



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA - UNEB
DCET - DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PGQA - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ANDREI SANTOS DA SILVA PAULINO

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE II MEDIADO PELO EXTRATO DA
BIOMASSA - *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard EMPREGANDO OS
SAIS PRECURSORES NITRATO, SULFATO E CLORETO**

Salvador
2022

ANDREI SANTOS DA SILVA PAULINO

SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE II MEDIADO PELO EXTRATO DA BIOMASSA - *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard EMPREGANDO OS SAIS PRECURSORES NITRATO, SULFATO E CLORETO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Salvador

2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Sistema de Bibliotecas da UNEB

P328s

Paulino, Andrei Santos da Silva

Síntese de óxido de cobre II mediado pelo extrato da biomassa - Clitoria Fairchildiana R.A. Howard empregando os sais precursores nitrato, sulfato e cloreto / Andrei Santos da Silva Paulino. - Salvador, 2002.

85 fis.

Orientador(a): Prf. Dr. Cesário Francisco das Virgens.

Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Campus I. 2002.

1.Materiais-Síntese. 2.Cobre. 3.Físico-Química. 4.Nanopartículas.

CDD: 542

ANDREI SANTOS DA SILVA PAULINO

SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE II MEDIADO PELO EXTRATO DA BIOMASSA - *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard EMPREGANDO OS SAIS PRECURSORES NITRATO, SULFATO E CLORETO

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química Aplicada, ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado da Bahia.

Aprovado em ____/____/____.

Banca Examinadora

Orientador Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Profa. Dra. Débora de Andrade Santana - (PGQA/UNEB)

Prof. Dr. Robert Newton da Silva Henriques Magalhães - IFBA

AGRADECIMENTOS

À Deus, aos Orixás e ao Senhor do Bonfim que deram o dom da vida e me acompanham.

À minha mãe e ao meu pai por suas provas de amor incondicional e principais incentivadores.

Aos meus avós maternos, pela sabedoria e apoio.

À minha companheira por ficar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Iuri e Lud, pelo imenso companheirismo e sorrisos.

À minha afilhada, que me dá um novo significado para a palavra amor.

À minha òyá (*olorun kosi pure*) e ao meu *Ojubonã* que me ajudaram a encontrar o caminho.

A técnica Antônia Oliveira pelas análises e parceria;

À toda a equipe do Departamento de Polícia Técnica da Bahia, pelo suporte às análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a infraestrutura analítica.

Aos colegas, amigos e familiares que sempre me apoiaram e incentivaram.

***"Quero ver meus filhos de anel no dedo, aos pés de
Şàngó!"
(Mãe Aninha, Ìyá Obá Biyi)***

RESUMO

O crescente interesse pela geração de materiais por meio de metodologias ecologicamente amigáveis tem sido considerado como uma das novas fronteiras científicas para o século XXI. A obtenção de óxidos simples por síntese química gera vários resíduos tóxicos e danos ao meio ambiente, uma vez que na sua grande maioria os agentes precipitantes empregados são reagentes tóxicos que podem causar impactos negativos, tanto ao meio ambiente como à saúde humana. Nessa perspectiva, esse trabalho propõe diminuir esses impactos através de uma rota simples, rápida e sustentável - síntese verde - uma proposta *eco-friendly*, na substituição do agente precipitante por ser uma alternativa mais segura na geração desses óxidos. O óxido simples escolhido foi oriundo de três sais precursores de: sulfato/nitrato e/ou cloreto de cobre que foram formados na presença do extrato da biomassa. As sínteses verdes utilizam extratos de precursores vegetais em substituição às bases e permitem uma geração mais limpa, substituindo um agente químico com elevado grau de toxicidade e bastante agressivo ao meio ambiente por um conjunto de compostos extraídos de um resíduo sólido, onde se pode destacar ainda a redução de custos. Nesse trabalho os extratos foram obtidos a partir da espécie arbórea *Clitoria fairchildiana* R. A. HOWARD popularmente conhecida como faveira que foi coletada no Bairro de Nazaré nas coordenadas 12°58'52.0"S 38°30'18.9"O, próximo à praça Tereza Cristina Lustosa em 22 de junho de 2019, pela manhã. Da espécie foram coletadas as cascas (C), folhas (F) e sementes (S) que foram lavadas em imersão em água deionizada e em seguida, feito uma rápida lixiviação com ácido nítrico 10 % (v/v) com o intuito de remover as impurezas. Na sequência CFS foram secas em estufas com circulação de ar por 72 horas a 50°C, para uma secagem efetiva e manutenção dos componentes que se degradem a baixas temperaturas. A formação e crescimento de cristais de óxido de cobre II (CuO) foi realizado pelo emprego do método de coprecipitação verde assistida por micro-ondas a partir dos precursores: cloreto de cobre II dihidratado, nitrato de cobre II trihidratado e sulfato de cobre II pentahidratado. A extração ocorreu por refluxo da biomassa tendo como solvente água ultrapura. Foram geradas nove amostras que foram caracterizados por com Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Análise

Termogravimétrica. A partir da análise comparativa dos espectros de FTIR com os resultados dos difratogramas indicaram um possível mecanismo de complexação dos íons Cu^{2+} , sendo este relacionado à ação complexante de compostos fenólicos dos extratos aquosos. Com os resultados das análises termogravimétricas foi possível acompanhar a decomposição térmica dos principais constituintes majoritários, a lignina e a celulose comumente chamados de materiais lignocelulósicos. Por meio dos difratogramas, e das curvas termogravimétricas foi possível observar que a germinação dos sólidos segue uma sequência favorável nitrato>sulfato>cloreto na formação do precipitado mais adequadas para futuras aplicações onde os óxidos de nitrato de cobre II apresentaram maior cristalinidade e fase única de CuO demandando uma menor temperatura de calcinação.

Palavras Chave: Coprecipitação verde; Óxido de Cobre II; *Clitoria Fairchildiana* R. A. HOWARD; Extração mediada por micro-ondas

ABSTRACT

The growing interest in the generation of materials through ecologically friendly methodologies has been considered as one of the new scientific frontiers for the 21st century. The obtention of simple oxides by chemical synthesis generates several toxic residues and damages to the environment, since in its great majority the precipitating agents employed are toxic reagents that can cause negative impacts, both to the environment and to human health. In this perspective, this work proposes to reduce these impacts through a simple, fast and sustainable route - green synthesis - an eco-friendly proposal, in the substitution of the precipitating agent because it is a safer alternative in the generation of these oxides. The chosen simple oxide came from three precursor salts: sulfate/nitrate and/or copper chloride, which were formed in the presence of the biomass extract. The green syntheses use extracts of vegetable precursors to substitute the bases and allow a cleaner generation, substituting a chemical agent with a high degree of toxicity and quite aggressive to the environment by a set of compounds extracted from a solid residue, where the reduction of costs can also be highlighted. In this work the extracts were obtained from the tree species *Clitoria Fairchildiana* R. A. HOWARD popularly known as faveira that was collected in the Neighborhood of Nazareth at coordinates 12°58'52.0 "S 38°30'18.9 "O, near the square Tereza Cristina Lustosa on June 22, 2019. From the species were collected the bark(C), leaves (F) and seeds (S) that were washed in immersion in deionized water and then made a quick leaching with nitric acid 10 % (v/v) in order to remove impurities. Then CFS were dried in air circulating greenhouses for 72 hours at 50°C for effective drying and maintenance of components that degrade at low temperatures. The formation and growth of copper oxide II(CuO) crystals was performed by using the microwave-assisted green coprecipitation method from the precursors: copper chloride II dihydrate, copper nitrate II trihydrate and copper sulfate II, mediated by reflux extraction of biomass with ultrapure water as solvent. Nine samples were generated and characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis. From the comparative analysis of the FTIR spectra with the diffractogram results indicated a possible mechanism of complexation of Cu²⁺ ions,

being this related to the complexing action of phenolic compounds of the aqueous extracts. With the results of thermogravimetric analysis it was possible to follow the thermal decomposition of the main constituents lignin and cellulose commonly called lignocellulosic materials. Through the diffractograms and thermogravimetric curves it was possible to observe that the germination of the solids follows a favorable sequence nitrate>sulfate>chloride in the formation of the precipitate most suitable for future applications where the copper nitrate II oxides showed higher crystallinity and single phase of CuO demanding a lower calcination temperature.

Keywords: Green coprecipitation; Copper Oxide II; Clitoria Fairchildiana R. A. HOWARD; Microwave mediated extraction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:- Energia de nucleação	22
Figura 2: Ilustração de radiação eletromagnética.....	25
Figura 3: Frequências do Espectro Eletromagnético.....	26
Figura 4: Esquema simplificado das formas de aquecimento condutivo e por micro-ondas.....	27
Figura 5: – (A e B) Imagens de MEV de duas microesferas de CuO, mostrando o seu interior;	29
Figura 6: Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A micrografia refere-se à fibra de Eucalipto.	33
Figura 7: Imagem das flores, vagens e copa da árvore.....	36
Figura 8: Estrutura do óxido de cobre II.	38
Figura 9: Fotografias retiradas da espécie <i>Clitoria fairchildiana</i> R. A. Howard das vagens fechadas(a), folhas(b) e sementes(c) que serão conduzidas para a extração	40
Figura 10: Sistema de extração com refluxo acoplado a banho termostático e balão....	42
Figura 11: Obtenção do precipitado de óxido de cobre empregando a folha(F) semente(S) e casca(C) fazendo uso dos agentes precursores nitrato, sulfato e cloreto de cobre	45
Figura 12: Espectro de FTIR do precursor Cloreto de cobre II dihidratado [CuCl ₂ .2H ₂ O]	49
Figura 13: Espectro de FTIR do Precursor Nitrato de Cobre II Trihidratado [Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O].....	50
Figura 14: Espectro de FTIR do Precursor sulfato de cobre II Pentahidratado [CuSO ₄ .5H ₂ O].....	51
Figura 15: Espectros no infravermelho Da <i>Clitoria Fairchildiana</i> R. A. HOWARD – a) Casca, b) Folha e c) Semente.....	53
Figura 16: Espectros de infravermelho da <i>Clitoria fairchildiana</i> – a) Amostra oriundas do extrato da casca com os precursores cloreto (C/Cl ⁻), b) nitrato (C/NO ₃ ⁻) e c) sulfato (C/SO ₄ ²⁻) respectivamente.....	55
Figura 17: Espectros de infravermelho da <i>Clitoria fairchildiana</i> – a) Amostra oriundas do extrato folha com os precursores cloreto (F/Cl ⁻), b) nitrato (F/NO ₃ ⁻) e c) sulfato (F/SO ₄ ²⁻) respectivamente	56
Figura 18: Espectros do infravermelho da <i>Clitoria fairchildiana</i> – a) Amostra oriundas do extrato da semente com os precursores cloreto (S/Cl ⁻), b) nitrato (S/NO ₃ ⁻) e c) sulfato (S/SO ₄ ²⁻) respectivamente	57
Figura 19- Difratograma do óxido de Cobre II monoclinico extraído de base de dados ..	59
Figura 20: Difratograma da Casca <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor cloreto : amostra C/Cl ⁻	60
Figura 21: Difratograma da Casca <i>Clitoria fairchildiana</i> R. A. HOWARD com o precursor nitrato :C/NO ₃ ⁻	62
Figura 22: Difratograma da Casca <i>Clitoria fairchildiana</i> R. A. HOWARD com o precursor sulfato :C/SO ₄ ²⁻	64
Figura 23: Proposta do mecanismo de síntese	66
Figura 24: ICSD <i>brochantite</i> e da <i>posnjakite</i>	68

Figura 25: Difratoograma da Semente da <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor cloreto: S/Cl ⁻	69
Figura 26: Difratoograma da Semente <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor nitrato: S/NO ₃ ⁻	69
Figura 27: Difratoograma da Semente <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor sulfato S/SO ₄ ²⁻	69
Figura 28: Termogramas do extrato da casca <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor cloreto: C/Cl ⁻	70
Figura 29: Termogramas do extrato da casca <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor nitrato: C/NO ₃ ⁻	72
Figura 30: Termogramas do extrato da casca <i>Clitoria fairchildiana</i> com o precursor sulfato: C/SO ₄ ²⁻	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Raios de ânios e suas entropias de hidratação	24
Tabela 2: Massa, em gramas, utilizadas para o preparo da solução dos respectivos percursos.	42
Tabela 3: Simbologia dos códigos de Síntese.....	43
Tabela 4: pH encontrados dos extratos das folhas (F), casca (C) e sementes (S) da biomassa <i>Clitoria Fairchildiana</i> R. A. Howard CFSs	48
Tabela 05: Grupos funcionais referentes aos picos do espectro FTIR	58
Tabela 6: ICDS utilizados para indexação.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Dados para Determinação do Tamanho do Cristalito Amostra C/Cl ⁻	61
Quadro 2: Dados para Determinação do Tamanho do Cristalito Amostra C/NO ₃ ⁻	63
Quadro 3: Dados para Determinação do Tamanho do Cristalito Amostra C/SO ₄ ²⁻	64

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	17
2.0 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS;	19
3.0 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO	20
3.2 SOLUBILIDADE DOS SAIS PRECURSORES	22
3.3 SÍNTESE DE ÓXIDOS EMPREGANDO A TÉCNICA DE MICROONDAS	25
3.3.1 Geração do sólido formado com o emprego do equipamento micro-ondas	26
3.3.2 O emprego da mufla por micro-ondas para tratamento térmico nas sínteses .	28
3.4 SÍNTESE, MORFOLOGIA E APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE COBRE II	28
3.5 O AGENTE PRECIPITANTE	30
3.6 SÍNTESE <i>ECO-FRIENDLY</i>	30
3.6.1 Biomassa.....	32
3.6.2 Precursor vegetal – A espécie <i>Clitoria fairchildiana</i> R. A. Howard	35
3.7 A QUÍMICA DO ÓXIDO DE COBRE	37
4.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	39
4.2 A GERAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE II EMPREGANDO A SÍNTESE <i>ECO-FRIENDLY</i>	40
4.2.1 Coleta e Tratamento <i>Clitoria fairchildiana</i> R. A. Howard	40
4.2.2 Preparo Do Extrato Oriundo da <i>Clitoria fairchildiana</i> R. A. Howard.....	41
4.2.3 Preparo Das Soluções Precursoras Minerais.....	42
4.2.4 A síntese do óxido de cobre II mediada pelo extrato da <i>clitoria fairchildiana</i> R. A. Howard.....	43
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS	46
4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46

4.3.2 Difração de Raios-x (DRX)	46
4.3.3 Análise termogravimétrica e diferencial térmica (TG).....	47
5.0 RESULTADOS	48
5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	49
5.1.1 Análise dos espectros no infravermelho dos precursores minerais.....	49
5.1.2 Espectros no infravermelho da <i>Clitoria Fairchildiana</i> R. A. HOWARD oriundos da folha, casca e semente.....	52
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	59
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)	70
5.3.1 Análise térmica das amostras	70
6.0 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	74
7.0 PONTOS A SEREM PERSEGUIDOS APÓS DEFESA.....	75
8.0 REFERÊNCIAS	76

1.0 INTRODUÇÃO

A agência ambiental norte-americana EPA ("*Environmental Protection Agency*"), lançou em 1991, seu programa "Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição", com o intuito de criar uma linha de financiamento para projetos de pesquisa que incluíssem a prevenção de poluição em suas rotas sintéticas, caracterizando o nascimento da química verde (LENARDÃO, *et al.*, 2003). Em 1993, na Itália, o Consórcio Universitário Química para o Ambiente (INCA), toma força com o objetivo de reunir os pesquisadores que trabalhavam com o tema química e ambiente para a atuação e a prevenção de poluição através da pesquisa em reações, produtos e processos mais limpos (LENARDÃO, *et al.*, 2003). A partir daí, a química verde vem conquistando mais espaço em todo mundo, seja em universidades, indústrias, agências governamentais e organizações não governamentais, fomentando o uso da química para a prevenção da poluição, em ações que reduzam o dano ambiental e à saúde humana.

Na síntese de um material em solução, há duas principais etapas: a primeira é quando a solução se torna supersaturada e se formam os núcleos; e a segunda se caracteriza pelo crescimento das partículas constituídas a partir desses núcleos. A síntese de óxidos em solução empregando o método de coprecipitação, precipita simultaneamente cátions de interesse e suas impurezas sendo usualmente utilizado por apresentar, simplicidade, rapidez, baixo custo. O emprego do método consiste na adição de quantidades estequiométricas do agente precursor em contato com o agente precipitante (hidróxidos de amônia, sódio, potássio) com determinado grau de toxicidade mantendo o controle efetivo do pH, formando um precipitado hidratado que deverá ser conduzido para calcinação gerando o óxido requerido. A aplicabilidade de geração de novos materiais com o intuito de minimizar o contato com agentes agressivos e/ou tóxicos tem levado os pesquisadores a desenvolver metodologias sintéticas que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente - síntese verde ou a síntese *eco-friendly* - promovendo uma síntese menos agressiva.

Nessa dissertação o óxido simples gerado por coprecipitação verde assistida por micro-ondas é o óxido de cobre II que é historicamente utilizado como pigmento para a coloração de vidros, cerâmicas, porcelanas e cristais artificiais; em baterias e eletrodos; em tintas antiincrustação utilizadas no casco de embarcações; fabricação de rayons (fibras têxteis); e remoção de enxofre presente em óleos (PATNAIK, 2003) (SCHLAGER; WEISBLATT; NEWTON, 2006). Atualmente, o óxido de cobre II tem sido largamente estudado por ser relativamente barato de produzir e sua matéria-prima abundante na natureza. E por possuir propriedades ópticas, elétricas, físicas e magnéticas excelentes. Na forma de nanopartículas, existe grande interesse na aplicação do CuO em diversas áreas, como: catalisador, células fotovoltaicas, sensores de gás, células eletroquímicas, mídia de armazenamento magnético, etc.; com grandes vantagens na performance quando comparadas com o material na forma macroscópica (bulk) (PHIWDANG *et al.*, 2013).

As sínteses verdes utilizam extratos de precursores vegetais em substituição aos agentes precipitantes e permitem uma geração mais limpa, substituindo um agente químico com grau de toxicidade e agressivo ao meio ambiente por um conjunto de compostos extraídos de um resíduo sólido, onde se pode destacar ainda a redução de custos e o aproveitamento de resíduos. A relevância desse trabalho é indicar para a comunidade científica quais dentre os sais precursores mais empregados nas sínteses inorgânicas é o mais favorável para o crescimento e germinação do precipitado mediado pela extração por refluxo da biomassa da espécie *Clitoria fairchildina* R. A. Howard tendo como solvente água deionizada.

Nessa perspectiva serão obtidos óxidos de cobre II por uma possível rota de síntese ecologicamente mais amigável, utilizando extratos vegetais em substituição a substâncias agressivas, reduzindo custos, visando melhoria e o desenvolvimento das ciências dos materiais.

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese verde de óxido simples tendo como precursores os sais de: nitrato, cloreto e sulfato de cobre II mediada pelo extrato aquoso da planta *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard das suas diferentes partes (casca, folha e sementes) que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS;

(i) Investigar o comportamento dos precursores nitrato, sulfato e cloreto na síntese de óxidos simples;

(ii) Avaliar a eficiência da síntese mediada pela espécie *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard;

(iii) Caracterizar por técnicas convencionais os óxidos gerados pela síntese verde oriunda do uso de *Clitoria Fairchildiana* R. A. Howard;

(iv) Escolher entre os precursores o mais eficiente da síntese verde na geração do óxido de cobre II.

3.0 REVISÃO DA LITERATURA

A geração, o desenho, suas dimensões, a forma, o recobrimento, estabilidade, a funcionalização da superfície, a morfologia, o padrão de seus constituintes e tudo aquilo que permite controlar o processo de síntese em solução, representa um tema de pesquisa viável e importante na área da ciência dos materiais. A compreensão dos mecanismos reacionais tem permitido o desenvolvimento de sínteses mais limpas com diversas possibilidades de aplicações, o que tem propiciado o aperfeiçoamento de metodologias mais adequadas para a obtenção destes materiais tanto para pesquisa fundamental quanto para novas aplicações tecnológicas.

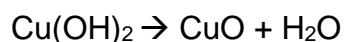
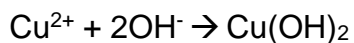
3.1 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Entre as metodologias de síntese de nanopartículas de óxidos simples, a denominada coprecipitação, apresenta um grande número de vantagens como homogeneidade química, baixas temperaturas de reação, obtenção de partículas finas, produtos com boa reatividade e uniformidade, tempo de reação relativamente pequeno, e possibilidade de processamento em grande escala (SUH et al. 2012). Esse método consiste basicamente da mistura de sais que contenham o íon de interesse em solução aquosa e posterior precipitação com hidróxido. É um método relativamente simples e eficiente para obter partículas dentro de um largo espectro de tamanho de 5-180 nm (SUH et al. 2012).

