



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE QUÍMICA

Allison Thomé

**RECICLAGEM QUÍMICA DE RESÍDUOS DE SÍLICA, VIDRO, ALUMÍNIO E
PILHAS PARA PRODUÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS IMPREGNADAS COM
METAIS APLICADAS NA SÍNTESE VERDE DE 1,4-DIHDROPIRIDINAS**

Florianópolis

2022

Allison Thomé

**Reciclagem Química de Resíduos de Sílica, Vidro, Alumínio e Pilhas Para
Produção de Sílicas Mesoporosas Impregnadas com Metais Aplicadas na
Síntese Verde de 1,4-Dihidropiridinas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Ferreira Affeldt

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Thomé, Allison

Reciclagem Química de Resíduos de Sílica, Vidro, Alumínio e Pilhas Para Produção de Sílicas Mesoporosas Impregnadas com Metais Aplicadas na Síntese Verde de 1,4-Dihidropiridinas / Allison Thomé ; orientador, Ricardo Ferreira Affeldt, 2022. 108 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Reciclagem Química. 3. Catálise Heterogênea. 4. Química Verde. 5. Síntese Multicomponentes. I. Ferreira Affeldt, Ricardo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

**Reciclagem Química de Resíduos de Sílica, Vidro, Alumínio e Pilhas Para
Produção de Sílicas Mesoporosas Impregnadas com Metais Aplicadas na
Síntese Verde de 1,4-Dihidropiridinas**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.

UFSC (PPGQ)

Prof. Hugo A. Gallardo Olmedo, Dr.

UFSC (PPGQ)

Prof. Santiago Francisco Yunes, Dr.

UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.

Coordenador do Programa

Prof. Ricardo Ferreira Affeldt, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2022

AGRADECIMENTOS

À minha mãe com muito amor. A ela atribuo muito de minhas qualidades e sem seus esforços, incentivos e auxílios financeiros eu teria não prosperado como o fiz.

À minha família, construída com minha esposa Kauane e nossas cachorras, Emma e Babi, que formam nosso lar. É neste lar onde tenho todo apoio, carinho e parceria necessários para me fazer um adulto e pesquisador funcional.

Aos meus amigos técnicos em química de longa data, Luísa, Pedro, André, Gabriel e Daniel que forneceram conselhos, amizade e a descontração necessária para enfrentar os desafios do dia-a-dia do estudante de mestrado.

Ao meu orientador Professor Ricardo F. Affeldt, que considero um modelo a ser seguido no que tange o papel de professor, pesquisador, orientador e amigo. Através de nossa relação, fui agraciado com inúmeros conselhos e uma parcela inestimável da experiência que possuo. Durante nossos papos em frente a cafeteira, surgiram inúmeras ideias que fundamentaram meus conhecimentos e interesses acadêmicos.

Ao professor Santiago Francisco Yunes, por me ser um professor de entusiasmo contagiante em suas aulas e por ter me apresentado aos conceitos e métricas de química verde, que atualmente é minha área de maior interesse acadêmico.

Aos colegas do LACFI 312 e 203, por dividirmos tarefas e espaço de trabalho durante o caos da pandemia. Principalmente ao meu estimado amigo Mateus Henrique Keller, com quem contei para papos descontraídos, parcerias científicas e ocasionais favores que tornaram este trabalho possível.

Eu poderia escrever uma sessão inteira deste trabalho dedicada ao papel desempenhado pelo Heitor Bazani e em como este foi fundamental para o desenvolvimento deste projeto. Através da sua amizade, orientação e de nossos interesses acadêmicos compartilhados conseguimos construir juntos uma produtiva relação acadêmica, que resultou em prêmios nacionais, internacionais e publicações.

A todos os funcionários técnico e professores do departamento de química da UFSC, que deram suporte para inúmeras análises realizadas neste trabalho, que se provaram inestimáveis para construir este projeto de pesquisa.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro, e a UFSC pela infraestrutura.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS:

1 - BAZANI, Heitor A. G.; THOMÉ, Allison; AFFELDT, Ricardo F.; PROBST, Luiz F. D. **SBA-15 Obtained from Rice Husk Ashes Wet-Impregnated with Metals (Al, Co, Ni) as Efficient Catalysts for 1,4-Dihydropyridine Three-Component Reaction.** *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2022. DOI 10.1039/d1nj04835j.

TRABALHOS PREMIADOS:

1 – THOMÉ, Allison; BAZANI, Heitor A. G.; AFFELDT, Ricardo F. **Synthesis of Aluminum Functionalized Mesoporous Silica (Al-SBA-15) by Recycling Aluminum Foils and Broken Glass as Heterogeneous Catalyst for the Green Synthesis of 1,4-Dihydropyridines.** Prêmio por apresentação oral em vídeo na sessão “*Making Organic Chemistry More Sustainable*” na: *25th Annual Green Chemistry and Engineering Conference*, ACS, 2021, Washington (Virtual Conf.).

2 – THOMÉ, Allison; BAZANI, Heitor A. G.; AFFELDT, Ricardo F. **"Reciclagem de Vidro e Alumínio Provenientes de Resíduos Sólidos Domésticos para Produção de Aluminossilicatos: Experimentos Interdisciplinares para Ensino de Química Verde".** Prêmio por apresentação oral em vídeo na sessão “*Educação em Química*” na: *XXVII Encontro de Química da Região Sul*, SBQ, 2021. (Virtual Conf.).

RESUMO

Os maus hábitos em gestão de resíduos e o esgotamento dos recursos naturais são, atualmente, uma fonte de preocupação para o futuro da humanidade. Uma das formas de combater esses efeitos é por meio do desenvolvimento de novas técnicas e materiais obtidos a partir da reciclagem de resíduos. Para este fim, o presente trabalho teve como foco o desenvolvimento de experimentos de reciclagem química de vidro, alumínio, sílica gel e pilhas alcalinas tipo zinco/carbono, coletados em vários locais, incluindo lixeiras de reciclagem pública, resíduos sólidos domésticos e de laboratório. Os materiais foram processados com sucesso e convertidos em sílica mesoporosa tipo SBA-15, que foram impregnadas com alumínio e zinco/manganês provenientes do processamento dos resíduos, que resultou na produção de novos materiais totalmente reciclados. Os materiais sintetizados possuem alta área específica, ultrapassando a marca de $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto a impregnação com metais adicionou sítios ácidos fortes ao material que apresentaram atividade catalítica na síntese multicomponentes de 1,4-Dihidropiridinas. O material Al-SBA-15 promoveu a síntese com rendimentos reacionais superiores a 90% em tempos reacionais inferiores a 30 minutos, fazendo uso de condições reacionais verdes. Além disso, o catalisador Zn/Mn-SBA-15 apresentou absorção de luz na região do ultravioleta, que o torna um potencial fotocatalisador com produção de baixo custo. A metodologia de reciclagem proposta se provou uma maneira efetiva de produzir materiais de importância tecnológica com custo acessível que podem ser aplicados para o desenvolvimento das práticas de química verde no contexto da síntese orgânica e da catálise heterogênea.

Palavras-chave: Química Verde, Reciclagem Química, Materiais Mesoporosos, Catálise Heterogênea, Síntese Multicomponentes.

ABSTRACT

Bad habits in waste management and the constant depletion of natural resources are now a cause for concern for the future of humanity. One way to tackle these behaviors is to develop new techniques and materials derived from waste recycling. To this end, the present work focused on the development of chemical recycling experiments for glass, aluminum, silica gel, and zinc/carbon alkaline batteries collected from various locations, including public recycling garbage cans, household and laboratory wastes. The materials were successfully processed and converted into SBA-15 type mesoporous silica impregnated with aluminum and zinc/manganese from waste processing, resulting in the production of new, fully recycled materials. The synthesized materials have a high specific area, reaching figures above $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, while impregnation with metals added strong acid sites to the material, which showed catalytic activity in multicomponent synthesis of 1,4-dihydropyridines. The Al-SBA-15 material promoted the synthesis with a reaction yield of more than 90% in a reaction time of less than 30 min under green reaction conditions. Moreover, the Zn/Mn-SBA-15 catalyst showed absorption of ultraviolet light, making it a potential photocatalyst with lower production costs. The proposed recycling methods proved to be an effective way to produce materials of technological importance at an affordable cost, which can be used for the development of green chemistry techniques in organic synthesis and heterogeneous catalysis.

Keywords: Green Chemistry, Chemical Recycling, Mesoporous Materials, Heterogeneous Catalysis, Multicomponent Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dados de geração de resíduo total e per capita da população dos Estados Unidos de 1960 até 2018. (Adaptado do relatório da EPA ⁵)	18
Figura 2. Composição mássica dos RSU gerados no Brasil e nos Estados Unidos. (Adaptado dos relatórios da EPA ⁵ e da Abrelpe ⁶).	19
Figura 3. Objetivos de desenvolvimento sustentável de 2030 propostos pela ONU. ¹¹	20
Figura 4. Descrição dos 12 princípios da química verde.(Adaptada de Ribeiro <i>et. al</i>) ²⁷	23
Figura 5. Representação em barras do número de resultados de pesquisa da palavra chave “Hantzsch” da forma literal na ferramenta Sci-Finder entre os anos 1894-2022.	24
Figura 6. Estrutura da coenzima NAD ⁺ (A) e a reação redox do par NAD ⁺ /NADH, onde o centro ativo Dihidropiridina encontra-se destacado em vermelho.	25
Figura 7. Estruturados fármacos anti-hipertensivos Felodipina e Amlodipina. ⁴²	26
Figura 8. Esquema de síntese dos materiais mesoporosos tipo SBA-15. ⁶⁵	29
Figura 9. Tipos de grupos na superfície de sílica amorfa: Q ¹ – Silanóis vicinais; Q ² – Silanóis geminais; Q ³ – Silanóis isolados e Q ⁴ – Siloxanos superficiais.	31
Figura 10. Foto das garrafas de vidro após limpeza (A) e primeira etapa de moagem feita com auxílio de um martelo (B) para produção de cacos de vidro (C).	40
Figura 11. Foto do processo de moagem dos cacos de vidro no moinho de bolas para produção do vidro em pó (VP).	41
Figura 12. Foto do processo de lixiviação do VP (A) e posterior filtração (B) para obtenção da solução aquosa de silicato de sódio (C).	42
Figura 13. Foto do resíduo sólido de sílica (A) de onde foram coletados os resíduos de sílica gel para cromatografia (B) e a sílica de CCD fisicamente separada (C).	43
Figura 14. Processo de recuperação térmica dos resíduos de sílica gel e sílica de CCD através da calcinação a 500 °C.	43

Figura 15. Foto dos pontos da curva de calibração do método 4500-SiO ₂ C, onde a intensidade da cor amarelo é proporcional a concentração de silicato solúvel.	45
Figura 16. Métodos de remoção de tinta da lata de alumínio: Remoção química com solventes orgânicos após tratamento térmico em panela de pressão (A) e remoção física com lixa para superfícies metálicas (B).....	46
Figura 17. Processo de redução do tamanho dos resíduos de alumínio (lata, embalagem, folha e placas de alumínio metálico).....	47
Figura 18. Progresso da reação de lixiviação das LRA por HCl e aquecimento.....	48
Figura 19. Estrutura ácida do composto eriocromo cianina R.	48
Figura 20. Foto das cubetas dos pontos da curva de calibração do método 3500-Al B, onde a intensidade da cor rosa é proporcional a concentração de alumínio solúvel.	50
Figura 21. Figura representativa dos componentes de uma pilha seca do tipo Zn/C. (Adaptada da página da web “ <i>I am Technical</i> ”) ¹⁰¹	51
Figura 22. Etapas do desmonte de pilhas tipo Zinco/Carbono realizadas com auxílio de um alicate, chave de fenda, espátula e pinça.....	52
Figura 23. Pilhas da marca Panasonic após o desmanche e separação em 6 categorias de resíduos.	52
Figura 24. Fotos da solução ácida de Pluronic P-123 (A) e da adição da solução de silicato de sódio (B), resultando no aspecto branco e leitoso da síntese (C).	55
Figura 25. Foto da SBA-15 após calcinação e após moagem com auxílio de pistilo.	56
Figura 26. Pictogramas de perigo dos reagentes utilizados neste trabalho.	59
Figura 27. Leituras UV-VIS e a curva de calibração obtida em 410 nm do método 4500-SiO ₂ C para determinação de espécies solúveis de sílica.	65
Figura 28. Leituras UV-VIS e a curva de calibração obtida em 535 nm do método 3500-Al B para determinação de espécies solúveis de alumínio.	67
Figura 29. Foto das amostras de VP-SBA-15 (A) e VP-Al-SBA-15 (B) sintetizadas a partir resíduos e vidro e alumínio e das amostras de STR-SBA-15 (C) e STR-Zn/Mn-SBA-15 (D) sintetizadas a partir dos resíduos de sílica gel e pilha tipo Zn/C.....	71

Figura 30. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros das amostras VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos resíduos domésticos de vidro colorido e alumínio.	72
Figura 31. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros das amostras STR-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 sintetizadas a partir dos resíduos laboratoriais de sílica gel e pilhas tipo Zinco/Carbono.	72
Figura 32. Análise de adsorção/dessorção de NH ₃ das amostras VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos resíduos domésticos de vidro e alumínio.	74
Figura 33. Espectro de absorção no estado sólido das amostras STR-SBA-15, STR-Zn-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15.	75
Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras VP-SBA-15 (A e B) e da VP-Al-SBA-15 (C e D).	76
Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras STR-SBA-15 (A e B) e da STR-Zn/Mn-SBA-15 (C e D).	77
Figura 36. Rendimentos obtidos para síntese catalisada por VP-Al-SBA-15 de 1,4-DHPs com substituintes doadores e retiradores de elétrons.	81
Figura 37. Teste de reciclo do catalisador VP-Al-SBA-15 na síntese da DHP4.	82
Figura 38. Estrutura molecular otimizada de uma 1,4-Dihidropiridina substituída com o grupo retirador de elétrons 3-nitrofenil.	83
Figura 39. Espectro de ¹ H-RMN obtido CHCl ₃ (200 Hz) da molécula DHP3.	84
Figura 40. Ilustração dos reagentes e da SBA-15 considerando seus tamanhos estimados para demonstração do efeito hidrofílico dos mesoporos.	86
Figura 41. Representação esquemática simplificada da VP-Al-SBA-15.	86
Figura 42. Relação das áreas da química e conceitos econômicos, sociais e ambientais promovidos pelos experimentos de reciclagem propostos.	90

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese multicomponentes de 1,4- Dihidropiridinas. ³⁶	23
Esquema 2. Alquilação C-H de 1,4-Quinonas via homólise oxidativa de 1,4-DHPs. ⁵¹	27
Esquema 3. Síntese de 1,4-Dihidropiridinas expressa pela formação dos intermediários de Knoevenagel (a) e de Adição Nucleófica (b). ⁵⁷	28
Esquema 4. Esquema de hidrólise do TEOS e condensação do ácido ortossilícico. ^{68,69}	30
Esquema 5. Reação de lixiviação de sílica por hidróxido de sódio em água.	41
Esquema 6. Reação de lixiviação do alumínio pelo ácido clorídrico.	47
Esquema 7. Possíveis reações de lixiviação do zinco metálico e dos óxidos de zinco e de manganês por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. ⁹⁴	53
Esquema 8. Síntese de sílica mesoporosa tipo SBA-15 a partir das soluções de silicato de sódio obtidas dos processos de lixiviação alcalina de VP e STR.	54
Esquema 9. Síntese multicomponente de 1,4-DHPs catalisada por M-SBA-15.	58
Esquema 10. Mecanismo de condensação de Knoevenagel proposto para formação do intermediário (a) da síntese das 1,4-DHPs.....	87
Esquema 11. Mecanismo de adição nucleofílica proposto para formação do intermediário (b) da síntese das 1,4-DHPs.	88
Esquema 12. Mecanismo de adição de Michael entre os intermediários (a) e (b) proposto para formação das 1,4-DHPs.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos códigos e frases de perigo de todos reagentes utilizados....	60
Tabela 2. Código GHS das frases e pictogramas de perigo dos reagentes utilizados nas etapas de reciclagem e síntese dos materiais mesoporosos.	62
Tabela 3. Código GHS das frases e pictogramas de perigo dos reagentes utilizados na etapa de aplicação das partículas mesoporosas na síntese de 1,4-Dihidropiridinas.	63
Tabela 4. Teores de SiO ₂ de soluções de Na ₂ SiO ₃ obtidos da lixiviação de VP e STR em diferentes condições reacionais, determinados pelo método 4500-SiO ₂ C.	66
Tabela 5. Teores de Alumínio de soluções de AlCl ₃ obtidos da lixiviação de LRA em diferentes condições reacionais, determinados pelo método 3500-Al B.	68
Tabela 6. Nome e composição de cada tipo de material separado dos componentes das pilhas de Zinco/Carbono.....	69
Tabela 7. Otimização da massa de catalisador de tempo reacional na síntese da 1,4-Dihidropiridina com o grupo retirador de elétrons 3-nitrofenil.	79
Tabela 8. Teste com SBA-15 sem metais e teste sem catalisador na síntese da 1,4-Dihidropiridina com o grupo retirador de elétrons 3-nitrofenil.	80

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

1,4-DHP – 1,4-Dihidropiridina

¹H-RMN –Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Abrelpe - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

BCC – Bloqueadores do Canal de Cálcio

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barret-Joyner-Halenda

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

Comcap - Companhia de Melhoramentos da Capital

EPA - *Environmental Protection Agency*

GHS - *Globally harmonized System*

Labinc - Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia

LACFI - Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais

LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LCT - *Liquid Crystal Templating*

LRA - Lascas de Resíduos de Alumínio

LSCnM - Laboratório de Síntese e Caracterização de nanoMateriais

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MSDS - *Material Safety Data Sheet*

NAD⁺ - Dinucleotídeo de Nicotinamida e Adenina

NADH - Dinucleotídeo de Nicotinamida e Adenina Protonada

ONU – Organização das Nações Unidas

PF – Ponto de Fusão

VP – Vidro em Pó

RSU – Resíduos sólidos Urbanos

SBA-15 - *Santa Barbara Amorphous* 15

STR - Sílica Termicamente Recuperada

TEOS – Tetraetilortosilicato

TPD – *Temperature programmed desorption*

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UV-VIS – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1. O PAPEL DA QUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	20
1.2. A QUÍMICA VERDE NO CONTEXTO DA SÍNTESE ORGÂNICA	21
1.3. A CLASSE DE 1,4-DIHIDROPIRIDINAS	23
1.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA NA SÍNTESE DE 1,4-DIHIDROPIRIDINAS.....	27
1.5. SÍLICA MESOPOROSA SANTA BARBARA AMORPHOUS 15	28
1.6. A RECICLAGEM COMO MEIO DE OBTENÇÃO DE REAGENTES QUÍMICOS	33
1.7. A RECICLAGEM NO CONTEXTO DA QUÍMICA VERDE	34
2. OBJETIVOS	36
2.1. OBJETIVOS GERAIS	36
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. RESÍDUOS SELECIONADOS	37
3.2. REAGENTES	37
3.3. EQUIPAMENTOS	38
3.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
3.4.1. Preparo e lixiviação de sílica dos resíduos de vidro	40
3.4.2. Preparo e lixiviação de sílica dos resíduos de sílica gel	42
3.4.3. Quantificação do teor de silicatos pelo método 4500-SiO₂ C	44
3.4.4. Preparo e lixiviação de Al (III) dos resíduos de alumínio	46
3.4.5. Quantificação do teor de alumínio solúvel pelo método 3500-Al B ...	48
3.4.6. Preparo e lixiviação de Zn (II) e Mn (II) de pilhas Zn/C	50
3.4.7. Síntese da sílica mesoporosa tipo SBA-15	53
3.4.8. Impregnação da SBA-15 com Alumínio e Zinco/Manganês	56

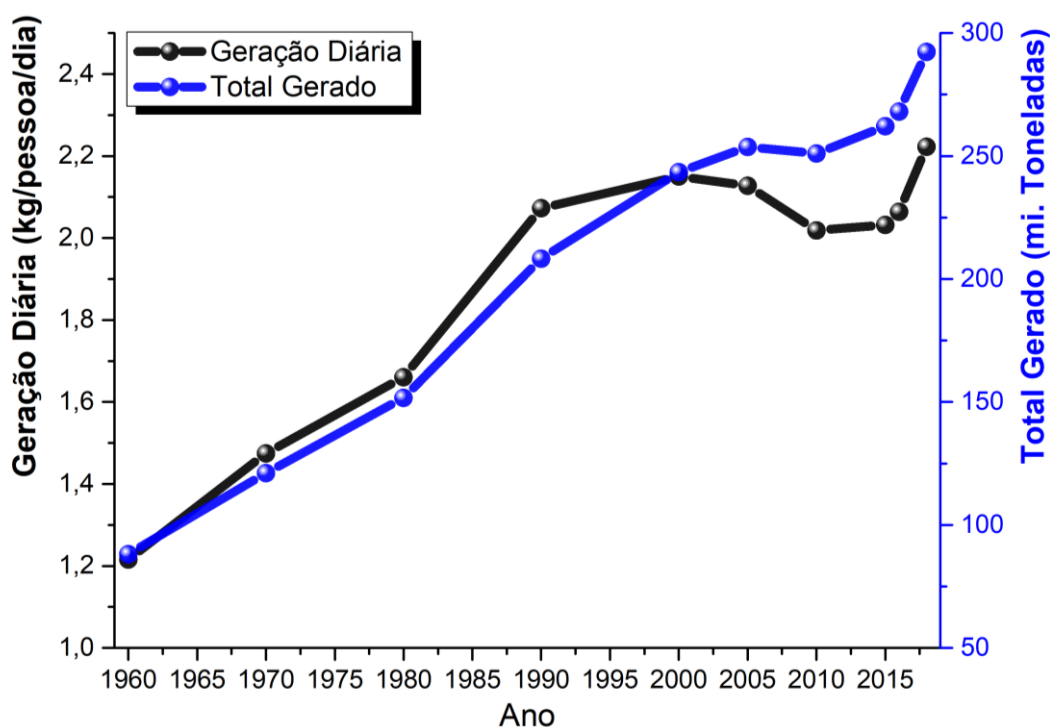
3.4.9. Caracterização dos materiais mesoporos produzidos	56
3.4.10. Síntese verde de 1,4-Dihidropiridinas catalisada por M-SBA-15	58
3.5. PERIGOS EXPERIMENTAIS	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1. QUANTIFICAÇÃO DE Na ₂ SiO ₃ EXTRAÍDO DE VIDRO E SÍLICA GEL	64
4.2. QUANTIFICAÇÃO DE Al ³⁺ EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DE ALUMÍNIO	67
4.3. QUANTIFICAÇÃO DE Zn ²⁺ E Mn ²⁺ EXTRAÍDO DE PILHAS Zn/C	69
4.4. SÍNTESE, IMPREGNAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SBA-15	71
4.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE 1,4-DIHIIDROPIRIDINAS CATALISADA POR M-SBA-15	78
4.6. MECANISMO PROPOSTO PARA SÍNTESE DE 1,4-DIHIIDROPIRIDINAS CATALISADA POR AI-SBA-15	85
4.7. APLICABILIDADE DOS EXPERIMENTOS DE RECICLAGEM PROPOSTOS PARA O ENSINO DE QUÍMICA VERDE EXPERIMENTAL	89
5. CONCLUSÕES	94
6. REFERÊNCIAS	96
7. ANEXOS	105

1. JUSTIFICATIVA

O mundo moderno enfrenta uma ameaça constante das mudanças climáticas, que ano a ano aumentam a incidência e eventos climáticos extremos.¹ O mundo já observa um aumento anual de ondas de calor, secas, tempestades, ciclones e inundações^{1,2} Os principais culpados por esses eventos são a emissão dos gases do efeito estufa e a má gestão de resíduos sólidos, que muitas vezes pioram ou são os responsáveis diretos por muitos dos efeitos indesejáveis desses eventos climáticos.³ Para mitigar os impactos sociais e ambientais, a diminuição da geração dos gases do efeito estufa e a gestão sustentável dos resíduos sólidos deve ser uma prioridade para todos os países.⁴

De acordo com o relatório mais recente da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*environmental protection agency – EPA*) sobre resíduos sólidos urbanos (RSU), a quantidade de resíduos gerados aumentou constantemente nas últimas décadas, como representado na **Figura 1**.⁵

Figura 1. Dados de geração de resíduo total e per capita da população dos Estados Unidos de 1960 até 2018. (Adaptado do relatório da EPA⁵)

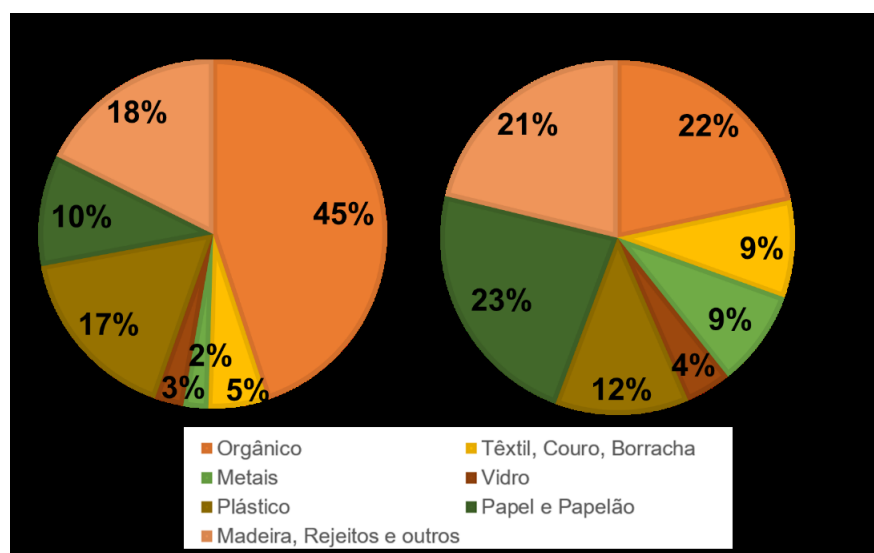


O gráfico mostra a constante crescente da geração de RSU, começando em 1960, com geração per capita de 1,21 kg, chegando a 2,22 kg por pessoa por dia em

2018.⁵ Esse valor representa quase 300 milhões de toneladas de resíduos gerados em 2018 somente pelos Estados Unidos. Desse total, cerca de 23% dos RSU foram reciclados, enquanto quase metade de todos os resíduos urbanos gerados acabou em aterros sanitários.⁵ Mesmo sendo considerado um país desenvolvido, a taxa de reciclagem é baixíssima.

