Luiz C.A. Oliveira

PII: S1385-8947(19)30537-6  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.068>  
Reference: CEJ 21192

To appear in: *Chemical Engineering Journal*

Received Date: 3 July 2018  
Revised Date: 9 February 2019  
Accepted Date: 7 March 2019



- Apêndice 2

Produções referentes ao capítulo 4

- **Patente enviada ao CTIT para avaliação de patentabilidade. O processo encontra-se em andamento.**

**Título:** “Material nanométrico derivado de polioxometalatos de nióbio modificado com agentes fotossensibilizadores, composições farmacêuticas e seus usos como agentes antimicrobianos e anticancerígenos”

**Data do pedido de depósito:** 18/12/2018

**Inventores:** Luiz Carlos Alves de Oliveira, Poliane Chagas, Ana Pacheli Heitmann Rodrigues, Rubén Dario Sinisterra Millan, María Esperanza Cortés Segura, Ana Delia Pinzón García, Tiago Hilário Ferreira e André Luíz Branco de Barros.

- **Artigo publicado na RSC Advances: Peroxonioobium inhibits leukemia cell growth**

## Apêndice 3

### Produções referentes ao capítulo 5

➤ **Patente depositada junto ao CTIT**

**Número do Processo:** BR 10 2018 076494 2

**Título:** Processo de obtenção de nanogel de clusters de nióbio para liberação controlada de água e nutrientes, produtos e usos

**Data do depósito:** 20/12/2018

**Inventores:** Luiz Carlos Alves de Oliveira, Poliane Chagas e Ana Pacheli Heitmann Rodrigues

- Apêndice 4

## Produções obtidas durante o doutorado:

1. Título do artigo: “**Peroxonibium inhibits leukemia cell growth**”

Revista: **RSC Advances**; Data da publicação: **14 de março de 2018**

RSC Advances



PAPER

[View Article Online](#)  
[View Journal](#) | [View Issue](#)



### Peroxonibium inhibits leukemia cell growth†

Cite this: *RSC Adv.*, 2018, 8, 10310

Elene C. Pereira-Maia,<sup>\*a</sup> Ivina P. Souza,<sup>‡a</sup> Kelen J. R. C. Nunes,<sup>‡a</sup>  
Alexandre A. Castro,<sup>‡b</sup> Teodorico C. Ramalho,<sup>‡b</sup> Fernando Steffler,<sup>a</sup>  
Helio A. Duarte,<sup>‡a</sup> Ana Pacheli,<sup>‡a</sup> Poliana Chagas<sup>‡a</sup> and Luiz C. A. Oliveira<sup>\*a</sup>

Received 29th January 2018  
Accepted 8th March 2018

DOI: 10.1039/c8ra00898a

[rsc.li/rsc-advances](http://rsc.li/rsc-advances)

A new class of polyoxoniobate complex has been synthesized and characterized as a novel anticancer agent for photodynamic therapy. The complex inhibits the growth of chronic myelogenous leukemia cells with an IC<sub>50</sub> value of 30 μM, in the dark. However, upon exposure to light (365 nm) there is a fivefold increase in the cytotoxic activity. Light radiation activate the complex with the formation of radical species capable of interacting with DNA according to our experimental and theoretical data.

2. Título do artigo: “**Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal.**”

Revista: **Catalysis Today**; Data da publicação: **1 de outubro de 2015**

Catalysis Today 254 (2015) 83–89



Contents lists available at [ScienceDirect](http://ScienceDirect)

Catalysis Today

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)



### Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal



Talita E. Souza<sup>a</sup>, Izabela D. Padula<sup>a</sup>, Mariana M.G. Teodoro<sup>b</sup>, Poliane Chagas<sup>a</sup>,  
Jarbas M. Resende<sup>a</sup>, Patterson P. Souza<sup>b</sup>, Luiz C.A. Oliveira<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte CEP 31270-901, Brazil

<sup>b</sup> Federal Center of Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte CEP 30421-169, Brazil

#### ARTICLE INFO

*Article history:*  
Received 4 September 2014  
Received in revised form 3 December 2014  
Accepted 4 December 2014  
Available online 12 January 2015