O mecanismo de síntese de óxidos metálicos divalentes propõe que os íons metálicos são inicialmente hidrolisados formando rapidamente hidróxidos do tipo $M(OH)_2$ (JOLIVET, 2000). Porém, para íons do tipo Cu^{+2} , o composto $Cu(OH)_2$ formado (com o íon de cobre em uma estrutura de coordenação quadrado planar) possui uma estrutura instável sendo convertido em rapidamente em CuO de cor preta após um aquecimento moderado ou em pH elevado.

Há formação de um precipitado azul $Cu(OH)_2$ imediatamente após a adição de íons OH^- na solução de precursor, o qual se torna marrom em seguida pela formação de nanopartículas de CuO (EL-NAHHAL et al., 2012).

A síntese é assim realizada de acordo com as equações químicas:

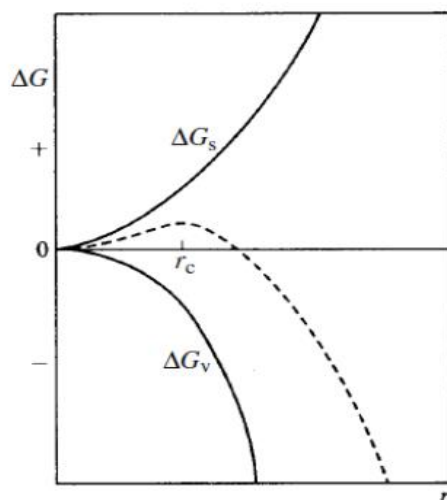


A formação de precipitados (cristalização) ocorre em duas fases: a nucleação e o crescimento. Na nucleação, os solutos formam um agregado desordenado que passa por um processo de organização formando uma estrutura ordenada capaz de crescer e formar partículas maiores.

Esta nucleação pode ocorrer sobre partículas de impurezas em suspensão ou em contato com a superfície do recipiente. A utilização de soluções supersaturadas pode levar a formação de partículas diminutas ou de uma dispersão coloidal, pois o excesso de soluto torna o processo de nucleação mais rápido do que o crescimento das partículas (HARRIS, 2012).

A nucleação heterogênea ocorre quando uma outra espécie química ou uma impureza precisa ser adicionada (SUNAGAWA, 2005). A energia de nucleação, ΔG , é a soma da energia gerada pela coagulação dos átomos na formação da partícula, $-\Delta G_v$, que é proporcional ao cubo do raio da partícula; e a energia ganha pela criação da superfície, $+\Delta G_s$, que é proporcional ao quadrado do mesmo raio. O crescimento das partículas necessita que os agregados superem um determinado raio crítico, r_c , acima deste raio crítico os aglomerados não se dissociam e podem aumentar seu tamanho. Na figura 1, podemos observar que a energia resultante tem um ponto de máximo quando o raio cresce até atingir r_c e diminui a partir deste ponto (SUNAGAWA, 2005).

Figura 1:- Energia de nucleação ΔG em função do raio r de um núcleo, r_c é o raio crítico a partir do qual o crescimento é espontâneo.



Fonte: Sunagawa (2005).

3.2 SOLUBILIDADE DOS SAIS PRECURSORES

A avaliação das relações entre a concentração de soluto dissolvido em um solvente em equilíbrio com o soluto não dissolvido, à temperatura e pressão especificadas, é fundamental para uma melhor compreensão dos resultados das sínteses. O tamanho molecular (ou iônico), a polaridade (ou carga), forças dispersivas e dipolares, ligações de hidrogênio e a temperatura são fatores que se destacam na determinação da solubilidade e devem ser considerados para seu entendimento.

Em um cristal iônico, vencer as intensas atrações eletrostáticas depende de fenômenos que se oponham a essas atrações, permitindo a formação de soluções iônicas (SILVA; MARTINS; ANDRADE, 2004). A capacidade de um sal se dissolver em um solvente está associada à entalpia de dissolução e ao calor envolvido na dissolução de uma substância em um dado solvente à pressão constante (PILLA, 1979). O balanço energético pode ser determinado pelo somatório das etapas de perda ou ganho de energia. A energia resultante nesse processo pode ser calculada pela equação 01:

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta H(\text{solute-solvente}) - \Delta H(\text{solute-solute}) - \Delta H(\text{solvente-solvente}) \quad \text{Equação 1}$$

Supostamente, as atrações eletrostáticas entre cargas opostas, interação íon-íon (solute-solute), é muito maior que as atrações entre íon-dipolo (solute - solvente) e ainda maior do as dipolo-dipolo (solvente -solvente). Mas, existe uma quantidade elevada de interações íon-dipolo atuando em cada íon. A energia de interação soluto-solvente torna-se grosseiramente da mesma ordem de grandeza da energia de coesão entre cátions e ânions, enquanto que as interações solvente-solvente tornam-se negligenciáveis nas adjacências dos íons comparadas à magnitude dessas (SILVA; MARTINS; ANDRADE, 2004).

Para sais solúveis, em muitos casos a entalpia de dissolução para compostos iônicos em água é positiva ($\Delta_{\text{sol}}H > 0$), aumento da energia do sistema. Como a espontaneidade do fenômeno está no sentido de diminuição da energia livre de Gibbs:

$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0) \quad \text{Equação 2}$$

O segundo termo pode acabar compensando o ganho de energia do meio. Desta forma, entropia de solvatação para íons provenientes da dissociação do sal é fundamental para a espontaneidade e consequente solubilização. Quando a entropia é positiva, a organização das moléculas de água em torno do íon é menor que em torno do cátion H^+ . Já se a entropia for negativa, a organização das moléculas de água em torno do íon será maior que em torno do íon H^+ .

Essas relações energéticas de afastamento dos íons, dispersão deles no soluto e organização de moléculas do solvente ao seu redor possuem relação de dependência com a da carga e raio dos íons. A atração coulombiana entre íons pode ser expressa por meio da equação 3 :

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon r}$$

Equação 3

E = energia eletrostática entre um par de íons

Z^+ e Z^- = números de carga dos íons

ϵ = permissividade do meio

r = distância de separação dos íons

A força eletrostática depende diretamente da carga dos íons, íons de carga baixa apresentam energia reticular menor. Outro fator é permissividade do meio, solventes mais polares oferecem uma “blindagem” aos íons em solução, favorecendo a dissolução.

Por fim, ainda podemos destacar a distância de separação entre os íons, que é inversamente proporcional a energia reticular. Logo, Íons maiores com carga pequena contribuem favoravelmente para o processo de solubilização dos sais. Enquanto que para íons muito menores com carga elevada, aumenta a energia reticular e a contribuição entrópica desfavorece a solubilização. Por outro lado, Íons com carga elevada e pequenos favorecem a organização das moléculas e conseqüentemente, desordem da solução. A tabela 1 apresenta a comparação entre raios de ânions e sua respectiva entropia de hidratação.

Tabela 1: Raios de ânions e suas entropias de hidratação

Ânion	$r_{\text{ânion}} / \text{pm}$	$S^\circ / \text{J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ (ânion hidratado)
F ⁻	136	-13,8
Cl ⁻	181	56,6
Br ⁻	195	82,6
I ⁻	216	106,5
OH ⁻	119	-10,9
HCO ₃ ⁻	142	98,4
CH ₃ CO ₂ ⁻	148	87,0
CO ₃ ²⁻	164	-50,0
NO ₃ ⁻	165	146,7
ClO ₄ ⁻	226	184,0
SO ₄ ²⁻	244	18,5

Fonte: Elaboração de SILVA; MARTINS; ANDRADE, 2004.

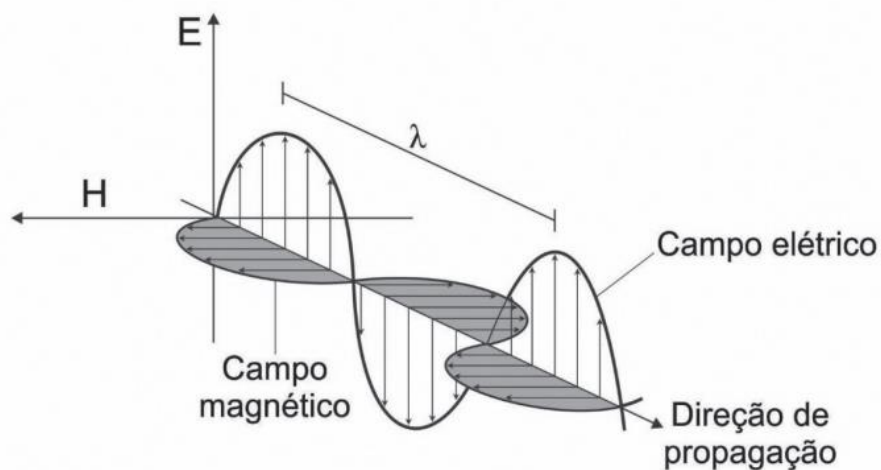
Desta forma, é de se esperar que os nitratos frente aos precursores cloreto e sulfatos apresentem uma maior solubilidade. Sua carga pequena de -1, tamanho elevado comparado ao do Cu²⁺ (72 Å), favorecem a baixa energia de rede. Ainda que a diferença de tamanho entre o cloreto e o sulfato em relação ao Cu²⁺ seja maior que a do

nitrato, a organização das moléculas de água ao redor dos íons NO_3^- é tão mais pronunciada que desfavorece de maneira intensa a desorganização da solução.

3.3 SÍNTESE DE ÓXIDOS EMPREGANDO A TÉCNICA DE MICROONDAS

Micro-ondas é uma radiação eletromagnética, ou seja, se propaga no vácuo a uma velocidade de $2,997 \text{ m.s}^{-1}$. Como toda radiação eletromagnética pode ser descrita por meio de seus campos elétrico e magnético, diferindo das demais pelo comprimento de onda e frequência de propagação. Abaixo ilustração da radiação eletromagnética:

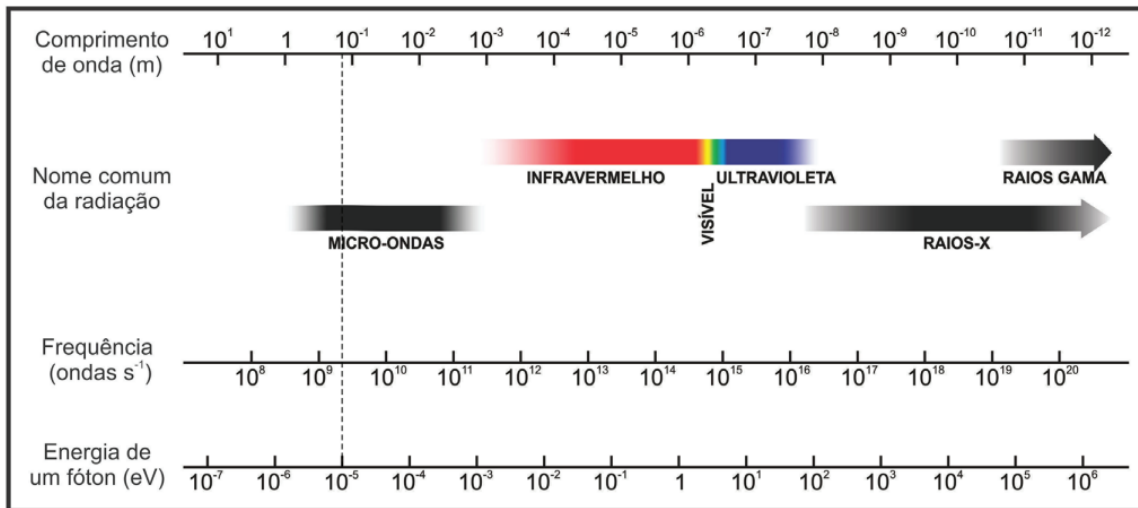
Figura 2: Ilustração de radiação eletromagnética



Fonte: (KRUG et al, 2008).

. Sua baixa frequência a caracteriza como radiação não ionizante (KRUG et al, 2008). Cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 MHz a 300 GHz (Figura 3).

Figura 3: Frequências do Espectro Eletromagnético



Fonte: (KRUG et al, 2008).

De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 74 e 22125 ± 125 MHz.

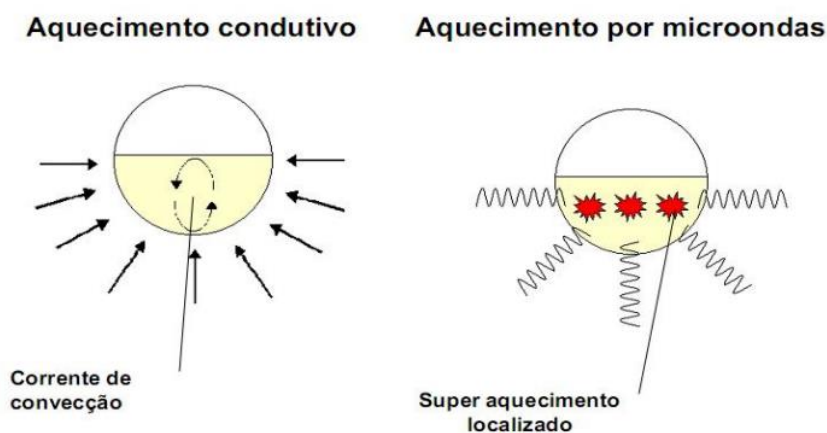
3.3.1 Geração do sólido formado com o emprego do equipamento micro-ondas

Os fornos de radiação micro-ondas comerciais, fabricados para uso doméstico ou para laboratórios, empregam radiação micro-ondas com frequência de 2450 MHz. A potência, que é gerada em um forno de radiação micro-ondas do tipo doméstico ou analítico, normalmente é superior a 600 W. Alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1500 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até $21510 \text{ cal min}^{-1}$ ($1 \text{ kW} = 239 \text{ cal s}^{-1}$) (KRUG et al, 2008).

A formação do sólido por aquecimento em radiação micro-ondas é um processo mais rápido, eficiente e seguro em comparação ao aquecimento condutivo. Isso se deve à homogeneidade do aquecimento, a radiação micro-ondas é absorvida diretamente por todas as moléculas da solução aquosa, provocando movimentos rotacionais, alcançando assim uma temperatura elevada muito rapidamente. Por sua vez, no aquecimento condutivo, como o próprio nome sugere, a transferência de calor ocorre por condução, levando assim um tempo maior para alcançar a temperatura

desejada (SKOOG et al, 2006; KRUG et al, 2008). A Figura 4 apresenta o esquema simplificado para as diferentes formas de aquecimento.

Figura 4: Esquema simplificado das formas de aquecimento condutivo e por micro-ondas



Fonte: (KRUG et al, 2008).

. No aquecimento por micro-ondas ocorre a interação da radiação com os íons dissolvidos e com os solventes polares, provocando os fenômenos de migração iônica e rotação de dipolos. A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos em solução. O campo elétrico oscilante produzido pelas micro-ondas promove o deslocamento dos íons dissolvidos em direção aos polos com cargas opostas. Este deslocamento produz um fluxo de corrente cujo movimento sofre resistência causada pelas outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como consequência ao deslocamento ocorre a produção de calor elevando a temperatura da solução. Já o fenômeno da rotação de dipolos corresponde ao efeito do campo elétrico oscilante das micro-ondas sobre as moléculas que possuem momento dipolar induzido ou permanente. Como as ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivos e negativos alternados, isso causa desordem e agitação das moléculas dipolares, logo a energia absorvida para o realinhamento das moléculas é transformada em calor (KRUG e colaboradores, 2008).

3.3.2 O emprego da mufla por micro-ondas para tratamento térmico nas sínteses

O tratamento térmico é o aquecimento e/ou resfriamento realizado nos materiais com o intuito de alterar as suas propriedades e investigar o seu comportamento térmico. Esse tipo de tratamento pode causar modificações microestruturais que permitem alterar propriedades: mecânicas, físicas, químicas e biológicas.

A mufla convencional utiliza uma câmara metálica com revestimento interno feito de material refratário equipado com resistências fornecendo aquecimento ao material. Já o tratamento térmico, empregando mufla por micro-ondas, permite o aquecimento do material por causa migração de íons e rotação de dipolos, como descrito acima permitindo que o material sofra calcinação e/ou sinterização.

O processo de calcinação envolve eliminação de voláteis e decomposição de grupos orgânicos (PEREIRA, 2013).

A sinterização aglomera os grãos de materiais de alto ponto de fusão (PEREIRA, 2013). Este processo diminui a porosidade e é favorecido pelas altas temperaturas (STANMORE; GILOT, 2005).

3.4 SÍNTESE, MORFOLOGIA E APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE COBRE II

O óxido de cobre II (CuO), desperta atenção devido a sua vasta aplicação tecnológica, tal como sensores de gás, baterias, agentes bactericidas/fungicidas, e como catalisador (GAO et al., 2009). Entretanto, os mecanismos responsáveis pelo processo de crescimento anisotrópico dos cristais de CuO em solução e predição da forma não estão completamente elucidados. Os trabalhos mais comuns lidam com a síntese de nanopartículas no estado sólido ou na fase de vapor (JIANG; HERRICKS; XIA, 2002) (GUAN et al., 2010). A literatura ainda apresenta diversos exemplos de sínteses de CuO com diferentes morfologias, tais como nanoflores (ZHU et al. 2007); nanofios (JIANG; HERRICKS; XIA, 2002), microesferas (HE, 2007) e ouriços-do-mar (Xu et al., 2009). LIU (2004), gerou um material em mesoescala, um cristal de CuO que se apresentava em forma de microesferas de CuO sintetizadas a partir de pontas de pequenos cristais que contêm ainda nanofitas unidimensionais ainda menores, Figura5.

Figura 5: – (A e B) Imagens de MEV de duas microesferas de CuO, mostrando o seu interior; (C) organização em diferentes escalas: (1) agregação orientada de nanofibras de CuO, e (2) alinhamento concêntrico das partículas



Fonte: LIU, 2004

Entre os diversos óxidos, o óxido de cobre II é um material semiconductor com excelentes propriedades físico-químicas. Suas potenciais aplicações são diversas, como nos campos da catálise, sensores de gases e de conversão de energia solar, entre outros (PHIWDANG, 2013). Em catálise, sob a forma de nanopartículas, como catalisador heterogêneo foi utilizado em reações de arilação de amidas, sejam elas cíclicas ou não (HALDER et al., 2017) e em reações de acoplamento envolvendo as ligações C-N, C-O e C-S (GAWANDE et al., 2016; TRIVEDI et al., 2014). As nanopartículas de óxido de cobre II também são empregadas como catalisadores em reações click, para a obtenção de anéis triazolínicos, que são resultantes da cicloadição entre uma azida orgânica e um alcino (SASIDHARAN et al., 2020; WANG et al., 2017). Já para detecção de gases, o CuO possui grande potencial pois apresenta boa sensibilidade a gases redutores como por exemplos na detecção de etanol (GUAN et al., 2010), NO_x (KIM, et al., 2008), peróxidos (GU, 2010), glicose (ZHANG et al., 2014), CO (LIAO et al., 2009) e NH₃ (BEDI; SINGH, 2010). No entanto, os mecanismos envolvidos nas superfícies de sensores a base de CuO, e na maioria dos semicondutores do tipo-p, ainda são pouco explorados e necessitam de modelos mais elucidativos que expliquem a interação do material nanoestruturado com o gás que se pretende analisar.

Apresenta ainda efeito bactericida e fungicida, devido a essa característica possui aplicações na agricultura, na marinha e na medicina (ZHANG et al., 2014). Suas características antimicrobianas são garantidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos que classifica o cobre e suas ligas como responsáveis por eliminar 99,9% das bactérias em 2h quando aplicados em superfícies sólidas (ANANTH et al., 2014).

3.5 O AGENTE PRECIPITANTE

Os agentes precipitantes são em sua maioria bases inorgânicas, as mais usadas são o hidróxido de sódio e o hidróxido de amônio. A rota sintética mais comum para a precipitação de espécies de interesse é na presença de uma base forte (FUKUDA; NAGATA, 2014). As técnicas convencionais apresentam algumas desvantagens, como a liberação de produtos químicos tóxicos para o meio ambiente, alto consumo de energia e custo elevado (BUAZAR, 2019).

3.6 SÍNTESE *ECO-FRIENDLY*

O mundo se encontra preocupado com a questão ambiental, e com isso, tem-se refletido bastante sobre a utilização pelo homem dos recursos naturais do planeta. Nos meios acadêmico e científico, com frequência, encontram-se termos novos, como arquitetura ecológica, construção sustentável, engenharia verde, cobertura verde, e outros, que vêm sendo, aos poucos, introduzidos no cotidiano da sociedade. (BRAUN, 2005).