No Brasil a situação é ainda mais grave, de acordo com o panorama os resíduos sólidos de 2020, publicado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe) o país gerou aproximadamente 79 milhões de toneladas de resíduos, com produção de 1,04 kg por pessoa por dia.⁶ Desse montante, 17,5% foram destinados a lixões à céu aberto, enquanto 59,5% teve destino em aterros sanitários e somente 23% do total gerado fora destinado a aterros sanitários controlados.⁶ A situação se agrava ainda mais no que tange às iniciativas de reciclagem, que ainda são escassas no país, resultando em percentual de reciclagem inferior a 4% na média nacional.⁶ A **Figura 2** mostra um comparativo do tipo de resíduo sólido gerado no Brasil e nos Estados Unidos.

Figura 2. Composição mássica dos RSU gerados no Brasil e nos Estados Unidos. (Adaptado dos relatórios da EPA⁵ e da Abrelpe⁶).



Os dados da composição de RSU mostram uma clara diferença entre o desenvolvimento social, econômico e cultural de cada país. No Brasil é gerado o dobro de resíduos sólidos de matéria orgânica, enquanto nos Estados Unidos, os rejeitos de metal, vidro, têxteis, plásticos e de papel e papelão são gerados em maiores

quantidades, evidenciando o estilo de consumo de cada população. Embora a maioria desses materiais tenha destino final em aterros sanitários ou lixões, todos eles possuem potenciais aplicações para a sociedade, inclusive rejeitos orgânicos, que podem ser processados para produção de adubos naturais⁷ e biogás.⁸ Todos os outros materiais poderiam percorrer caminhos de reuso e reciclagem, sendo o descarte indevido desses materiais uma realidade alarmante que requer ação imediata para que seja possível mitigar os efeitos indesejáveis causados pela gestão inadequada dos resíduos sólidos urbanos.⁹ Sendo esse um passo crucial para alcançar os objetivos de desenvolvimento sustentável em qualquer cidade do futuro.¹⁰

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. O PAPEL DA QUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável de 2030 propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU)¹¹ os cientistas de diferentes áreas devem colaborar para propor soluções abrangentes para alcançar estas metas. Os objetivos propostos encontram-se representados na **Figura 3**.

Figura 3. Objetivos de desenvolvimento sustentável de 2030 propostos pela ONU.¹¹



Os químicos, em particular, podem ter soluções para muitos problemas relacionados aos hábitos de descarte de resíduos, que podem contribuir para alcançar

os objetivos propostos no que tange a vida aquática e terrestre bem como na qualidade da água, erradicação da pobreza e controle das mudanças climáticas.

Por meio de reações, os químicos podem desvendar novos métodos de reciclagem e conhecimentos que podem ajudar a sociedade a enfrentar diversos desafios relacionados à sustentabilidade.¹² Processos de reciclagem química já estão sendo aplicados para transformar resíduos biológicos,¹³ plásticos^{14,15} e resíduos eletrônicos¹⁶ em soluções para a produção de energia limpa e estão ajudando a reduzir a demanda por recursos naturais não renováveis, como metais preciosos e petróleo. Além disso, a reciclagem de resíduos domésticos como papel, plásticos e metais já vem sendo aplicada como uma atividade científica que promove o engajamento dos alunos em reciclagem.^{17,18}

Além de ser uma peça chave para contribuir com o futuro sustentável, a química deve moldar suas atividades para promover uma redução dos impactos ambientais causados pela prática da química.¹⁹ Atualmente os impactos dos produtos químicos nas mudanças climáticas, no meio ambiente e na integridade da biosfera ainda são pouco compreendidos, no entanto, estudos recentes mostram que a indústria química é um grande responsável pela deterioração da qualidade do ar e da água através do uso indiscriminado de pesticidas e do mau gerenciamento dos efluentes gerados por suas indústrias.²⁰ Avanços na área da química verde e biocatálise, bem como a inserção dos conceitos da economia circular nos processos produtivos têm se mostrado soluções promissoras para o desenvolvimento sustentável da indústria química.²¹

1.2. A QUÍMICA VERDE NO CONTEXTO DA SÍNTESE ORGÂNICA

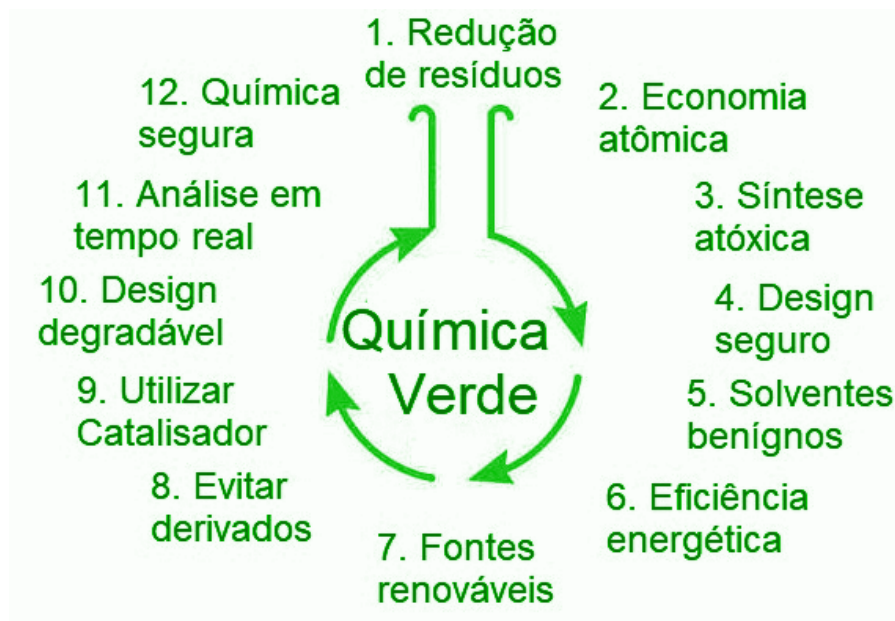
As práticas em síntese orgânica surgiram em 1828 com a síntese da ureia, descrita por Wöhler.²² Desde então os avanços feitos na área podem ser atribuídos ao entusiasmo dos praticantes e seus predecessores, que incansavelmente perseguiram a trabalhosa tarefa de criar novas moléculas com estruturas cada vez mais complexas que possuíam propriedades e aplicações variadas. Este processo de motivação fora suficiente para manter ativo os avanços na área, que hoje conta com mais de 30 milhões de compostos orgânicos conhecidos.^{23,24}

Esse esforço coletivo trouxe ao químico orgânico moderno o poder da criatividade no *design* das sequências reacionais que vai escolher no seu processo de síntese. Isso permite a criação de moléculas de qualquer complexidade imaginável. Sendo assim, simplesmente “chegar lá”, não é sinônimo indiscutível de sucesso, como foi por muito tempo.^{23,25}

Nos últimos 30 anos passou-se a incluir nos planejamentos de sínteses avaliações de diferentes rotas, condições reacionais e catalisadores, a fim de reduzir os impactos que a produção deste composto têm sobre o meio ambiente.²³ Este movimento resultou na criação e consolidação da química verde como área eminente, que passou a ser a principal ferramenta da química para atingir e contribuir com os objetivos de desenvolvimento sustentável para 2030.²⁶

A química verde pode ser aplicada a um planejamento sintético, onde seus 12 princípios, representados pela **Figura 4**, são considerados para reformular os procedimentos, processos e as etapas do planejamento sintético.^{25,27} Neste contexto, o objetivo da química verde é buscar, dentro das metodologias convencionais, alternativas sustentáveis e estratégias sintéticas que considerem os fatores de impacto ambiental e de segurança pessoal, para aplicá-las em cada passo da rota sintética.^{25,27} Além de fazer uso de métricas de sustentabilidade para mensurar e diminuir os impactos ambientais causados por tais processos.^{28,29}

Figura 4. Descrição dos 12 princípios da química verde. (Adaptada de Ribeiro *et. al*)²⁷

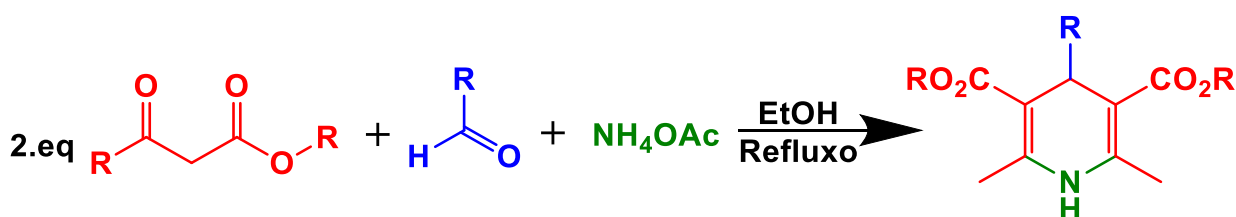


Os princípios da química verde podem e estão sendo aplicados nos mais variados processos de síntese, esse esforço conjunto auxiliou no desenvolvimento e consolidação das técnicas de micro-ondas e ultrassom,³⁰ além de alavancar o desenvolvimento da fotoquímica,³¹ eletroquímica,³² e mais recentemente na popularização dos líquidos iônicos³³ e nanocatalisadores reutilizáveis.³⁴

1.3. A CLASSE DE 1,4-DIHIDROPIRIDINAS

As 1,4-dihidropiridinas constituem uma classe de moléculas que foram primeiro descritas por Arthur Rudolf Hantzsch, em 1881, por isso também recebem o nome de piridinas ou ésteres de Hantzsch.³⁵ A síntese clássica de dihidropiridinas substituídas descrita inicialmente é representada no **Esquema 1**. Esta reação usa uma mistura de dois equivalentes de um β -ceto-éster, um equivalente de aldeído e um de amônia (gasosa ou na forma de sais), sob refluxo em etanol.³⁶

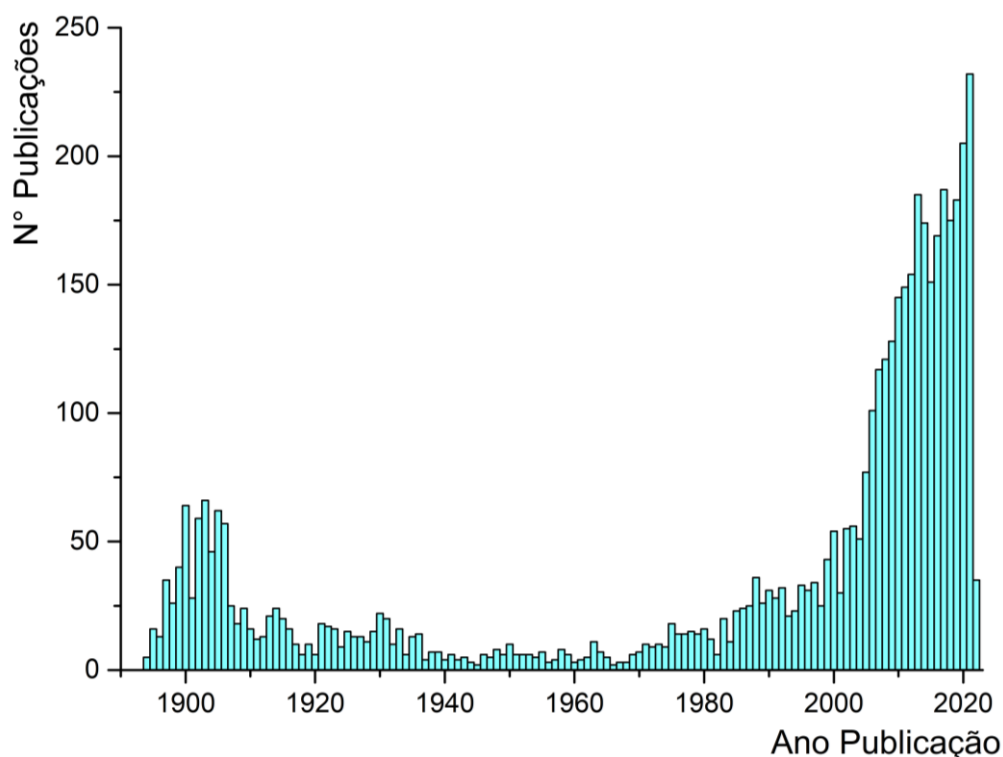
Esquema 1. Síntese multicomponentes de 1,4- Dihidropiridinas.³⁶



Trata-se de uma reação multicomponente, onde todos os reagentes são misturados simultaneamente em um único recipiente (*one-pot*) um tipo de reação de grande interesse na química verde, na síntese de novos compostos com relevância biológica,²³ e na química de produtos naturais e agroquímicos.³⁷

Dentre as vantagens da metodologia multicomponentes, destacam-se a economia atômica e energética, mínima geração de resíduos e consumo de solventes, bem como condições reacionais brandas. Além de haver redução no número de passos da rota sintética e maior rendimento quando comparado a metodologias convencionais. Estes fatores fazem desta uma valiosa rota sustentável para síntese das 1,4-dihidropiridinas.²³ Mesmo sendo uma classe de compostos descrita a 141 anos, sua relevância acadêmica ainda vem crescendo anualmente, como mostra a **Figura 5**.

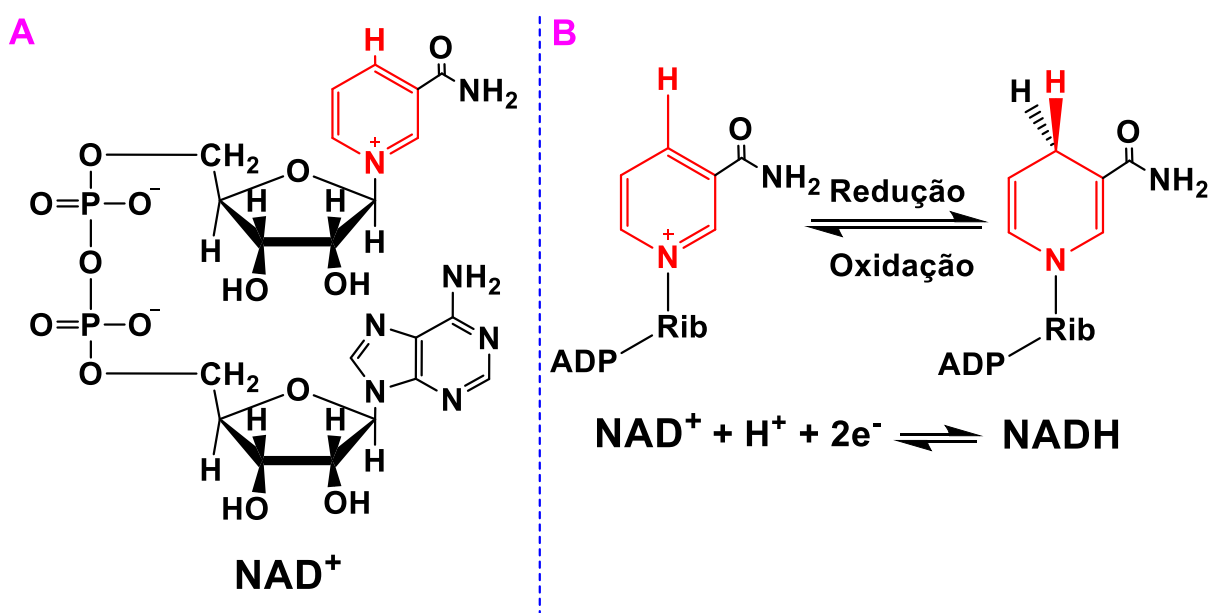
Figura 5. Representação em barras do número de resultados de pesquisa da palavra chave “Hantzsch” da forma literal na ferramenta Sci-Finder entre os anos 1894-2022.



A força motriz do desenvolvimento acadêmico das 1,4-DHPs se deve a descoberta, em 1930, que o centro ativo das coenzimas dinucleotídeo de nicotinamida

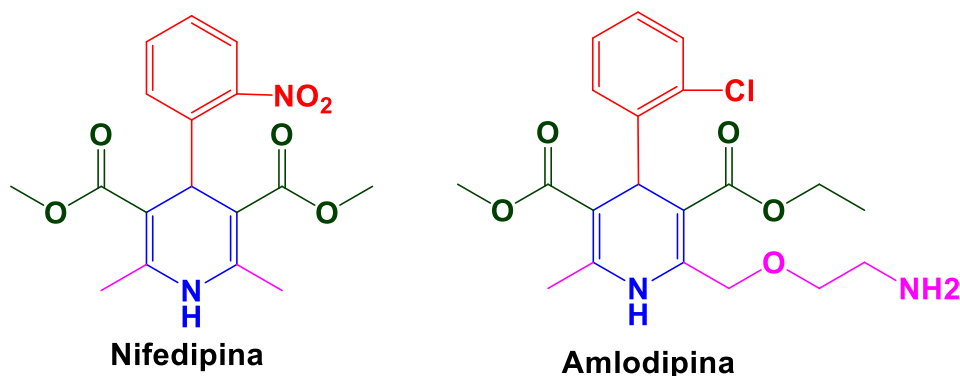
e adenina (NADH) é uma dihidropiridina (**Figura 6A**).³⁸ Essas coenzimas tem a capacidade de atuar em mecanismo de transferência de hidrogênio (**Figura 6B**), sendo responsável pelo fundamental processo de oxirredução do metabolismo humano e de diversos animais.³⁹ Essa descoberta alavancou a pesquisa em síntese e das atividades bioquímicas desta classe de compostos.³⁸

Figura 6. Estrutura da coenzima NAD⁺ (A) e a reação redox do par NAD⁺/NADH, onde o centro ativo Dihidropiridina encontra-se destacado em vermelho.



No começo da década de 70 as 1,4-Dihidropiridinas receberam sua primeira aplicação comercial nos tratamentos de hipertensão e angina pectoris.⁴⁰ O mecanismo de ação biológico dessas moléculas foi descoberto em 1983, quando descobriu-se que elas atuam como bloqueadores do canal de cálcio (BCC),⁴¹ diminuindo as contrações do músculo cardíaco. Atualmente as DHPs que atuam como BCC constituem a primeira linha de tratamento dessas doenças, já que são extremamente eficientes para reduzir a pressão arterial, morbidade e mortalidade por complicações cardiovascular em pacientes hipertensos com perfil de risco.⁴² Existem atualmente mais de 10 estruturas derivadas de DHPs que são fármacos comercializados para o tratamento destas enfermidades,⁴³ os representantes mais comuns da classe são a Nifedipina e Amlodipina,⁴² que tem sua estrutura representada na **Figura 7**.

Figura 7. Estruturados fármacos anti-hipertensivos Felodipina e Amlodipina.⁴²

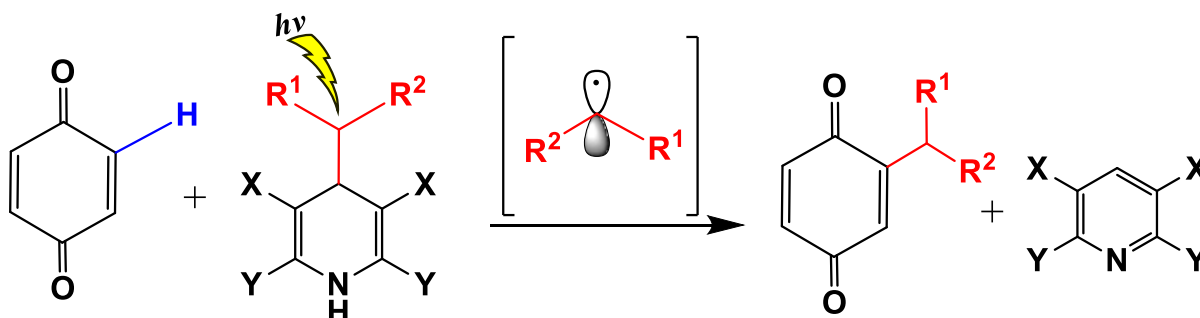


Ambas as estruturas compartilham do mesmo anel central (em azul) com variações nos substituintes laterais. Pesquisas modernas mostram que a atividade como BCC está diretamente relacionada aos substituintes no anel central, onde alterações nas cadeias alquílicas (em rosa) modificam o tempo de ação do fármaco.³⁸ Já as cadeias dos ésteres (em verde) são fundamentais pelo movimento de bloqueio dos canais de cálcio.³⁸ Por fim, a presença de grupos aromáticos (em vermelho) com grupos retiradores de elétrons são responsáveis por aumentar a atividade farmacológica.⁴⁴

A importância comercial e versatilidade estrutural das Dihidropiridinas proporcionou à essa classe de moléculas o constante estudos de suas possíveis aplicabilidades biológicas. Estudos mostram que estes compostos têm ação como agente antitumoral,⁴⁵ anticonvulsante,⁴⁶ antibiótico.⁴⁷ Recentemente um derivado pirazólico de 1,4-DHP apresentou atividade múltipla, atuando como antioxidante, neuroprotetor e anti-inflamatório no tratamento da doença de Alzheimer.⁴⁸

A recente crescente em número de pesquisas sobre 1,4-DHPs se deve ao contínuo desenvolvimento de suas aplicações. Numerosos avanços no campo de fotoquímica e catálise fotorredox de luz visível trouxeram as 1,4-DHPs de volta a uma posição de destaque, já que os ésteres de Hantzsch podem ser aplicados como doadores de elétrons e fontes de prótons em processos de fotorredução catalisada.^{49,50} Além disso, as piridinas de Hantzsch tem encontrado uma aplicação fundamental para a síntese orgânica: A formação de ligação carbono-carbono através de fotorreações radiculares,^{50,51} como representado no **Esquema 2**.

Esquema 2. Alquilação C-H de 1,4-Quinonas via homólise oxidativa de 1,4-DHPs.⁵¹



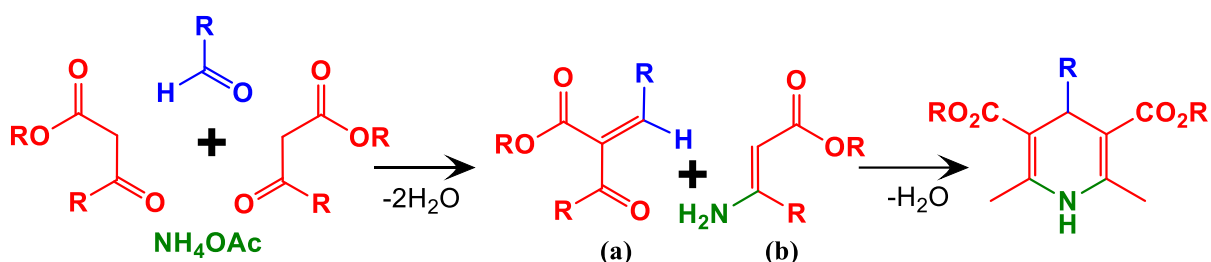
A reação mostra como as 1,4-DHPs podem ser uma classe versátil de reagentes para a formação de ligações carbono-carbono, já que com simples alterações estruturais pode-se transferir uma ampla variedade de grupos orgânicos em condições reacionais brandas e ambientalmente amigáveis.⁵¹ A busca por metodologias mais verdes tem tornado a fotoquímica uma grande aliada do meio ambiente e da síntese orgânica. A busca por novas aplicações das 1,4-DHPs deve permitir o desenvolvimento de inúmeras transformações sinteticamente importantes, já que estes compostos tem se mostrado eficientes em reações de adição radicalar e de acoplamento cruzado.⁵⁰

A nova onda de aplicações de 1,4-DHPs em fotoquímica também incentiva o desenvolvimento e aperfeiçoamento da metodologia multicomponente. A busca por condições reacionais mais brandas, verdes e ambientalmente amigáveis culminou no desenvolvimento de abordagens de síntese que fazem uso de catalisadores heterogêneos reutilizáveis,⁵² líquidos iônicos,⁵³ ultrassom⁵⁴ e até em meio aquoso sob alta pressão.⁵⁵

1.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA NA SÍNTESE DE 1,4-DIPIRIDINAS

A síntese das Piridinas de Hantzsch, empregam reagentes comuns em reações de condensação de Knoevenagel.⁵⁶ Por esse motivo, o mecanismo de síntese é comumente expresso através da formação e reação entre 2 intermediários principais, descritos pelo **Esquema 3**.⁵⁷

Esquema 3. Síntese de 1,4-Dihidropiridinas expressa pela formação dos intermediários de Knoevenagel (a) e de Adição Nucleofica (b).⁵⁷



O β -ceto-éster é um composto dicarbonílico que possui hidrogênio ácido, que na presença de base é desprotonado e reage com o a carbonila do aldeído, formando assim o intermediário de Knoevenagel (a).⁵⁷ O intermediário (b) é formado através da adição nucleofílica de equivalente de amônia sobre o composto dicarbonílico.⁵⁷ Este esquema reacional ressalta a economia atômica de 75% da reação. Os únicos subprodutos reacionais são 3 equivalentes de água do processo de condensação e ácido acético, que tem origem no sal acetato de sódio. A formação de tais intermediários permite que a síntese de 1,4-Dihidropiridinas faça uso dos mesmos catalisadores heterogêneos que são aplicados nas condensações de Knoevenagel, onde zeolitas, óxidos metálicos e sílica mesoporosa são empregados como eficientes catalisadores reutilizáveis.⁵⁸