*Keywords:*  
Niobium  
Amphiphilic properties  
Acetalization  
Waste glycerol

#### ABSTRACT

Amphiphilic catalysts are synthesized using NbCl<sub>5</sub> in the presence of the CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) to generate partial hydrophobicity to the catalysts. The partial hydrophobicity of the niobium oxyhydroxides improved the acetalization reaction of a residual glycerol from biodiesel production by decreasing the interaction between the water molecules and the acid sites of the catalyst. A waste glycerol conversion of 73% with a selectivity to solketal (2,2-dimethyl-[1,3]dioxolan-4-yl)methanol of 95% was obtained. Many reuses of the catalysts showed glycerol conversions between 70 and 80%.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

3. Título do artigo: “Carbon/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> magnetic composites obtained from PET and red mud residues: paracetamol and dye oxidation”

Revista: **Environmental Technology**; Data da publicação: **06 de abril de 2018**

ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY, 2018  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1457723>



Check for updates

**Carbon/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> magnetic composites obtained from PET and red mud residues: paracetamol and dye oxidation**

Leonardo S. Sousa<sup>a</sup>, Poliane Chagas<sup>b</sup>, Luiz Carlos Alves de Oliveira<sup>b</sup> and Cinthia Soares de Castro<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Science and Technology Institute, Federal University of Alfenas, Poços de Caldas, Brazil; <sup>b</sup>Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

**ABSTRACT**

Composite materials from PET and red mud (RM) wastes were used as catalysts for environmental application such as the wastewater treatment. The PET-RM catalysts were obtained by a mechanical mixture of the residues followed by thermal treatment under an N<sub>2</sub> atmosphere (300°C/1 h). An additional activation of the composites with CO<sub>2</sub> was investigated (at 800–900°C) to reduce the red mud basicity. The CO<sub>2</sub> activation affected the composites surface area and reduced their carbon content. XRD revealed that the haematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and maghemite/magnetite are the main iron oxides present in the composites. Mössbauer characterization indicated the formation of reduced iron species (Fe<sup>2+</sup>), highly reactive, after the composites heat treatment. The materials were very active catalysts for methylene blue (MB) and paracetamol (PRC) removal from aqueous solution. The catalytic activity revealed to be dependent on the surface area and mainly of the presence of reduced iron species in the catalysts. The MB removal reached 97% for both PET-RM 800/2 h and PET-RM 800/5 h, after 1 h of reaction. In the case of PRC, the highest removal was also obtained for PET-RM 800/2 h and PET-RM 800/5 h, of ≈25% and 40%, respectively. The contaminants removal mechanism likely occurred through combined adsorption and Fenton-like oxidation processes.

**ARTICLE HISTORY**

Received 28 October 2017  
Accepted 13 March 2018

**KEYWORDS**

PET waste; red mud;  
heterogeneous fenton;  
oxidation; paracetamol

4. Título do artigo: “Mesoporous Niobium Oxyhydroxide Catalysts for Cyclohexene Epoxidation Reactions.”

Revista: **Applied Sciences-Basel**; Data da publicação: **28 de maio de 2018**



Article

**Mesoporous Niobium Oxyhydroxide Catalysts for Cyclohexene Epoxidation Reactions**

Izabela D. Padula, Poliane Chagas, Carolina G. Furst and Luiz C. A. Oliveira \*

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte 31270-901, Brazil;  
izabelapadula@gmail.com (I.D.P.); polianechagas@gmail.com (P.C.); carolfurstg@gmail.com (C.G.F.)

\* Correspondence: luizoliveira@qui.ufmg.br

Received: date; Accepted: date; Published: date

5. Título do artigo: “**Synthesis and in vitro assessment of anticancer hydrogels composed by carboxymethylcellulose-doxorubicin as potential transdermal delivery systems for treatment of skin cancer.**”

Revista: **Journal of Molecular Liquids**; Data da publicação: **15 de setembro de 2018**



Synthesis and *in vitro* assessment of anticancer hydrogels composed by carboxymethylcellulose-doxorubicin as potential transdermal delivery systems for treatment of skin cancer<sup>☆</sup>



Sandhra M. Carvalho<sup>a</sup>, Alexandra A.P. Mansur<sup>a</sup>, Nádia S.V. Capanema<sup>a</sup>, Isadora C. Carvalho<sup>a</sup>, Poliane Chagas<sup>b</sup>, Luiz Carlos A. de Oliveira<sup>b</sup>, Herman S. Mansur<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Center of Nanoscience, Nanotechnology and Innovation - CeNano<sup>2</sup>I, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais/UFMG, Brazil  
<sup>b</sup> Department of Chemistry-ICEX, Federal University of Minas Gerais/UFMG, Brazil