Na última década do século XX, química verde aparece como resultado das necessidades de resposta às questões ambientais, permitindo um desenvolvimento ecológico e sustentável. A química verde tem como principal objetivo mitigar ou erradicar o uso de substâncias nocivas buscando contribuir com o desenvolvimento de tecnologias e ações para a sociedade, economia e ambiente a partir de um conjunto de doze princípios fundamentais (ANASTAS; WARNER, 1998), que são enunciados em seguida:

1. Prevenção - é mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois de serem produzidos;
2. Economia de átomos - As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
3. Síntese Segura - Desenvolvimento metodologias sintéticas que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
4. Desenvolvimento de Produtos Seguros - Deve-se projetar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;
5. Uso de Solventes e Auxiliares Seguros - A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
6. Busca pela Eficiência de Energia - Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam de ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambiente;
7. Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis - O uso de biomassa como matéria-prima deve ser incentivado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
8. Evitar a Formação de Derivados - Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;
9. Catálise - O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;
10. Produtos Degradáveis - Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição A monitorização e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, deve procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

3.6.1 Biomassa

A expressão biomassa foi utilizada pela primeira vez por Eugene Adam, para designar material produzido por todos os seres vivos (animais, vegetais, fungos e protistas) em seus diferentes processos, isto é, a matéria orgânica viva, desde quando fixa energia solar nas moléculas constituintes de suas células, passando por todas as etapas da cadeia alimentar ou trófica (BRISTOTI E SILVA, 1993).

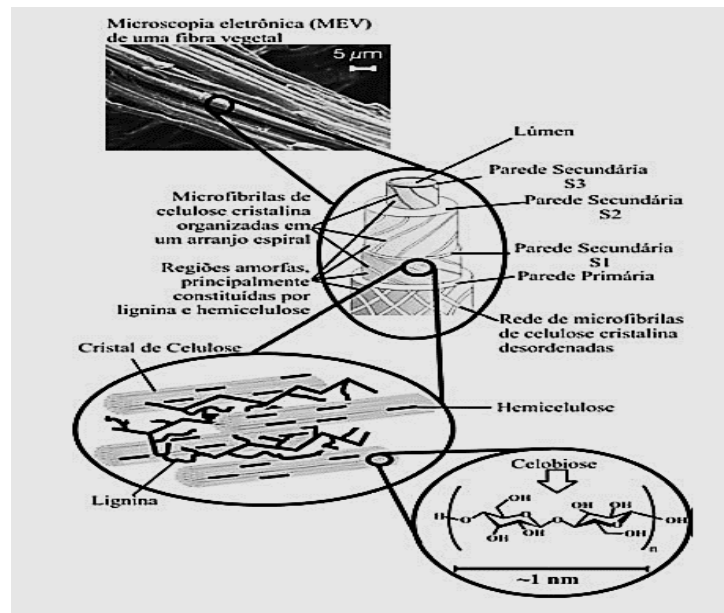
Mais tarde, o Parlamento Europeu por meio da Diretiva 2001/77/CE, relativa à promoção da eletricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da eletricidade, de 27 de setembro de 2001, constitui que biomassa é a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

Mais recentemente, Higman e Van der Burgt (2003) *apud* Fonseca (2009) estabelecem, de forma mais ampla, que biomassa é combustível ou matéria bruta derivados de organismos que estiveram vivos recentemente, excluindo, portanto, os combustíveis fósseis. O Conceito de Biomassa mais atual surge em 2011, quando (NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2011) amplia informando que biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal e ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada em biomassa natural, produzida e residual. (NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2011).

A biomassa de origem vegetal possui em, sua composição, constituintes majoritários do tipo: celulose, hemicelulose, lignina e pectina, comumente chamados de materiais lignocelulósicos destacando como principais constituintes a lignina e a celulose (DERMIBAS, 2008; BABEL; KURNIAWAN, 2003), que possuem grupos funcionais (álcool, aldeído, cetonas, ácidos carboxílicos, entre outros) capazes de promover a interação com uma gama de metais.

As características estruturais dos materiais lignocelulósicos são variáveis devido à celulose possuir um emaranhado fibroso com distintos arranjos organizacionais conduzindo à vários estados de polimorfismo que apresentam cristalinidade diferente. Esse emaranhado é considerado como compósitos de celulose, no formato de fibrilas, envoltas por uma matriz de lignina e hemicelulose, que além de proporcionar coesão e proteção mecânica, age como barreira natural à degradação microbiana (MOTA, 2020; CARVALHO, 2020; CASTRO 2020). A estrutura de cada fibra lignocelulósica é disposta em uma série de camadas complexas que são constituídas por paredes como pode ser observado na Figura 06.

Figura 6: Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A micrografia refere-se à fibra de Eucalipto.



Fonte: (SILVA et al., 2009)

A parede primária é mais fina e se deposita durante o crescimento das células circundando uma parede denominada secundária constituída por três camadas (S1, S2 e S3). A camada intermediária (S2 consiste em uma série de microfibrilas) e determina as propriedades mecânicas da fibra (SILVA et al., 2009).

Abaixo destacamos informações essenciais sobre os constituintes da biomassa:

(i) Celulose

A celulose, é um dos mais abundantes biopolímeros naturais e renováveis na terra, está largamente presente em várias formas de biomassas como árvores, plantas e bactérias. A unidade da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas (ASHTER, 2018) e por ligações β -1,4-glicosídicas com fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$. Estas unidades repetitivas possuem seis grupamentos hidroxila capazes de formar ligações de hidrogênio inter e intramolecular proporcionando a formação de cristais praticamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos. Apesar de possuir regiões altamente cristalinas, a celulose possui regiões altamente desordenadas (amorfas) (BAJPAI, 2017).

(ii) Hemicelulose

A hemicelulose ocorre associada à celulose nas paredes celulares na forma de polissacarídeos que se caracterizam pela sua insolubilidade em água e solubilidade em soluções alcalinas. A natureza química das hemiceluloses ainda não é totalmente esclarecida, contudo sabe-se que possui natureza altamente amorfa com baixo grau de polimerização (SILVA et al., 2009). Consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose) (SILVA et al., 2009) e seis carbonos (como galactose, glucose e manose) e ácidos urônicos (SILVA et al., 1998).

(iii) Lignina

O termo lignina é derivado do latim *lignum*, que significa madeira. A lignina é o segundo material biológico mais abundante no planeta, compreendendo 15-25% do material seco de plantas. A lignina é resultado da polimerização de álcoois cinâmicos (GELLERSTEDT and HENRIKSSON, 2008), apresentando variadas estruturas dependendo do tipo de planta. Associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, a lignina é um material hidrofóbico e atua como um cimento promovendo coesão entre as fibras e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre a celulose e a lignina é ocasionada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose.

(iv) Pectina

Pectinas ou poliuronídeos são geralmente considerados polissacarídeos ricos em ácido galacturônico que ocorrem na lamela média e em outras membranas da parede celular. De um modo geral, são constituídas por polímeros lineares de ligações α -(1→4) de ácido galacturônico (aproximadamente 65% da cadeia- domínio homogalacturonana) e resíduos de ramnogalacturonanas I e II, que consistem de unidades de ácido galacturônico alternadas com unidades específicas de ramnose [\rightarrow 4)- α -D-GalA-(1→2)- α -L-Rha-(\rightarrow)]. Nesta região ocorre perda da linearidade, devido a leves dobraduras da cadeia principal. Ainda os resíduos de ramnose carregam outros açúcares como D-galactose, D-arabinose, D-fucose, 2-O-metilfulcose, D-apiose e outros que variam em proporções dependendo da sua fonte (MESBAHI *et. al*, 2005; BROWNLEADER *et. al*, 1999; WILLATSA *et. al*, 2006).

3.6.2 Precursor vegetal – A espécie *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard

A espécie arbórea *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard (Figura 06) é uma árvore da família Leguminosae e subfamília Faboideae, tendo como sinonímia *Clitoria racemosa* Benth, é popularmente conhecida como faveira, sombra de vaca, sombreiro ou palheteira. É uma planta que se adapta em solos férteis e úmidos e sua principal ocorrência é nos Estados da Amazonas, Pará, Maranhão e Tocantins (LORENZI, 2002). Suas folhas são esverdeadas e frondosas enquanto os seus frutos no formato de espadas curvas e verdes, quando maduros apresentam a coloração castanha. A morfologia das folhas e semente, são homogêneas em todas as fases, demonstrando aspectos que são utilizados na identificação da espécie. Abaixo imagem das partes na Figura 7.

Figura 7: Imagem das flores, vagens e copa da árvore.



<http://gardeningwithwilson.com/tag/clitoria-fairchildiana%E2%80%8F/> acesso em 20/09/2021

Segundo Barroso (1991), o gênero possui essa denominação devido ao formato de suas flores semelhantes a clitóris, sendo uma característica marcante das espécies do gênero. Caracteriza-se como uma espécie arbórea de médio à grande porte, com copa frondosa e flores violáceas em rácermos pêndulares e fruto sendo um legume deiscente (SILVA, 2008, COSTA, 2011). As cores de flores, frutos e folhas se devem a presença das mais de 9000 variedades de flavonoides identificadas no gênero (De GROOT, 1998, WILLIAMS, 2004).

Por apresentar essas características, além de rústica, de crescimento rápido e flores atraentes (floração no verão), é muito usada para arborização urbana e rural de parques, jardins e estradas (SILVA, 2008, COSTA, 2011). Sendo bastante útil nos reflorestamentos heterogêneos destinados à reconstituição da vegetação e recuperação de áreas degradadas (LORENZI, 1992; PORTELA et al., 2001).

São encontradas em sua maioria em regiões tropicais e subtropicais (SILVA, 2002). Está distribuída principalmente em países tropicais da América do sul e Caribe, não é endêmica do Brasil, mas sua origem também não é conhecida (RANDO, 2014).

A madeira extraída da árvore se apresenta moderadamente pesada e com resistência média, na construção civil é empregada na divisão de casas, forros, confecção de brinquedos e caixotes (PAULA e ALVES, 1997; GUAJARÁ et al., 2003).

Destacamos aqui algumas investigações realizadas a cerca da faveira. Breno Marques da Silva e Silva e Fabiola Vitti Môro em sua nota técnica publicada na Revista Brasileira de Sementes (2008), teve como objetivo caracterizar morfo-biometricamente o fruto, a semente e descrever o desenvolvimento pós-seminal da faveira. Já Leite (2012), em sua dissertação de mestrado teve como objetivo isolar e caracterizar uma lectina presente em sementes de *Clitoria fairchildiana*, avaliar o potencial fitoterápico e farmacológico (antinociceptivo, pró e antiinflamatório, hemolítico, antibacteriano e antifúngico) desta lectina. Em 2020, Padua em sua Tese de doutorado apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, nos deixa uma grande informação técnica de que a faveira possui um arsenal químico de defesa em suas sementes com alto potencial biotecnológico. Nessa busca das potencialidades da biomassa até os dias atuais não encontramos na literatura aberta nenhum trabalho empregando a espécie como agente precipitante para geração de óxidos simples ecologicamente amigável.

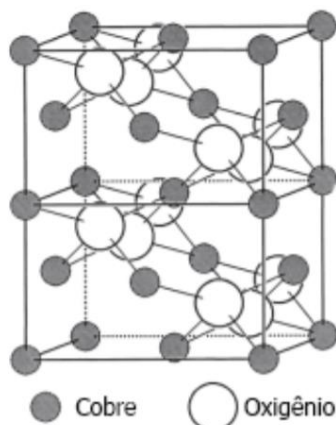
3.7 A QUÍMICA DO ÓXIDO DE COBRE

Os óxidos metálicos apresentam uma grande diversidade no que concerne estrutura, propriedades físicas e químicas. A extensa classe desses materiais se deve à variedade de estados de oxidação e número de coordenação, permitindo um conjunto de arranjos cristalinos e estruturas eletrônicas. Os materiais dessa classe podem exibir características isolantes, semicondutores, condutores ou magnéticas (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ-GARCIA, 2007).

O cobre é classificado como elemento de transição porque em seus estados de oxidação típicos de +1 e +2 possuem os orbitais *d* semipreenchidos, formando os óxidos binários, óxido de cobre I (Cu_2O) e o óxido de cobre II (CuO). Na natureza, o óxido de cobre II (CuO) ocorre como o mineral tenorita.

O óxido de interesse apresenta átomos de cobre II rodeados por quatro átomos de oxigênio com geometria classificada como quadrado planar. Seu grupo espacial é $C2/c$ e o sistema cristalino monoclinico, seus parâmetros de rede são: $a=4,6837(5)$, $b=3,4226(5)$, $c=5,1288(6)$ e $\beta=99,54(1)^\circ$. Os quatro átomos de oxigênio estão dispostos a uma distância de $1,96 \text{ \AA}$ e dois outros átomos de oxigênio estão dispostos a $2,78 \text{ \AA}$. Os ângulos O-Cu-O são diferentes, dois com $84,5^\circ$ e dois com $95,5^\circ$ (WOLD; DWIGHT, 1993), Figura 8 demonstra a estrutura tridimensional do CuO.

Figura 8: Estrutura do óxido de cobre II.



Fonte: Wold e Dwight (1993).

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

Neste item é apresentado: a descrição dos materiais e reagentes utilizados, o procedimento de coleta do precursor vegetal, tratamento prévio, forma de extração e geração do óxido de cobre II.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Água deionizada
- Moinho de Facas
- Processador do tipo: Liquidificador Doméstico
- Cloreto de cobre II dihidratado (VETEC) [CuCl₂.2H₂O]
- Nitrato de cobre II trihidratado (VETEC) [Cu(NO₃)₂.3H₂O]
- Sulfato de cobre II pentahidratado (VETEC) [CuSO₄.5H₂O]
- Balança analítica
- Banho ultratermostáticos Quimis
- Balão de fundo redondo de 125 mL
- Béquer de 1000 ml béquer de 1000 ml
- Condensador de bolas
- Espátula em material inoxidável
- Funil de Vidro
- Mufla de micro-ondas MFL - 1000
- Papel de filtro (Whatman nº 40).
- pHmetro
- Placa de aquecimento
- Reator de micro-ondas CEM Discovery
- Termômetro

4.2 A GERAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE II EMPREGANDO A SÍNTESE ECO-FRIENDLY

4.2.1 Coleta e Tratamento *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard

O precursor vegetal, *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard, foi coletado em cinco árvores as margens de vias urbanas, entre a Avenida Presidente Costa e Silva (CEP 40050360) e o Boulevard América (CEP 40050320), ambas no Bairro de Nazaré – Salvador-Bahia, nas coordenadas 12°58'52.0"S 38°30'18.9"O, próximo à praça Tereza Cristina Lustosa em 22 de Junho de 2019, início do inverno do hemisfério sul. O precursor se caracteriza por folhas e vagens. Por um processo de catação, foram separadas as partes: folhas(F) e vagem. As folhas tiveram os pecíolos retirados, o fruto (vagem) foi aberto e cortado tendo suas sementes (S) retiradas e separadas da casca (C), conforme Figura 9.

Figura 9: Fotografias retiradas da espécie *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard das vagens fechadas(a), folhas(b) e sementes(c) que serão conduzidas para a extração



Fonte: Autor

Folhas, casca e semente da vagem, foram lavadas em imersão em água deionizada e em seguida, feito uma rápida lixiviação com ácido nítrico 10 % (v/v) com o intuito de remover as impurezas, uma vez que as árvores se localizam em vias urbanas, conhecidas com avenidas de vale, com um grande fluxo de veículos automotivos. Na sequência CFS foram secas em estufas com circulação de ar por 72 horas a 50°C, para uma secagem efetiva e manutenção dos componentes fenólicos que se degradem a baixas temperaturas. Em seguida, o material foi triturado em um moinho de facas e em seguida em um processador gerando os sólidos com as simbologias C, F e S que foram peneirados a 80 *mesh*.

4.2.2 Preparo Do Extrato Oriundo da *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard

Empregando-se a extração por refluxo e tendo como solvente água deionizada, o preparo dos extratos contou com 3 ensaios, onde 30 gramas de cada uma das partes do vegetal (casca da vagem, folha e semente) foram acondicionados, separadamente, em balões de fundo chato de 1000ml. Para o processo de extração usou-se 500 ml da água ultrapura, por meia hora após o início da ebulição empregando uma placa agitadora de aquecimento acoplado a um banho termostático Figura 09. Esta proporção fora adotada com base no reportado na literatura em sínteses e extrações similares (VIDOVIX et al., 2019).

Figura 10: Sistema de extração com refluxo acoplado a banho termostático e balão



Fonte: Autor

Todos os extratos obtidos foram medidos o pH final da extração e em seguida transferidos para serem acondicionados em geladeira numa temperatura de 2 a 8 °C com o objetivo de preservar sua integridade.

4.2.3 Preparo Das Soluções Precursoras Minerais

Os sais precursores, cloreto de cobre II dihidratado $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de cobre II trihidratado $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e sulfato de cobre II pentahidratado $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ todos marca VETEC, foram avolumados em balões de 1000 ml para concentração de $0,03 \text{ molL}^{-1}$ gerando três soluções. As massas utilizadas no preparo das soluções esta na Tabela 2.

Tabela 2: Massa, em gramas, utilizadas para o preparo da solução dos respectivos precursores.

Precursor Mineral	Massa(g)
-------------------	----------

[CuCl ₂ .2H ₂ O]	2,5572
[Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O]	3,6240
[CuSO ₄ .5H ₂ O]	3,7453

4.2.4 A síntese do óxido de cobre II mediada pelo extrato da clitoria fairchildiana R. A. Howard

Inicialmente, em cada balão de fundo redondo de 125 ml, foram adicionadas 50 ml do extrato: [Casca(C)/Semente(S)/Folha(F)] com 50 ml da solução 0,03molL⁻¹ de (cloreto/nitrato/sulfato) isoladamente, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Simbologia dos códigos de Síntese

	Precursor Cloreto de Cobre II dihidratado (Pc)	Precursor Nitrato de Cobre II trihidratado (Pn)	Precursor Sulfato de Cobre II Pentahidratado (Ps)
Casca (C)	C/Cl⁻	C/NO₃⁻	C/SO₄²⁻
Folha (F)	F/Cl⁻	F/NO₃⁻	F/SO₄²⁻
Semente (S)	S/Cl⁻	S/NO₃⁻	S/SO₄²⁻

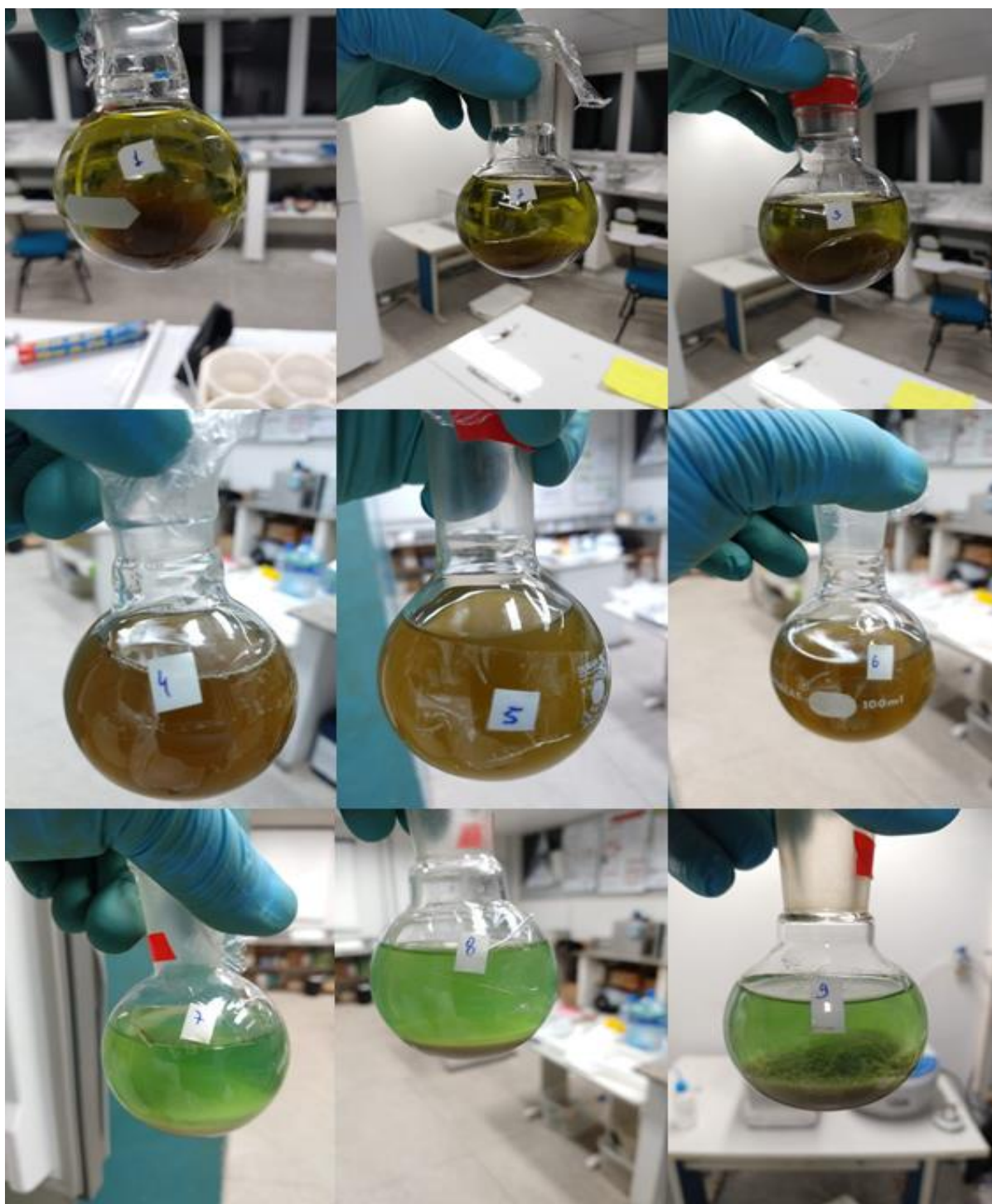
Fonte: Autor

Em seguida cada mistura foi conduzida para um reator de micro-ondas (CEM-Discovery), com sistema de refluxo acoplado seguindo o programa Tempo-Potência, nas seguintes especificações: 5 minutos e potência 300W desenvolvido no grupo de pesquisa (CASTRO, 2020) gerando assim nove sínteses. Na sequência das fotos como pode ser observado na Figura 10 a formação dos precipitados formados com os respectivos extratos com os diferentes agente precursores. De forma visual, é possível avaliar que emprego dos extratos das cascas e folhas, independente do precursor,

produziu soluções com coloração semelhante. As amostras mediadas pelo extrato da semente apresentam coloração esverdeada, indicativo de diferença dos resultados das demais sínteses.