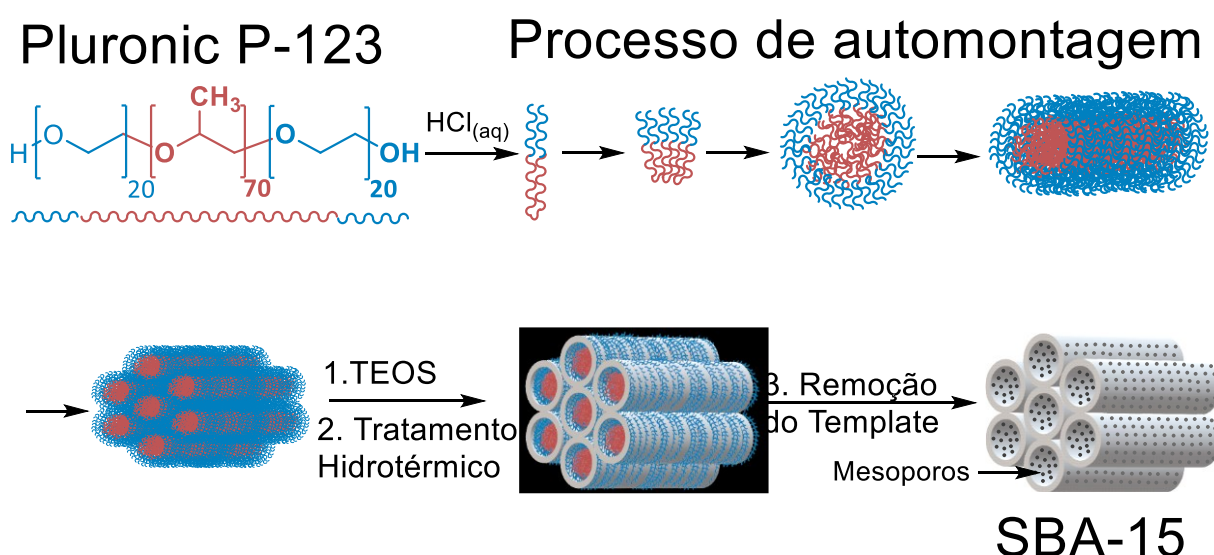
A catálise de metais suportados em superfícies de SiO_2 é amplamente aplicada na catálise heterogênea.⁵⁹ A interface metal-sílica tem demonstrado desempenhar um papel fundamental nestes processos catalíticos, tornando estas partículas úteis na síntese de inúmeras moléculas.⁶⁰ As partículas de SiO_2 podem ser obtidas na escala nanométrica, onde a diferença entre os tamanhos de poros é o fator determinante sobre a atividade do material. No caso da catálise heterogênea, as partículas na faixa de mesoporos (2 - 50 nm) apresentam boa atividade catalítica, já que esta faixa permite a inclusão de inúmeras moléculas (0,1 - 1 nm).^{59,60}

1.5. SÍLICA MESOPOROSA SANTA BARBARA AMORPHOUS 15

Um dos processos mais empregados para síntese da sílica mesoporosa foi desenvolvido em 1998 na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, nos Estados Unidos (EUA).⁶¹ O material ainda recebe seu acrônimo original SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous* - 15), este material recebeu tamanha atenção por apresentar uma

estrutura mesoporosa bidimensional, grande estabilidade térmica, química e física, além de possuir poros com distribuição de tamanho estreita entre 5-15 nm.⁶² Uma grande vantagem dos materiais tipo SBA-15 sobre seus concorrentes, é o uso do copolímero tribloco Pluronic P-123, que fornece um molde de fácil remoção, além de ser biodegradável, não tóxico e barato, tornando-o assim um candidato ambientalmente amigável para produzir este tipo de material.⁶³ Os mesoporos das SBA-15 são ordenados em formação hexagonal e são interligados por microporos, permitindo o alojamento ou a difusão de múltiplas moléculas de tamanhos variáveis, sendo este um catalisador de ampla aplicabilidade, se destacando-se na área de catálise e adsorção.⁶⁴ A **Figura 8** ilustra um esquema da síntese convencional dos materiais do tipo SBA-15.⁶⁵

Figura 8. Esquema de síntese dos materiais mesoporosos tipo SBA-15.⁶⁵



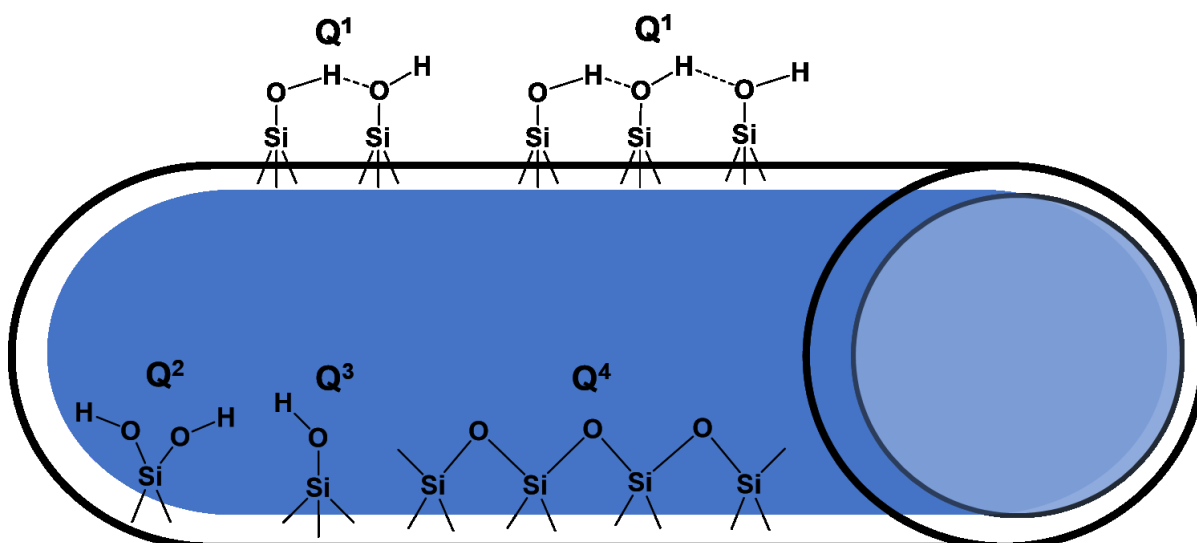
A síntese desse material mesoporoso ocorre por meio de um processo sol-gel chamado *Liquid Crystal Templating* (LCT), onde a estrutura é formada pela interação de moléculas orgânicas que atuam como molde (surfactante) e espécies inorgânicas (fonte de sílica).⁶⁶ O processo clássico de síntese faz uso do agente modelador Pluronic P-123, que em meio ácido passa por um processo de auto-associação onde ocorre a formação de estruturas micelares na forma de tubos hexagonais, que possuem organização semelhantes a favos de mel.⁶⁷

pode se condensar.⁶⁹ Durante o processo, partes da cadeia hidrofílica do P-123 são oclusas pela rede cristalina de sílica amorfa, dando origem aos microporos.⁶⁶ O tratamento hidrotérmico é responsável por tornar as cadeias de óxido de polietileno do surfactante mais hidrofóbicas, resultando em um aumento no tamanho dos mesoporos e na redução da microporosidade, que produz um efeito geral de diminuição da área de superficial.⁶⁶

Após a condensação, a estrutura do SBA-15 está bem definida, mas o P-123 ainda preenche seus poros. O método mais comum de remoção do template é através da calcinação em forno tipo mufla, tipicamente a 500 °C.⁶⁶ Alternativamente, a remoção do molde também pode ser realizada por extração ultrassônica,⁷⁵ UV/H₂O₂,⁷⁶ líquidos iônicos⁷⁷, refluxo em etanol⁷⁸ ou ácido sulfúrico.⁷⁹ Tais processos adicionam etapas extras de processamento e consumo de reagentes, sendo a calcinação um processo mais limpo do ponto de vista da geração de resíduos e de etapas no processo de síntese dos materiais mesoporosos.

O processo de calcinação acarreta na desitração da sílica, no entanto, sua superfície ainda pode apresentar algum grau de hidroxilação através de espécies de silanóis terminais. Os tipos mais comuns de grupos silanol presentes na superfície da sílica amorfa são representados na **Figura 9**.⁶⁹

Figura 9. Tipos de grupos na superfície de sílica amorfa: Q¹ – Silanóis vicinais; Q² – Silanóis geminais; Q³ – Silanóis isolados e Q⁴ – Siloxanos superficiais.



A sílica amorfa pode apresentar em sua superfície 4 tipos majoritários de silanóis: Os silanóis isolados ($\equiv\text{Si-OH}$ tipo Q^3); os silanodióis livres ($=\text{Si}-(\text{OH})_2$ tipo Q^2); os silanóis em ponte, que são combinações de silanóis isolados e/ou silanodióis que interagem por ligação de hidrogênio (tipo Q^1). Bem como os silanóis ligados pelo oxigênio, também chamados de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ tipo Q^4). No geral, a sílica possui tipicamente dois tipos de grupo $-\text{OH}$, que são subdivididos em isolados, livres e vicinais ligados por ligação de hidrogênio.^{69,80} São esses grupos hidroxila livres que podem fornecer sítios ácidos,⁷³ e também atuam como pontes para ligação com outras espécies químicas para realização de processos de impregnação.⁸¹

A sílica mesoporosa SBA-15 é comumente impregnada com óxidos metálicos ou grupos orgânicos. As diferenças em impregnação contribuem para a versatilidade do material, que encontra aplicações como: catalisador para transformações orgânicas,⁶⁰ tratamento de água,⁸² biorrefinaria,⁸³ carreador de fármacos em sistemas de *drug-delivery*,⁸⁴ adsorção de gases como CO_2 ⁸⁵ e H_2 ⁸⁶ e também como fotocatalisador.⁸⁷ Os diferentes métodos de impregnação resultam em alterações morfológicas na estrutura das SBA-15 que devem ser levados em consideração de acordo com o material impregnado e suas aplicações.⁸¹

O método de impregnação direta e pós síntese são os mais comuns. No método direto a impregnação é realizada durante o processo de síntese das SBA-15 e promove forte interação entre o suporte e a fase ativa inserida, no entanto a maioria dos cátions metálicos é solúvel no meio de síntese ($\text{pH} \sim 1$) e não são facilmente fixadas.⁸¹ O método de pós-síntese tem alta eficiência na incorporação das espécies a serem introduzidas no suporte e evita o problema de solubilidade que ocorre no método direto, a impregnação via úmida, molhabilidade incipiente e por correção de pH são os métodos de impregnação pós síntese mais comuns, sendo a via úmida o método mais simples e barato entre eles.⁸¹ Todos esses métodos compartilham a característica de alteram as propriedades texturais da superfície da sílica, comumente reduzindo a área superficial, o diâmetro médio e o volume dos poros.⁸¹ A escolha do método deve ser baseada na aplicação do catalisador e nas propriedades da fase ativa a ser inserida no suporte.

1.6. A RECICLAGEM COMO MEIO DE OBTENÇÃO DE REAGENTES QUÍMICOS

A reciclagem pode ser uma aliada da química na obtenção de reagentes, através de reações químicas, podemos reformar e transformar resíduos em produtos químicos. Como é o caso da síntese da sílica mesoporosa tipo SBA-15, que pode ser produzida a partir de silicato de sódio como fonte de sílica.⁷⁰ Esta solução por sua vez, pode ser obtida através de processos de reciclagem de materiais ricos em silício, como o caso do vidro de soda-cal.⁸⁸

O vidro tipo soda-cal é o tipo de vidro doméstico mais comum e de maior produção mundial, sendo 90% de todo vidro produzido.⁸⁹ Ele se apresenta em nosso cotidiano na forma de garrafas e recipientes para bebidas e comidas, bem como em utensílios domésticos como os copos. Essas aplicações fazem com que os vidros de soda-cal sejam os mais comumente descartados.⁵ O método atual de reciclagem envolve a reintrodução desses vidros descartados no processo produtivo de novos produtos, infelizmente, a mistura de cacos de vidro coloridos não são aptos ao processo atual de reaproveitamento, já que haveria controle da cor do material final.⁹⁰ Essa simples restrição faz com que cerca de $\frac{3}{4}$ de todo vidro descartado nos Estados Unidos acaba indo parar em aterros sanitários ou são incinerados para recuperação de energia.⁵

No entanto, do ponto de vista químico, o vidro soda-cal é composto principalmente de sílica amorfa (~71% em peso) e outros óxidos, como Na₂O (11,5%), CaO (11,5%), Al₂O₃ (2,1%) , MgO (1,2%) e K₂O (1,1%) totalizando assim 98,4% da composição mássica geral de vidros, independente da sua cor.⁸⁸ A cor dos vidros geralmente é atribuída a traços de alguns metais como cromo, manganês, ferro, cobre ou cobalto.⁹¹ O alto teor de sílica amorfa permite que esse material seja tratado quimicamente para obtenção da solução de silicato de sódio, um produto químico versátil que será empregado como fonte de sílica para fabricação dos materiais mesoporosos tipo SBA-15.⁸⁸ A solução de silicato de sódio também foi obtida através da lixiviação alcalina de sílica gel termicamente recuperada, que foi obtida dos resíduos de coluna cromatográfica e de cromatografia em camada delgada. A sílica gel possui alto teor de pureza de silício pois trata-se de SiO₂ amorfa, contendo assim teor de Si > 99,5% em proporção mássica.

A produção de sílica mesoporosa com atividade catalítica envolve a impregnação com espécies ativas, sendo os óxidos metálicos as opções mais comuns na impregnação desses materiais.⁸¹ A literatura descreve inúmeros metais impregnados na superfície das SBA-15, no entanto não há registros da impregnação de metais provenientes de processos de reciclagem, assim como ocorre para a fonte de silício.

No entanto, íons metálicos são facilmente obtidos na forma de soluções aquosas através do tratamento químico de resíduos domésticos, como é o caso dos resíduos de alumínio, que são ótimas fontes desse metal. O alumínio é comumente encontrado em nossos domicílios na forma de latas, folhas e embalagens de alumínio para bebidas e alimentos. A grande vantagem desses resíduos é sua composição, que tem teores de alumínio > 95% em peso, sendo o Mg (3,7%), o Mn (0,25%) e Fe (0,32%) os constituintes minoritários.⁹²

Outra fonte de metais são as pilhas tipo Zn/C, que atualmente são um grande problema no que tange seu descarte inapropriado e representam um perigo para a qualidade dos solos e água. As pilhas tipo Zn/C possuem componentes ativos de composição variada, sendo o Mn (II, III e IV) (29%) e Zinco (23%) os constituintes majoritários.⁹³ No entanto, as pilhas levam em sua composição outros materiais, como Carbono na forma de carvão (9%), sais de sódio (0,6%) e potássio (2,4%).⁹³ Além disso as pilhas, dependendo de seu fabricante, podem conter traços de Ni, Al, Fe, Cu, Cr, Ti, Pb, Hg e Cd.⁹⁴

Os resíduos metálicos foram lixiviados em meio ácido para obtenção de uma solução aquosa de Al(III),⁹⁵ proveniente dos resíduos de alumínio e também uma solução aquosa de Zn(II)/Mn(II), provenientes dos componentes ativos da pilha.⁹³ Essas soluções foram então utilizadas como fonte de metais para o processo de impregnação das SBA-15, assim produzindo materiais do tipo M-SBA-15 100% provenientes da reciclagem de resíduos sólidos.

1.7. A RECICLAGEM NO CONTEXTO DA QUÍMICA VERDE

Um dos grandes desafios do futuro é implementar e disseminar os conceitos de química verde nas atividades práticas da química, sejam elas industriais ou acadêmicas.⁹⁶ Por tratar-se de uma área nova, existe um grande desafio em

desenvolver e disseminar seus conhecimentos e práticas. Os requerimentos para a correta aplicação da química verde vão além do treinamento técnico, sendo necessário a aplicação de elementos de racionalização prática, teórica e que incorporam elementos sociais, ambientais e econômicos sendo assim uma área de estudos transdisciplinar.^{97, 98}

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Produzir materiais mesoporosos impregnados com metais através da reciclagem química de resíduos de vidro, sílica gel para coluna cromatográfica, pilhas tipo Zinco/Carbono e alumínio metálico, e testar a atividade dos catalisadores na síntese verde de 1,4-Dihidropiridinas. Por fim, avaliar se os experimentos propostos podem ser empregados em processos educacionais em química verde.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Processar os resíduos sólidos de vidro e sílica gel para cromatografia e transforma-los em soluções aquosas de silicato de sódio;
- b) Processar os resíduos de alumínio e de pilhas tipo Zinco/Carbono e transforma-los em soluções aquosas de íons metálicos;
- c) Produzir materiais mesoporos de sílica impregnados com íons metálicos através do emprego das soluções aquosas obtidas do processamento dos resíduos;
- d) Avaliar a atividade dos materiais como catalisadores heterogêneos na síntese verde de 1,4-dihidropiridinas;
- e) Desenvolver um plano de aulas para ensino de química verde experimental através dos experimentos propostos para reciclagem dos resíduos sólidos, síntese dos materiais mesoporosos e de suas aplicações.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. RESÍDUOS SELECIONADOS

Os resíduos de vidro foram coletados junto ao “*ponto de coleta exclusivo de vidro*”, gerenciado pela autarquia Comcap junto a prefeitura de Florianópolis. Foram coletadas 4 garrafas de vidros de diferentes cores, sendo elas azul, marrom, verde e transparente, provenientes do ponto de coleta da praça Santos Dumont no bairro Trindade em Florianópolis.

Os resíduos de alumínio foram coletados em domicílio, provenientes dos resíduos sólidos domésticos do autor deste trabalho. Para o fim de simular diferentes resíduos, foram coletados: uma lata de alumínio; uma embalagem descartável feita de alumínio e uma folha de papel alumínio com dimensões aproximadas de 20x30 cm. Além destes, foram coletadas 10 placas de alumínio de dimensões 2x4 cm utilizadas como suporte de sílica para cromatografia em camada delgada (CCD), provenientes do resíduo sólido de sílica do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI).

Os resíduos de experimentos cromatográficos foram coletados no LACFI, localizado no departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foram coletadas 25g de sílica gel do resíduo sólido de sílica do laboratório, produzido majoritariamente em experimentos de cromatografia em coluna. Do mesmo resíduo foram coletadas 10 placas de 2x4 cm de CCD, de tiveram a sílica mecanicamente separada do suporte metálico, misturada e processada junto do resíduo de sílica gel.

As pilhas tipo Zn/C foram coletados junto ao “papapilhas”, disponibilizado pelo departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina com intuito de promover o recolhimento de pilhas e baterias velhas. Para fins de processamento, foram selecionadas 6 pilhas comuns do tipo zinco/carbono, tamanho AA, da marca Panasonic – Sem adição de Pb, Hg e Cd.

3.2. REAGENTES

Os experimentos de reciclagem química fizeram uso de ácido clorídrico (37%), da marca Vetec. Além deste, utilizou-se ácido sulfúrico (98%), hidróxido de sódio em

pó (97%) e peróxido de hidrogênio 30% (m/m), da fabricante Sigma-Aldrich. Os experimentos de quantificação dos teores de alumínio e silicatos fizeram uso de ácido oxálico, ácido ascórbico, ácido acético glacial, acetato de sódio, molibdato de amônio, cloreto de alumínio e eriocromo cianina R, todos estes da fabricante Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação prévia.

A síntese dos materiais mesoporosos fez uso das soluções preparadas dos resíduos sólidos e do polímero tribloco Pluronic P-123, este fabricado pela Sigma-Aldrich. No preparo de todas as soluções aquosas do trabalho usou-se água deionizada com resistividade igual a 18,2 $\mu\Omega/\text{cm}$, obtida a partir do sistema de água ultrapura PURELAB Option-Q, da marca Elga.

Nos testes de aplicação do material para síntese das 1,4-Dihidropiridinas foi feito uso dos sais: acetato de amônio e sulfato de sódio anidro da marca Synth. Além destes, utilizou-se acetoacetato de metila da marca Sigma-Aldrich, bem como os solventes etanol (99%) e acetato de etila da marca NeoQuímica. Para estudar o efeito de diferentes grupos substituintes, usou-se os aldeídos: 2-imidazolcarboxaldeído, 4-imidazolcarboxaldeído, benzaldeído, *p*-metóxi-benzaldeído, *o*-flúorbenzaldeído, *p*-metiltiobenzaldeído e *m*-nitrobenzaldeído, todos estes da marca Sigma-Aldrich e usados sem purificação prévia.

3.3. EQUIPAMENTOS

Os resíduos de vidro foram pulverizados em moinho de bolas da marca SPEX, modelo 8000D, disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de nanoMateriais (LSCnM), do departamento de física da UFSC. Neste experimento foi feito uso de duas câmaras de moagem em aço inox e dois conjuntos de esferas de aço inox, sendo cada conjunto constituído de 9 esferas: 3 de 150 mm e 6 esferas de 20 mm. A velocidade utilizada no moinho foi de 875 ciclos/minuto. O pó de vidro resultante foi peneirado em peneira de controle granulométrico da marca Bronzinox, com abertura de 250 μm .

Os resíduos de alumínio e as pilhas foram cortados e/ou mecanicamente separados com auxílio de tesoura, alicate, máscara contra partículas sólidas e luvas

resistentes a cortes e perfurações enquanto os resíduos de sílica foram recuperados termicamente em forno tipo mufla da marca Jung.

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos em chapas de agitação e aquecimento magnético da marca Dlab, modelo MS-H280-Pro. Para os experimentos de quantificação colorimétrica, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary-50, onde as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo. Nas etapas onde foi necessário controlar o pH, utilizou-se o pHmetro da marca Hanna Instruments, modelo HI 113. Análises adicionais dos teores de metais foram conduzidas pela central de análises do departamento de química da UFSC, através da técnica de espectroscopia de absorção atômica por chama, no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo pinAAcle 900T.

Os experimentos de calcinação dos materiais foram conduzidos no forno tipo mufla da marca Jung, enquanto as etapas de tratamento hidrotérmico foram conduzidas na estufa elétrica da marca Biopar, modelo S150ST. Para caracterização dos materiais mesoporosos foram realizadas as análises de área superficial específica e tamanho de poros, conduzidas através da adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso no equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 2200E. Para caracterização dos sítios ácidos, foi realizada análise de adsorção e dessorção de amônia gasosa, conduzidas no equipamento da marca Quantachrome, modelo chemBET-TPR/TPD. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram conduzidas junto ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, no equipamento da marca Jeol, modelo JEM-1011. De forma adicional, foi conduzida análise de reflectância difusa no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 750 através do módulo acoplável para amostras sólidas, onde as amostras foram dispersas em uma pastilha de KBr. Esta análise foi realizada junto ao laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (Labinc) da UFSC.

A aplicabilidade dos materiais na síntese multicomponente de 1,4-Dihidropiridinas (1,4-DHPs) foram conduzidos no agitador magnético com aquecimento da marca Go-Lab, modelo MS-H-S. As caracterizações dos compostos obtidos foram realizadas através das análises de ^1H -RMN, conduzidas no espectrômetro da marca Bruker, Modelo Avance 200 MHz, realizadas equipe técnica

da Central de Análises da UFSC. De forma complementar, o ponto de fusão das amostras foi medido no equipamento da Microquímica, modelo MQAPF-301 sem calibração prévia.

3.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.4.1. Preparo e lixiviação de sílica dos resíduos de vidro

As garrafas foram primeiramente limpas com auxílio de uma espátula metálica para remover os rótulos, e lavadas com esponja e sabão para remover qualquer resíduo de cola deixado na superfície do vidro (**Figura 10A**). Em seguida, os frascos foram envoltos em um pano de algodão, amarrados com elástico e esmagados grosseiramente com um martelo de borracha (**Figura 10B**). Os cacos de vidro colorido foram armazenados em um recipiente plástico (**Figura 10C**).

Figura 10. Foto das garrafas de vidro após limpeza (A) e primeira etapa de moagem feita com auxílio de um martelo (B) para produção de cacos de vidro (C).



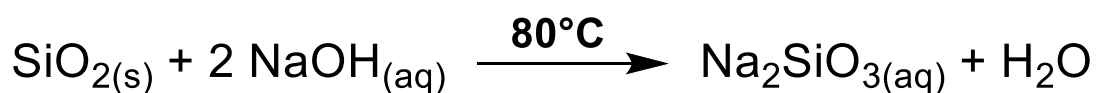
Para reduzir ainda mais a área de superfície do vidro, 2 amostras de 10 g dos cacos foram moídas em moinho de bolas por 20 minutos, o processo representado pela **Figura 11**.

Figura 11. Foto do processo de moagem dos cacos de vidro no moinho de bolas para produção do vidro em pó (VP).



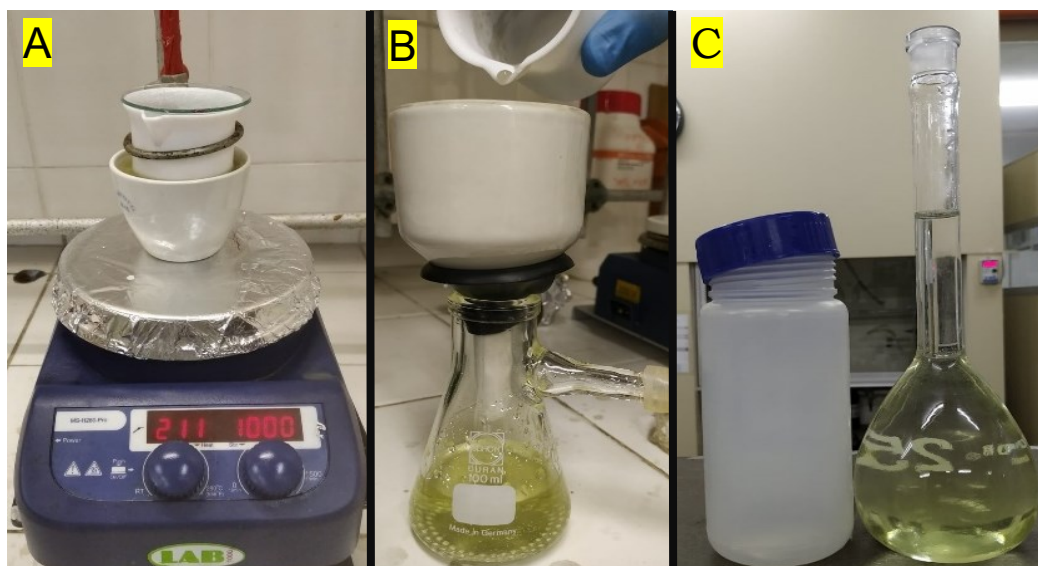
O vidro em pó (VP) produzido foi peneirado manualmente através de uma peneira de aço inoxidável. O procedimento resultou em uma fração (~65%) de partículas de VP de tamanho <math><250 \mu\text{m}</math>. A fração com tamanho de partícula >math>>250 \mu\text{m}</math> foi armazenada junto ao pote de cacos pois pode ser moída novamente. A lixiviação do vidro foi realizada por NaOH em água, que segue o **Esquema 1**.