6. Título do artigo: “**Synthesis of glycerol carbonate over 2D coordination polymer building with Nd<sup>3+</sup> ions and organic ligand.**”

Revista: **Dalton Transactions**; Data da publicação: **11 de julho de 2018**

The image shows the article page for 'Synthesis of glycerol carbonate over a 2D coordination polymer built with Nd<sup>3+</sup> ions and organic ligands†' in Dalton Transactions. It includes the journal logo, a 'PAPER' label, a 'View Article Online' link, a 'Check for updates' icon, the citation 'Dalton Trans., 2018, 47, 10976', the authors 'Chris H. J. Franco, Poliane Chagas, Gabriela S. Caldeira, Luiz C. A. Oliveira, Patterson P. de Souza, Alexandre A. Leitão, Giovanni W. Amarante and Renata Diniz', and an abstract starting with 'In this work, a two-dimensional coordination polymer was synthesized...'.

**Dalton Transactions**

**PAPER** [View Article Online](#)  
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10976

**Synthesis of glycerol carbonate over a 2D coordination polymer built with Nd<sup>3+</sup> ions and organic ligands†**

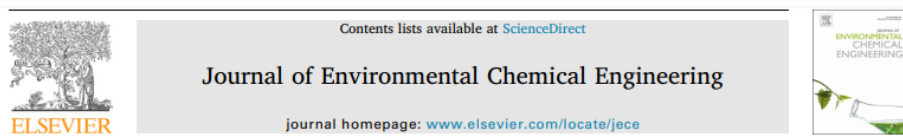
Chris H. J. Franco, <sup>a</sup> Poliane Chagas, <sup>b</sup> Gabriela S. Caldeira,<sup>c</sup> Luiz C. A. Oliveira, <sup>b</sup> Patterson P. de Souza,<sup>c</sup> Alexandre A. Leitão, <sup>a</sup> Giovanni W. Amarante <sup>a</sup> and Renata Diniz <sup>a,b</sup>

In this work, a two-dimensional coordination polymer was synthesized and the structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal structure belongs to the space group *Pna2<sub>1</sub>* and was characterized by Raman and FT-infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction and Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis. Catalyst activities were evaluated through the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using a batch reactor. After the optimization of both reaction and reaction conditions, the activity results showed that the coordination polymer used as a heterogeneous catalyst has good values of conversions and selectivity for the manufacturing of glycerol carbonate in a fine-chemical process. The analysis of powder X-ray diffraction and spectroscopy for the coordination polymer employed, before and after the reaction, shows that some changes have taken place in the crystal structure during the process, in spite of a recovery at the end of the reaction. The advantages and limitations of the coordination polymer were discussed and compared with those of the previous heterogeneous catalysts in the literature.

Received 4th May 2018,  
Accepted 11th July 2018  
DOI: 10.1039/c8dt01803k  
rsc.li/dalton

7. Título do artigo: “Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton.”

Revista: **Journal of Environmental chemical Engineering**; Data da publicação: **outubro de 2018**



Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton

Thiago de Melo Augusto<sup>a</sup>, Poliane Chagas<sup>b</sup>, Daniel Lara Sangiorgio<sup>b</sup>,  
Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod<sup>a</sup>, Luiz C.A. Oliveira<sup>b</sup>, Cíntia Soares de Castro<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Science and Technology Institute, Federal University of Alfenas, Rodovia José Aurélio Vilela, 11999, BR 267, Km 533, CEP 37715-400, Poços de Caldas, MG, Brazil

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627 - UFMG, Pampulha, 31270901, Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Iron ore tailings  
PET residue  
Oxidation  
Heterogeneous Fenton  
Paracetamol