As amostras na Figura 11 estão identificadas por números, essa identificação mais simples foi utilizada previamente durante a parte prática, as simbologias empregadas onde as sínteses 1, 4 e 7 são as realizadas com o precursor cloreto; 2, 5 e 8 para os nitrato; 3, 6 e 9 para os sulfatos empregando os extratos FCS respectivamente.

Figura 11: Obtenção do precipitado de oxido de cobre empregando a folha(F) semente(S) e casca(C) fazendo uso dos agentes precursoros nitrato, sulfato e cloreto de cobre



Fonte: Autor

Os precipitados obtidos foram separados após decantação à temperatura ambiente e secos em estufa por 5 horas a 90°C. Em seguida, as amostras foram

calcinadas para remoção de água, voláteis, matéria orgânica e formação do óxido a 350°C por 2h em mufla por micro-ondas (MFL 1000, Provecto Analítica), em ar atmosférico. Os sólidos foram acondicionados em recipientes plásticos para análise.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem por objetivo a identificação de grupos funcionais nas amostras. Essa análise é imprescindível uma vez que estes grupos funcionais presentes estão relacionados a propriedades físico-químicas bem como a reatividade do material.

As análises de espectroscopia no infravermelho, foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier-FT-IR modelo 4300-Agilent, na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras Departamento de Polícia Técnica da Bahia.

4.3.2 Difração de Raios-x (DRX)

A Difração de Raios-X objetiva a identificação das fases cristalinas e/ou halo amorfas de materiais com base no espalhamento de Raios-X sob o material de interesse. Sua importância reside no fato da identificação das fases mais ativas ou fases cristalinas desejadas de determinados óxidos, uma vez que a fase tende a influenciar diretamente nas propriedades destes materiais.

Foi avaliado o perfil cristalográfico de todas as amostras sintetizadas e do resíduo via Difração de Raios X, com fonte $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) e varredura de 10° a 80° no equipamento XRD 6000 da Shimadzu.

O refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi realizado empregando o software *X'pert HighScore Plus*. O princípio do refinamento de Rietveld visa comparar o padrão experimental com um padrão cristalográfico simulado (que consta nas bases cristalográficas ICDD ou JCPDS), com base nas quantidades presumidas, parâmetros

cristalinos e de equipamento de uma mistura conhecida de fases. Todos esses parâmetros são ajustados com a finalidade de minimizar as diferenças entre os dados experimentais e os dados simulados. O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação 3, a equação de Debye-Scherrer (PATTERSON, 1939):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Equação 4}$$

Onde

λ corresponde ao comprimento de onda (1,542);

θ o ângulo de Bragg (em radianos) e

B é a largura a meia altura do pico cristalográfico.

4.3.3 Análise termogravimétrica e diferencial térmica (TG)

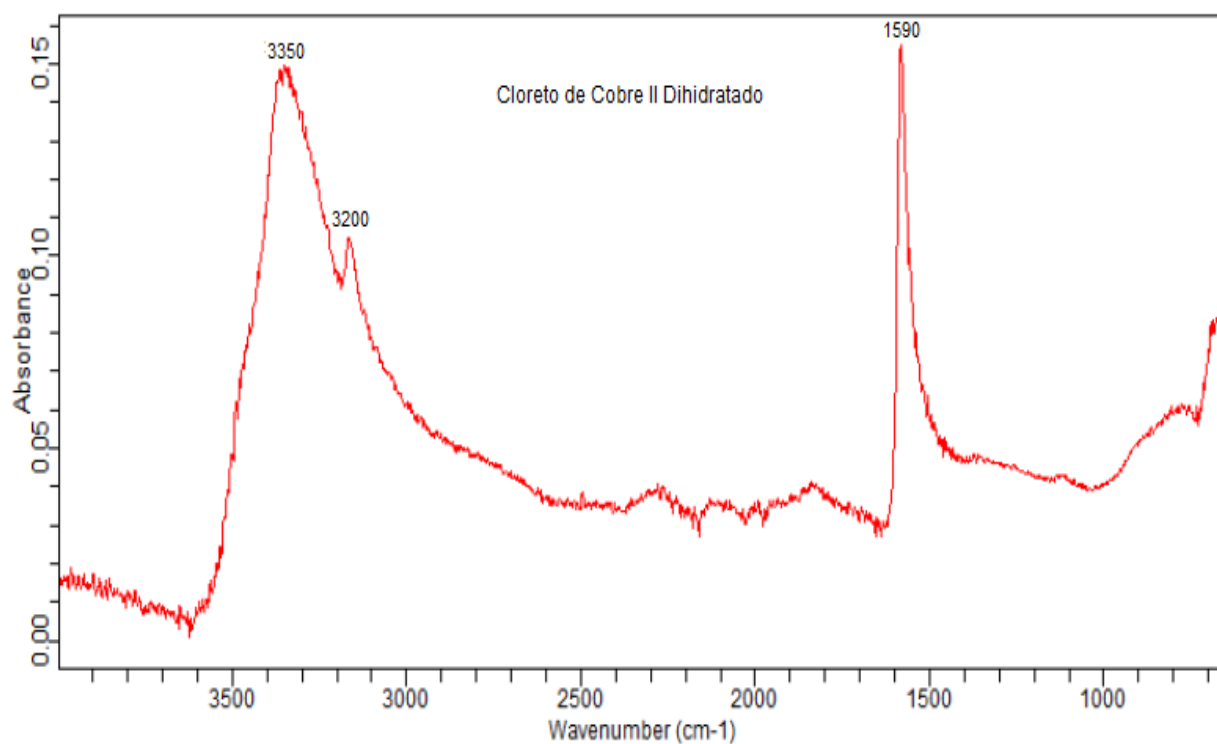
A análise termogravimétrica (TG) pode ser definida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (perda e/ou ganho de massa), em função da programação da temperatura. Esta análise fornece informações como mudança de fases em materiais cristalinos, entalpia de cristalização ou fusão bem como a temperatura para a calcinação de materiais (principalmente óxidos metálicos).

As amostras foram obtidas em equipamento da marca Shimadzu, modelo TG-50A. A amostra foi submetida a uma programação controlada de temperatura na faixa de 30 a 1000 °C em porta amostra de platina, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, gás inerte (N₂) com vazão 50 mL min⁻¹ e massa de amostra 5 mg. Realizada no Centro de Laboratório de Química Multiusuários (CLQM) do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.1.1 Análise dos espectros no infravermelho dos precursores minerais

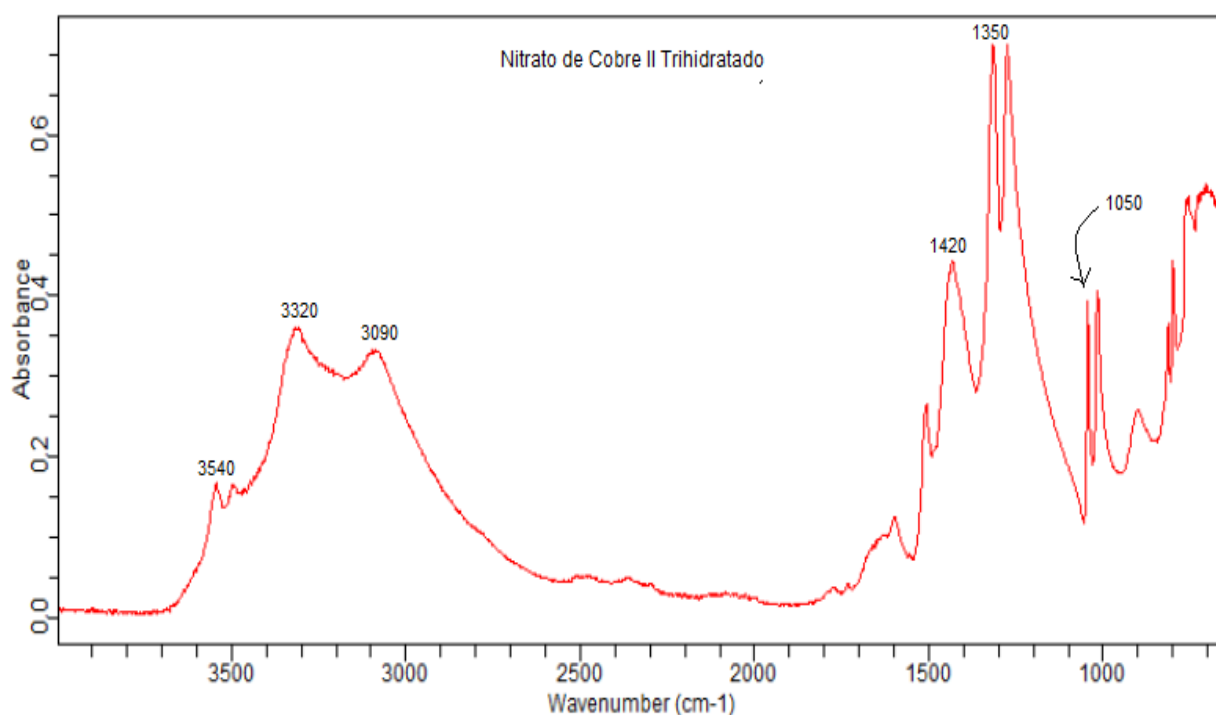
Figura 12: Espectro de FTIR do precursor Cloreto de cobre II dihidratado [CuCl₂.2H₂O]



O espectro do precursor cloreto de cobre II dihidratado [CuCl₂.2H₂O] Figura11, evidencia três bandas de absorção principais: nas regiões de em 3350, 3200 e 1590 cm⁻¹. O pico em 3350 cm⁻¹ está associada ao estiramento O-H ligado a hidrogênio e o pico 1590 cm⁻¹ à deformação angular simétrica OH₂, ambos característicos da presença de água. Em 1590 cm⁻¹ à vibração de alongamento atribuída metal- cloro (M-Cl) (SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000; THAKURATA et al., 2014).

O espectro do precursor nitrato de cobre II trihidratado $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, na Figura 12, destaca picos nas regiões de 3540, 3320 e 3090 cm^{-1} associadas ao estiramento O-H ligado a hidrogênio. Já os nas regiões 1420 e 1347 cm^{-1} são picos de alongamento assimétrico e simétricos de O-NO₂, respectivamente. O pico a 1050 cm^{-1} está conectado a vibração do alongamento N-O de grupos – NO (SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000; GÜNER, ÖZER, 2017).

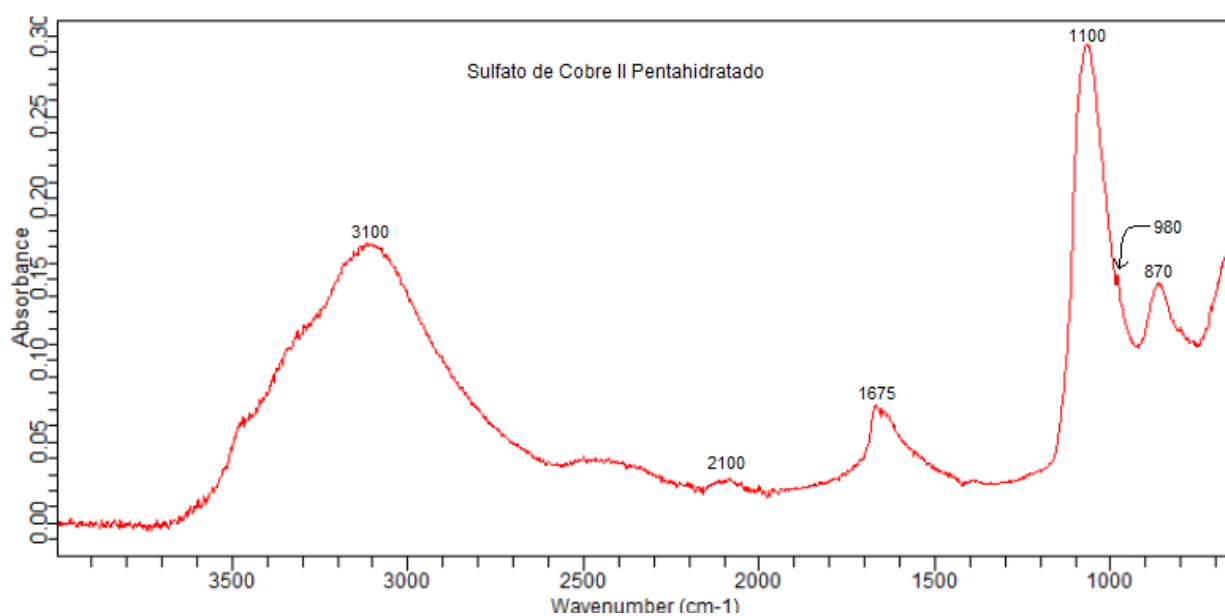
Figura 13: Espectro de FTIR do Precursor Nitrato de Cobre II Trihidratado $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$



O espectro do precursor sulfato de cobre II pentahidratado $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, na Figura 13, evidencia seis bandas de absorção principais possíveis de identificação: 3100 cm^{-1} , provenientes da sobreposição de picos de estiramentos e dobramentos O-H; em 1675 cm^{-1} oriundas de estiramentos assimétricos de grupos O-H; em 870 cm^{-1} associado á presença do O-H, todos os picos supracitados relacionados a presença de

água (GAMO, 1960; SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000). Já em 2100 cm^{-1} é atribuído à combinação, de dobramento e vibração, do grupo O-H com, estiramento, do grupo SO_4^{2-} (GAMO, 1960; SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000). Por fim, em 1100 cm^{-1} (pico intenso) e 980 cm^{-1} , associados exclusivamente ao grupo SO_4^{2-} (GAMO, 1960; SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000).

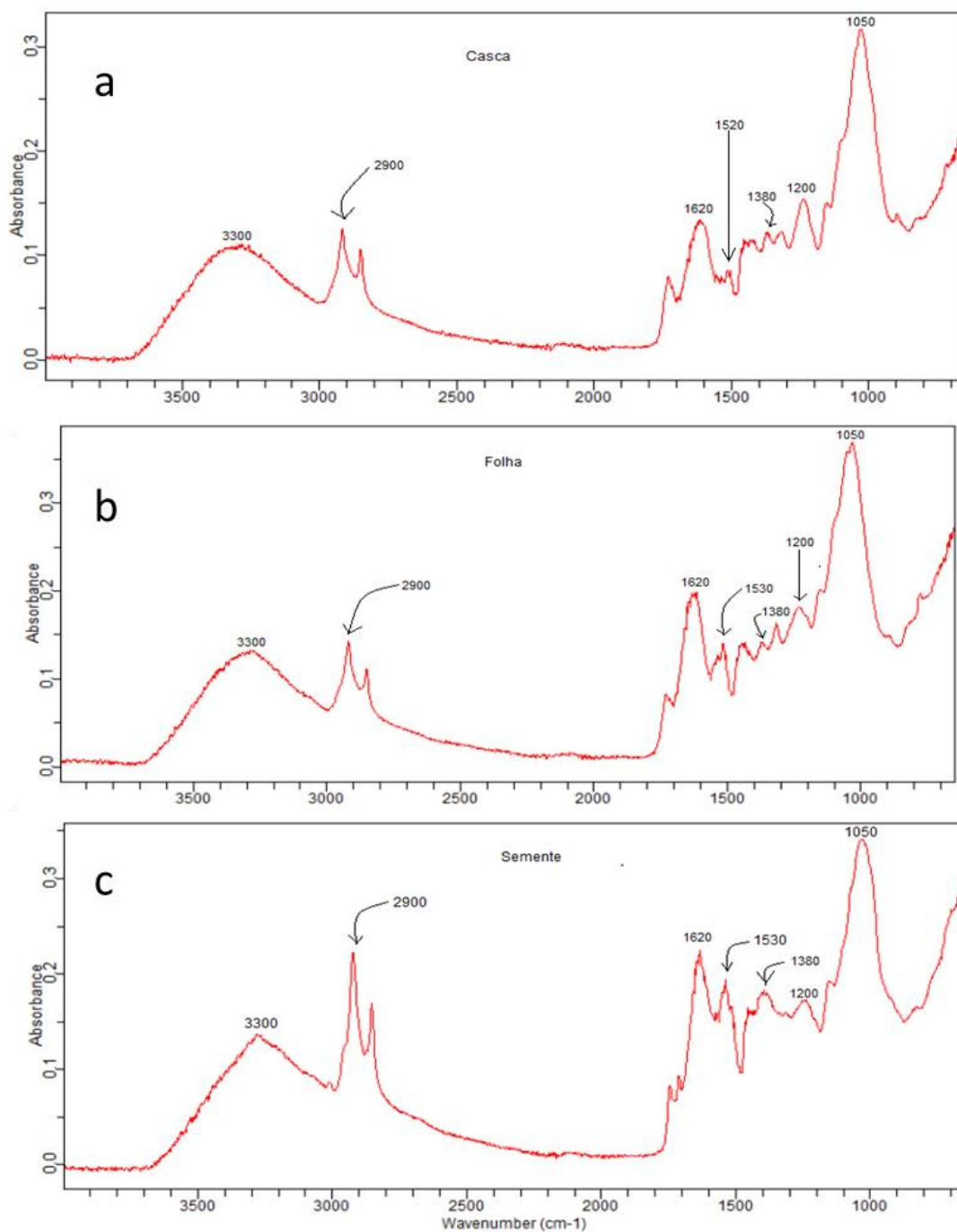
Figura 14: Espectro de FTIR do Precursor sulfato de cobre II Pentahidratado [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]



5.1.2 Espectros no infravermelho da *Clitoria Fairchildiana* R. A. HOWARD oriundos da folha, casca e semente

Os perfis dos espectros de infravermelho dos precursores vegetais, Figuras 14(a,b,c) mostram perfis semelhantes em toda a extensão do número de ondas. Todos os três espectros apresentam um grande número de regiões sobrepostas “ombros”, indicando alta complexidade. A larga e extensa absorção da banda em torno de 3300 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento de grupos O-H devido à interação inter(intra)molecular da ligação do H dos compostos poliméricos; associações macromoleculares, tais como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, como também em pectina, celulose e lignina, mostrando a presença de grupos hidróxido (GNANASAMBANDAM, 2000).

Figura 15: Espectros no infravermelho Da *Clitoria Fairchildiana* R. A. HOWARD – a) Casca, b)



Folha e c) Semente.