Esquema 5. Reação de lixiviação de sílica por hidróxido de sódio em água.



Considerando a estequiometria 1:2 de SiO_2 :NaOH da reação de lixiviação, foram escolhidas razões molares de 1:3 e 1:10 para estudar o efeito da concentração de NaOH sobre a quantidade de silicato extraída. Neste caso, 5 g de VP foram pesados e misturados com a NaOH nas estequiometrias sugeridas (7 g e 23 g respectivamente). Os sólidos foram pesados e adicionados a um béquer de Teflon tampado com um vidro de relógio. Sobre a mistura sólida, foram adicionados lentamente 100 mL de água ultrapura. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 2, 6 e 24 horas em banho de óleo a 80°C (**Figura 12A**). Após o tempo de extração sugerido, a solução de silicato foi filtrada enquanto quente ($\sim 60^{\circ}\text{C}$) em um funil de Büchner em uma linha de vácuo (**Figura 12B**), o resíduo sólido foi então lavado 2x10 mL de água ultrapura fervente.

Figura 12. Foto do processo de lixiviação do VP (A) e posterior filtração (B) para obtenção da solução aquosa de silicato de sódio (C).

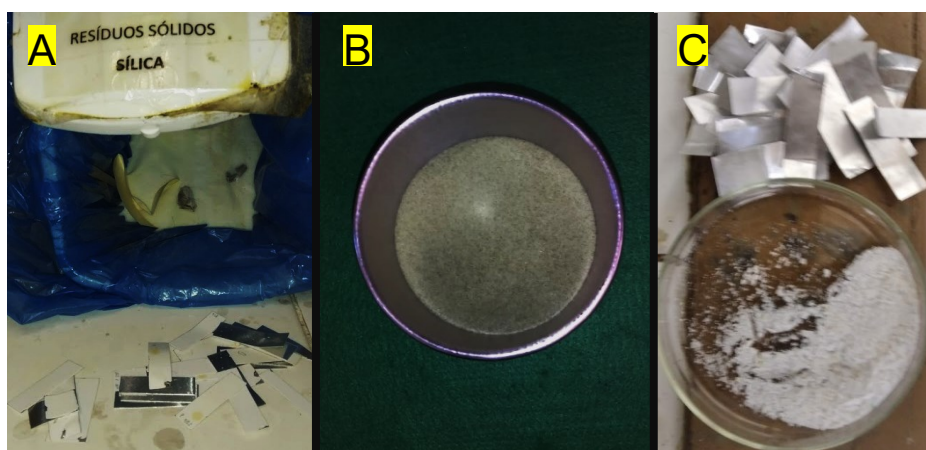


A solução final de silicato de sódio tem aparência translúcida e coloração levemente amarelada (**Figura 12C**). A solução foi resfriada à temperatura ambiente e ajustada para 100 mL em balão volumétrico, em seguida, foi transferida e armazenada em frasco de polietileno com tampa.

3.4.2. Preparo e lixiviação de sílica dos resíduos de sílica gel

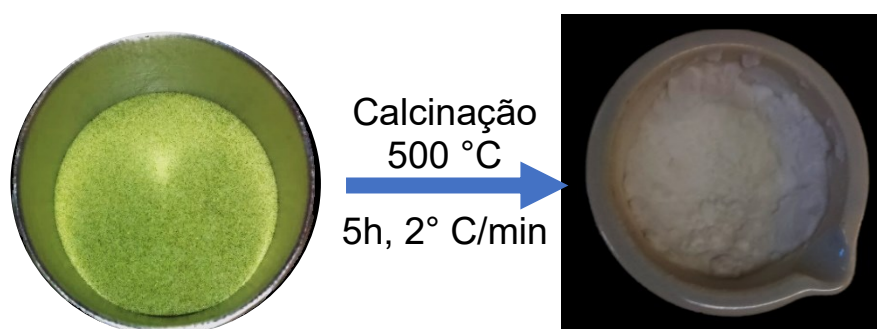
Os resíduos sólidos de sílica (**Figura 13A**) foram primeiramente peneirados com peneira de cozinha, para separar as esferas de sílica gel utilizadas como secantes e as placas de sílica utilizadas para CCD. A sílica gel peneirada apresentou coloração verde, proveniente dos compostos orgânicos que foram eluídos sobre o material (**Figura 13B**). As placas de CCD tiveram a sílica raspada da superfície de suporte com auxílio de espátula (**Figura 13C**) e foram misturadas ao resíduo de sílica peneirado.

Figura 13. Foto do resíduo sólido de sílica (A) de onde foram coletados os resíduos de sílica gel para cromatografia (B) e a sílica de CCD fisicamente separada (C).



O resíduo de sílica gel e a de CCD foram misturadas e então recuperados termicamente através da calcinação a 500 °C por 5h com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. O processo de recuperação térmica encontra-se representado na **Figura 14**.

Figura 14. Processo de recuperação térmica dos resíduos de sílica gel e sílica de CCD através da calcinação a 500 °C.



Após a calcinação, a sílica foi lavada com 3x25 mL de água ultrapura em funil de Büchner para remoção de sais que possam estar presentes na sílica. Após lavagem a sílica foi seca em estufa por 16 horas a 100 °C. Para o experimento de lixiviação, 2,5 g da sílica termicamente recuperada (STR) foi lixiviada com NaOH na estequiometria 1: 2,5 (4,15 g de NaOH). Os sólidos foram misturados em 80 mL de água em um béquer de teflon tampado com vidro relógio e a reação foi conduzida com agitação magnética e aquecimento a 80 °C em tempos de reação de 30, 60 e 120 minutos.

3.4.3. Quantificação do teor de silicatos pelo método 4500-SiO₂ C

A determinação colorimétrica do silicato de sódio foi realizada através do método padrão 4500-SiO₂ C, proposto pela agência de proteção ambiental dos estados unidos.¹⁰⁰ Neste método, espécies solúveis de sílica reagem com molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) em pH 1,2 para produzir heteropoliácidos. Essa reação também ocorre com qualquer fosfato da solução, para minimizar essa interferência foi adicionado ácido oxálico para destruir qualquer ácido molibdofosfórico formado. Para evitar leituras do branco com valores altos, produtos químicos com baixo teor de silício foram utilizados, bem como água ultrapura. Todas as soluções foram armazenadas em garrafas de polietileno. Este método é preciso entre 0,4 a 20 ppm de espécies de silício solúvel. Uma série de soluções foram preparadas para uso na determinação colorimétrica de sílica:

- **A solução de molibdato de amônio** foi preparada dissolvendo 2,5 g de ((NH₄)₆Mo₇O₂₄).4H₂O em 15 mL de água, em um béquer. A solução permaneceu sob aquecimento a 40°C e agitação magnética por 15 minutos. Em seguida, o pH foi ajustado lentamente para 7 com uma solução 4 mol.L⁻¹ de NaOH. A solução foi ajustada para 25 mL em um balão volumétrico.

- **A solução de ácido oxálico** foi preparada dissolvendo 1,875 g de H₂C₂O₄.2H₂O em 20 mL de água, em um béquer. A solução foi agitada em temperatura ambiente até se obter uma solução límpida. Em seguida, a solução foi ajustada para 25 mL em um balão volumétrico.

- **A solução de HCl 6 mol.L⁻¹** foi preparada diluindo 12,5 mL de HCl (36%) em 10 mL de água sob banho de gelo. Após o resfriamento, a solução foi ajustada para 25 mL em um balão volumétrico.

- **A solução estoque de silicato de sódio (10 g.L⁻¹)** foi preparada através da desidratação de sílica gel para cromatografia em coluna no forno elétrico durante a noite (16 h) a 150°C. Em seguida, 1,0 g da sílica seca e 1,75 g de NaOH em pó (97%) foram pesados em um tubo de polietileno de 50 mL. Sobre os sólidos adicionou-se 25 mL de água ultrapura. O tubo foi acoplado a um banho de óleo a 80 °C e permaneceu sob aquecimento e agitação magnética por 1h. Ao fim do tempo reacional, uma

solução límpida amarelo-pálido sem partículas sólidas visíveis foi obtida. Esta foi filtrada por gravidade, em seguida, ajustada para 100 mL em um balão volumétrico.

- **A solução de trabalho de silicato de sódio (100 ppm)** foi preparada diluindo 1 mL da solução de sílica preparada na etapa anterior em 100 mL de água ultrapura em um balão volumétrico.

A curva de calibração foi construída com 5 pontos: 0, 5, 10, 15 e 20 ppm de sílica. Cada ponto foi preparado em um balão volumétrico de 25 mL com 10 mL de água ultrapura. Em seguida, 0,5 mL de solução de HCl 6 mol.L⁻¹, 1 mL da solução de molibdato de amônio e **X** mL (**X** = 0, 1,25, 2,50, 3,75 e 5,00 mL) da solução padrão de silicato de sódio foram adicionados em rápida sucessão. O frasco foi tampado e misturado por inversão 5 vezes, em seguida ficou em repouso por 5 minutos. Após este período, adicionou-se 1 mL da solução de ácido oxálico e o frasco foi ajustado para 25 mL, fechado e misturado por inversão 5 vezes seguida de repouso por mais 5 minutos. A reação é percebida pelo desenvolvimento da cor amarelo (**Figura 15**) que se torna mais intensa com o aumento da concentração de sílica solúvel.

Figura 15. Foto dos pontos da curva de calibração do método 4500-SiO₂ C, onde a intensidade da cor amarelo é proporcional a concentração de silicato solúvel.

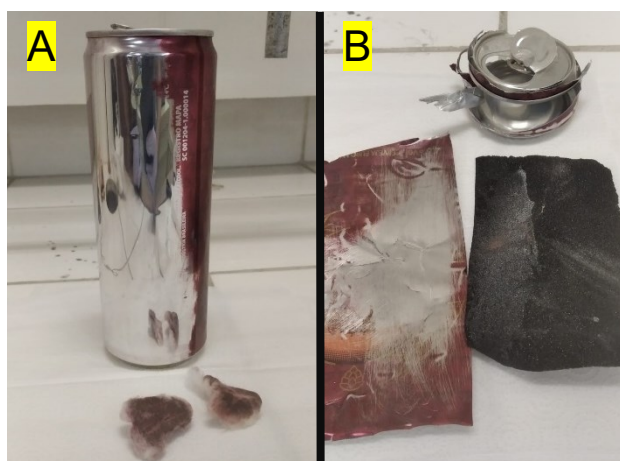


Para elaboração curva de calibração foi feito leitura da linha de base em água ultrapura. Cada ponto de concentração foi lido na faixa de 300 a 600 nm. A curva de calibração foi reproduzida em triplicata. As leituras das amostras de lixiviação foram realizadas de forma análoga, realizando as diluições necessárias para adequar a concentração de silicato das amostras a faixa linear da curva de calibração preparada.

3.4.4. Preparo e lixiviação de Al (III) dos resíduos de alumínio

Todos os resíduos foram lavados com esponja e sabão para remover qualquer resíduo de alimentos dos materiais. As latas de alumínio exigem uma etapa extra de processamento, que é a remoção da tinta, que foi feita de duas maneiras: Remoção química por solventes orgânicos após tratamento térmico (**Figura 16A**) e remoção física por lixa para superfícies metálicas (**Figura 16B**).

Figura 16. Métodos de remoção de tinta da lata de alumínio: Remoção química com solventes orgânicos após tratamento térmico em panela de pressão (A) e remoção física com lixa para superfícies metálicas (B).

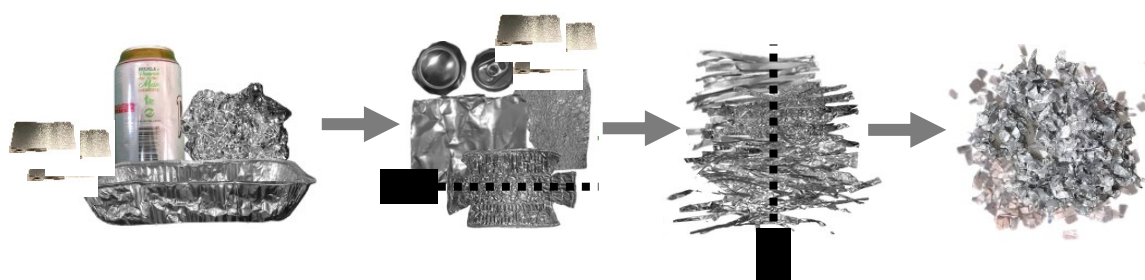


Para realizar a remoção da tinta através da solubilização com solventes, primeiro é necessário um tratamento térmico. Para tanto, a lata vazia foi preenchida com água e totalmente submersa em uma panela de pressão. A lata foi fervida por 20 minutos. Depois de esfriar, a tinta saiu facilmente ao se esfregar a superfície da lata com algodão embebido em solventes orgânicos. Acetona, etanol, acetato de etila e removedor de esmalte foram adequados para remover a tinta.

Para realizar a remoção física com lixa, fez-se uso de uma folha de 10x20 cm da lixa para superfícies metálicas com grão 800. Primeiro a lata foi cortada com alicate e achatada, depois a superfície foi esfregada com a lixa. O uso da lixa libera partículas de tinta e alumínio no ar, desta forma foram utilizadas luvas resistentes a cortes e máscara contra poeira PFF-2, e o procedimento foi conduzido em capela de exaustão.

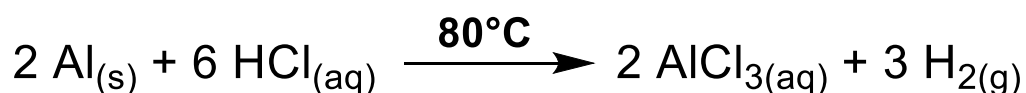
Após o processo de limpeza, todos os resíduos de alumínio foram achatados e cortados em tiras com tesoura (**Figura 17**). As tiras de resíduos de alumínio foram cortadas em lascas de resíduos de alumínio (LRA) de tamanho pequeno.

Figura 17. Processo de redução do tamanho dos resíduos de alumínio (lata, embalagem, folha e placas de alumínio metálico).



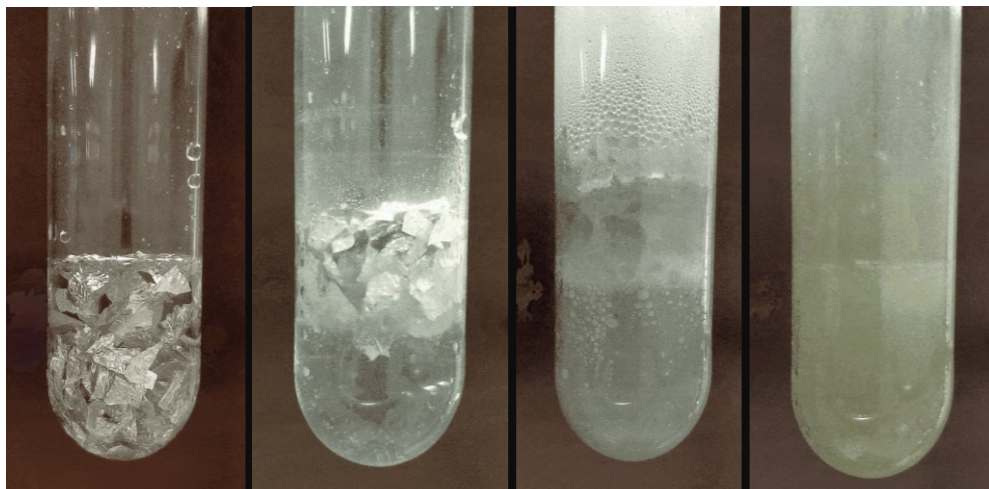
A lixiviação do alumínio ocorre através da sua oxidação de $\text{Al}^0_{(s)}$ para $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ pelos íons hidrônio de uma solução de HCl, a reação é representada no **Esquema 6**.

Esquema 6. Reação de lixiviação do alumínio pelo ácido clorídrico.



Foram pesados 0,25 g das lascas de alumínio (0,0088 mol, considerando 95% m/m de $\text{Al}_{(s)}$) em um tubo de vidro de 100 mL. Em seguida, 25 mL de água ultrapura foram adicionados sobre os resíduos de alumínio. Sobre a mistura, adicionou-se a quantidade adequada de HCl $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para obter as razões molares de Al:HCl de 1:4 e 1:10 (6 e 14,5 mL). O tubo foi então acoplado a um banho de óleo a 80°C e a reação ocorreu com agitação magnética por 10, 30 e 60 minutos. A reação é caracterizada pelo desprendimento de bolhas de $\text{H}_{2(g)}$, enquanto o fim da reação pode ser percebido pelo cessar das bolhas, como ilustra a **Figura 18**.

Figura 18. Progresso da reação de lixiviação das LRA por HCl e aquecimento.

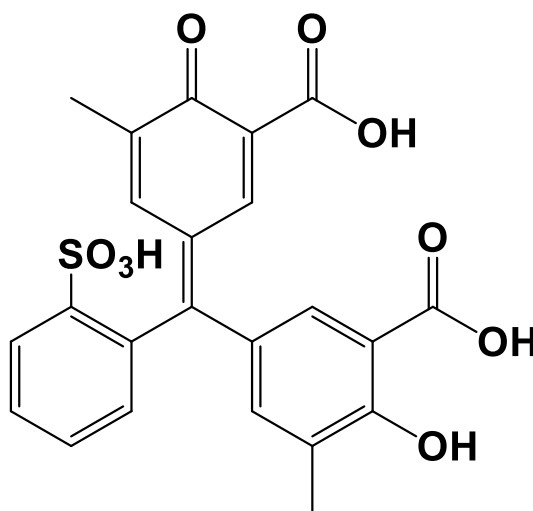


Após arrefecer a temperatura ambiente, a reação foi filtrada por gravidade e ajustada para 100 mL em balão volumétrico, resultando em uma solução levemente amarelada, que foi armazenada em frasco de polietileno.

3.4.5. Quantificação do teor de alumínio solúvel pelo método 3500-AI B

A determinação colorimétrica das espécies solúveis de alumínio foi realizada através do método padrão 3500-AI B, proposto pela agência de proteção ambiental dos estados unidos.¹⁰⁰ A determinação ocorre através da complexação dos íons alumínio por eriocromo cianina R em pH 6, que tem sua estrutura ácida representada na **Figura 19**.

Figura 19. Estrutura ácida do composto eriocromo cianina R.



A estrutura possui grupos hidroxila, carboxílicos e ácidos, que servem como ligantes para espécies de alumínio. Uma série de soluções foram preparadas para uso na determinação colorimétrica de Al (III):

A solução de ácido acético 3 mol.L⁻¹ foi preparada diluindo 8,6 mL de CH₃CO₂H (99,7%) em 25 mL de água. Após o resfriamento, a solução foi ajustada para 50 mL em um balão volumétrico.

• **A solução estoque de Eriocromo Cianina R** foi preparada dissolvendo 150 mg em 50 mL de água sob agitação magnética. Após a completa solubilização o pH foi ajustado para 2,9 pela adição, gota a gota, da solução de ácido acético 3 mol.L⁻¹. A solução foi ajustada para 100 mL em um balão volumétrico.

• **A solução de trabalho de Eriocromo Cianina R** foi preparada diluindo 10 mL da solução estoque preparada na etapa anterior em 100 mL de água ultrapura em um balão volumétrico.

• **A solução tampão de acetato** foi preparada dissolvendo 34 g de acetato de sódio dihidratado em 150 mL de água. Sobre a solução foram adicionados 3,5 mL da solução de ácido acético 3 mol.L⁻¹. O pH foi ajustado para 6 usando uma solução diluída de hidróxido de sódio. Finalmente, a solução foi ajustada para 250 mL em um balão volumétrico.

• **A solução de ácido sulfúrico 0,01 mol.L⁻¹** foi preparada diluindo 30 µL de H₂SO₄ (98%) em 25 mL de água. A solução foi ajustada para 50 mL em um balão volumétrico.

• **A solução de ácido ascórbico** foi preparada dissolvendo 0,1 g de ácido ascórbico em 50 mL de água sob agitação magnética. A solução foi ajustada para 100 mL em um balão volumétrico.

• **A solução estoque de cloreto de alumínio (500 ppm)** foi preparada dissolvendo 75 mg de cloreto de alumínio anidro (99,9%) em 150 mL de água sob agitação magnética. A solução foi ajustada para 250 mL em um balão volumétrico.

• **A solução de trabalho de cloreto de alumínio (5 ppm)** foi preparada diluindo 0,5 mL da solução de cloreto de alumínio 500 ppm em 50 mL de água ultrapura em um balão volumétrico.

A curva de calibração foi construída com 5 pontos: 0, 50, 100, 150 e 200 ppb de Al^{3+} . Cada ponto foi preparado em um balão volumétrico de 25 mL. Primeiro, 10 mL de água ultrapura foram adicionados ao frasco. Em seguida, adicionou-se X mL ($X = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ mL) da solução de 5 ppm de AlCl_3 . Após esta primeira etapa, foram adicionados 0,5 mL de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, 0,5 mL da solução de ácido ascórbico e 5 mL da solução tampão de acetato. O frasco foi fechado e misturado por inversão. A etapa final foi adicionar 2,5 mL da solução de trabalho de eriocromo cianina R, ajustado rapidamente para 25 mL. Ao fim o frasco foi tampado e misturado por inversão. A leitura UV-Vis foi realizada 5 minutos após o ajuste final do volume. O progresso da reação pode ser percebido pela mudança de cor, partindo do amarelo na amostra livre de alumínio, para rosa no último ponto, a 200 ppb de Al^{3+} (**Figura 20**).

Figura 20. Foto das cubetas dos pontos da curva de calibração do método 3500-Al B, onde a intensidade da cor rosa é proporcional a concentração de alumínio solúvel.



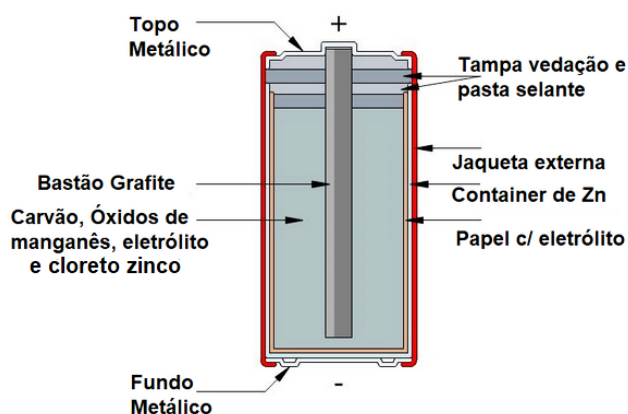
A linha de base foi construída por uma leitura prévia de água ultrapura. Cada ponto de concentração foi lido na faixa entre 350 a 600 nm. A curva de calibração foi realizada em triplicata. As leituras das amostras de lixiviação foram realizadas de forma análoga, realizando as diluições necessárias para adequar a concentração de alumínio das amostras a faixa linear da curva de calibração preparada.

3.4.6. Preparo e lixiviação de Zn (II) e Mn (II) de pilhas Zn/C

A primeira etapa no processo de reciclagem das pilhas é o desmanche, na qual os componentes da pilha são separados mecanicamente com auxílio de ferramentas simples, como alicate e chave de fenda. Tal atividade foi realizada

fazendo uso de luvas de proteção contra cortes e perfurações e máscaras contra partículas. A pilha foi separada de acordo com a composição dos componentes internos. A **Figura 21** mostra o diagrama dos componentes da pilha de zinco/carbono.

Figura 21. Figura representativa dos componentes de uma pilha seca do tipo Zn/C. (Adaptada da página da web “*I am Technical*”)¹⁰¹



A primeira etapa no processamento da pilha foi certificar que a mesma está descarregada com uso de um multímetro - Pilhas carregadas podem esquentar ou explodir durante o desmonte. O procedimento de desmanche da pilha é apresentado na **Figura 20** e foi dividido em 5 etapas.

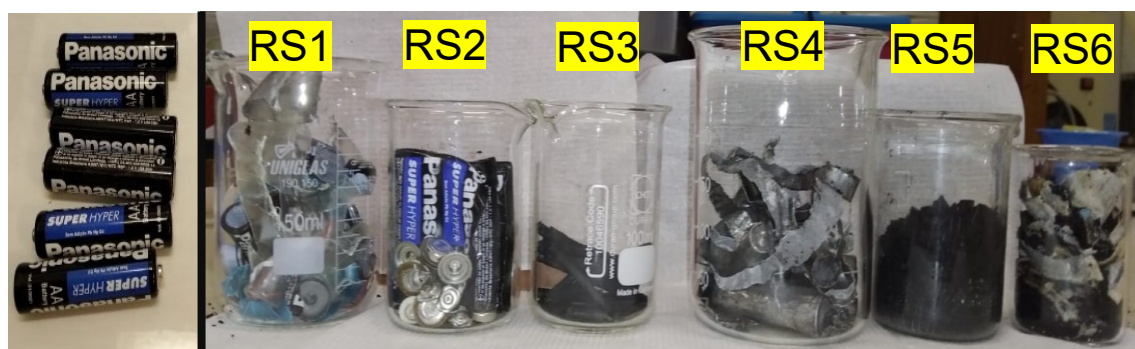
1. O processo começou com a remoção da jaqueta metálica externa da pilha com auxílio de uma chave de fenda (**Fig. 22A**) e alicate (**Fig. 22B e 22C**);
2. O próximo passo foi remover a jaqueta interna de plástico, que libera topo e fundo metálico, bem como o a tampa plástica de vedação, que foram removidos e separados (**Fig. 22D**). Os resíduos metálicos receberam o nome de resíduos 1 (RS1), enquanto os poliméricos, resíduos 2 (RS2).
3. O próximo passo foi remover o bastão de grafite (**Fig. 22E**) com auxílio do alicate. O grafite foi classificado como RS3.
4. Em seguida foi removido do container de zinco metálico (RS4) a pasta interna (RS5), processo ilustrado na **Fig. 22F**.
5. Por fim o papel separador (RS6) foi removido do interior do container de zinco com auxílio da espátula e pinça (**Fig. 22G**).