ABSTRACT

An iron mining residue was used as generated (R) or modified to produce heterogeneous catalysts for the Fenton reaction. The residue (R) was thermally treated at 600 °C under reducing atmosphere of CH<sub>4</sub> (R-CH<sub>4</sub>) or impregnated with polyethylene terephthalate (PET) powder waste (from bottle recycling) and treated under inert N<sub>2</sub> atmosphere at 600 °C to produce a R-PET composite. The R is mainly composed of SiO<sub>2</sub>, hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and goethite (FeOOH) whereas the R-CH<sub>4</sub> present a reduced iron phase of wüstite (FeO). The R-PET is composed of carbon islands (≈ 10 wt.% of carbon content) dispersed over the oxides matrix. A partial iron reduction (Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>) occurred during the thermal decomposition of PET thus forming magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Catalytic tests for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition showed that the modified catalysts (R-CH<sub>4</sub> and R-PET) presented increased activity compared to pure R, possibly due to the presence of reduced iron phases, and the reaction follows a radical mechanism. The catalysts were very active for dye oxidation (methylene blue and rhodamine B) through heterogeneous Fenton and the emergent contaminant, the paracetamol drug, especially R-CH<sub>4</sub> (MB removal > 62%, RhB and PRC > 90%). The catalysts (mainly the R-CH<sub>4</sub>) can be recovered and reused for at least 5 reaction cycles.

8. Título do artigo: “Bioengineered Carboxymethyl Cellulose-Doxorubicin Prodrug Hydrogels for Topical Chemotherapy of Melanoma Skin Cancer.”

Revista: **Carbohydrate Polymers**; Data da publicação: **1 de setembro de 2018**



Bioengineered carboxymethyl cellulose-doxorubicin prodrug hydrogels for topical chemotherapy of melanoma skin cancer

Nádia S.V. Capanema<sup>a</sup>, Alexandra A.P. Mansur<sup>b</sup>, Sandhra M. Carvalho<sup>b</sup>, Isadora C. Carvalho<sup>b</sup>,  
Poliane Chagas<sup>b</sup>, Luiz Carlos A. de Oliveira<sup>b</sup>, Herman S. Mansur<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Center of Nanoscience, Nanotechnology and Innovation—CeNano<sup>2</sup>, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais/UFMG, Brazil

<sup>b</sup> Department of Chemistry—ICEX, Federal University of Minas Gerais/UFMG, Brazil

ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Polysaccharide  
Biopolymer  
Hydrogels  
Cellulose derivatives  
Polymer-drug conjugates  
Cancer therapy  
Drug delivery

ABSTRACT

Melanoma is the most aggressive type of skin cancer with high rates of mortality. Despite encouraging advances demonstrated by anticancer drug carriers in recent years, developing ideal drug delivery systems to target tumor microenvironment by overcoming physiological barriers and chemotherapy side effects still remain intimidating challenges. Herein, we designed and developed a novel carbohydrate-based prodrug composed of carboxymethylcellulose (CMC) polymer bioconjugated with anticancer drug doxorubicin hydrochloride (DOX) by covalent amide bonds and crosslinked with citric acid for producing advanced hydrogels. The results demonstrated the effect of CMC hydrogel network structure with distinct degree of substitution of carboxymethyl groups of the cellulose backbone regarding to the process of bioconjugation and on tailoring the DOX release kinetics *in vitro* and the cytotoxicity towards melanoma cancer cells *in vitro*. To this end, an innovative platform was developed based on polysaccharide-drug hydrogels offering promising perspectives for skin disease applications associated with topical chemotherapy of melanoma.

9. Título do artigo: “Performance of different oxidants in the presence of oxisol: Remediation of groundwater contaminated by gasoline/ethanol blend.”


Revista: **Chemical Engineering Journal**; Data da publicação: **15 de janeiro de 2017**

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

**Chemical Engineering Journal**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej)

Chemical Engineering Journal

Performance of different oxidants in the presence of oxisol: Remediation of groundwater contaminated by gasoline/ethanol blend 

Luiza N. Andrade<sup>a</sup>, Sandrine F. Araujo<sup>a</sup>, Antônio T. Matos<sup>a</sup>, Andreia B. Henriques<sup>b</sup>, Luiz C. Oliveira<sup>c</sup>, Patterson P. Souza<sup>d</sup>, Poliane Chagas<sup>c</sup>, Mônica M.D. Leão<sup>a</sup>, Camila C. Amorim<sup>a,\*</sup>

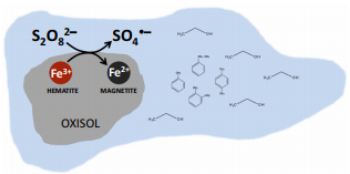
<sup>a</sup> Department of Environmental and Sanitary Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil  
<sup>b</sup> Department of Metallurgical Engineering and Materials, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil  
<sup>c</sup> Department of Chemistry, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil  
<sup>d</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 5253, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

---

**HIGHLIGHTS**

- ISCO was tested with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CaO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by iron in oxisol.
- Ethanol-blended gasoline intensifies the hazards due to high TOC and BTEX content.
- Oxidants in the presence of natural iron in oxisol lead to radical production.
- Intermediates formation suggest different remediation pathways for the oxidants.