Os picos a 2900 cm⁻¹ são atribuídos às vibrações C-H sp^2 de alongamento dos ácidos alifáticos (LI et al., 2007), presente na pectina. Os picos observados a 1630 cm⁻¹ podem ser atribuídos às vibrações de alongamento das ligações de grupos carboxílicos não iônicos (-COOH, -COOCH₃), característicos de ácidos carboxílicos ou seus ésteres

(LI et al., 2007). Os picos de 1530 e 1380 cm^{-1} correspondem às vibrações assimétricas e simétricas de C=O de grupos carboxílicos iônicos ($-\text{COO}^-$), respectivamente (FARINELLA, 2007). A vibração de grupos no pico de 1200 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação de grupos C=O e ao alongamento de formação de grupos OH de ácidos carboxílicos e fenóis (GUIBAVD, 2003). Os picos observados na região de 1050 cm^{-1} podem ser referentes à vibração de alongamento de C-OH de álcoois e ácidos carboxílicos. (GUIBAVD, 2003).

É possível notar que intensidade das ondas vibracionais em número de onda similares nos três espectros, picos em: 2900, 1630 e 1530 cm^{-1} aumentam no sentido de C para F e de F para S; de tecidos vegetais mais rígidos os para menos rígidos, indicando a presença de-pectina. Segundo Paiva, Lima, Paixão et al. (2009, p. 198), a pectina se localiza principalmente em tecidos vegetais moles, pouco rijos, principalmente em frutas. A pectina também é determinante na firmeza dos vegetais (PAIVA; LIMA; PAIXÃO, 2009) Esses resultados estão em concordância com a germinação e crescimento dos cristais apresentados na Figura 10.

Em todos os espectros das amostras dos extratos da casca com os sais precursores (C/Cl^- , C/NO_3^- , $\text{C}/\text{SO}_4^{2-}$), pode-se observar nas Figuras 15-17 uma banda larga em torno de 3350-3200 cm^{-1} característica de estiramento O-H com ligação de hidrogênio, associadas a presença de álcoois e fenóis; picos de pequena e média intensidade em torno de 1650-1550 cm^{-1} da presença de C=C relacionada a absorções de estiramento do anel aromático e corroborando essa ideia, picos intensos em 1150-1050 cm^{-1} das vibrações de dobramentos C-H fora do plano.

Observa-se que os extratos da casca apresentam ondas vibracionais distintas a medida que muda-se o precursor com ondas acentuadas para módulos vibracionais de grupamentos OH na presença do nitrato em 3200 cm^{-1}

Figura 16: Espectros de infravermelho da *Clitoria fairchildiana* – a) Amostra oriundas do extrato da casca com os precursores cloreto (C/Cl^-), b) nitrato (C/NO_3^-) e c) sulfato (C/SO_4^{2-}) respectivamente.

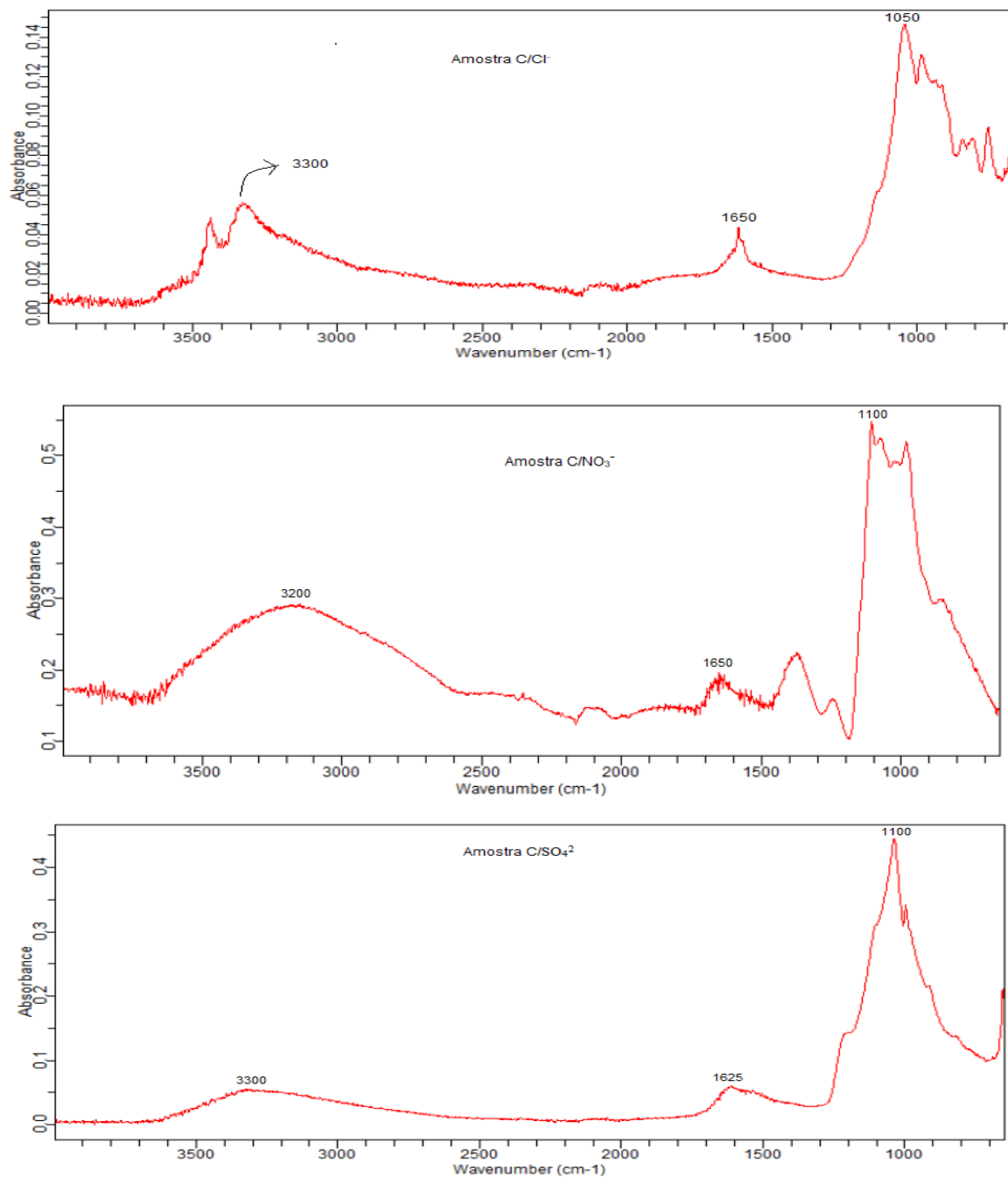
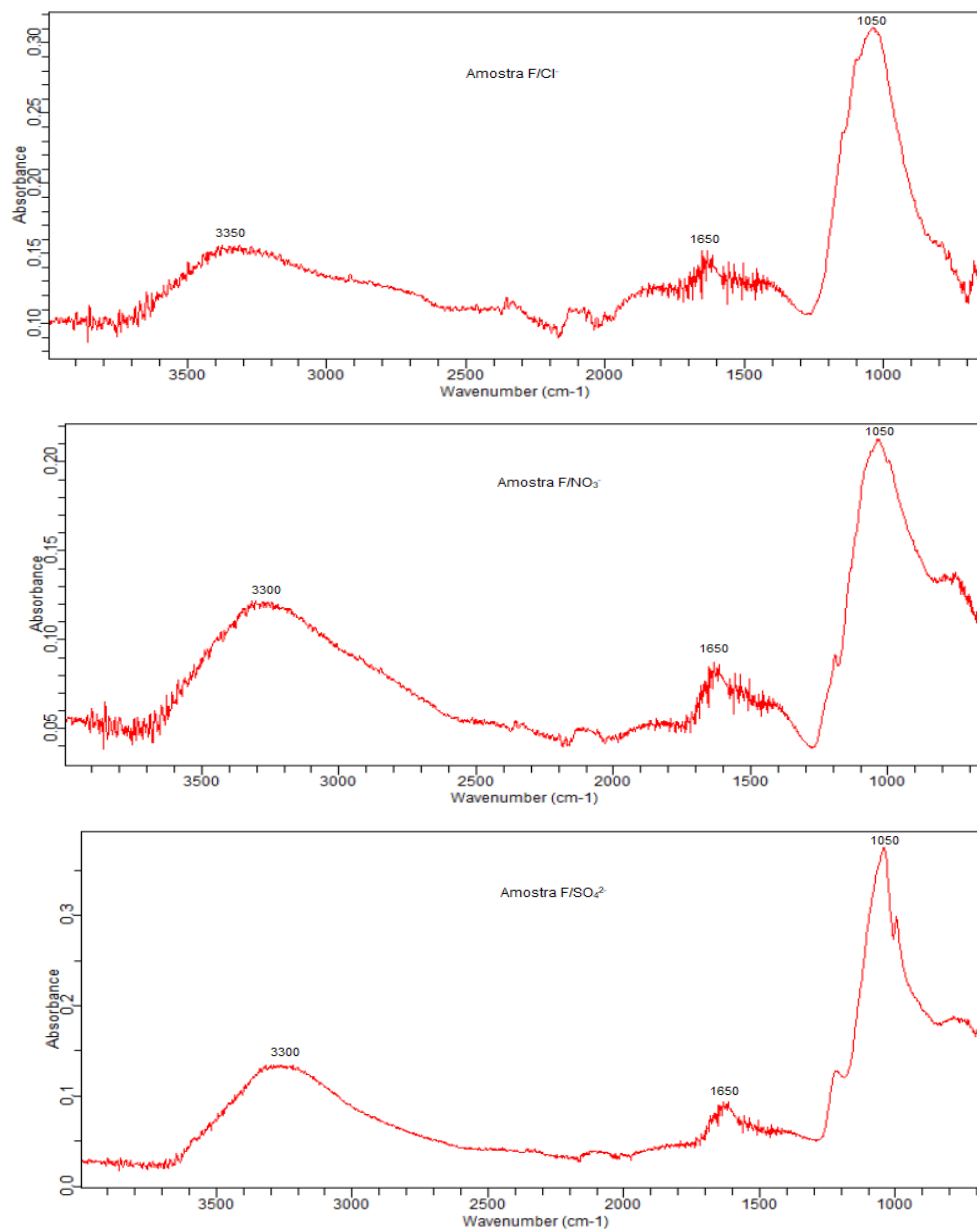
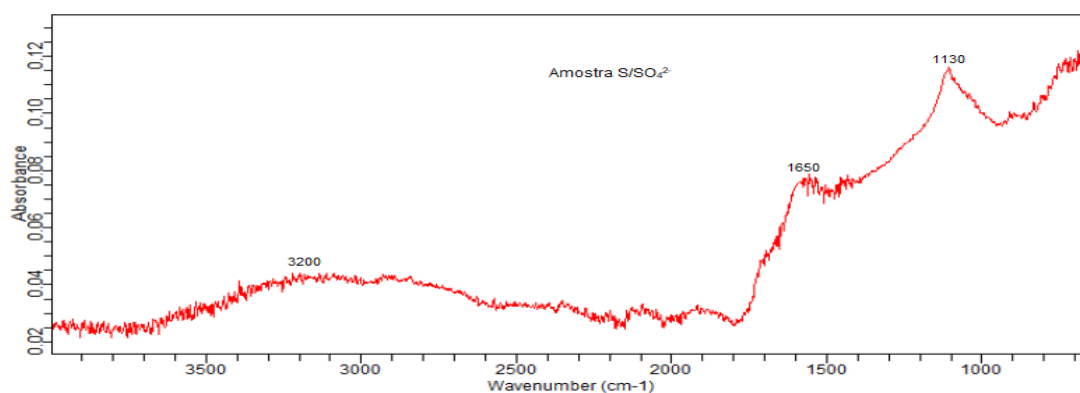
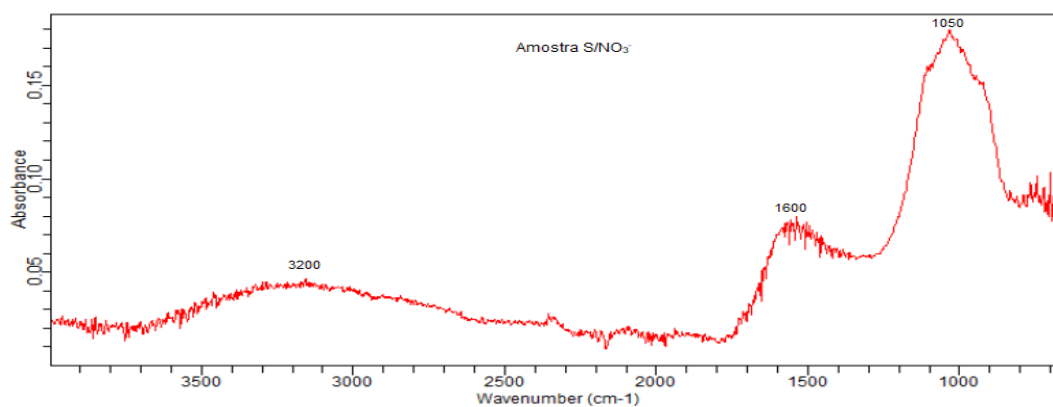
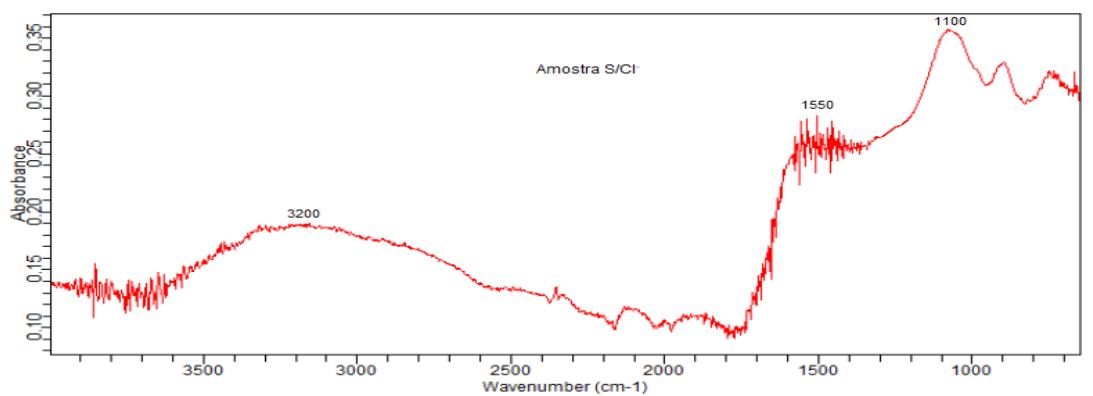


Figura 17: Espectros de infravermelho da *Clitoria fairchildiana*– a) Amostra oriundas do extrato folha com os precursores cloreto (F/Cl⁻), b) nitrato (F/NO₃⁻) e c) sulfato (F/SO₄²⁻) respectivamente



Pode-se notar que nesses espectros os módulos vibracionais do extrato na presença do sal precursor sulfato apresenta uma banda em 3200cm⁻¹ mais acentuado quando comparada com a casca.

Figura 18: Espectros do infravermelho da *Clitoria fairchildiana*– a) Amostra oriundas do extrato de semente com os precursores cloreto (S/Cl⁻), b) nitrato (S/NO₃⁻) e c) sulfato (S/SO₄²⁻) respectivamente



Verifica-se nesses espectros que o extrato semente conduz a perfis distintos porém apresenta bandas no mesmo número de ondas.

De acordo com a Tabela 05 podemos acompanhar os espectros formados das Figuras 15-17 onde os grupos funcionais C=O amidas; N-H de amins primárias; C=C de anéis aromáticos e alcenos apresentam-se menos acentuados independente do precursor empregado nas cascas e folhas e grupos funcionais C-N de amins alifáticas; C-O de álcoois e fenóis bem acentuados em todos os sólidos gerados independente dos extratos e precursores minerais empregados.

Tabela 05: Grupos funcionais referentes aos picos do espectro FTIR

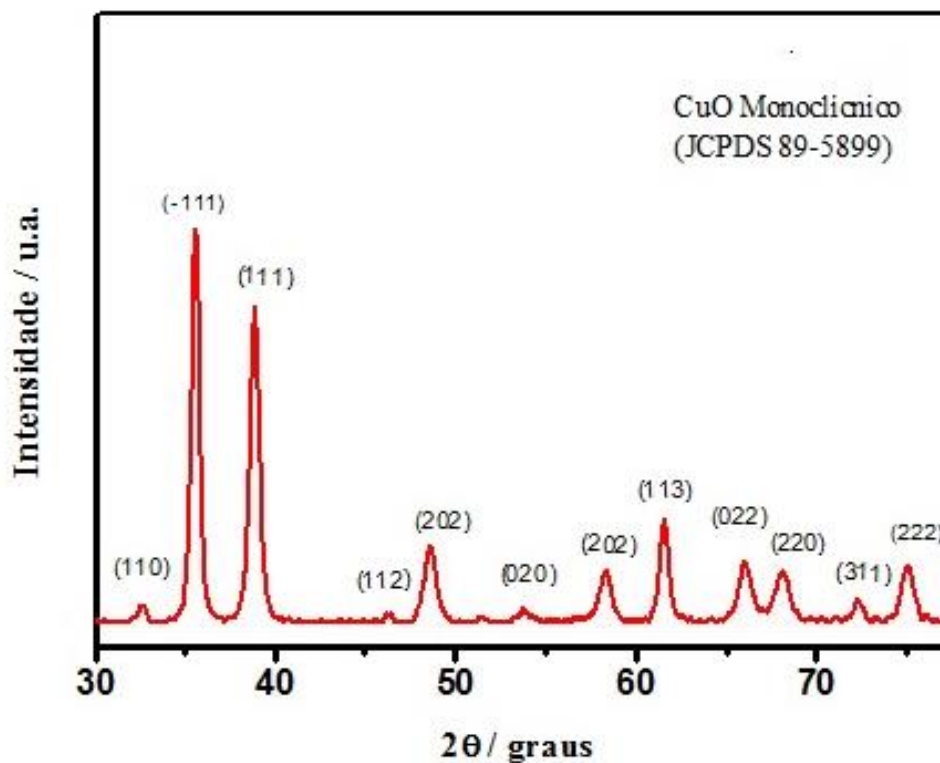
Pico	Identificação
3350 – 3200	O-H de grupos fenólicos, álcoois e ácidos carboxílicos;
1650 – 1550	C=O amidas; N-H de amins primárias; C=C de anéis aromáticos e alcenos;
1150 - 1050	C-N de amins alifáticas; C-O de álcoois e fenóis

Fonte: Autor

Segundo McDonald, Mila, Scalbert (1996), a presença de grupos carbonila em extratos vegetais apresentam características quelantes, podendo formar complexos com espécies no meio reacional. Ainda segundo McDonald, Mila, Scalbert (1996), quanto maior for a disponibilidade desses grupos para formação de complexos, maior será a insolubilidade do complexo formado, tendo em vista que irão apresentar uma maior afinidade pela espécie metálica em solução, formando agregados, diminuindo assim a solubilidade destas espécies.

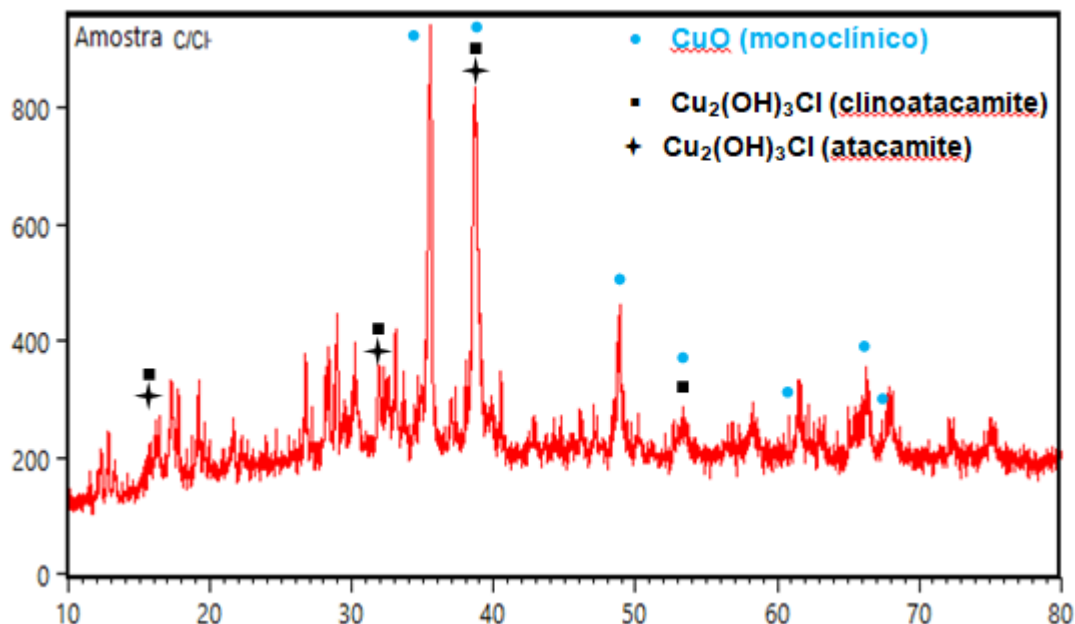
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Figura 19- Difratograma do óxido de Cobre II monoclinico extraído de base de dados



Na figura 18 o óxido de cobre foi preparado com o precursor sulfato de cobre e pode ser observado os picos característicos de óxido de cobre em $2\theta/\text{graus} = 35,5^\circ$ e $2\theta/\text{graus} = 38,7^\circ$, que correspondem aos planos (-111) e (111) confirmando a formação do CuO na sua fase monoclinica. Resultados similares foram encontrados por Lange et al. (2010), usando como agente precursor $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ acetato de cobre.