Figura 22. Etapas do desmonte de pilhas tipo Zinco/Carbono realizadas com auxílio de um alicate, chave de fenda, espátula e pinça.



Durante cada etapa de desmonte das pilhas, os componentes divididos em suas categorias foram pesados. A **Figura 23** mostra uma foto de todos os componentes separados e classificados em 6 categorias de resíduos.

Figura 23. Pilhas da marca Panasonic após o desmanche e separação em 6 categorias de resíduos.



Em seguida os bastões de grafite e os containers de zinco foram lavados com solução de HCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em banho ultrassom por 10 minutos. Por fim os resíduos foram armazenados em frascos de polietileno. O miolo da pilha e os containers de zinco picados foram misturados e utilizados para extração de zinco e manganês. As

possíveis reações dos óxidos de manganês e das espécies de zinco com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio são descritas no **Esquema 7**.⁹⁴

Esquema 7. Possíveis reações de lixiviação do zinco metálico e dos óxidos de zinco e de manganês por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.⁹⁴



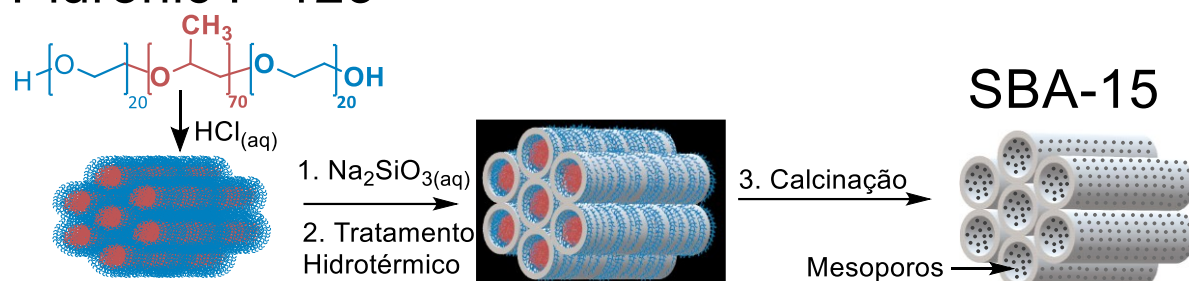
Os componentes após separados fornecem a matéria prima para o processo de reciclagem. Desta forma, aproximadamente 2 g da mistura RS4+RS5 foram adicionados a um balão de fundo redondo. Sobre o sólido foi adicionado 20 mL de uma solução de ácido sulfúrico a 2 mol.L⁻¹. A mistura permaneceu sob aquecimento a 60 °C e agitação magnética por 2 horas. Para promover a completa lixiviação do manganês adicionou-se gota-a-gota uma solução de peróxido de hidrogênio (32%) até atingir uma concentração 10% (v/v) na reação - A adição lenta é de extrema importância, pois quantidades consideráveis de gases são liberadas pela reação na forma de bolhas, sendo a adição rápida responsável por extravasamento do meio reacional. Após 2 horas, a reação foi filtrada para remoção dos sólidos e a solução levemente amarela obtida avolumada para 100 mL em balão volumétrico e quantificada por análise de absorção atômica com chama para avaliar os teores de zinco e manganês extraídos.

3.4.7. Síntese da sílica mesoporosa tipo SBA-15

A síntese da sílica mesoporosa a partir de fontes recicláveis se inicia através do processo de automontagem do polímero tribloco Pluronic P-123 em meio ácido (**Esquema 8**).

Esquema 8. Síntese de sílica mesoporosa tipo SBA-15 a partir das soluções de silicato de sódio obtidas dos processos de lixiviação alcalina de VP e STR.

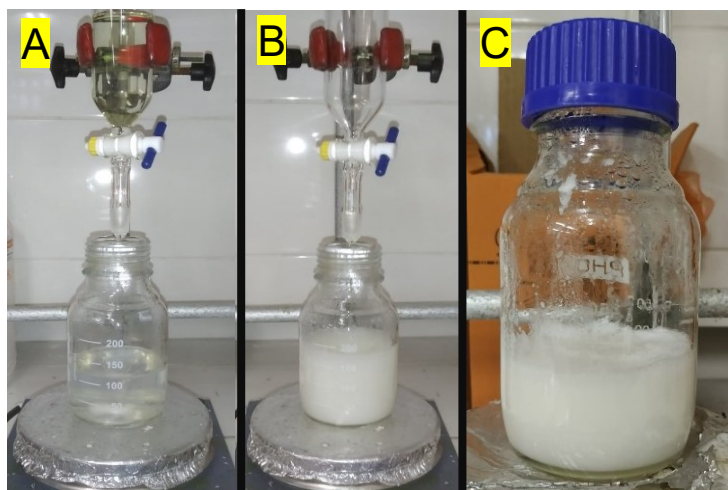
Pluronic P-123



A formação dos mesoporos ocorre após a adição da fonte de sílica, que precipita sobre as micelas de P-123. A composição estequiométrica da síntese foi de razão molar (SiO_3^{2-} : P-123: HCl: H₂O) 1: 0,017: 5,68: 192.⁷⁰ O primeiro passo foi pesar 4,10g de Pluronic P-123 em um béquer de 100 mL, esta concentração de P-123 permite a formação da mesofase liotrópica hexagonal característica do P-123, onde ocorre a organização bidimensional do copolímero.⁷⁰ Sobre o P-123, foram adicionados 30 mL de água ultrapura e 20 mL de HCl 36%. Esta solução foi aquecida a 40°C com agitação magnética por 1h até que se obteve uma solução translúcida e sem bolhas ou espuma. Em seguida, a solução foi transferida para um frasco de vidro resistente a pressão e altas temperaturas.

A solução de silicato utilizada como fonte de silício foi obtida através lixiviação de 7,50 g de vidro em pó, na proporção molar Si: NaOH de 1:3, por 6h a 80°C. A solução foi ajustada para 100 mL para completar a quantidade total de água da composição de síntese, depois foi transferida para um funil de adição. A solução diluída de NaSiO₃ foi adicionada gota a gota (1,5 mL.min⁻¹ ou ~1 gota.sec⁻¹) sobre a solução ácida Pluronic P-123 sob agitação magnética (800 rpm) sem aquecimento - A adição deve ser lenta para evitar alterações locais no pH da solução, evitando assim a precipitação de sílica amorfa fora do molde. Após a adição completa, a solução ficou branca e opaca. Após todos os componentes de síntese estarem no frasco, este foi bem fechado e deixado reagir com agitação magnética lenta (300 rpm) por 16 h, a temperatura ambiente. O processo de síntese e adição do silicato e sódio são mostrados na **Figura 24**.

Figura 24. Fotos da solução ácida de Pluronic P-123 (A) e da adição da solução de silicato de sódio (B), resultando no aspecto branco e leitoso da síntese (C).



A próxima etapa da síntese consistiu no tratamento hidrotérmico, no qual a garrafa hermeticamente fechada foi aquecida em estufa a 100°C por 24 h. Após o tratamento hidrotérmico, a garrafa foi naturalmente resfriada a temperatura ambiente e o SBA-15 foi filtrado em um funil de Büchner sob uma linha de vácuo. O sólido foi lavado com água até que uma solução de pH neutro saísse do funil, as medidas de pH foram realizadas através do uso de fitas de pH universal após cada 100 mL de água utilizada no processo de lavagem. Esta etapa é muito importante para a remoção dos sais produzidos pela neutralização do excesso de NaOH nas soluções de silicato de sódio - As espécies de sal podem ser aprisionadas na superfície e estrutura de sílica, exigindo um processo de lavagem rigoroso para sua completa remoção. O sólido final obtido foi seco durante a noite a 50°C e então foi calcinado a 500°C por 5h (1 °C.min⁻¹) para a remoção do molde Pluronic P-123. Após a calcinação, o SBA-15 foi triturado em cadinho cerâmico (**Figura 25**).

Figura 25. Foto da SBA-15 após calcinação e após moagem com auxílio de pistilo.



A amostra após trituração foi pesada para quantificação e transferida para um recipiente plástico com tampa para posterior impregnação com íons metálicos e estudos de aplicabilidade dos materiais.

3.4.8. Impregnação da SBA-15 com Alumínio e Zinco/Manganês

A sílica mesoporosa SBA-15, após calcinação, está pronta para impregnação com espécies metálicas. A solução de $\text{AlCl}_3(\text{aq})$, obtida da reciclagem dos resíduos de alumínio, foi utilizada para produzir o material Al-SBA-15, com 20 mol% de alumínio. Enquanto a solução obtida da lixiviação da pilha foi utilizada como fonte de $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ e $\text{MnSO}_4(\text{aq})$, neste caso foi preparado Zn/Mn-SBA-15 com 20 mol% de metais totais, considerando somente Zinco e Manganês como constituintes. Para a impregnação, pesou-se 0,5 g (0,0083 mol de SiO_2) de SBA-15, sobre este sólido, adicionou-se a solução de íons metálicos (0,00166 mol de íons) após quantificação. A suspensão foi ajustada para um volume final de 20 mL, e ficou sob agitação a 200 rpm e aquecimento a 50°C até secar (~3h). O material impregnado seco foi calcinado a 500°C por 2h (10 °C/min) para a formação de espécies de óxidos metálicos sobre a superfície da sílica.

3.4.9. Caracterização dos materiais mesoporos produzidos

Os materiais VP-SBA-15, STR-SBA-15, VP-Al-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 foram caracterizados inicialmente através da análise de fisissorção de nitrogênio (N_2). Esta técnica é fundamental para avaliar a formação da estrutura característica dos mesoporos e suas propriedades texturais. Inicialmente as amostras foram submetidas a um tratamento térmico por 3 horas a 300°C para remoção de gases e vapores

adsorvidos na superfície dos materiais. Em seguida as isotermas foram realizadas em banho de nitrogênio líquido a -196°C . Foram coletados 40 pontos para cada amostra e cada ponto da isoterma teve o equilíbrio térmico de 400 segundos. Para a determinação da área específica utilizou-se os pontos de pressão relativa (p/p_0) de 0,05 até 0,30, aplicando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). A distribuição dos tamanhos de poros (DP) foi calculada pelo método de BJH (Barret-Joyner-Halenda), aplicado ao maior ponto de adsorção/dessorção da pressão relativa ($p/p_0 = 0,98$).

Para avaliar as características ácidas das amostras de VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 foi realizado análise de dessorção a temperatura programada de amônia. As amostras foram pré-aquecidas em tubo em U de quartzo a 200°C sob fluxo de hélio (He , $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 hora, em seguida as amostras foram resfriadas naturalmente até atingirem a temperatura ambiente. Após o arrefecimento, as amostras foram mantidas sob fluxo de amônia gasosas concentrada ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 5 minutos. O excesso de amônia foi removido através de purga sob fluxo de He ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 30 minutos. A análise de dessorção a temperatura programada partiu da temperatura ambiente até 800°C , com taxa aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de He ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A concentração de NH_3 dessorvida foi monitorada pelo detector de condutividade térmica. A quantidade de amônia liberada foi determinada pela área dos sinais obtidos por faixa de temperatura. A calibração do condutímetro térmico foi realizada pela injeção de volumes conhecidos de amônia em triplicata.

As amostras de STR-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 foram avaliadas quanto a sua fotoatividade, através da análise de seus espectros eletrônicos no estado sólido. As medidas foram conduzidas nas regiões do ultravioleta e visível foram realizados em um suporte para amostras sólidas no espectrofotômetro UV-Vis. Nesta análise, as amostras foram dispersas em pastilha de KBr espectroscópico e seus espectros foram medidos.

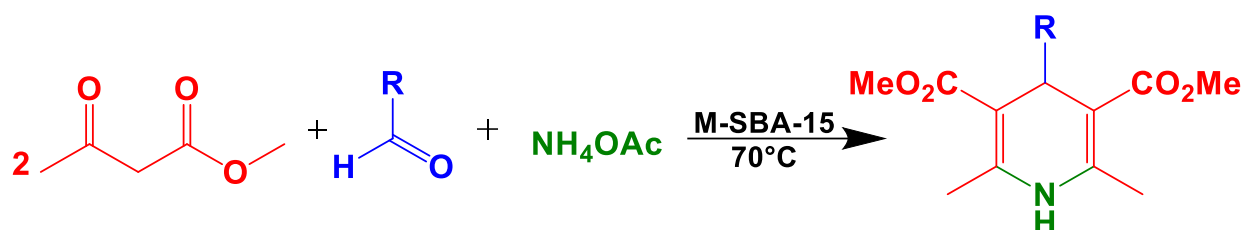
As imagens de microscopia eletrônica de varredura de todas as amostras sintetizadas foram conduzidas em um equipamento de 100 kV. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em 3 mL de água em um tubo Eppendorf que ficou em banho de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, gotejou-se poucas gotas da solução em uma grade própria para análises em feixe de elétrons, feito de cobre e

carbono. As amostras então foram secas naturalmente em seguida guardadas em dessecador até o momento da análise.

3.4.10. Síntese verde de 1,4-Dihidropiridinas catalisada por M-SBA-15

A síntese multicomponente de 1,4-Dihidropiridinas ocorre pela reação entre dois equivalentes (eq.) de um β -ceto-éster, 1 eq. um aldeído e 1 eq. de um sal de amônio. A síntese é representada no **Esquema 9**.

Esquema 9. Síntese multicomponente de 1,4-DHPs catalisada por M-SBA-15.



A síntese se inicia pela adição de 2,0 mmol do acetoacetato de metila, 1 mmol de aldeído, 1,0 mmol de acetato de amônio e 2,0 mL de etanol em um tubo reacional com tampa. A quantidade de catalisador adicionado foi avaliada nos níveis: 5 e 25 mg de catalisador. A mistura reacional ficou sob agitação e aquecimento a 70°C por tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. O progresso da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD).

Após o período reacional, foi adicionado 5 mL de etanol sobre a reação, que foi então centrifugada a 2000 rpm por 10 minutos. O procedimento de adição de etanol e centrifugação foram repetidos mais duas vezes, a fim de lavar o catalisador e remover espécies ainda adsorvidas em sua superfície. A solução resultante foi evaporada até secar, em seguida, o sólido foi solubilizado em 25 mL de acetato de etila e transferido a um funil de separação, a solução foi então lavada 2x com 25 mL de água e seca com agente secante sulfato de sódio anidro. A remoção do agente secante foi realizada em funil de Büchner em linha de vácuo e o acetato de etila foi removido em evaporador rotativo. Para a completa remoção da água e solventes residuais da reação, o produto sólido foi seco em linha de alto vácuo (~2 torr) por 4 horas.

Uma série de 7 aldeídos foram testados para avaliar o efeito de grupos doadores e retiradores de elétrons sobre o rendimento da reação. A estrutura

escolhida para otimização dos catalisadores foi com o 3-nitro-benzaleído, já que este fornece uma 1,4-DHP com estrutura semelhante aos fármacos comerciais. Por fim, foi realizado teste de reuso do catalisador, onde foram realizados 7 ciclos reacionais. Neste teste a lavagem do catalisador com etanol frio e etanol quente foi comparada. Após os 5 ciclos o catalisador foi calcinado a 500°C por 2h (5 °C.min⁻¹) e mais 2 ciclos foram conduzidos para cada método de lavagem. Os produtos foram caracterizados por ponto de fusão e ¹H-RMN.

3.5. PERIGOS EXPERIMENTAIS

Para classificação de perigo dos reagentes foi utilizado a ficha de segurança dos materiais utilizados (*Material Safety Data Sheet* – MSDS) disponível no site do fabricante dos reagentes. Destes documentos foram extraídos as frases e pictogramas de perigo, que estão de acordo com o sistema globalmente harmonizado de classificação GHS (*Globally harmonized System*),¹⁰² este sistema é aplicado a classificação e rotulação de produtos químicos, elaborada pelas Nações Unidas. Os pictogramas de perigo, bem como seus códigos GHS dos reagentes deste trabalho estão representados na **Figura 26**.

Figura 26. Pictogramas de perigo dos reagentes utilizados neste trabalho.

Corrosivo a pele e metais	Potencialmente tóxico ou irritante	Líquido ou vapores Inflamáveis	Tóxico à vida aquática
 GHS05	 GHS07	 GHS02	 GHS09

Os pictogramas foram adicionados a fundos coloridos para criar uma associação entre os possíveis perigos e as cores. A fim de compreender melhor os riscos associados a cada reagente, faz-se necessário o uso adicional das frases de perigo que se encontram dispostas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Resumo dos códigos e frases de perigo de todos reagentes utilizados.

Código	Frases de perigo
H225	Líquido e vapores altamente inflamáveis.
H226	Líquido e vapores inflamáveis
H227	Líquido combustível.
H272	Comburente, pode agravar incêndios.
H290	Pode ser corrosivo para os metais.
H302	Nocivo se ingerido.
H303	Pode ser nocivo se ingerido.
H312	Nocivo em contato com a pele.
H314	Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos.
H315	Provoca irritação à pele.
H316	Provoca irritação moderada à pele.
H318	Provoca lesões oculares graves.
H319	Provoca irritação ocular grave.
H332	Nocivo se inalado.
H333	Pode ser nocivo se inalado.
H335	Pode provocar irritação das vias respiratórias.
H336	Pode provocar sonolência ou vertigem.
H401	Tóxico para os organismos aquáticos.
H402	Nocivo para os organismos aquáticos.
H411	Tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.
H412	Nocivo para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.

Na tabela, a letra H representa a palavra *Hazard* – Perigo em inglês. O primeiro algarismo do código identifica o tipo de perigo: 2 – Perigos físicos; 3 – Perigo

à saúde e 4 – Perigo ao meio ambiente. Sendo os dois últimos algarismos correspondentes a propriedades intrínsecas dos produtos químicos e suas misturas. A sequência 220 a 230 é referente aos perigos associados a inflamabilidade de líquidos e aerossóis enquanto danos à saúde por via de ingestão oral, dermal ou respiratória são reservados os códigos de 300 a 335. De forma análoga, os danos aos ambientes aquáticos são representados pelos códigos entre 400 e 413.

Todos os reagentes utilizados na etapa de processamento dos resíduos, quantificações colorimétricas e síntese dos materiais mesoporosos encontram-se na **Tabela 2**, junto de suas frases de perigo referente a cada pictogramas de risco.

Tabela 2. Código GHS das frases e pictogramas de perigo dos reagentes utilizados nas etapas de reciclagem e síntese dos materiais mesoporosos.

Reagente	Código das frases de perigo	Código dos pictogramas
Ácido sulfúrico 98%	H290, H303 e H314	GHS05
Ácido clorídrico 36%	H290, H314 e H335	GHS05 e GHS07
Hidróxido de sódio 97%	H290, H314 e H402	GHS05
Ácido oxálico	H302, H312, H318 e H402	GHS05 e GHS07
Ácido L-ascórbico	Não é uma substância ou mistura perigosa.	
Ácido acético glacial	H226, H303 e H314	GHS05 e GHS02
Acetato de Sódio.3H ₂ O	H303	-
Molibdato de Amônio.4H ₂ O	H402	-
Cloreto de Alumínio 99,5%	H303, H314 e H318	GHS05
Peróxido de Hidrogênio 30%	H272, H302, H318, H333, H401 e H412	GHS05, GHS03 e GHS07
Eriocromo cianina R	Não é uma substância ou mistura perigosa.	
Pluronic P-123	Não é uma substância ou mistura perigosa.	

Através da tabela é possível visualizar de forma dinâmica os perigos representados por cada reagente - O uso ácidos e bases em maior número é evidenciado pela alta incidência do pictograma GHS05, que representa riscos relativos a corrosão. A tabela também indica que o reagente de maior perigo em potencial nesta etapa é o peróxido de hidrogênio, que apresenta o maior número de frases de perigo e pictogramas. Os reagentes utilizados na etapa de aplicação dos materiais mesoporosos na síntese de 1,4-Dihidropiridinas encontram-se na **Tabela 3**, junto de suas frases de perigo referente a cada pictogramas de risco.

Tabela 3. Código GHS das frases e pictogramas de perigo dos reagentes utilizados na etapa de aplicação das partículas mesoporosas na síntese de 1,4-Dihidropiridinas.

Reagente	Código das frases de perigo	Código dos pictogramas
Etanol 99%	H225 e H319	GHS02 e GHS07
Acetato de etila	H225, H319, H333 e H336	GHS02 e GHS07
Acetato de amônio	Não é uma substância ou mistura perigosa.	
Sulfato de sódio anidro	Não é uma substância ou mistura perigosa.	
Acetoacetato de metila	H227, H303, H316 e H319	GHS07
2-Imidazol-carboxaldeído	H315, H319 e H335	GHS07
4-Imidazol-carboxaldeído	H315, H319 e H335	GHS07
Benzaldeído	H227, H302, H315, H319, H332, H335, H401 e H412	GHS07 e GHS09
<i>p</i> -Metóxi-benzaldeído	H303, H402 e H412	GHS09
<i>o</i> -flúor-benzaldeído	H226, H302 e H315	GHS02 e GHS07
<i>p</i> -metiltio-benzaldeído	Não é uma substância ou mistura perigosa.	
<i>m</i> -nitro-benzaldeído	H302, H401 e H411	GHS07 e GHS09

Na etapa de síntese orgânica, é observado um aumento no nível de toxicidade dos reagentes, como evidenciado pela prevalência dos pictogramas GHS07 e GHS09. Nesta etapa, o reagente de maior risco em potencial é o benzaldeído, que retém o maior número de frases de perigo entre todos os reagentes do trabalho.

Embora alguns reagentes representem maior perigo, nenhum deles apresenta níveis de toxicidade aguda grave ou são considerados mutagênicos, carcinogênicos, teratogênico ou bioacumulativos. Além disso, nenhum deles é apresenta risco de explosão ou ignição espontânea.

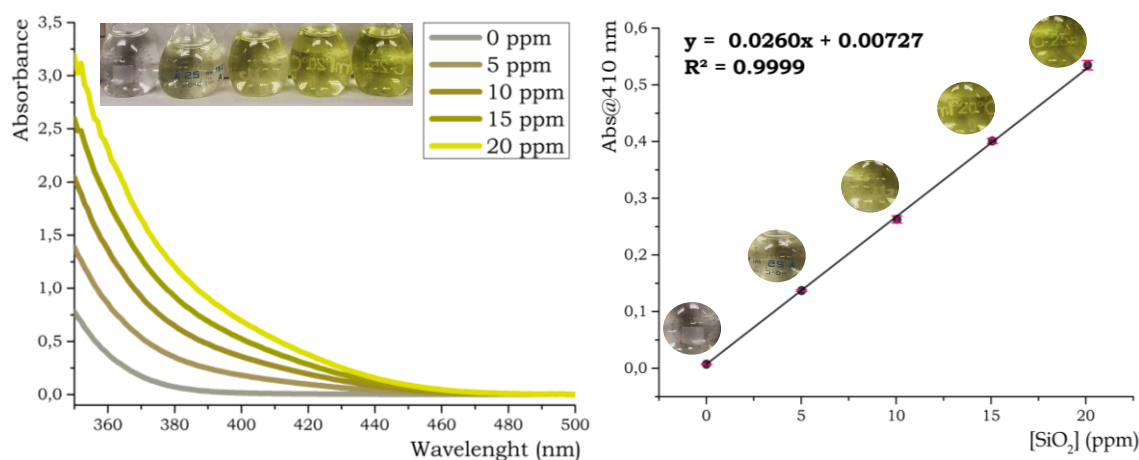
Os riscos associados aos reagentes deste trabalho foram mitigados através do uso de equipamentos de proteção individual e coletivos. As luvas, óculos, jaleco e capela de exaustão, são itens essenciais em todos os laboratórios de química e foram utilizados para evitar os riscos de contato físico e respiratório aos reagentes químicos. Já os riscos associados a flamabilidade foram mitigados ao manter os experimentos longe de fontes de ignição e em capela de exaustão. Finalmente, os riscos aos ambientes aquáticos foram contornados pelo tratamento e descarte adequado dos resíduos químicos gerados neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. QUANTIFICAÇÃO DE Na_2SiO_3 EXTRAÍDO DE VIDRO E SÍLICA GEL

A quantificação dos teores de silicato extraídos do vidro em pó (VP) e da sílica termicamente recuperada (STR) foram medidos através do método *4500-SiO₂ C - Molybdosilicate Method*.¹⁰⁰ A curva de calibração de 5 pontos (0 a 20 ppm) foi preparada usando uma solução padrão externa de silicato de sódio produzida por lixiviação de dióxido de silício de sílica gel (99,5% em peso de SiO_2). Para cálculo do rendimento, foi considerado que a STR possui 99,5% (m/m) de teor de sílica, sendo este teor de pureza da sílica gel para coluna cromatográfica. No caso do VP, o teor de sílica é de 70% (m/m), considerando que o vidro utilizado é do tipo soda-cal-sílica.⁸⁸ Os espectros de absorção no UV-Vis e a curva de calibração construída encontram-se na **Figura 27**.

Figura 27. Leituras UV-VIS e a curva de calibração obtida em 410 nm do método 4500-SiO₂ C para determinação de espécies solúveis de sílica.



A titulação colorimétrica mostrou grande reprodutibilidade, sendo possível obter uma curva de calibração em triplicata com boa correlação linear e baixo desvio médio. A quantidade de espécies de sílica solúvel é indicada pela intensidade da cor amarelo, com o desenvolvimento de cor mais intenso observado na concentração mais alta de silicato (20 ppm). Uma correlação linear com a concentração em 410 nm mostra a singularidade dessa titulação colorimétrica, visto que correlações lineares são frequentemente associadas ao pico de absorvância máxima, sendo este, um bom experimento para demonstrar a versatilidade da espectrometria de UV-Vis. A equação da reta obtida foi utilizada para medir o teor de SiO₂ nas soluções de silicato de sódio obtidas pelos experimentos de lixiviação de VP e de STR. Os resultados de lixiviação estão resumidos na **Tabela 4**.

Tabela 4. Teores de SiO₂ de soluções de Na₂SiO₃ obtidos da lixiviação de VP e STR em diferentes condições reacionais, determinados pelo método 4500-SiO₂ C.