**GRAPHICAL ABSTRACT**



10. Título do artigo: “Eco-friendly and Biocompatible Crosslinked Carboxymethylcellulose Hydrogels as Adsorbents for the Removal of Organic Dye Pollutants for Environmental Applications.”

Revista: **Environmental Technology**; Data da publicação: **agosto de 2017**

*Environ Technol.* 2018 Nov;39(22):2856-2872. doi: 10.1080/09593330.2017.1367845. Epub 2017 Aug 28.

**Eco-friendly and biocompatible cross-linked carboxymethylcellulose hydrogels as adsorbents for the removal of organic dye pollutants for environmental applications.**

Capanema NSV<sup>1</sup>, Mansur AAP<sup>1</sup>, Mansur HS<sup>1</sup>, de Jesus AC<sup>1</sup>, Carvalho SM<sup>1</sup>, Chagas P<sup>2</sup>, de Oliveira LC<sup>2</sup>.

 Author information

**Abstract**

In this study, new eco-friendly hydrogel adsorbents were synthesized based on carboxymethylcellulose (CMC, degree of substitution [DS] = 0.7) chemically cross-linked with citric acid (CA) using a green process in aqueous solution and applied for the adsorption of methylene blue (MB). Spectroscopic analyses demonstrated the mechanism of cross-linking through the reaction of hydroxyl functional groups from CMC with CA. These CMC hydrogels showed very distinct morphological features dependent on the extension of cross-linking and their nanomechanical properties were drastically increased by approximately 300% after cross-linking with 20% CA (e.g. elastic moduli from  $80 \pm 15$  to  $270 \pm 50$  MPa). Moreover, they were biocompatible using an in vitro cell viability assay in contact with human osteosarcoma-derived cells (SAOS) for 24 h. These CMC-based hydrogels exhibited adsorption efficiency above 90% (24 h) and maximum removal capacity of MB from 5 to  $25 \text{ mg g}^{-1}$  depending on the dye concentration (from 100 to  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), which was used as the model cationic organic pollutant. The adsorption process of MB was well-fit to the pseudo-second-order kinetics model. The desorption of MB by immersion in KCl solution ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ , 24 h) showed a typical recovery efficiency of over 60% with conceivable reuse of these CMC-based hydrogels. Conversely, CMC hydrogels repelled methyl orange dye used as model anionic pollutant, proving the mechanism of adsorption by the formation of charged polyelectrolyte/dye complexes.

**KEYWORDS:** Dye pollutant removal; adsorption; bio-sorbent; carboxymethylcellulose; environmentally friendly membranes; hydrogels

PMID: 28805161 DOI: [10.1080/09593330.2017.1367845](https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1367845)



11. Pedido de Patente junto ao CTIT e Petrobrás: **“Transformação de GLICERINA residual em produtos de uso petroquímico: obtenção ácido fórmico e éteres verdes via catálise homogênea e heterogênea”**.
12. Patente depositada na UFMG junto ao CTIT: **“Processo de obtenção de nanogel de *clusters* de nióbio com eficiente absorção e liberação controlada de água e nutrientes em solos, produto e uso”**.
13. Pedido de Patente junto ao CTIT: **“Composições farmacêuticas de Nano polioxoniobatos-azul de metileno e seus usos como agentes antimicrobianos e anticancerígenos”**.

Trabalho desenvolvido em parceria com os grupos de pesquisa do professor Rubén Dario Sinisterra Millan, do Departamento de Química da UFMG, com o grupo da professora María Esperanza Cortés Segura, da Faculdade de Odontologia da UFMG, com o professor André Luís Branco Barros e seu aluno de pós-doc Tiago Hilário Ferreira da Faculdade de Farmácia da UFMG. Essa patente resguarda o uso do polioxometalato de nióbio puro e com Azul de metileno como agente antitumoral em células da linhagem HeLa, MRC-5, A431 e L929.