Figura 20: Difratoograma da Casca *Clitoria fairchildiana* com o precursor cloreto : amostra C/Cl⁻



- Na Amostra C/Cl⁻

Na Figura 19, observa-se o difratograma da amostra C/Cl⁻ que apresenta distâncias interplaneres em 2θ : 35,52; 38,68; 48,81; 53,26; 61,54; 66,04; 67,99° evidenciando a presença de óxido de cobre II (CuO) na síntese. Foram encontrados picos em 2θ : 16,30; 32,87; 38,68; 53,26° sugerindo uma mistura de fases cristalinas, que correspondem a formação de compostos clorados como o tri-hidróxido de cloreto de dicobre (Cu₂(OH)₃Cl), também chamado de oxicloreto de cobre. Esse composto ocorre naturalmente em três estruturas diferentes: *atacamite* (ortorrômbico), *clinoatacamite* (monoclínico) e *botallackite* (monoclínico). A ordem de estabilidade entre estas fases é *clinoatacamite* > *atacamite* > *botallackite* e, de acordo com a regra de Ostwald, em uma reação química que forma diversos produtos, o primeiro a ser formado é preferencialmente o de menor energia livre de formação (RANGEL; BOCA SANTA; RIELLA, 2019). Neste caso a *botallackite* seria a primeira fase a ser formada e convertida em *atacamite* e *clinoatamite*.

O ICDS utilizados para indexação do difratograma estão na tabela 6.No Quadro 2, dados empregados para determinação do tamanho do cristalito.

Tabela 6: ICDS utilizados para indexação

Composto (fase)	ICSD	Grupo Espacial
CuO (Monoclínica)	61252	C2/c
Cu ₂ (OH) ₃ Cl (atacamite)	67850	P2 ₁ /n
Cu ₂ (OH) ₃ Cl (<i>clinoatacamite</i>)	260350	Pm _{cn}

Fonte: Autor

Quadro 1: Dados para Determinação do Tamanho do Cristalito Amostra C/Cl⁻

Amostra C/Cl ⁻			
2θ (em graus)	Composto (fase)	Tamanho Cristalito (nm)	Tamanho médio do Cristalito (nm)
16,30	Cu ₂ (OH) ₃ Cl (<i>atacamite/clinoatacamite</i>)	10,58	19,67
32,87	Cu ₂ (OH) ₃ Cl (<i>atacamite/clinoatacamite</i>)	43,64	
35,52	CuO (Monoclínica)	29,28	
38,68	CuO (Monoclínica); Cu ₂ (OH) ₃ Cl (<i>atacamite/clinoatacamite</i>)	22,16	
48,81	CuO (Monoclínica)	30,62	
53,26	CuO (Monoclínica) Cu ₂ (OH) ₃ Cl (<i>clinoatacamite</i>)	7,80	
61,54	CuO (Monoclínica)	16,23	
66,04	CuO (Monoclínica)	8,31	
67,99	CuO (Monoclínica)	8,41	

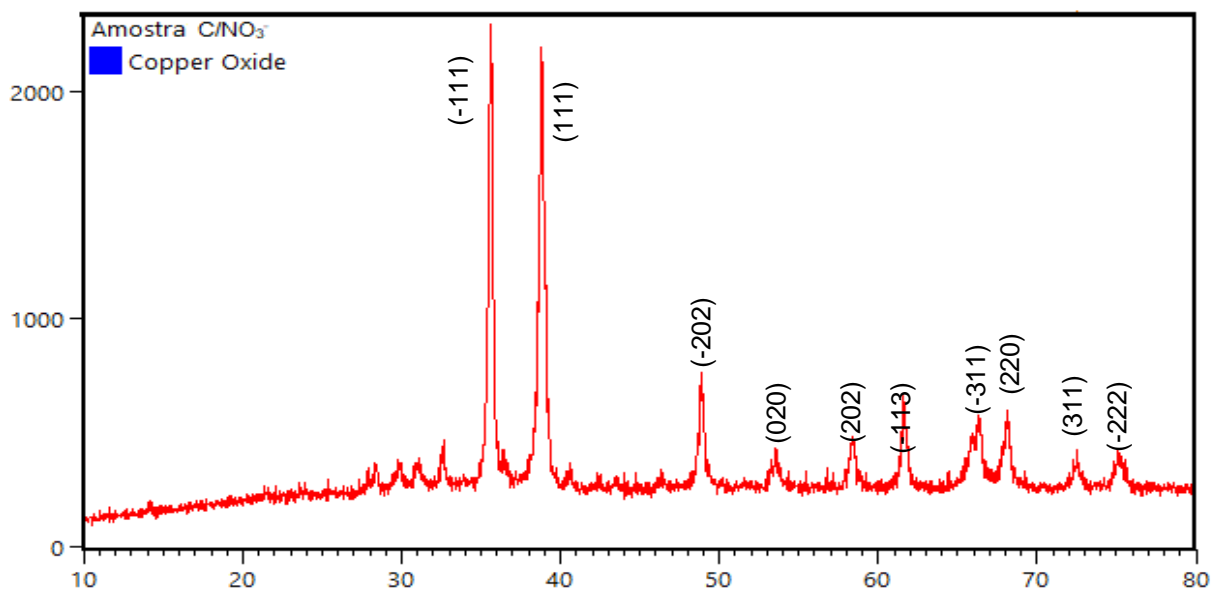
Fonte: Autor

O tamanho médio do cristalito foi obtido através da equação de Debye-Scherrer para a amostra C/Cl⁻, o valor é 19,67 nm.

- Na Amostra C/NO₃⁻

O difratograma da amostra C/NO₃⁻, Figura 20 apresenta picos que estão localizados em: 35,57 38,72; 48,81; 53,48; 58,30; 61,66; 66,32; 68,124; 72,41 75,31°; os picos e as respectivas distâncias entre planos estão identificados na Figura 20. No Quadro 3, estão os dados empregados para determinação do tamanho do cristalito. Todos os planos estão associados à fase monoclinica do composto Óxido de Cobre II (CuO), grupo espacial C2/c e a estrutura cristalina é cúbica de face centrada, foi utilizado o ICSD 67850 para indexação

Figura 21: Difratograma da Casca *Clitoria fairchildiana* R. A. HOWARD com o precursor nitrato :C/NO₃⁻



O tamanho médio do cristalito foi obtido através da equação de Debye-Scherrer para a amostra C/NO₃⁻, o valor é 19,49 nm.

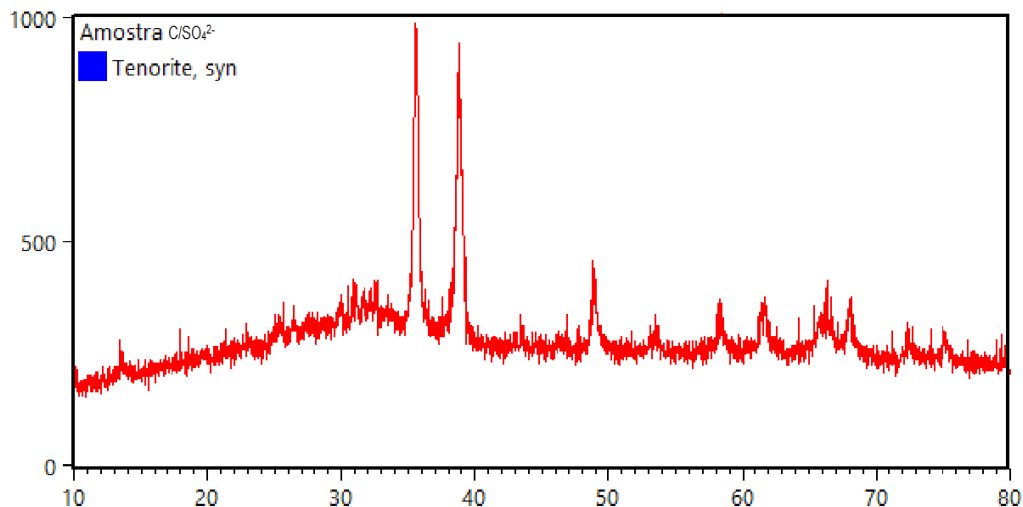
Quadro 2: Dados para Determinação do Tamanho do Cristalito Amostra C/NO₃⁻

Amostra C/NO ₃ ⁻			
2θ (em graus)	hkl	Tamanho Cristalito (nm)	Tamanho médio do Cristalito (nm)
35,57	-111	26,77	19,48
38,72	111	19,70	
48,81	-202	24,50	
53,48	020	15,77	
58,30	202	19,16	
61,60	-113	25,27	
66,32	-311	11,70	
68,12	220	19,78	
72,43	311	18,10	
75,31	-222	14,09	

- Na Amostra C/SO₄²⁻

O difratograma da amostra C/SO₄²⁻, apresenta picos que estão localizados em: 35,606; 38,809; 48,93; 53,53; 58,38; 61,66; 66,13; 68,11; 72,52; 75,19°; os picos e as respectivas distâncias entre planos estão identificados na Figura 21. No Quadro 5, estão os dados empregados para determinação do tamanho do cristalito. Todos os planos estão associados à fase monoclinica do composto, grupo espacial C2/c e a estrutura cristalina é cúbica de face centrada, foi utilizado como Ref. Code 00-045-0937, óxido de Cobre II (CuO).

Figura 22: Difratoograma da Casca *Clitoria fairchildiana* R. A. HOWARD com o precursor sulfato :C/SO₄²⁻



O tamanho médio do cristalito foi obtido através da equação de Debye-Scherrer para a amostra C/SO₄²⁻, o valor é 18,11 nm.

Quadro 3: Dados para Determinação do Tamanho do Cristalito Amostra C/SO₄²⁻

Amostra C/SO ₄ ²⁻			
2θ (em graus)	hkl	Tamanho Cristalito (nm)	Tamanho médio do Cristalito (nm)
35,61	-111	58,67	18,11
38,81	111	32,12	
48,93	-202	34,86	
53,53	020	12,55	
58,38	202	8,03	
61,66	-113	8,19	
66,13	-311	2,00	
68,11	-220	12,55	
72,52	311	2,22	
75,19	-222	9,91	

Fonte: Autor

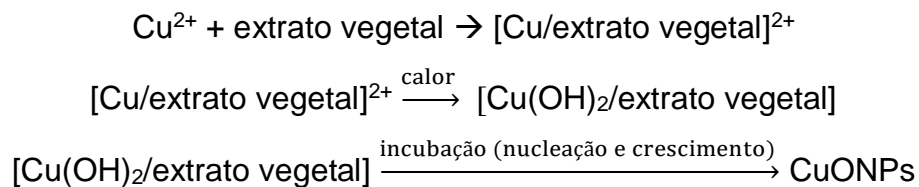
Pode-se notar que todos os extratos empregados (CFS) na síntese independente do precursor conduziram a picos bem definidos indicando alto grau de cristalinidade em torno de $2\theta = 35,5$ e $38,7^\circ$ sugerindo a formação do óxido de cobre II conforme o difratograma do óxido de cobre Figura 18 . De acordo com os difratogramas apresentados podemos imprimir uma ordem de favorecimento da síntese sendo: nitrato>> cloreto>>> sulfato resultado esperado que esta de acordo com a literatura onde informa que os nitratos são mais solúveis que os cloretos e os sulfatos. Como todos os sais precursores possuem como cátion o cobre em um mesmo número de oxidação (Cu^{2+}), a diferença de solubilidade entre eles depende do ânion. Íons grandes com pouca carga favorecem a dissolução. Apesar de ser menor que os íons sulfato e cloreto, o íon nitrato é o mais solúvel.

Quando comparado o precursor sulfato, o precursor nitrato é mais solúvel porque apresenta metade da carga. Sendo o efeito da carga do íon mais importante que o efeito do tamanho (SILVA; MARTINS; DE ANDRADE, 2004).

Já quando comparado ao cloreto, era de se esperar que cloreto de cobre II dihidratado fosse mais solúvel que o nitrato de cobre II trihidratado, além de possuir uma maior diferença de tamanho em relação ao tamanho do íon Cu^{2+} , aumentando a distância entre íons que é inversamente proporcional a energia de rede, o íon cloreto possui raio maior que o íon nitrato. Entretanto, o ânion em questão é um íon poliatômico, o que destoa bastante do modelo ideal de esferas rígidas, e o observado, nestes casos, é uma sensível diminuição da energia de rede devida à maior distância interiônica (SILVA; MARTINS; DE ANDRADE, 2004). Para sais desse tipo, é possível que a baixa entalpia de hidratação (soma das entalpias de hidratação de cátions e ânions individuais) não seja suficiente para superar a energia de rede (SILVA; MARTINS; DE ANDRADE, 2004).

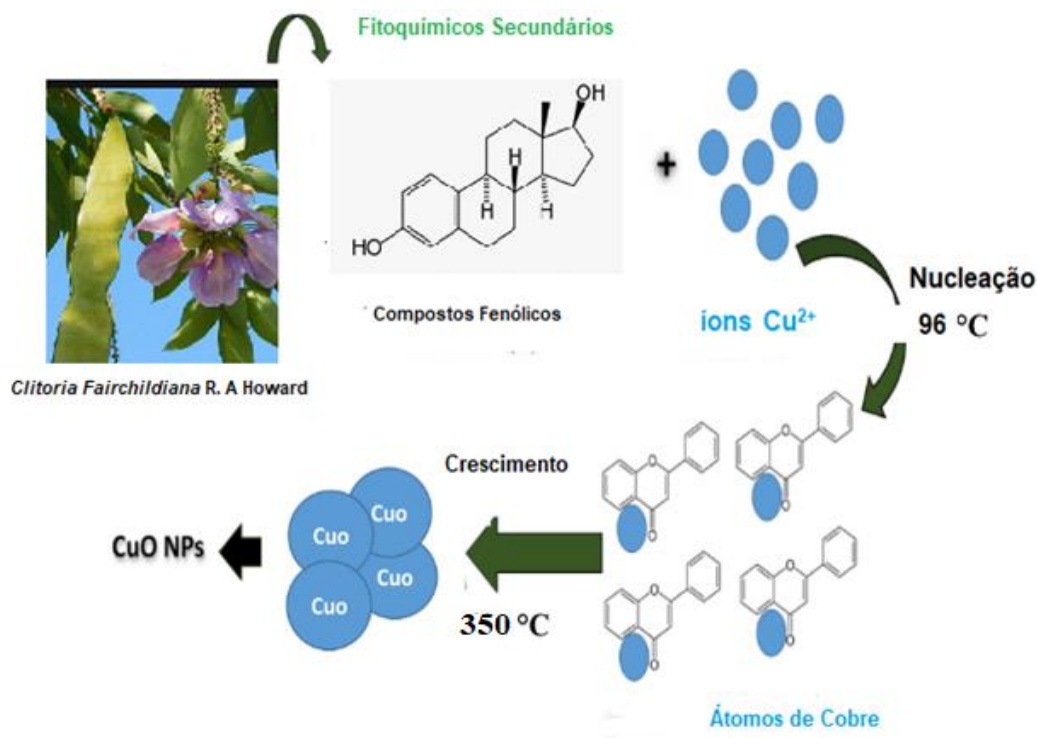
Avaliando os resultados obtidos pela equação de Debye-Scherrer verificamos que os resultados estão próximos para o tamanho médio do cristalito (nm) quando comparado cloreto e nitrato e distante em relação ao sulfato. Esses resultados corroboram os resultados obtidos pelo FTIR dos precursores isoladamente.

A partir das análises dos espectros do FTIR e dos difratogramas, podemos sugerir um mecanismo de síntese abaixo (adaptado de Akintelu et al., 2020).



Alhalili (2022), propõe um esquema do mecanismo de síntese. Nele, os íons Cu^{2+} em contato com os compostos fenólicos dos extratos sob micro-ondas, são reduzidos e estabilizados por esses fenólicos, existindo interação química entre o metal e compostos bioativos corroborando o mecanismo acima e as ideias, já supracitadas, de AHMED et al. (2016) e DO REGO et al. (2018). Em seguida, a calcinação em ambiente de ar sintético, remove água e voláteis, decompõe a matéria orgânica e oxida os átomos de cobre formando CuO .

Figura 23: Proposta do mecanismo de síntese



Fonte: Adaptado de Alhalili, 2022

Desta forma que com base nos espectros de FTIR e nos difratogramas das amostras C/Cl⁻, C/NO₃⁻, C/SO₄²⁻, pode-se inferir que mesmo após a etapa de calcinação, existem compostos quelantes unidos às partículas, evidenciando assim a maior força de ligação destes compostos oriundos do extrato da casca com as espécies de cobre, favorecendo um crescimento organizado e controlado das partículas, culminando na formação do óxido de cobre II. Khani et al. (2018) e Mahmoud et al. (2021), destacam que o revestimento de diferentes grupos funcionais, na superfície das partículas, oriundas dos extratos, interfere na agregação das mesmas sugerindo interferências no processo de cristalização do óxido.

- Nas Amostras F/Cl⁻, F/NO₃⁻, F/SO₄²⁻

As análises das amostras geradas a partir do extrato aquoso das folhas da *Clitoria Fairchildiana* R. A. HOWARD com cada um dos três precursores minerais (Cloreto de cobre II dihidratado, Nitrato de cobre II trihidratado e Sulfato de Cobre II pentahidratado) amostras: F/Cl⁻, F/NO₃⁻, F/SO₄²⁻, não foram realizadas porque seus difratogramas não foram gerados devido à quebra do equipamento.

- Nas Amostras: S/Cl⁻, S/NO₃⁻, S/SO₄²⁻

Os difratogramas das amostras S/Cl⁻, S/NO₃⁻, S/SO₄²⁻, não apresentam picos destacados. As partículas obtidas mostram um padrão amplo que não pôde ser indexado adequadamente com nenhum arquivo associado a fichas I. A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica a linha de base (*background*) dos difratogramas, tornando-o não linear. Tal fenômeno pode causar dificuldades na separação de picos pouco intensos, que não se destacam claramente do background (GOBBO, 2003). Esse conjunto de sínteses só difere das amostras em que se formou o óxido, pela origem do extrato. Segundo SANTOS (2014), estudos revelam que as espécies do gênero são ricas em flavonoides e que a espécie *C. fairchildiana* possui

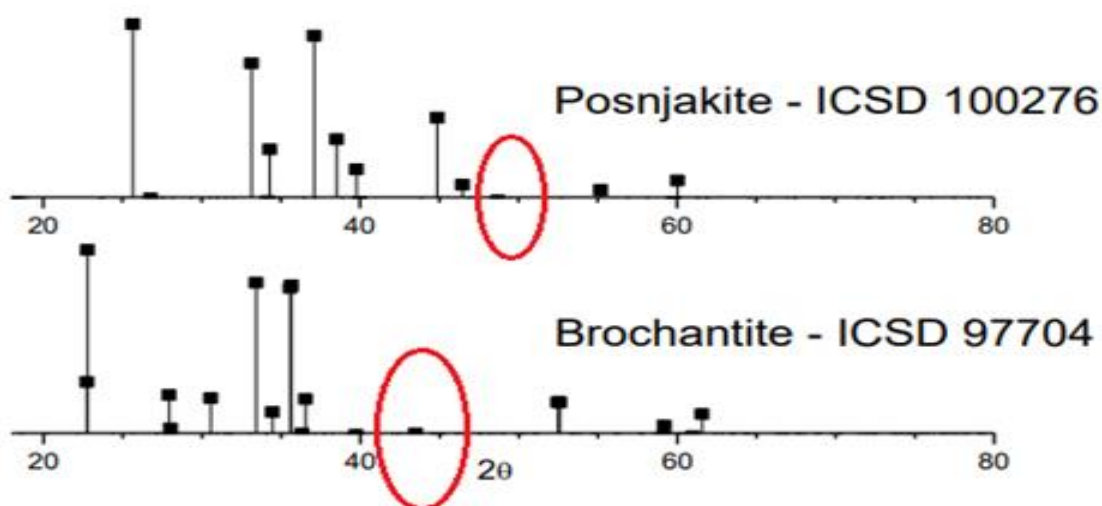
outros metabólitos tais como fitoesteroides e triterpenos, em diferentes partes da espécie.