<i>Resíduo</i>	<i>%SiO₂ (m/m) extraído</i>	<i>Tempo (horas)</i>	<i>SiO₂: NaOH</i>
VP	25,6	3,0	1:3
	47,1	6,0	1:3
	59,3	24,0	1:3
	27,0	3,0	1:10
	41,4	6,0	1:10
	55,8	24,0	1:10
STR	82,6	0,5	1:2,5
	94,8	1,0	1:2,5
	96,0	2,0	1:2,5

Os resultados da lixiviação do VP mostram boa concordância com os resultados relatados na literatura para extração de silicato de sódio de vidros.⁸⁸ A melhor condição de extração observada para o VP tem relação molar SiO₂:NaOH de 1:3 em 24 horas de lixiviação a 80°C, que rendeu 0,415 g de SiO₂ por grama de pó de vidro colorido.

A lixiviação do VP mostra dependência com o tempo da reação de lixiviação, no entanto a adição de grandes quantidades de NaOH resultou em um pequeno aumento observado no experimento de 3 horas, enquanto as amostras de 6 e 24 horas com uma proporção de 1:10 resultaram em um teor de silício menor, esse fenômeno pode ser explicado pela alta concentração de NaOH utilizada. Em soluções concentradas, existem pelo menos 48 estruturas de silicatos em equilíbrio dinâmico.¹⁰³ Proporções molares com menor excesso de sódio favorecem a formação de estruturas de silicato, monômeros e dímero, enquanto o longo tempo reacional acrescido de grande excesso de base e aquecimento, favorecem a formação de silicatos poliméricos de maior ordem, que são menos solúveis e comumente gelatinosos,¹⁰⁴ fazendo com que permaneçam retidas no filtro.

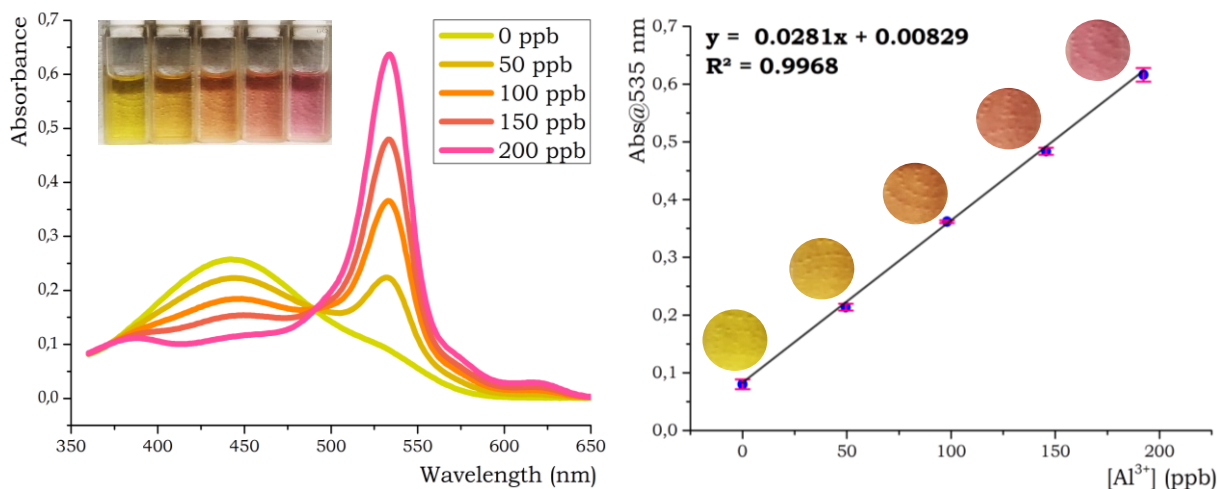
Os resultados da lixiviação da STR mostram como a morfologia da sílica afeta os teores de silicatos extraídos. A sílica gel para cromatografia em coluna e cromatografia flash utilizadas no laboratório possuem tamanho de partícula entre 40 e 100 µm, com áreas superficiais entre 400 e 650 m².g⁻¹. Enquanto isso o vidro possui

tamanhos de partícula maiores ($\sim 250 \mu\text{m}$) e área superficial negligenciável. A melhor condição de lixiviação testada para a STR foi em 2 horas com relação molar $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$ de 1:2,5, onde foi possível obter uma extração de 96% da massa total de resíduo.

4.2. QUANTIFICAÇÃO DE Al^{3+} EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DE ALUMÍNIO

A quantificação dos teores de Alumínio (III), extraídos das lascas de resíduos de alumínio, foram medidos através do método *3500-Al B – Eriochrome Cyanine R Method*.¹⁰⁰ Para cálculo do rendimento, foi considerado que as LRA possuem 95,0% (m/m) de teor de alumínio, sendo este o valor de alumínio encontrado em latas de refrigerante.⁹² A curva de calibração de 5 pontos (0 a 200 ppb) foi preparada usando AlCl_3 como padrão externo. Os espectros de absorção no UV-Vis e a curva de calibração construída encontram-se na **Figura 27**.

Figura 28. Leituras UV-VIS e a curva de calibração obtida em 535 nm do método *3500-Al B* para determinação de espécies solúveis de alumínio.



O complexo formado entre a eriocromo cianina e Al (III) absorve luz em 525 nm. A quantidade de espécies solúveis de alumínio é indicada pela intensidade da cor rosa, com o desenvolvimento de cor mais intenso observado na concentração de alumínio mais alta (200 ppb). O desenvolvimento de um gradiente de cores pode ser utilizado para estimar o teor de alumínio por comparação visual¹⁰⁰ ou por análise de imagens digitais de fotos.¹⁰⁵ A curva de calibração foi realizada em triplicata e utilizado para medir o teor de Al^{3+} nas soluções de cloreto de alumínio obtidas pelos

experimentos de lixiviação de resíduos de alumínio. As quantidades medidas de alumínio extraído estão resumidas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Teores de Alumínio de soluções de AlCl_3 obtidos da lixiviação de LRA em diferentes condições reacionais, determinados pelo método 3500-Al B.

%Al (m/m) extraído	Tempo (min.)	Al: HCl
76,4	10	1:4
86,1	30	1:4
90,6	60	1:4
86,1	10	1:10
91,2	30	1:10
92,9	60	1:10

Os resultados da lixiviação mostram a reatividade do alumínio metálico em relação ao ácido clorídrico sob aquecimento.⁹⁵ Em uma proporção Al: HCl de 1:10, mais alumínio é extraído após 10 e 30 minutos, no entanto o rendimento se estabiliza com o tempo, como mostra a menor diferença de rendimento entre as reações em 60 minutos. Este excesso de HCl também causa liberação rápida de H_2 , causando expansão rápida o suficiente para projetar o meio reacional fora do recipiente. Por esta razão, a proporção 1:4 em 60 minutos é a melhor escolha dentre as proporções testadas.

Em virtude da velocidade do processo reacional, o hidrogênio liberado pode ser coletado fazendo uso de um frasco reacional adequado, como por exemplo uma seringa.¹⁰⁶ Um grama de alumínio (0,037 mol) libera até 1244 cm^3 de hidrogênio gasoso (0,056 mol) se houver 100% de oxidação do metal. Se todo gás hidrogênio liberado for coletado, este pode ser utilizado para mensurar o rendimento reacional da lixiviação. Além disso procedimentos educacionais que usam hidrogênio gasoso são encontrados na literatura para hidrogenação de pinenos¹⁰⁷ e trans-cinamatos,¹⁰⁸ adaptações nestes experimentos para uso do gás em seringa podem ser desenvolvidos, melhorando ainda mais a natureza interdisciplinar dos experimentos de reciclagem propostos.

4.3. QUANTIFICAÇÃO DE Zn^{2+} E Mn^{2+} EXTRAÍDO DE PILHAS Zn/C

O desmonte da pilha foi realizado em etapas, e cada tipo material dos componentes da pilha foram separados em 6 categorias de resíduos. A massa e composição de cada categoria de resíduo encontra-se na **Tabela 6**.

Tabela 6. Nome e composição de cada tipo de material separado dos componentes das pilhas de Zinco/Carbono.

Nome	Constituinte	Massa (g)	Composição % (m/m)
Pilha	Todos	16,480 ± 0,37	100
RS1	Metais	3,428 ± 0,11	20,8
RS2	Polímeros	0,185 ± 0,060	1,1
RS3	Grafite	1,020 ± 0,092	6,2
RS4	Pasta interna	8,312 ± 0,25	50,4
RS5	Container de Zinco	3,132 ± 0,37	19,0
RS6	Papel Separador	0,314 ± 0,087	1,9
<i>Perda massa</i>	-	<i>0,089 ± 0,073</i>	<i>0,5</i>

A categorização dos resíduos permitiu encontrar destinação adequada a cada tipo de material. Os constituintes metálicos e poliméricos foram separados, limpos e destinados à reciclagem comum, dando destino a aproximadamente 22% da massa total dos resíduos.

Os bastões de grafite, embora representem somente 6% da massa total de resíduo, apresentam interessante aplicabilidade, já que estes podem ser usados como eletrodo de carbono em determinações eletroquímicas,¹⁰⁹ desta forma, os bastões foram lavados e guardados.

A parte majoritária dos resíduos (69,4%) são os componentes ativos da pilha, sendo que a pasta interna (catodo) representa 50,4% enquanto o container de zinco (anodo), representa 19,0% da massa total das pilhas. Esses dois resíduos foram misturados e formam o material de onde foi extraído o zinco e manganês.

Dessa forma, 97,6% da massa dos componentes da pilha recebeu uma destinação final, sendo uma aplicação química ou um processo de reciclagem. O único resíduo não aproveitado foi o resíduo de papel, que representa 1,9% da massa da pilha, este foi lavado, seco e foi descartado como resíduo sólido contaminado com metais.

A quantificação dos teores de Zn (II) e Mn (II) representa desafios experimentais relacionados a complexidade da solução ácida extraída do miolo da pilha.⁹³ Embora a composição majoritária do miolo das pilhas de Zinco/carbono seja zinco, manganês, sais e carbono, os metais ferro, alumínio, níquel, bem como traços de cromo, cádmio, mercúrio e chumbo são comumente encontrados nessas pilhas.^{94,93} Esses metais podem ser extraídos durante o procedimento, o que inviabiliza determinações colorimétricas já que tais métodos são sensíveis à impurezas metálicas.¹⁰⁰

Os teores de Zn^{2+} e Mn^{2+} foram medidos por espectrometria de absorção atômica por chama com padrão externo para cada metal. O teor de Zn (II) extraído foi de $2,72 \text{ g.L}^{-1}$ e o teor de Mn(II) foi $2,25 \text{ g.L}^{-1}$. Não foi possível calcular o rendimento de extração, já que não foi possível quantificar e avaliar a composição inicial de metais do miolo da pilha. Para tal é necessário análise de fluorescência de raios x, da qual não se teve acesso durante a produção deste trabalho.

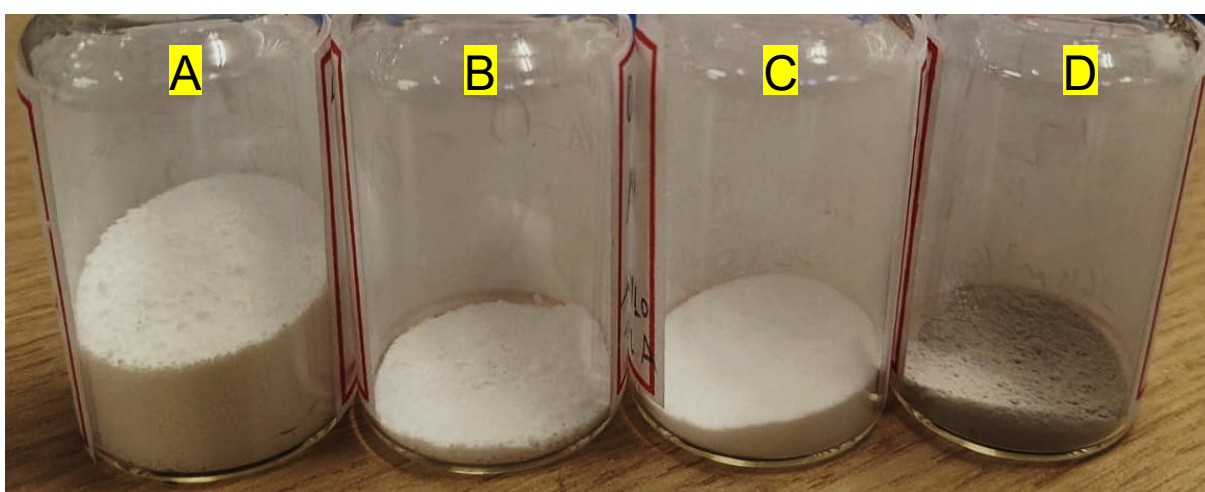
A mistura dos componentes ativos da pilha (pasta e container de zinco) possui teor de umidade medido de 18,05%, sendo assim 2 g são reduzidas a 1,64 g de material seco; Considerando também que foram extraídos 0,272 g de Zn e 0,225 g de Mn deste material, podemos realizar uma estimativa do rendimento através de comparação com a literatura, que sugere 29% de Mn e 23% de Zn (m/m) na composição do miolo de pilha após secagem.⁹³ Sendo assim, o rendimento estimado da extração do Manganês foi de 47% enquanto o de zinco, 72% (m/m).

O baixo rendimento na extração de Mn pode ser atribuído a presença de óxidos de Mn (III) e Mn (IV) que são menos solúveis, sendo assim foi feito uso de peróxido de hidrogênio em meio ácido, que atua como agente redutor para conversão das espécies de manganês para Mn (II). No entanto, as soluções de H_2O_2 facilmente se degradam, sendo possível estimar incorretamente seus teores de pureza sem calibração das soluções. Além disso, o peróxido é instável e se degrada sob aquecimento, podendo diminuir ainda mais sua concentração durante o procedimento de extração. Outros agentes redutores como ácido ascórbico, oxálico e fórmico também podem ser usados sem esta desvantagem experimental,⁹³ mas não foram testados.

4.4. SÍNTESE, IMPREGNAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SBA-15

As amostras de SBA-15 preparadas via lixiviação alcalina do pó de vidro colorido (VP-SBA-15) resultaram em um rendimento global de síntese de 56,4%, muito próximo ao valor obtido para extração do silicato de sódio do VP (59,3%). Esse resultado indica que não houve perdas significativas de massa durante o processo e a maioria da sílica precipitou como esperado. O mesmo foi observado no caso da SBA-15 preparada com sílica termicamente recuperada (STR-SB-15), onde houve rendimento global de 92,7%, um resultado superior ao obtido pelo VP em virtude da facilidade de solubilização da STR, que houve rendimento de 96%. As amostras de SBA-15 puras bem como as amostras impregnadas com 20 mol% de metais (**Figura 29**) foram guardadas em frascos de vidro e caracterizadas.

Figura 29. Foto das amostras de VP-SBA-15 (A) e VP-Al-SBA-15 (B) sintetizadas a partir resíduos e vidro e alumínio e das amostras de STR-SBA-15 (C) e STR-Zn/Mn-SBA-15 (D) sintetizadas a partir dos resíduos de sílica gel e pilha tipo Zn/C.



A característica visual típica dos materiais é um pó branco e solto. A impregnação com alumínio (amostra B) não gera cor, pois o óxido de alumínio também é branco. A única amostra que possui coloração é a STR-Zn/Mn-SBA-15, que possui uma coloração acinzentada em virtude da presença do óxido de manganês, que tipicamente é marrom/preto. Todas as amostras foram caracterizadas inicialmente através da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio via método multi-point BET para avaliar a área superficial específica e a distribuição de tamanho de poros. Os resultados das amostras VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 encontram-se na **Figura 30**.

Enquanto os resultados das amostras STR-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 encontram-se na **Figura 31**.

Figura 30. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros das amostras VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos resíduos domésticos de vidro colorido e alumínio.

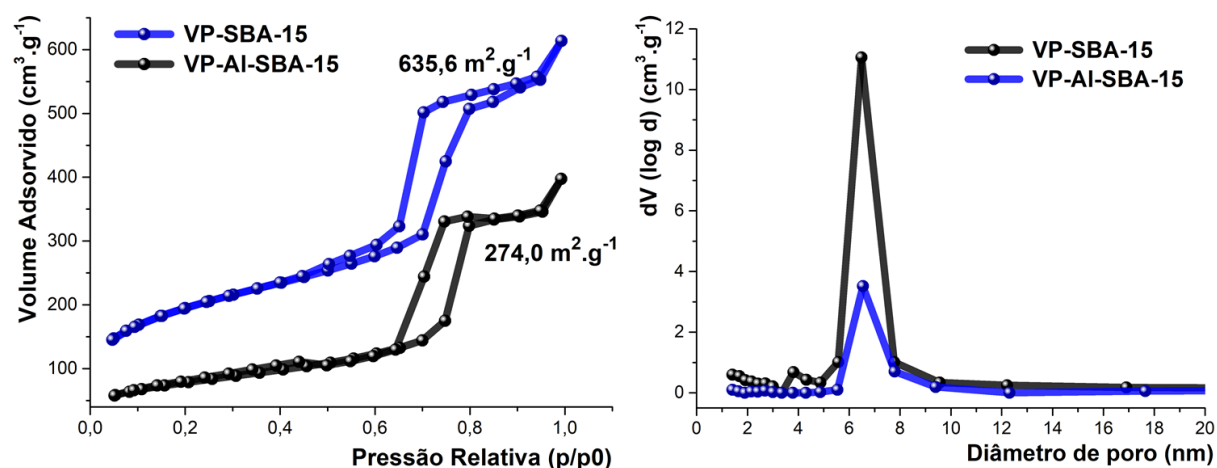
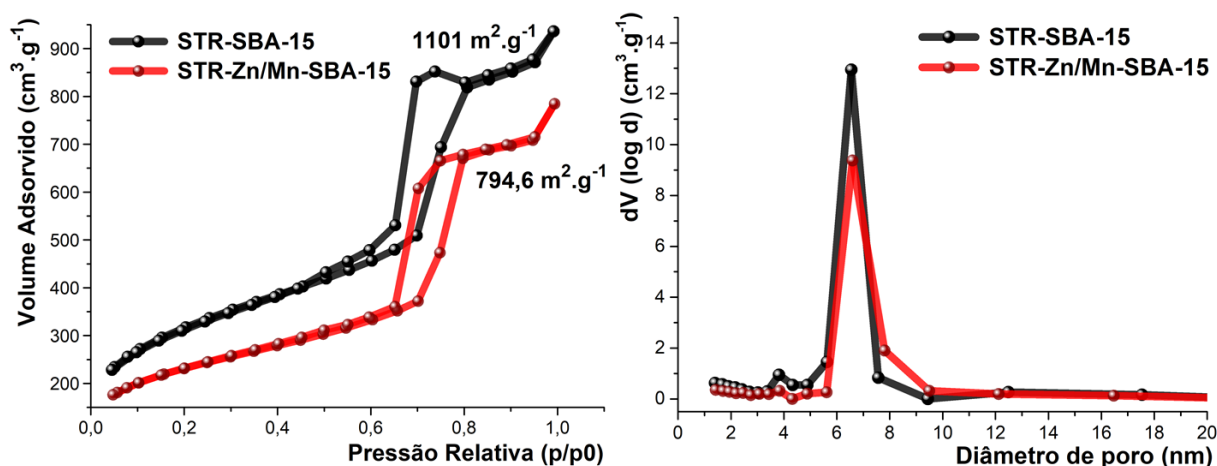


Figura 31. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros das amostras STR-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 sintetizadas a partir dos resíduos laboratoriais de sílica gel e pilhas tipo Zinco/Carbono.



As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio apresentam um perfil característico do tipo IV (a), onde é possível observar o fenômeno de histerese tipo H1. O perfil das isotermas são bons indicadores da formação de SBA-15, pois ocorrem apenas em materiais que possuem estruturas mesoporosas uniformes com canais cilíndricos abertos.¹¹⁰ Nesses materiais ocorre o perfil de histerese, caracterizado pelo

deslocamento para a esquerda da curva de dessorção, que ocorre pois há condensação capilar de N_2 nos canais dos mesoporos, que são longos e dificultam a dessorção do gás.¹¹¹ A distribuição estreita do tamanho dos poros (6,4 nm para VP-SBA-15 e 6,5 nm para STR-SBA-15) suportam as interpretações das isotermas pois apresentam uma distribuição uniforme do diâmetro dos mesoporos.

A área superficial específica da VP-SBA-15 foi de $635,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto a amostra VP-Al-SBA-15 apresentou uma redução de 57% em área específica, ficando em $274,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Houve também diminuição de 66% na população de poros com o tamanho médio de 6,4 nm. Essas observações são bons indicativos do sucesso da impregnação das espécies de alumínio na superfície da sílica.¹¹²

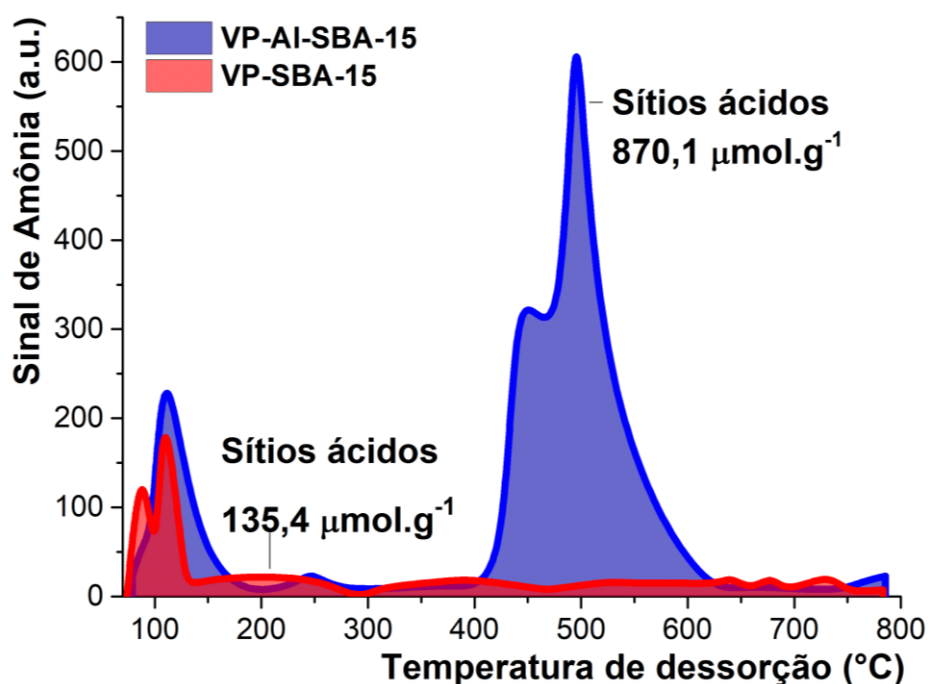
O mesmo padrão pode ser observado na isoterma da STR-SBA-15, que teve área específica reduzida em 28%, de $1101 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $794,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A população de poros com diâmetro médio também foi reduzida em 28% após a impregnação. Esses percentuais foram menores quando comparados ao processo de impregnação da VP-SBA-15 e podem indicar que a impregnação ocorreu fora dos poros.

As isotermas das amostras feitas com STR apresentam uma área superficial 42% maior quando comparado às amostras feitas com VP. Esse fenômeno pode ser atribuído ao excesso de NaOH da solução de silicato de sódio obtida da extração do VP. O excesso de NaOH é diretamente convertido para NaCl durante a etapa de adição da solução, e altera o regime de interações intermoleculares do pluronic P-123, ocasionando em uma contração da porção hidrofílica das micelas, que diminui a penetrabilidade das mesmas na parede da sílica e ocasiona a perda parcial da microporosidade, que leva a diminuição da área específica.¹¹³ A área específica das amostras obtidas através do uso de vidro e sílica gel como fontes de silício foram semelhantes àquelas obtidas na literatura quando se faz uso de TEOS como fonte de silício. As SBA-15 apresentam, comumente, área específica entre $600\text{-}1200 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, sendo esta dependente das condições de síntese escolhidas.¹¹² Uma área superficial elevada permite a adsorção de mais espécies sobre a superfície do material, aumentando sua atividade catalítica.¹¹³

A amostras feitas com VP foram caracterizadas de forma adicional através da análise de adsorção/dessorção de amônia, esta análise foi realizada para quantificar

e qualificar os sítios ácidos da amostra. O perfil de acidez das amostras VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 encontram-se na **Figura 32**.

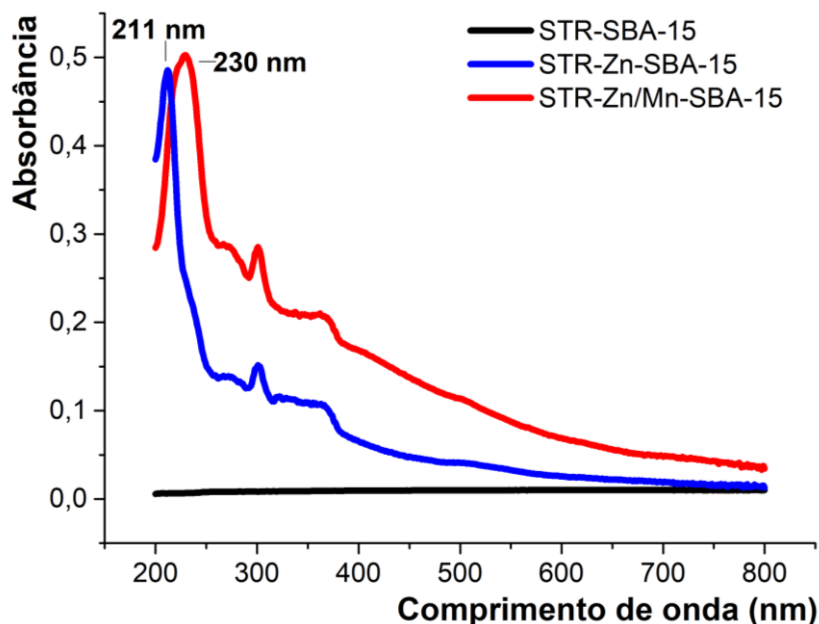
Figura 32. Análise de adsorção/dessorção de NH_3 das amostras VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos resíduos domésticos de vidro e alumínio.



A análise de dessorção de amônia por temperatura mostra a capacidade do alumínio em adicionar sítios ácidos aos materiais tipo SBA-15. O perfil de sítios ácidos indica que as amostras sem metais também possuem sítios ácidos, estes são fracos, pois são dessorvidos em baixa temperatura ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$) e são atribuídos aos grupos silanóis ($-\text{Si}-\text{OH}$) presentes na superfície da VP-SBA-15.¹¹⁴ Enquanto a amostra Al-SBA-15 mostra uma acidez elevada (0,87 mmol sítios ácidos/g de VP-Al-SBA-15), cerca de 540% maior que a amostra sem metais. Esses sítios ácidos têm perfil sítios fortes, pois são dessorvidos entre 400-600 $^{\circ}\text{C}$ e são atribuídos exclusivamente às espécies de alumínio que foram impregnadas na superfície do material.¹¹⁴

As amostras STR-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 foram caracterizadas através da técnica de reflectância difusa para avaliar a capacidade das mesmas em atuar como fotocatalisadores.¹¹⁵ Os espectros de UV-Vis em estado sólido encontram-se na **Figura 33**.

Figura 33. Espectro de absorção no estado sólido das amostras STR-SBA-15, STR-Zn-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15.



Os espectros de absorbância mostram que ambos catalisadores com a presença de Zinco absorvem luz. No entanto o catalisador de Zinco absorve em regiões mais energéticas da luz ultravioleta. A presença de manganês atua como agente dopante na estrutura do óxido de zinco e tem conhecido efeito de deslocar a absorção de luz para regiões menos energéticas.¹¹⁶ Esse fenômeno pode ser observado pelo pico destacado no espectro, onde a presença de manganês promoveu deslocamento em 19 nm para o vermelho. Esse resultado mostra que o catalisador fabricado da pilha tem potencial de ser um fotocatalisador.

Por fim as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), as imagens obtidas para a VP-SBA-15 e VP-Al-SBA-15 encontram-se na **Figura 34**, enquanto as amostras STR-SBA-15 e STR-Zn/Mn-SBA-15 na **Figura 35**.

Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras VP-SBA-15 (A e B) e da VP-Al-SBA-15 (C e D).

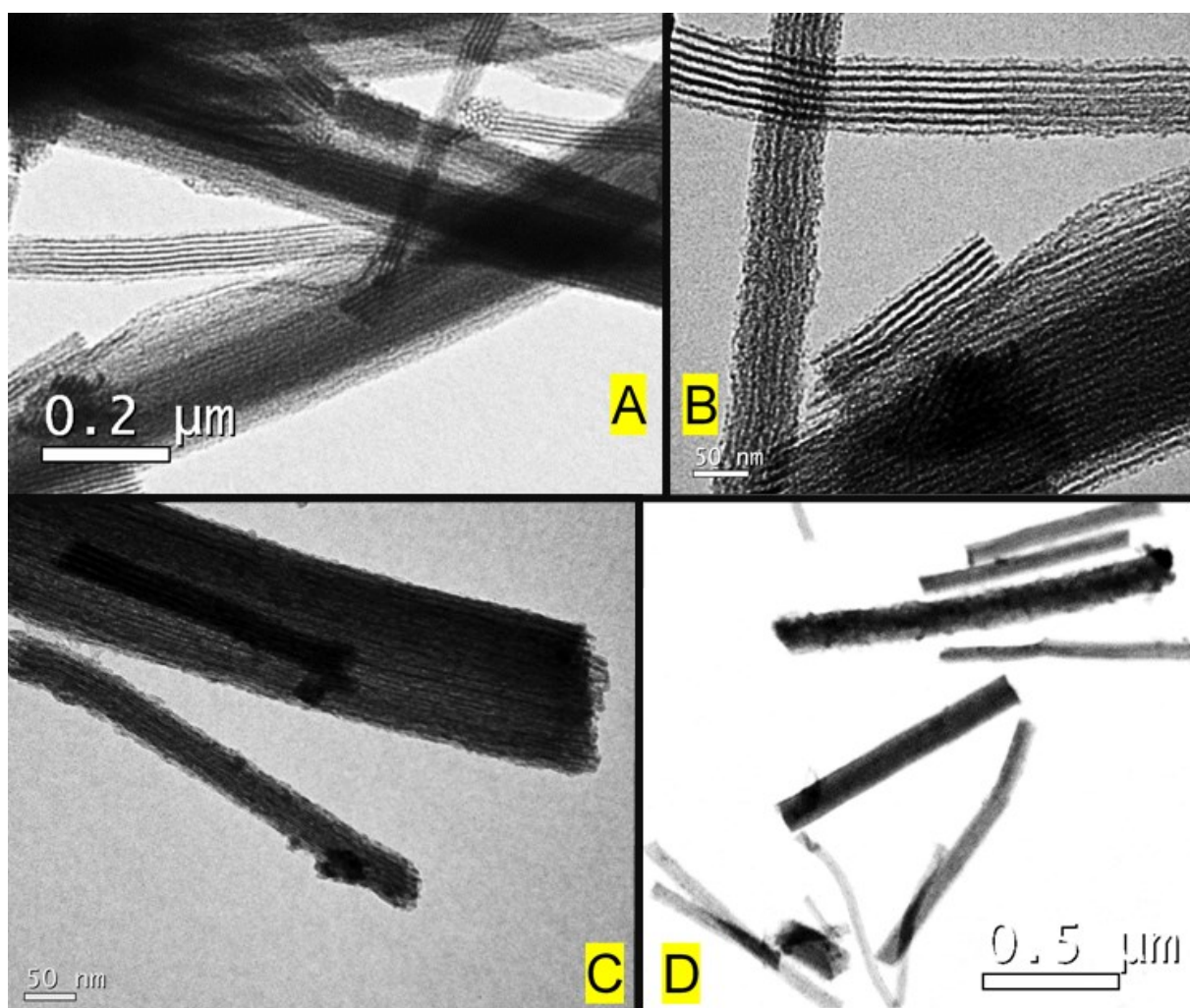
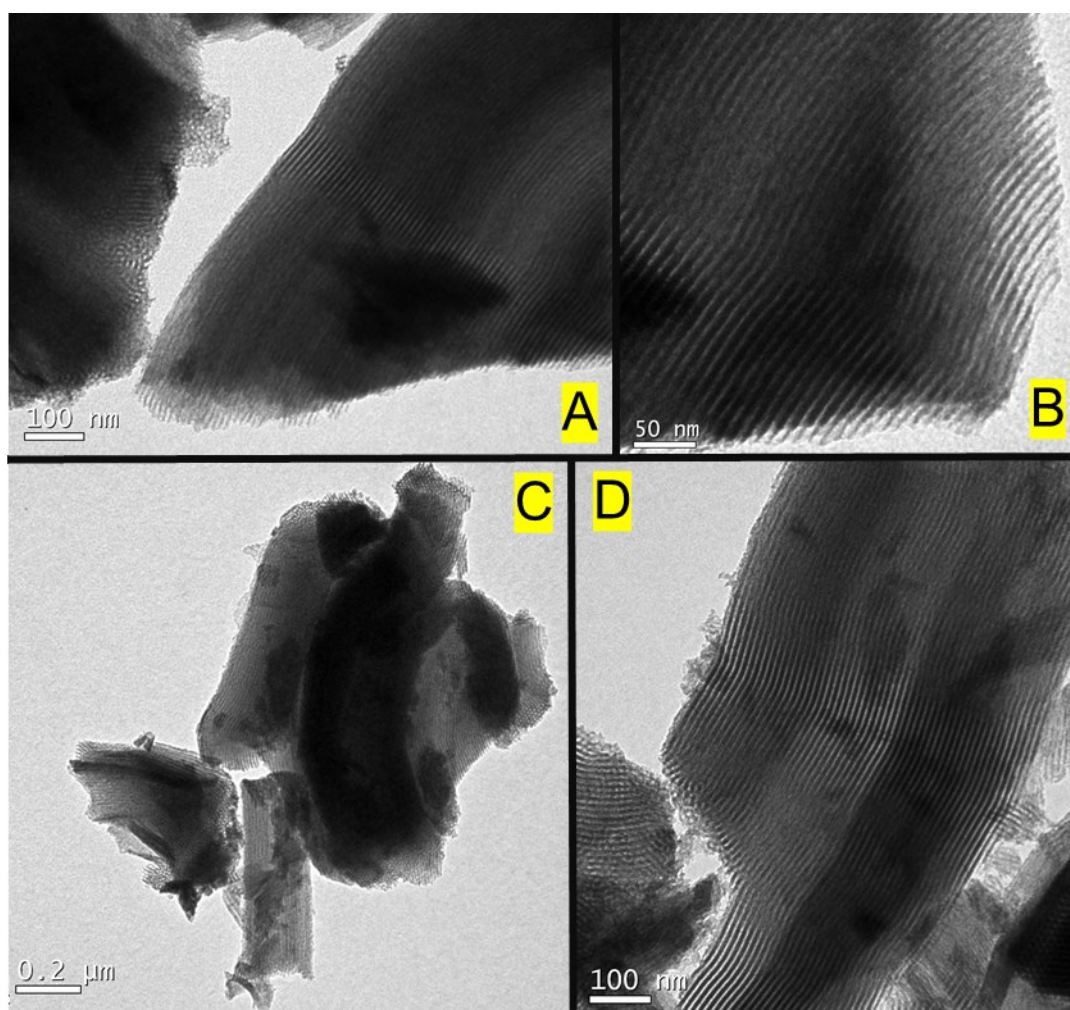


Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras STR-SBA-15 (A e B) e da STR-Zn/Mn-SBA-15 (C e D).



As imagens de MET servem para atestar as evidências observadas através dos experimentos de fisssorção de gases. Nas imagens é possível observar claramente a formação da estrutura característica das SBA-15 (Imagens A e B), onde é possível observar a presença da estrutura longitudinal dos mesoporos, bem como sua uniformidade. A amostra VP-SBA-15 mostra a formação de estruturas de bastonetes, enquanto a STR-SBA-15 levou a formação de estruturas largas e mais curtas.

As diferenças observadas podem ser atribuídas a pequenas diferenças no processo de síntese, como a agitação e a concentração de sais. Além disso, é possível notar regiões escuras e amorfas em ambas as matérias impregnadas (Imagens C e D), que indicam que os óxidos metálicos foram impregnados com sucesso. No caso da

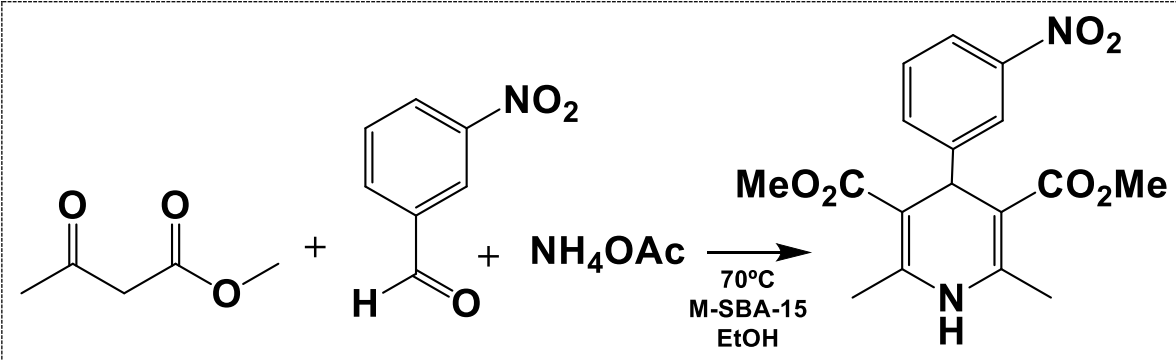
VP-Al-SBA-15, nota-se o preenchimento dos mesoporos, e a formação de pequenos aglomerados, que podem sugerir a formação das espécies de óxido de alumínio. Essas observações corroboram as grandes diminuições na área superficial e da distribuição de tamanho de poros observados nas análises de fisissorção de N₂.

A amostra STR-Zn/Mn-SBA-15 mostra a formação de manchas de alto contraste, que pode indicar a formação de aglomerados maiores e um menor preenchimento dos mesoporos. A formação de aglomerados ocorre mais facilmente com óxido de zinco, sendo necessário um controle maior no processo de impregnação para evitar esse tipo de formação.¹¹⁶ Os aglomerados metálicos podem ser mais facilmente lixiviados durante os processos reacionais e podem apresentar menor atividade catalítica em virtude da baixa homogeneidade na distribuição das espécies metálicas e da menor área superficial exposta.

4.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE 1,4-DIHIIDROPIRIDINAS CATALISADA POR M-SBA-15

Foram realizados diferentes procedimentos de síntese a 70 °C, a fim de avaliar a influência da massa de catalisador e tempo reacional. A otimização do processo de síntese foi realizada com 3-nitrobenzaldeído e o resultado da otimização encontra-se na **Tabela 7**.

Tabela 7. Otimização da massa de catalisador de tempo reacional na síntese da 1,4-Dihidropiridina com o grupo retirador de elétrons 3-nitrofenil.



Catalisador	Quantidade Cat.	Tempo (min.)	Rendimento %
STR-Zn/Mn-SBA-15	25,3 mg	10	42,7
	25,1 mg	20	54,6
	25,1 mg	30	67,2
	25,0 mg	60	77,3
VP-Al-SBA-15	5,0 mg - (0,44 mol%)	10	52,5
	5,1 mg - (0,44 mol%)	20	61,0
	5,1 mg - (0,44 mol%)	30	64,6
	5,0 mg - (0,44 mol%)	60	72,6
VP-Al-SBA-15	25,2 mg - (2,2 mol%)	10	76,2
	25,0 mg - (2,2 mol%)	20	84,6
	24,9 mg - (2,2 mol%)	30	92,2
	25,2 mg - (2,2 mol%)	60	93,1

Os resultados obtidos no processo de otimização sugerem que os sítios ácidos do alumínio foram mais adequados para atuar como catalisador na síntese de 1,4-DHPs. Considerando o resultado obtido por NH₃-TPD, o catalisador VP-Al-SBA-15 possui 870,1 μmol.g⁻¹ de sítios ácidos, sendo assim, 25 mg possuem 0,022 mmol de sítios ácidos (2,2 mol%). Embora nem todos estejam disponíveis para moléculas maiores que a amônia, o resultado mostra um efeito positivo da quantidade de sítios ácidos sobre o rendimento. O melhor rendimento obtido foi em 30 minutos com 25 mg de catalisador.

O catalisador STR-Zn/Mn-SBA-15 não pode ser analisado quanto ao teor de sítios ácidos pois houve falta de amônia no equipamento antes da completude da análise e o novo cilindro não foi adquirido a tempo para finalização deste trabalho.

Para melhorar estimar a dimensão do efeito catalítico, a reação foi testada sem uso de catalisadores heterogêneos e também com uso da VP-SBA-15 sem metais, os resultados encontram-se na **Tabela 8**.

Tabela 8. Teste com SBA-15 sem metais e teste sem catalisador na síntese da 1,4-Dihidropiridina com o grupo retirador de elétrons 3-nitrofenil.

Massa VP-SBA-15 (mg)	Tempo (min.)	Rendimento %
0	10	NQ
0	20	NQ
0	30	41,6
0	90	64,3
25,0	10	NQ
25,0	20	29,6
25,1	30	53,6
25,3	90	82,2

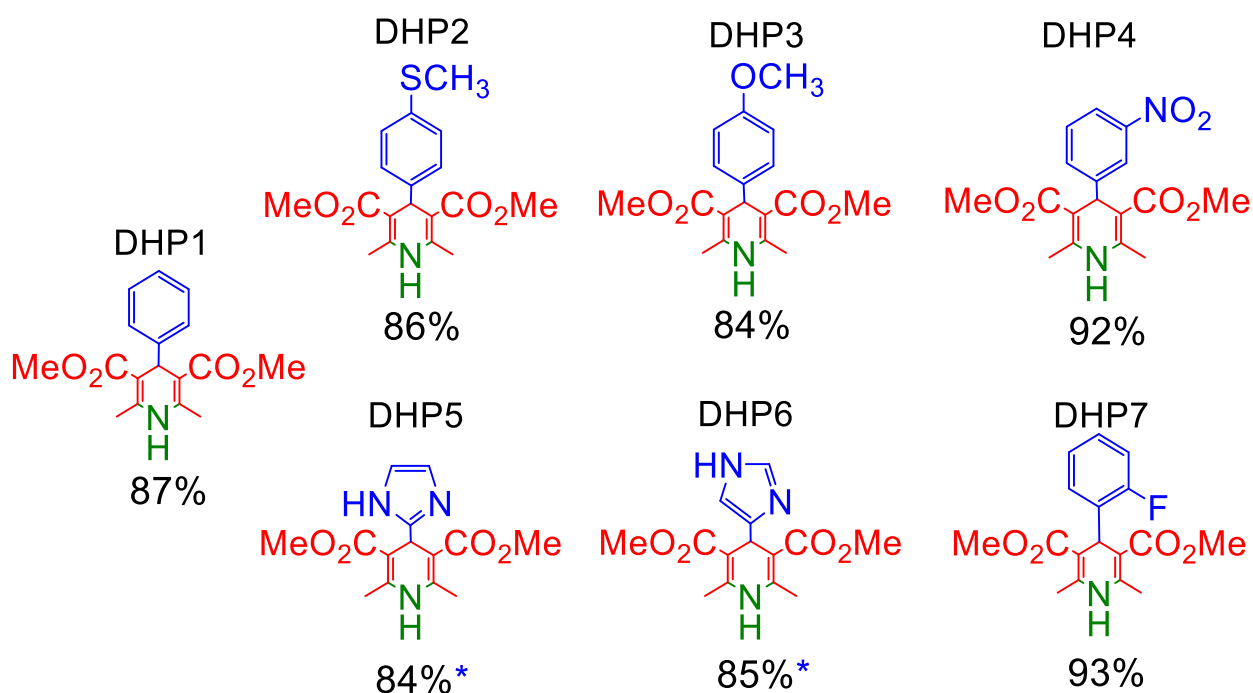
*NQ – Não quantificável através do método de purificação aplicado.

Os resultados obtidos mostram mais claramente o efeito catalítico, comparando os resultados obtidos em 30 minutos sem catalisador e com 25 mg VP-Al-SBA-15 foi possível observar um aumento de 121% na massa de produto obtido quando os sítios ácidos de alumínio estão presentes no meio reacional. Embora não possua quantidades significativas de sítios ácidos, a VP-SBA-15 ainda apresenta leve efeito catalítico, como observado nas entradas de 30 e 90 minutos, onde foi observado um aumento médio de 27,5% no rendimento quando comparada às entradas sem catalisador. Esse efeito pode ser justificado pela acidez da sílica e pelo efeito de aumento de concentração proporcionado pelos mesoporos. O teste aplicado ao catalisador STR-Zn/Mn-SBA-15 mostra resultados semelhantes a VP-SBA-15 sem metais, indicando que estes possuem menor atividade catalítica para esta reação, possivelmente em decorrência da formação dos aglomerados de zinco observados nas imagens de microscopia.

Para avaliar o efeito do catalisador sobre a reação foi realizado a síntese de 1,4-DHPs com diferentes aldeídos, sendo testados grupos retiradores e doadores de elétrons. A reação foi conduzida fazendo uso da melhor condição catalítica, ou seja,

25 mg de Al-SBA-15 em 30 minutos de reação a 70 °C. A **Figura 36** mostra os resultados de rendimento obtidos para cada derivado.

Figura 36. Rendimentos obtidos para síntese catalisada por VP-Al-SBA-15 de 1,4-DHPs com substituintes doadores e retiradores de elétrons.



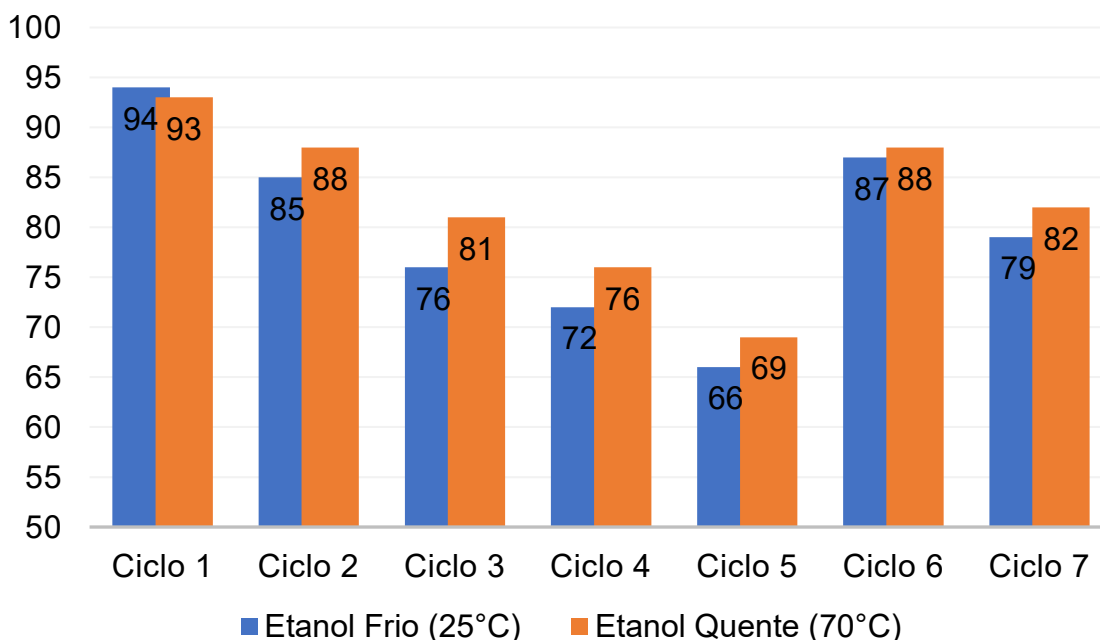
*Purificado por coluna flash 100% acetato de etila.

Os resultados de catálise mostram uma tendência de menor rendimento para os derivados doadores de elétrons. Esse resultado é coerente com o mecanismo reacional, já que a carbonila do aldeído atua como eletrófilo, a presença de grupos doadores tende a diminuir a eletrofilicidade do carbono, reduzindo assim o rendimento. Os derivados imidazólicos são pouco solúveis em etanol e acetato de etila e não formaram cristais nos experimentos de precipitação ou recristalização, sendo assim, foram purificados por coluna flash com acetato de etila puro como eluente.

O teste de reciclo do catalisador VP-Al-SBA-15 foi realizado em 7 ciclos de síntese com o 3-nitrobenzaldeído. A condição reacional do reciclo foi aquela de melhor rendimento: 25 mg do catalisador, a 70 °C por 30 minutos. Nesse teste também foi avaliado o efeito da temperatura do etanol na etapa de lavagem e centrifugação do catalisador. Após centrifugado, o catalisador permaneceu no mesmo tubo reacional e neste foram adicionados os reagentes para um novo ciclo reacional. Após 5 ciclos o

catalisador foi calcinado a 500°C (2h, 10°C.min⁻¹) e o reciclo foi conduzido mais duas vezes. Os resultados encontram-se na **Figura 37**.

Figura 37. Teste de reciclo do catalisador VP-Al-SBA-15 na síntese da DHP4.

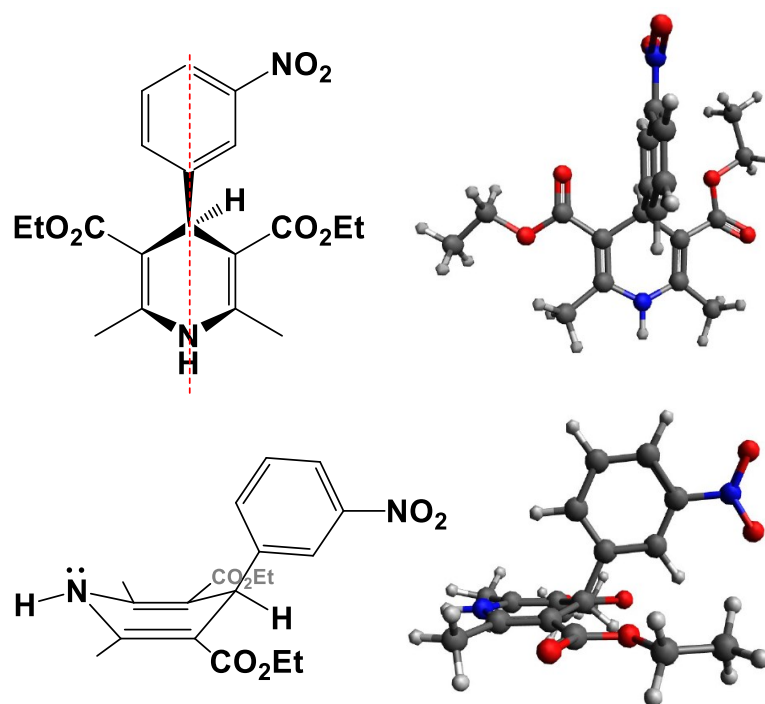


O teste de reciclo mostra uma diminuição gradual no rendimento reacional obtido conforme aumenta o número de ciclos reacionais, essa observação reside provavelmente nos fenômenos de adsorção/dessorção dos reagentes e produto reacional. O etanol não consegue expurgar efetivamente todos os componentes da superfície do catalisador, já que os sítios ácidos criados pelo alumínio são considerados fortes, como resultado ocorre uma diminuição da disponibilidade de sítios ácidos catalíticos. Após a calcinação, no ciclo 5, nota-se uma recuperação da atividade catalítica, isso se deve ao fato que a calcinação a 500°C remove os compostos orgânicos por evaporação e degradação térmica, sendo assim parte dos sítios ácidos são recuperados. A diminuição no rendimento quando comparado ao primeiro ciclo se deve, provavelmente, a lixiviação parcial do alumínio ou enfraquecimento da estrutura dos mesoporos durante a segunda calcinação.