É importante destacar que na amostra S/SO₄²⁻, mesmo não conseguindo indexar nenhuma ficha cristalográfica ao material por meio do programa *X'Pert HighScore*, o material amorfo apresenta picos de baixa intensidade em: 43,84 e 50,97 °, sugerindo a presença de *brochantite* Cu₄(SO₄)(OH)₆ e de *posnjakite* Cu₄(SO₄)(OH)₆.H₂O.

Vale ressaltar que Darezereshki e Bakhtiari (2011) obtiveram resultados semelhantes ao utilizar CuSO₄ como precursor.

Segundo Frost (2003), em meio altamente alcalino o óxido de cobre (II) é a forma mais estável e, a brochantite se torna a fase mais estável se o pH estiver entre 4 e 6. O aumento da temperatura de síntese e o uso de concentrações menores de precursor dificulta a eliminação do íon sulfato SO₄²⁻ na formação dos cristais de CuO, em solução (RANGEL; BOCA SANTA; RIELLA, 2019). Abaixo os ICSD *brochantite* e da *posnjakite* destacando picos dos compostos encontrados no difratograma.

Figura 24: ICSD *brochantite* e da *posnjakite*



Os perfis de todas as amostras Figura 24-26 observadas abaixo, mediada pela semente da biomassa conduzem a amostra amorfas de oxido de cobre independente dos precursores empregados.

Figura 25: Difratoograma da Semente da *Clitoria fairchildiana* com o precursor cloreto: S/Cl-

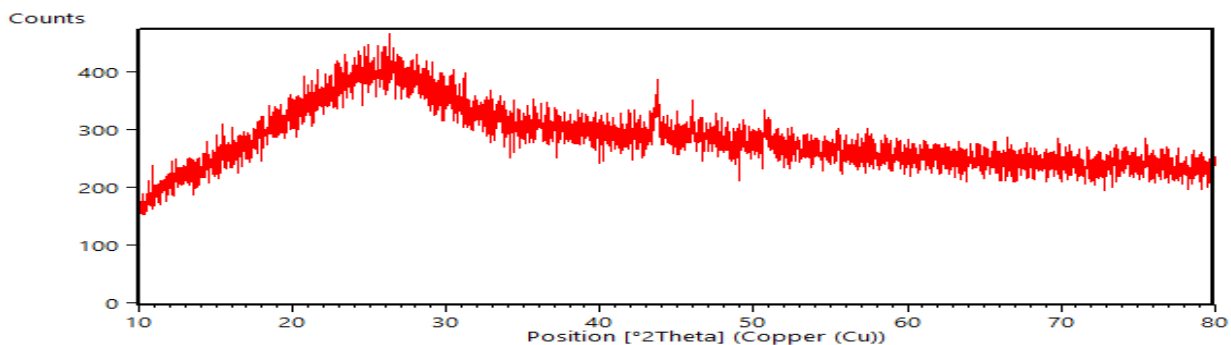


Figura 26: Difratoograma da Semente *Clitoria fairchildiana* com o precursor nitrato: S/NO₃-

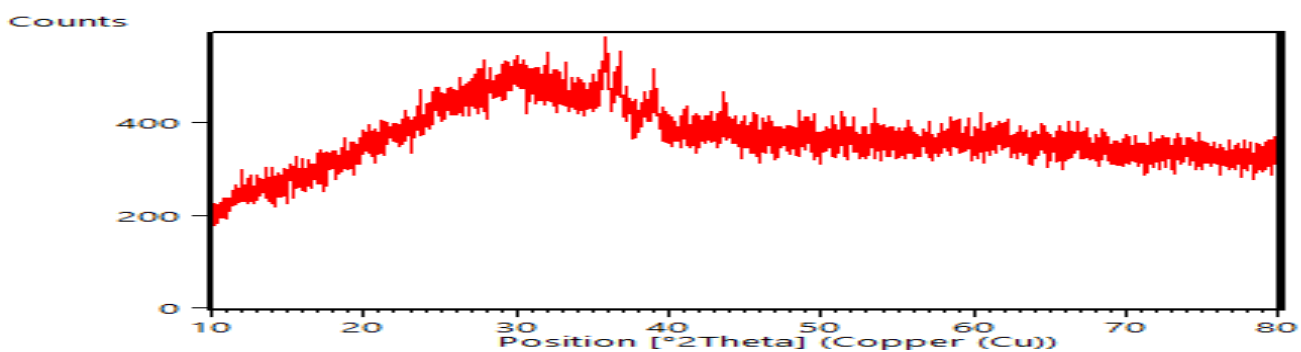
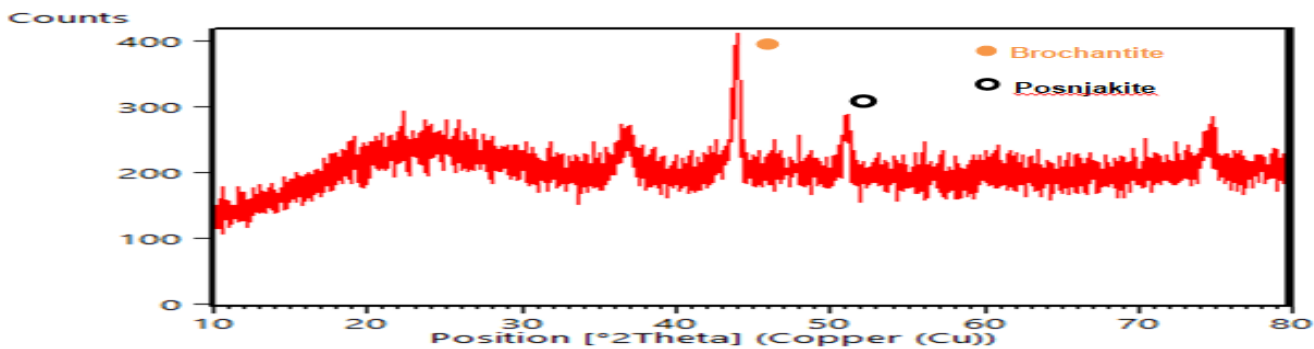


Figura 27: Difratoograma da Semente *Clitoria fairchildiana* com o precursor sulfato S/SO₄²⁻



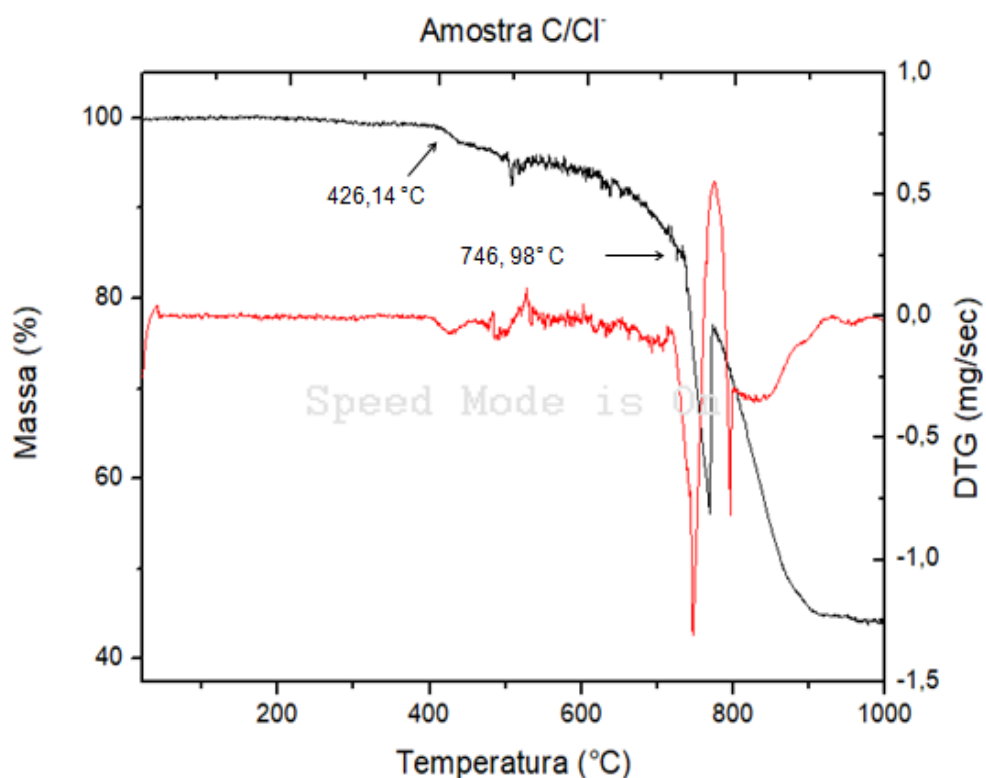
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

As análises da decomposição térmica foram feitas por meio de parcerias, não sendo possível realizar a decomposição de todas as amostras devido às demandas do equipamento. Foram escolhidas para análise aquelas que por meio dos resultados do DRX, permitiram concluir que ocorreu formação de óxido de cobre II.

5.3.1 Análise térmica das amostras

- Amostra C/Cl⁻

Figura 28: Termogramas do extrato da casca *Clitoria fairchildiana* com o precursor cloreto: C/Cl⁻



Não se observa perda de massa até 426,14 °C, e a partir desse ponto verifica-se uma perda de massa, possivelmente por meio da liberação de gás cloro (RANGEL, BOCA SANTA E RIELLA, 2020), ainda é possível inferir eliminação de água, que

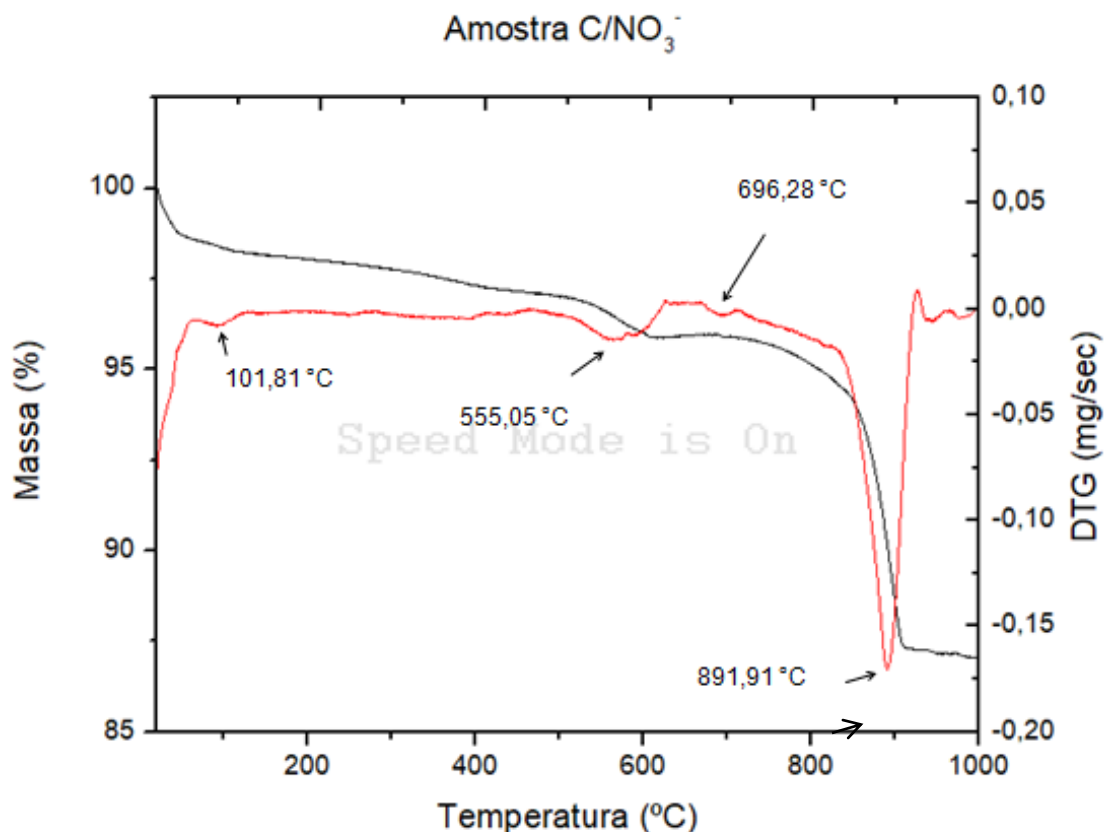
ocorre através da desidroxilação do oxiclreto de cobre. Ao se aproximar de 800° C, o cobre II é convertido em cobre I, havendo uma decomposição abrupta do oxiclreto, liberando gases aquecidos e formando Cu_2O , isso explicaria a queda acentuada até a massa residual 44,90 % do inicial.

Um fenômeno de perda e ganho de massas, respectivamente com um incremento de poucos graus, a partir 746,98 °C uma queda bem vertiginosa é observada até 56,03% do total de massa da amostra. Em seguida, um ganho de massa retornado para 76,51% do total da amostra, praticamente vertical. Em atmosferas de ar sintético, isso poderia ser explicado pela oxidação de espécies, mas em atmosfera inerte, esse fenômeno está associado a um erro. Isto é explicado pela liberação descontrolada de gases quentes.

A diminuição da densidade do gás ao redor da região da amostra durante o aquecimento resulta no afundamento da panela (porta amostra). Além disso, o arrasto viscoso experimentado pelo prato de amostra durante o deslocamento (descida) do gás frio por convecção também pode contribuir para o ganho de massa aparente. Após a liberação desses gases, o equilíbrio é reestabelecido e posição da panelinha é corrigida, e o equipamento passa a registrar a massa real, A análise das de TG e DTG para a amostra C/Cl⁻, figura 26 apresenta menor estabilidade termica, quando comparado as amostras oriundas de outros precursores, semelhante ao trabalho de RANGEL, BOCA SANTA E RIELLA, 2020.

• Amostra C/NO₃⁻

Figura 29: Termogramas do extrato da casca *Clitoria fairchildiana* com o precursor nitrato: C/NO₃⁻

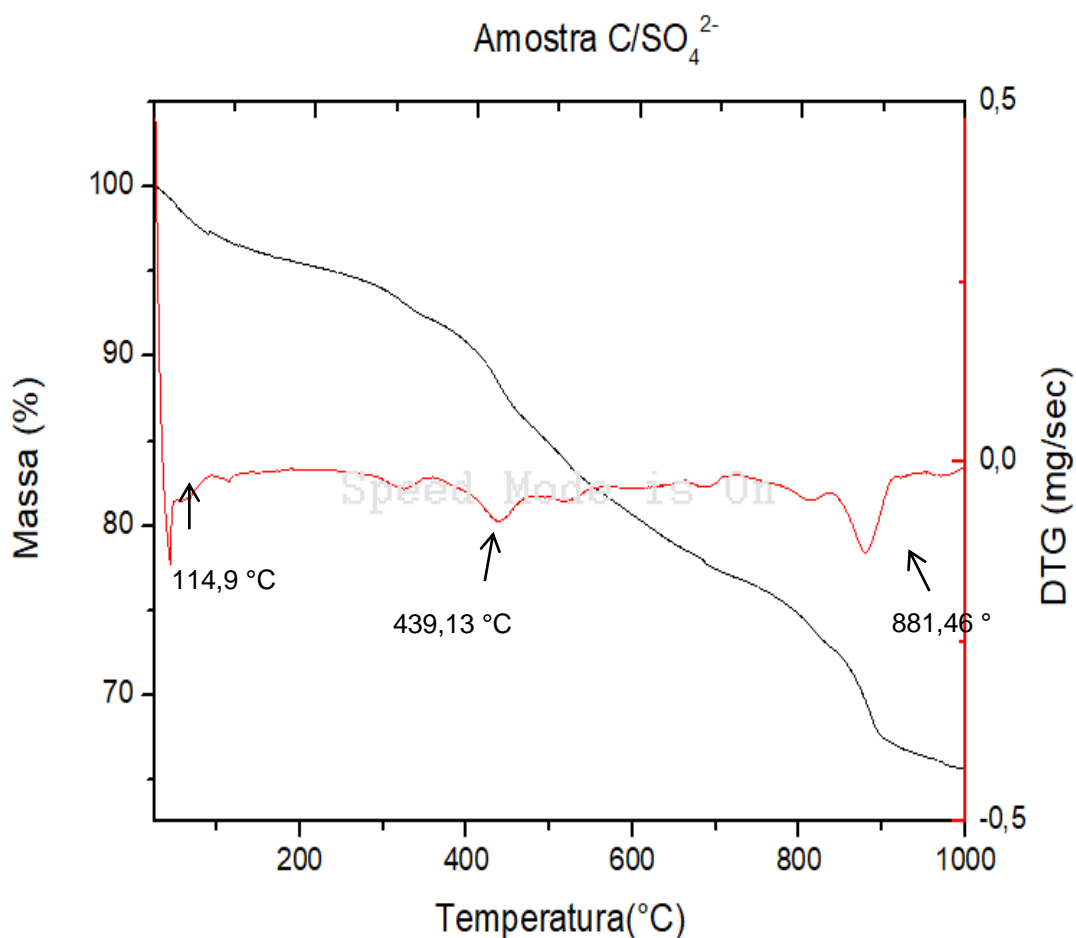


As análises de TG e DTG para a amostra C/NO₃⁻, Figura 27 se caracteriza por apresentar altíssima estabilidade térmica. As espécies presentes foram indenficadas pelo DRX como sendo o CuO. São quatros estágios de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa foi de 1,84%, referentes a água e voláteis adsorvidos na superfícies, associados ao pico em DTG na temperatura de 101, 81°C. O segundo e terceiro eventos associados a picos de DTG em 505,05 e 698,28 °C, respectivamente, podem estar associados a desidroxilação e a decomposição do nitrato. Em 891, 91° C, com perda de massa em de 8,67%, se evidencia o último evento de perda de massa, estando associada à conversão de Cu II para Cu I, na formação de Cu₂O. Provavelmente pequenas quantidade de trihidróxi nitrato de cobre II Cu₂(OH)₃NO₃ foi

descomposta liberando gases (GÜNER; ÖZER, 2017). O valor da massa residual é de 87,64 % da massa inicial, conforme a Figura 26.

• Amostra C/SO₄²⁻

Figura 30: Termogramas do extrato da casca *Clitoria fairchildiana* com o precursor sulfato: C/SO₄²⁻



As análises das curvas TG e DTG para a amostra C/SO₄²⁺, destacam três eventos térmicos (RANGEL, BOCA SANTA E RIELLA, 2020). O primeiro evento de perda de massa ocorre em 114,9 °C associado a água e voláteis adsorvidos na superfície. O segundo em 439,46 °C, devido a desidroxilação e decomposição de sulfato. E o terceiro em 881,46°C, Ao se aproximar de 800° C, o cobre II é convertido em cobre I, havendo uma decomposição dos compostos *brochantite* Cu₄(SO₄)(OH)₆ e de *posnjakite* Cu₄(SO₄)(OH)₆.H₂O, liberando gases aquecidos e formando Cu₂O O valor da massa residual é de 65,69 % da massa inicial.

6.0 CONCLUSÕES PARCIAIS

✓ A metodologia de síntese de partículas óxido de cobre II por meio de uma síntese verde mediada por extrato aquoso de diferentes partes (casca, folha e sementes) da planta *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard se mostrou eficiente;

✓ Utilizando o extrato da casca da vagem a caracterização por Difração de Raios X mostrou a presença de maior cristalinidade de óxido de cobre II nas amostras sintetizadas com o precursor nitrato de cobre II trihidratado;

✓ Nas amostras desenvolvidas a partir do precursor cloreto de cobre II dihidratado, foi identificada uma mistura de fases com a presença de compostos clorados. A análise apontou formação do oxiclreto de cobre com a fórmula química $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ e uma fase de óxido de cobre II. Este composto clorado apresenta polimorfismo e sua forma mais estável é denominada *clinoatacamite* (monoclínica);

✓ Para o precursor sulfato de cobre II pentahidratado, ocorreu formação de óxido de cobre II com menor cristalinidade. O tamanho médio teórico de cristalito foi calculado pela Fórmula de Scherrer e os de cristalitos foram semelhantes, mas sendo o precursor nitrato aquele que apresenta menor dispersão entre o tamanho dos cristalitos, maior homogeneidade;

✓ Na amostra S/ SO_4^{2-} , o material amorfo apresenta picos de baixa intensidade em: 43,84 e 50,97 °, sugerindo a presença de *brochantite* $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ e de *posnjakite* $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, não sendo indicado extratos de semente para a metodologia adotada na síntese proposta. Pode-se inferir que a não formação de CuO, nas amostras que utilizaram extratos da semente, se deve à composição química e grupos funcionais disponíveis dos compostos bioativos;

Na sequencia de síntese podemos indicar que independente do extrato empregado os sais precursores de nitratos são os mais favoráveis seguido do cloreto.
7.0 PONTOS A SEREM PERSEGUIDOS APÓS DEFESA

- Realizar as análises das amostras originadas dos precursores minerais (nitrato, cloreto e sulfato) com uso dos extratos das folhas e sementes;
- Assegurar o final da dissertação avaliando todos os precursores minerais mediados pelos extratos da biomassa investigada;
- Ampliar o conjunto de técnicas de caracterização, para que se possa aumentar a compreensão sobre o material gerado:
 - Aprimorar as metodologias de extração aquosa dos fitoquímicos bioativos, preconizando a eficiência do óxido de cobre II;
 - Avaliar a ação bactericida e fungicida das partículas geradas com a participação do grupo de pesquisa da Prof^a Dr^a. Lourdes Cardoso;
 - Determinar o teor de fenólicos totais dos extratos; elucidando os mecanismos de síntese em parceria com a Prof^a Dr^a. Debora Andrade;
 - Testar a aplicabilidade dos sólidos formados na área de Catálise Heterogênea.

8.0 REFERÊNCIAS

AHMED, Shakeel et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. **Journal of Advanced Research**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 17–28, 2016.

AKINTELU, S.A.; FOLORUNSO, A.S.; FOLORUNSO, F.A.; OYEBAMIJI, A.K.; Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. **Heliyon** 6 (7), e04508. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020>.

ALHALILI, Z. Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globoulus leaf extract: Adsorption and design of experiments. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 103739, 2022.

ANANTH, A. et al. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 179-188, 2014.

ANASTAS, P.T.; WARNER, J. C. Green chemistry: theory and practice. New York: **Oxford University Press**, 1998.

ASHTER, S.A., 2018. Chemistry of cellulosic polymers, in: Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass. pp. 57–74. 2018

BABEL, S.; KURNIAWN , T. A. Low-cost adoserbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of environmental management**, 87, n.1,2008.

BARROSO, G. M. Sistemática de Angiospermas do Brasil. Viçosa: UFV, 1991. p. 377

BRAUN, R. Novos paradigmas ambientais: desenvolvimento ao ponto sustentável. 2.ed. Petrópolis, RJ: Vozes, 2005. 182p.

BAJPAI, P. Structure and Properties of Cellulose and Nanocellulose, in: Pulp and Paper Industry. pp. 27–40. 2017

BEDI, R. K.; SINGH, I. Room-temperature ammonia sensor based on cationic surfactant-assisted nanocrystalline CuO. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 5, p.1361-1368, 2010.

BROWNLEADER MD, JACKSON P, Mobasheri A, Pantelides AT, Sumar S, Trevan M, Dey PM, Crit. Rev. Food Sci., 39 (2),149 (1999)

BRISTOTI, ANILDO & SILVA, JAIRO L. dos S. Diagnóstico da utilização e da oferta da biomassa vegetal no Rio Grande do Sul. Núcleo de Energia, PROMEC, UFRGS, Porto Alegre,

BUAZAR, F; SWEIDI, S; BADRI, M; KROUSHAWI, F. Biofabrication of highly pure copper oxide nanoparticles using wheat seed extract and their catalytic activity: A mechanistic approach, **Journal Green Process**. Synth, 8 (1) (2019 Jan 28) 691–702. 1993

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CASTRO, J. D. S. Síntese verde mediada por micro-ondas de nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO_2) empregando o extrato aquoso de *Abelmoschus esculentus L. Moench* (Quiabo) Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens. 2020. 98f. Dissertação (Mestrado) – Química, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia, Salvador-Ba, 2020

COSTA, L. G. Germinação e morfologia de frutos, sementes e plântulas de *Clitoria fairchildiana* HOWARD. 2011. 24 f. Monografia (Graduação) - Engenharia Florestal - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2011.

CARVALHO, M. S.; SILVA, E. G. P.; CARNEIRO L. L.; CHAGAS, T. P.; VIRGENS, C. F. Prediction of alkaline treatment effect on the slow pyrolysis of the *pachira aquatica* aubl. fruit bark using artificial neural networks. **Brazilian Journal of Development**, vol 6, n. 10, 2020.

DAREZERESHKI, E.; BAKHTIARI, F. A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration $CuSO_4$ solution. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, v. 47, n. 1, p. 73-78, 2011.

De GROOT, H. Rauen U. Tissue injury by reactive oxygen species and the protective effects of flavonoids. **Fundam Clin Pharmacol**, v.12, p. 249–55, 1998

DEMIRBAS, A. Liquefaction of biomass using glycerol. *Energy Sources Part A*, v.30, p.1120-1126, 2008

DIZAJ, S. M. et al. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 44, p. 278- 284, nov. 2014.

DODOO-ARHIN, D.; MBU, E.E.; NTWAMPE, S. K.; MALENGA, E.N.; et al. Synthesis of nanostructured cupric oxide for visible light assisted degradation of organic wastewater pollutants. **Cogent Engineering**, v.8, 2021.

DO REGO, Ana et al. Effect of Phenolic Compounds on the Synthesis of Gold

Nanoparticles and its Catalytic Activity in the Reduction of Nitro Compounds. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 320, 2018. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4991/8/5/320>. Acessado em:

EL-HOUTE, S.; ALI, M. E. S.; SØRENSEN, O. T. Dehydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ studied by conventional and advanced thermal analysis techniques. *Thermochimica Acta*, v. 138, n. 1, p. 107-114, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87245-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87245-4). Acesso em: 18 out. 2019.

EL-NAHHAL, Issa M. et al. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications. **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 14-18, 2012.

ERBAY, Z.; ICIER, F. A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50 (5), p. 441-464, 2010.

FONSECA, A. D. Biomass-to-liquids: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Helena Lara dos Santos Matais. 2009. 143f. Dissertação (mestrado) Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo São Paulo, 2009. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-16082009-174551/publico/Aires_Duarte.pdf. Acesso em: 22 Jan 21

FROST, R. L. Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.59, n. 6, p. 1195-1204, abr. 2003

FUKUDA, Y. AND S. NAGATA (2004). "Electrical conductivity of MnZn ferrite crystals with a small number of Fe^{2+} ions." **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 279: 325 - 330.

GAO, F.; PANG, H.; XU, S.; LU, Q. Copper-based nanostructures: promising antibacterial agents and photocatalysts. **Chemical Communications**, v. n. 24, p. 3571-3573, 2009.

GAMO, I. Infrared Absorption Spectra of Water of Crystallization in Copper Sulfate Penta-and Monohydrate Crystals, 1960

GAWANDE, M. B. et al. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical reviews*, v. 116, n. 6, p. 3722–811, 2016.

GELLERSTEDT, G., Henriksson, G., 2008. Lignins: Major Sources , Structure and Properties, in: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. pp. 201–224.ANO

GNANASAMBANDAM, R.; Protor, A.; *Adv. Food Biochem.* 2000, 68, 327.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld. 157 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GUAJARÁ, M.; CARVALHO, A. G.; SANTOS, W.; GONÇALVES, K. Aspectos da biologia de *Euphalerus clitoriae* Burckhardt & Guajará, 2000 (Hemiptera: Psyllidae) sob condições de campo. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 69-75, 2003.

GU, A. X.; WANG, G. F.; ZHANG, X. J.; FANG, B. Synthesis of CuO nanoflower and its application as a H₂O₂ sensor. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 1, p. 17-20, 2010.

GUAN, L.; PANG, H.; WANG, J.; LU, Q.; YIN, J.; GAO, F. Fabrication of novel comb-like Cu₂O nanorod-based structures through an interface etching method and their application as ethanol sensors. **Chemical Communications**, v. 46, n. 37, p. 7022-7024, 2010.

GUIBAVD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M.; *Chemosphere* 2003, 52, 1701

GÜNER, E. K.; ÖZER, A. Synthesis and Characterization of Copper Hydroxynitrate and Copper Oxide by Hydrothermal **Method**. **JOTCSB**, v. 1, n. 1, p. 183-92, 2017.

HALDER, M. et al. Biogenic Nano-CuO-Catalyzed Facile C-N Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 648–657, 2017.

HARNE, S.; SHARMA, A.; DHAYGUDE, M.; JOGLEKAR, S.; KODAM, K.; HUDLIKAR, M. Novel route for rapid biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of *Calotropis procera* L. latex and their cytotoxicity on tumor cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 95, p. 284–288, 2012.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HE, Y. J. A novel solid-stabilized emulsion approach to CuO nanostructured microspheres. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 1, p. 190-195, 2007.

JIANG, X.; HERRICKS, T.; XIA, Y. CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air. *Nano Letters*, v. 2, n. 12, p. 1333–1338, 2002.

JOLIVET, J.P. et al. **Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state**. Chichester: John Wiley and Sons, 2000.

KADIRI, Oseni. A review on the status of the phenolic compounds and antioxidant capacity of the flour: Effects of cereal processing. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 20, n. April, p. S798–S809, 2017.

KHANI, R., ROOSTAEI, B., BAGHERZADE, G. & MOUDI, M. Green synthesis of copper nanoparticles by fruit extract of *Ziziphus spinachristi* (L.) Willd.: Application for adsorption of triphenylmethane dye and antibacterial assay. **J. Mol. Liq.** 255, 541–549. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.010> (2018).

KIM, Y-S.; HWANG, I-S.; KIM, S-J.; LEE, C-Y.; LEE, J-H. CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 298-303, 2008.

KRUG, F. J. et al. **Métodos de preparo de amostras**. Fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1ª edição. Piracicaba, SP: CENA/USP, 2008.

LANGE, A.S. et al. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Advances in Applied Science Research* v.1, n.2, p. 36-40, 2010.

LARRAURI, J. A.; RUPEREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1390-1393, 1997.

LEE, S.; RUY, H.; LEE, W.; BAE, J. Effects of ammonia in the synthesis of copper (II) oxide nanostructures grown via microwave chemical bath deposition. **Surface and Coatings Technology** V.334, Pages 438-443, 2018

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUD, M J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da Química Verde, e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quím. Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

Li, F. T., Yang, H., Zhao, Y., Xu, R.; *Chin. Chem. Lett.* 2007, 18, 325

LIAO, L.; ZHANG, Z.; YAN, B.; ZHENG, Z.; BAO, Q. L.; WU, T.; LI, C. M.; SHEN, Z. X.; ZHANG, J. X.; GONG, H.; LI, J. C.; YU, T. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. **Nanotechnology**, v. 20, n. 8, p. 2009.

LIU, B.; ZENG, H. C. Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of “dandelions”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 26, p. 8124- 8125, 2004.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, volume 1. 4. Ed. Nova Odessa/SP: Instituto Plantarum, 2002

NI, Y.; LI, H.; JIN, L.; HONG, J. Synthesis of 1D Cu(OH)₂ nanowires and transition to 3D CuO microstructures under ultrasonic irradiation, and their electrochemical property. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 9, p. 3868-3873, 2009.

MAHMOUD, AED, AL-QAHTANI, KM, ALFLAIJ, SO *et al.* Nanopartículas de óxido de cobre verde para remoção de chumbo, níquel e cádmio de água contaminada. *Sci*

Rep 11, 12547 (2021). Disponível em: <<https://doi-org.ez86.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41598-021-91093-7>>. Acessado em:

MCDONALD, Mark; MILA, Isabelle; SCALBERT, Augustin. Precipitation of metal ions by plant polyphenols: Optimal conditions and origin of precipitation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 599–606, 1996.

Mesbahi G, Jamalian J, Farahnaky A, Food Hydrocolloid, 19, 731 (2005)

MOTA, A. M. EMPREGO DA TÉCNICA SQUEEZE-FLOW PARA PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE PARTINDO DA CASCA DA PASSIFLORA E. FLAVICARPA COM A CONCHA DA LUCINA PECTINATA. Orientador: Cesário Francisco das Virgens. 2019 122f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia Salvador-Ba, 2019

MUJUMDAR, A. S.; LAW, C. L. Drying technology: Trends and applications in postharvest processing. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, p. 843-852, 2010.

NASCIMENTO, J.M.; OLIVEIRA, J. D. Biossorção de Metais Potencialmente Tóxicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} E Cr^{3+}) em Biomassa Seca de *Pycnoporus sanguineus*. **Eclética Química**, 39, 151-163, 2014.

NAZ, S.; AKTAR, J.; CHAUDHARY, M.F.; ZIA, M. Low-temperature synthesis of hierarchical structures of copper oxide and their superior biological activity. **IET NANOTECHNOLOGY**. V. 12, Issue7, 2018

OLIVEIRA, F.; AKISUE, G. Fundamentos de farmacobotânica. 2. ed. São Paulo: Atheneu, p. 1, 1997.

ONWUDE, D. I.; HASHIM, N.; JANIUS, R. B.; NAWI, N. M.; ABDAN, K. Modeling the thin-layer drying of fruits and vegetables: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15 (3), p. 599-618, 2016.

PAIVA, E. P; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Propiedades químicas de las pectinas. Revista Iberoamerica de Polímeros, v. 10, n. 4, jul. 2009. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4660150/mod_resource/content/1/Paiva2009%20Polimeros%20da%20parede%20celular%20import%C3%A2ncia.pdf. Acesso em : 5 Jun 2021.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, [s. l.], v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PATNAIK, P. Handbook of inorganic chemicals. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 2003.

PAULA, J. E. de; ALVES, J. L. de H. 897 madeiras nativas do Brasil: anatomia – dendrologia – dendrometria – produção – uso. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2007. 438 p.

PILLA, Luiz - Físico-Química, Vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 1979.

PEREIRA, M. J. CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE FINOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS SÍLICO-CARBONATADO DE MORRO DA MINA. Orientadoras: Prof.^a Dr.^a ROSA MALENA FERNANDES LIMA e Prof.^a Dr.^a MARGARIDA MÁRCIA FERNANDES LIMA. 2018. 98f. Dissertação (mestrado) Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013 Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3319>. Acesso em: 03 Mar 21

PHIWDANG, et al. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**. v. 34, p. 740 – 745. 2013

PRAVEEN, R.; RAMARAJ, R. Facile synthesis of hetero-nanostructured cuprous oxide-gold composite material for sensitive enzymeless glucose detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 2019

RANDO, J. G.; SOUZA, V. C. Clitoria in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: . Acesso em: 20 Jan. 2021.

RANGEL, W.M., BOCA SANTA, R.A.A., RIELLA, H.G., 2019. A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. **J. Mater. Res. Tech.** 9, 994–1004. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.039>.

REDDY, S. B.; MANDAL, B. K. Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Eucalyptus globulus and their photocatalytic and antioxidant activity. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 3, p. 785–797, 2017.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

ROCA, Jesús Martínez. Influencia de variables experimentales seleccionadas en la descomposición térmica de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 2007. Proyecto Fin de Carrera (Ingeniero Técnico Industrial) - Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, 2007.

RODRÍGUEZ, José A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, Marcos (Org). Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

ROY, K.; SARKAR, C. K.; GHOSH, C. K. Antibacterial mechanism of biogenic copper nanoparticles synthesized using *Heliconia psittacorum* leaf extract. **Nanotechnology Reviews**, v. 5, n. 6, p. 529–536, 1 jan. 2016.

SAGRIN, M. S; CHONG, G. H. Effects of drying temperature on the chemical and physical properties of *Musa acuminata* Colla (AAA Group) leaves. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 430-43, 2013.

SANTOS, WAGNA P. C. **Estratégias para avaliação da composição mineral de leguminosas produzidas e comercializadas no Estado da Bahia**. 2008. 226 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2008.

SANTOS, A. L. F., KAWASE, FAUSTA K. Y., COELHO, G. V. Enzymatic Saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Rio de Janeiro, p.277-282, 2011.

SANTOS, R. A. F. Estudo fitoquímico e avaliação biológica dos flavonoides isolados de *clitoria fairchildiana* r. a. HOWARD. Orientador: Prof. Dr. Jorge Mauricio David. 2014.137f. Dissertação (mestrado) Programa Pós-Graduação em Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/19139/1/Tese%20final%20Rauldenis%20Almeida%20Fonseca%20santos.pdf>. Acesso em 22 de Jan 2021

SASIDHARAN, D. et al. Synthesis of silver and copper oxide nanoparticles using *Myristica fragrans* fruit extract: Antimicrobial and catalytic applications. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 16, n. April, p. 100255, 2020.

SCHAFRANSKI, K. Extração e caracterização de compostos fenólicos de folhas de amoreira preta (*morus nigra* L.) e encapsulamento em esferas de alginato Orientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves. 2019. 100f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019

SCHLAGER, N.; WEISBLATT, J.; NEWTON, D. E. *Chemical compounds*. Thomson Gale, a part of the Thomson Corporation, 2006.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**, 8 ed., São Paulo: Thomson, 2006.

SILVA, S.S., CARVALHO, R.R., FONSECA, J.L.C., Garcia, R.B., 1998. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. **Polímeros** 8, 25–33.

SILVA, B. P.; PARENTE, J. P. Antiinflammatory Activity of Rotenoids from *Clitoria fairchildiana*. **Phytochemistry Res.**, v. 16, p. S87-S88, 2002.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; DE ANDRADE, J. B. Por que todos os nitratos são solúveis? **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1016–1020, 2004.

SILVA, R., HARAGUCHI, S., MUNIZ, E., RUBIRA, A. Aplicações de fibras lignocelulósicas n química de Polímeros e em compositos. **Quim. Nova** 32, 661–671.

2009

SILVA, B. M. S.; MÔRO, F. V. Aspectos morfológicos do fruto, da semente e desenvolvimento pós-seminal de faveira (*Clitoria fairchildiana* R. A. HOWARD. - FABACEAE). **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, p. 195-201, 2008.

SILVERSTEIN, R. M. & Webster, F. X., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6a edição, LTC, 2000.

SIVARAJ, R.; RAHMAN, P. K. S. M.; RAJIV, P.; NARENDHRAN, S.; VENCKATESH, R. Biosynthesis and characterization of *Acalypha indica* mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 129, 81 p. 255–258, ago. 2014a.

STANMORE, B. R.; GILOT, P. Review-Calcination and Carbonation of Limestone During Thermal Cycling for CO₂ Sequestration. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1707–1743, 2005

SUH, Su Kyung; Kai Yuet; Dae Kun Hwang; Ki Wan Bong; Patrick S. Doyle; T. Alan Hatton. Synthesis of Nonspherical Superparamagnetic Particles: In Situ Coprecipitation of Magnetic Nanoparticles in Microgels Prepared by Stop-Flow Lithography. *American Chemical Society*. v. 134, p. 7337–7343, 2012.

SUNAGAWA, Ichiro. **Crystals: growth, morphology and perfection**. Cambridge: Cambridge University, 2005.

TAGAWA, H. Kinetics of the thermal decomposition of some transition metal sulfates. *Thermochim. Acta*, 80 (1984)

THAKURATA, D. G.; KALYAN, A.; SEN, R.; BHATTACHARJEE, R. Vibrational IR Active Spectra of Copper (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride: A Combined Experimental and Theoretical Lie Algebraic Study. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, 11(3):776–780, 2014.

THANGAMANI, J.G.; PASHA, S. K. K. Hydrothermal synthesis of copper (II) oxide-nanoparticles with highly enhanced BTEX gas sensing performance using chemiresistive sensor, **Chemosphere**, Volume 277, 2021

TRIVEDI, M. et al. A cyano-bridged copper(II)-copper(I) mixed-valence coordination polymer as a source of copper oxide nanoparticles with catalytic activity in C-N, C-O and C-S crosscoupling reactions. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 4267–4274, 2014

VIDOVIX, Taynara Basso et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue. **Materials Letters**, v. 257, p. 126685, 2019.

WILLIAMS, C. A.; GRAYER R. J. Anthocyanins and other flavonoids. **Natural product reports**, v. 21, p. 539-573, 2004.

WANG, C. et al. Cupric oxide nanowires on three-dimensional copper foam for application in click reaction. **RSC Advances**, v. 7, n. 16, p. 9567–9572, 2017.

Willatsa WGT, Knox PJ, Mikkelsen JD, Trends Food Sci. Tech., 17, 97 (2006)

WOLD, Aaron; DWIGHT, Kirby. Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides. [S.I.]: Springer, 1993.

XU, L.; SITHAMBARAM, S.; ZHANG, Y.; CHEN, C-H.; JIN, L.; JOESTEN, R.; SUIB, S. L. Novel urchin-like CuO synthesized by a facile reflux method with efficient olefin epoxidation catalytic performance. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1253-1259, 2009.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Quim. Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, Y. C.; TANG, J. Y.; WANG, G. L.; ZHANG, M.; HU, X. Y. Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**, v. 294, n. 2, p. 278-282, 2006.

ZHANG, Q. et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 208– 337, 2014.

ZHU J. W.; Bi H. P.; Wang Y. P.; Wang X.; Yang X. J.; Lu L. D. **Materials Letter**, v. 61 p. 5236, 2007