Após a purificação das 1,4-DHPs sintetizadas, os compostos foram caracterizados através das técnicas de ¹H-RMN e ponto de fusão, os espectros encontram-se disponíveis integralmente nos **Anexos 1 a 7**. A classe de 1,4-DHPs

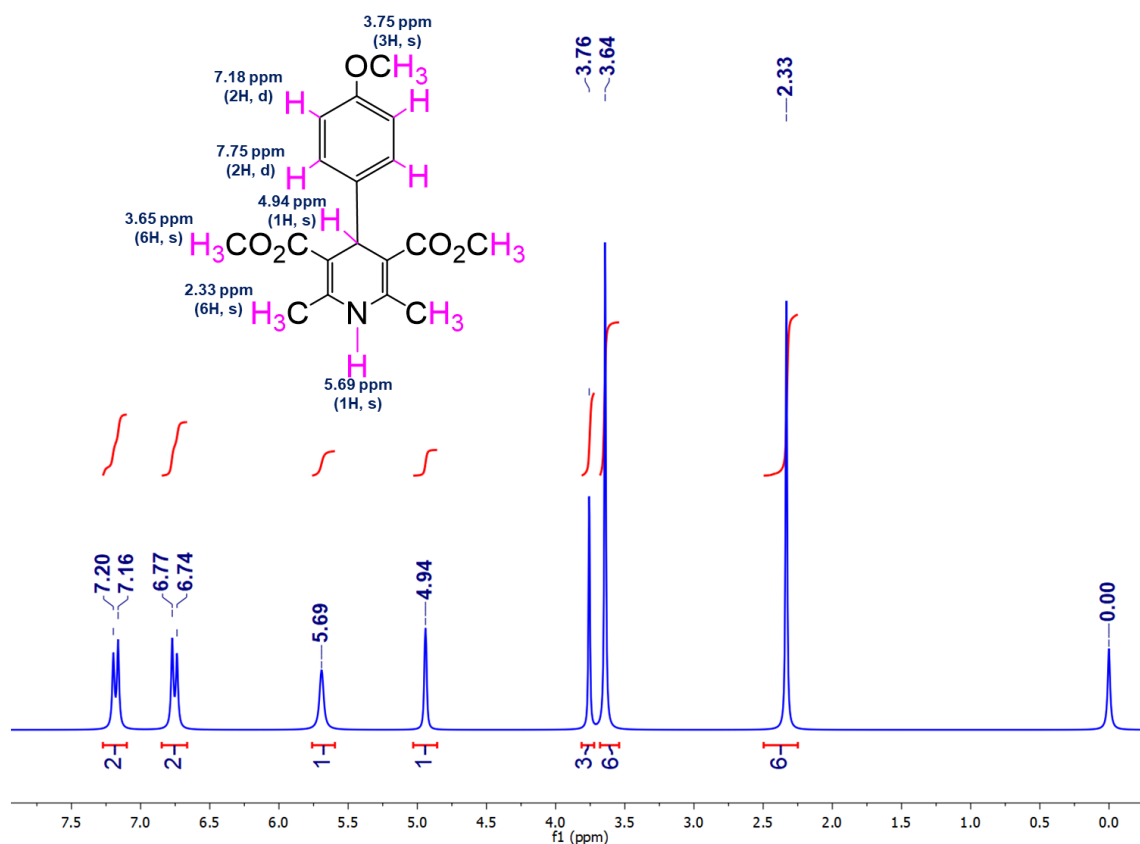
produz espectros de RMN únicos em função das suas características estruturais, representadas na **Figura 38**.

Figura 38. Estrutura molecular otimizada de uma 1,4-Dihidropiridina substituída com o grupo retirador de elétrons 3-nitrofenil.



As Dihidropiridinas sintetizadas pelo método multicomponente com dois equivalentes de β -ceto-éster são simétricas e não aromáticas, isso significa que há dois átomos sp^3 na estrutura do anel central, o nitrogênio e o carbono das posições 1 e 4. Quando um aldeído volumoso é adicionado como substituinte, a geometria do anel central se distorce por efeitos de repulsão estérica para melhor acomodar o volume eletrônico do aldeído. Essas características estruturais produzem espectros de RMN de hidrogênio bem característicos, como representado na **Figura 39**.

Figura 39. Espectro de ^1H -RMN obtido CHCl_3 (200 Hz) da molécula DHP3.



O espectro de hidrogênio mostra a clara distinção entre os hidrogênios da estrutura. Os hidrogênios aromáticos apareceram na sua região característica, este fenômeno ocorre em virtude da anisotropia magnética induzida pelos orbitais pi-conjugados ao ser submetido a um campo magnético externo. No caso do substituinte *p*-metóxi-fenil, os hidrogênios das posição *orto* ao grupo metóxi mais desprotegidos, com deslocamento químico em 7,18 ppm, enquanto o par de hidrogênios *meta* aparecem em 6,75 ppm. Ambos sinais aromáticos aparecem como dupletos com constante de acoplamento de 7,5 Hz.

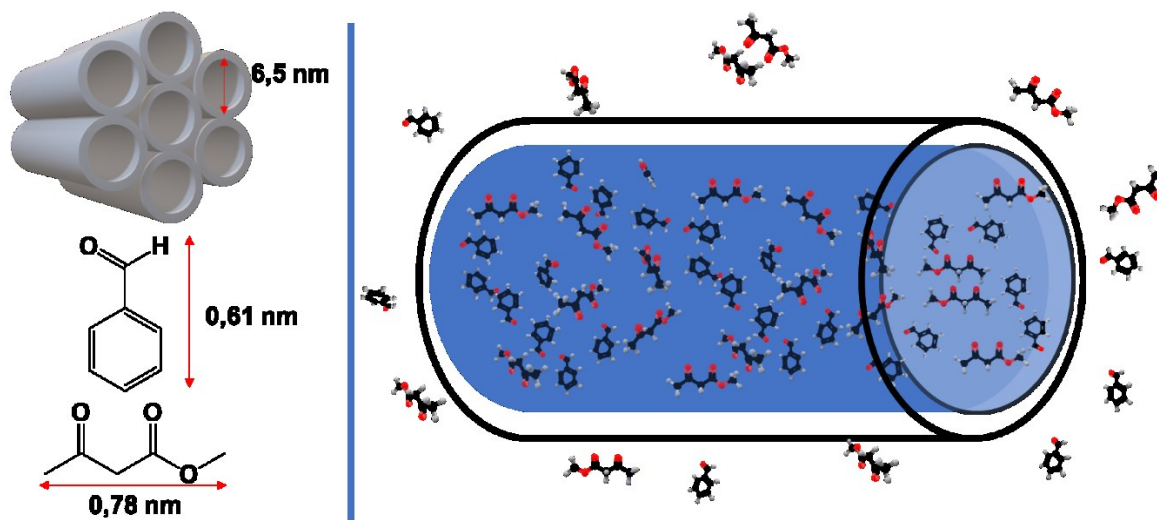
Em campo alto, temos os sinais de hidrogênio alifáticos dos grupos CH_3 . Os 6 hidrogênios do anel dihidropiridínico apareceram em 2,33 ppm, sendo os mais protegidos da estrutura. Enquanto os 6 hidrogênios do éster, foram atribuídos ao sinal em 3,64 ppm e são mais desprotegidos por serem vizinhos ao oxigênio do grupo COOCH_3 . Por fim, o último sinal de hidrogênio alifático foi encontrado em 3,76 ppm, sendo mais desblindados que os outros por ser do grupo metóxi substituído ao anel aromático. Todos os sinais de hidrogênios alifáticos aparecem como simpletos.

O hidrogênio que caracteriza a formação da estrutura das dihidropiridinas não são os aromáticos nem os alifáticos, e sim aquele que divide ambas as regiões, sendo este o hidrogênio ligado ao carbono sp^3 da estrutura do anel central, que apareceu em 4,94 ppm como simpleto. O último sinal da estrutura é o do hidrogênio ligado ao nitrogênio, que apareceu em 5,69 ppm como sinal mais largo e seu deslocamento químico varia de acordo com o solvente usado no RMN e/ou pela presença de água. Essa região de deslocamento químico mostra o caráter eletrônico único destes hidrogênios dihidropiridínicos, que são responsáveis por atribuir à essa classe de moléculas, o poder de atuar como doadores de um par de hidrogênio na forma de hidreto (H^-) ou hidrogênio radicalar ($H\cdot$) na presença de fótons, sendo possível aplicá-las para redução de grupos funcionais insaturados diversos.⁴⁹ A alta simetria e os hidrogênios isolados facilitam a interpretação dos espectros de hidrogênio dessa classe de moléculas.

4.6. MECANISMO PROPOSTO PARA SÍNTESE DE 1,4-DIHDROPIRIDINAS CATALISADA POR Al-SBA-15

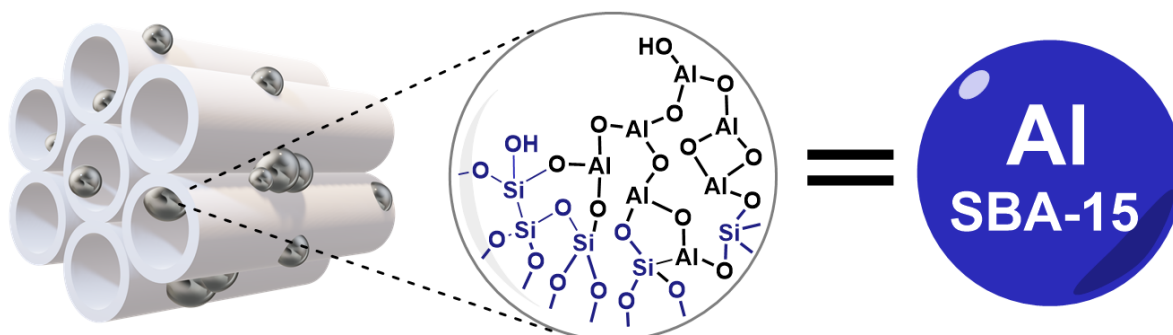
Para melhor compreender o papel do catalisador sintetizado sobre o rendimento da síntese é necessário entender os mecanismos de atuação dos catalisadores mesoporosos. Uma das características morfológicas de destaque dos materiais preparados é a presença dos mesoporos, que são cavidades largas (6,5 nm para Al-SBA-15) o suficiente para que ocorra equilíbrios dinâmicos de adsorção e dessorção bem como livre trânsito das espécies reativas.⁶⁰ Esses mesoporos acabam atuando como cavidades hidrofílicas onde moléculas polares e água devem se concentrar, esse fenômeno se deve a alta concentração de grupos silanóis ($-Si-OH$) nas superfícies do material.⁷³ Esse fenômeno faz com que dentro dos mesoporos a concentração de espécies polares e água seja maior que no exterior, como ilustra a **Figura 40**. Os resultados da síntese das 1,4-DHPs mostram que este fenômeno contribuiu positivamente para o processo de síntese, já que mesmo com a ausência de metais, houve incremento no rendimento na presença dos mesoporos, evidentemente o efeito de concentração dos reagentes leva a maior incidência de choques efetivos,¹¹⁷ que explica o efeito catalítico observado.

Figura 40. Ilustração dos reagentes e da SBA-15 considerando seus tamanhos estimados para demonstração do efeito hidrofílico dos mesoporos.



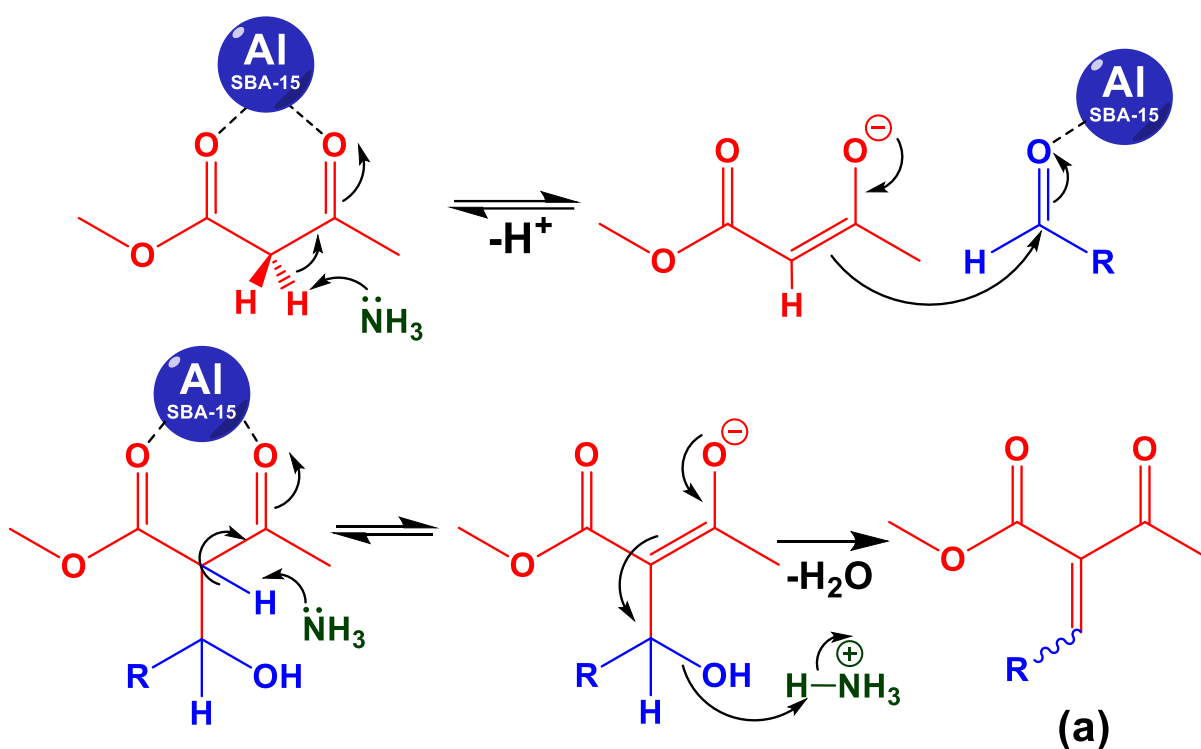
Os reagentes utilizados na síntese das 1,4-Dihidropiridinas, tendem a ser polares e solúveis em água, como é o caso do acetato de amônio (143 g/100 mL de água a 20 °C) e do acetoacetato de metila (pKa 10,7; 46 g/100 mL de água a 20 °C) que têm um caráter mais polar. Os reagentes que tendem a ser mais apolares são os aldeídos, como o benzaldeído (0,695 g/100 mL de água a 25 °C), que ainda sim é parcialmente solúvel. Essa característica polar dos reagentes favorece que estes sejam concentrados dentro dos mesoporos hidrofílicos. Além do efeito proveniente da cavidade, a impregnação com alumínio fornece sítios ácidos, que também apresentaram significativo efeito catalítico.¹¹⁸ Para fins ilustrativos os sítios ácidos da VP-Al-SBA-15 foram simplificados, como mostra a **Figura 41**.

Figura 41. Representação esquemática simplificada da VP-Al-SBA-15.



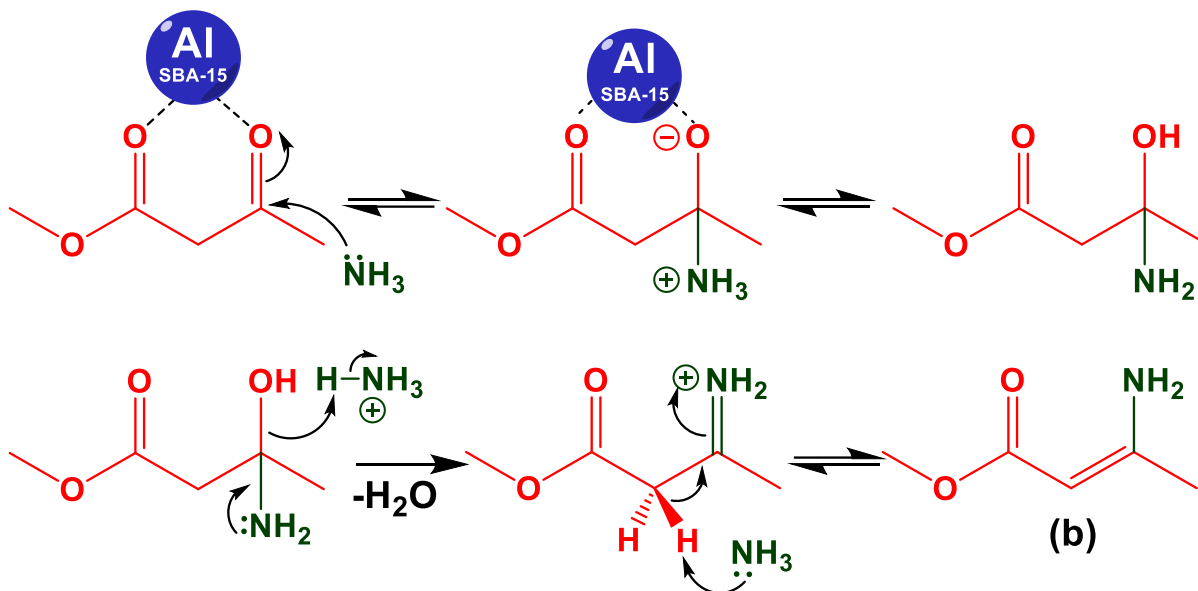
O processo de catálise é de natureza complexa para os materiais sintetizados, já que pode ocorrer catálise por sítios de ácidos de Lewis e de Brønsted, que estão presentes na amostra e são atribuídos majoritariamente às espécies de óxido de alumínio,¹¹⁴ mas também podem ser desempenhados pelos grupos silanóis.^{119,120} O mecanismo de formação das 1,4-Dihidropiridinas é expresso através da formação dos intermediários reacionais, o mecanismo para formação do intermediário de Knoevenagel é descrito pelo **Esquema 10**.

Esquema 10. Mecanismo de condensação de Knoevenagel proposto para formação do intermediário (a) da síntese das 1,4-DHPs.



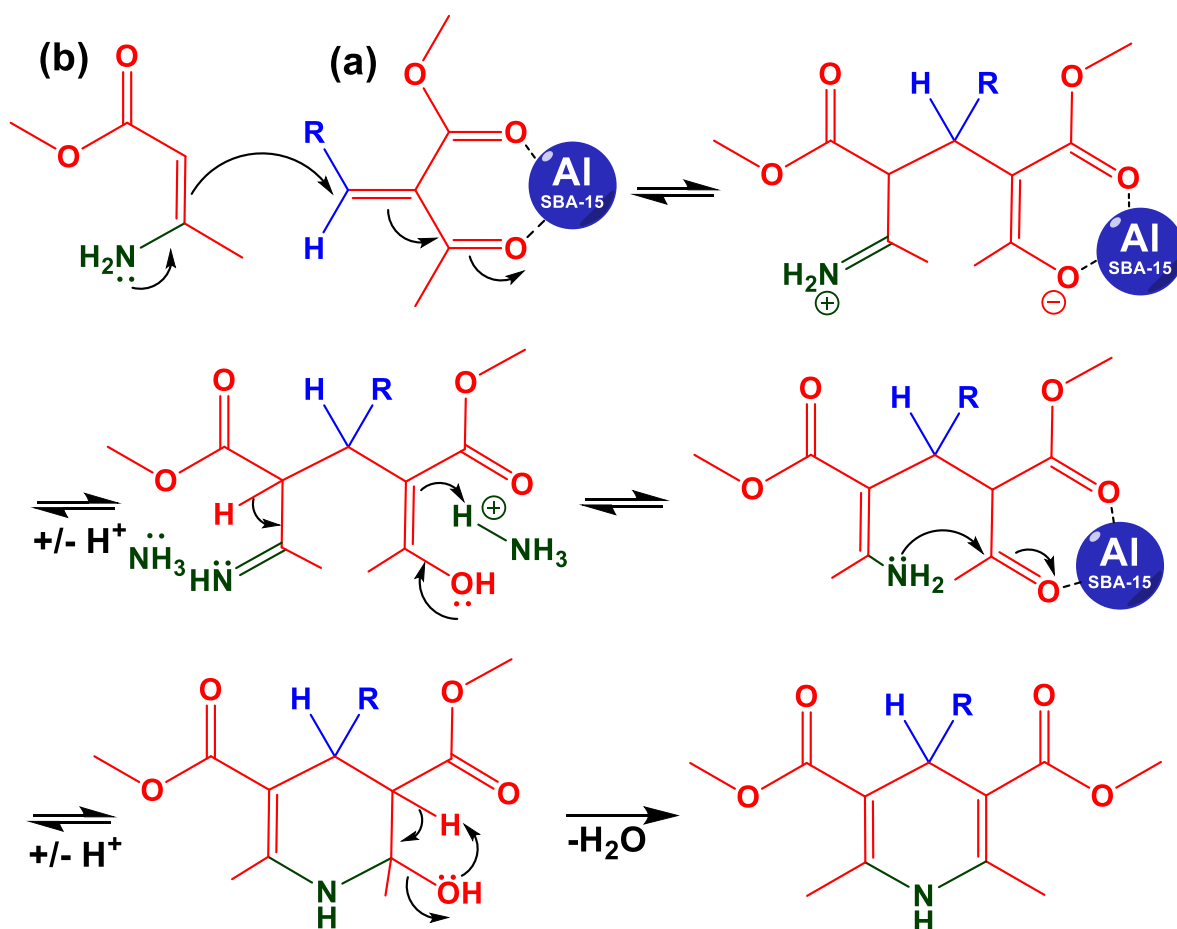
O mecanismo de condensação de Knoevenagel se inicia pela formação do enolato do β -ceto-éster. O pKa deste carbono é de aproximadamente 10,5 e a presença do sítio catalítico deve reduzir este valor e facilitar esta etapa de síntese. O enolato então ataca a carbonila do aldeído, que posteriormente rearranja por transferência protônica levando a eliminação de água, originando assim o intermediário (a).⁵⁷ O mecanismo de formação do intermediário (b) para síntese das 1,4-DHPs é descrito pelo **Esquema 11**.

Esquema 11. Mecanismo de adição nucleofílica proposto para formação do intermediário (b) da síntese das 1,4-DHPs.



O mecanismo de formação deste intermediário também é uma condensação, a reação se dá pelo ataque nucleofílico da amônia sobre a carbonila do β -ceto-éster. Através da eliminação de água e abstração protônica ocorre a formação do intermediário (b).⁵⁷ Por fim, a reação entre os dois intermediários gera as 1,4-dihidropiridinas, como representa o mecanismo do **Esquema 12**.

Esquema 12. Mecanismo de adição de Michael entre os intermediários (a) e (b) proposto para formação das 1,4-DHPs.



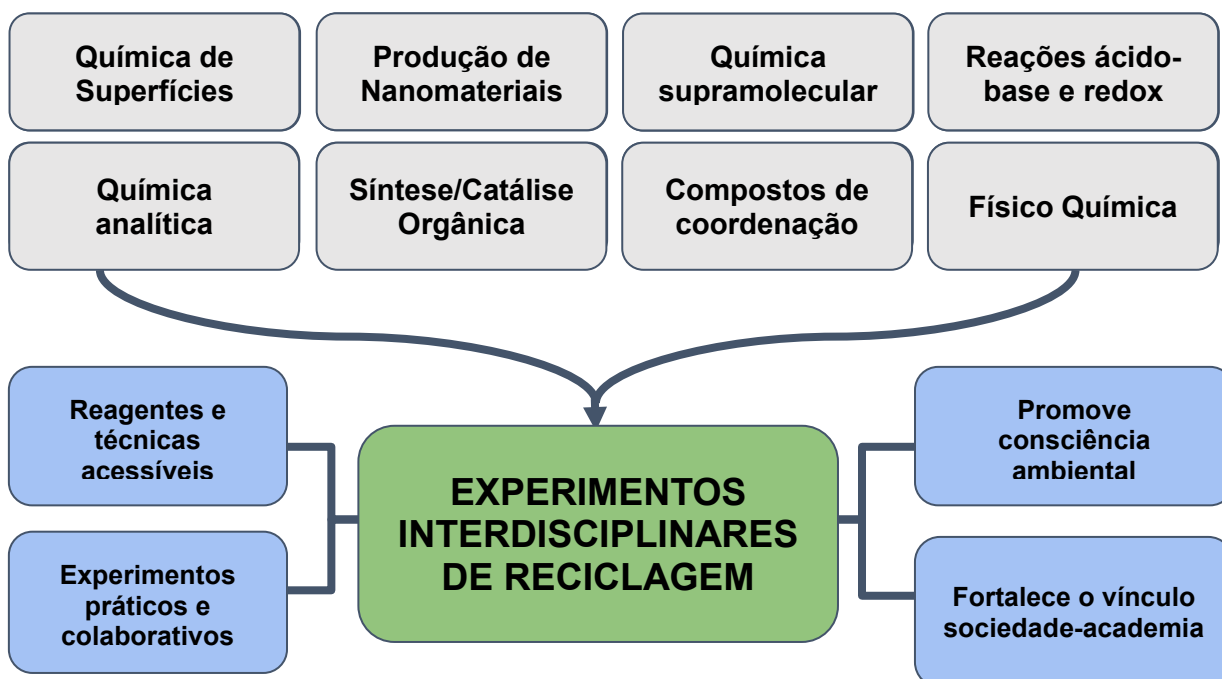
O mecanismo proposto se inicia com uma adição de Michael entre os intermediários (a) e (b) e através de uma série de rearranjos protônicos forma-se um terminal R-NH_2 vizinho a uma carbonila, nesta etapa ocorre o ataque intramolecular que leva a formação da enamina, que após eliminar água gera a 1,4-Diidropiridina como produto.⁵⁷ O mecanismo é complexo e leva diversas etapas reacionais, a atuação do catalisador foi representada somente como complexante de carbonilas, no entanto estes podem também atuar e auxiliar nas etapas de transferência de prótons durante o processo reacional.

4.7. APLICABILIDADE DOS EXPERIMENTOS DE RECICLAGEM PROPOSTOS PARA O ENSINO DE QUÍMICA VERDE EXPERIMENTAL

A química verde tem se tornado peça fundamental no desenvolvimento da ciência moderna, sendo assim, os cursos de graduação brasileiros devem se atualizar

para prover educação de qualidade neste vasto campo da química. Os desafios do desenvolvimento de programas de ensino em química verde começam com a natureza interdisciplinar desta área, já que esta tem como objetivo transformar a prática de todas áreas da química em procedimentos de menor impacto ambiental e de menor risco à saúde. Para este fim, a produção de materiais mesoporosos impregnados com metais (M-SBA-15) totalmente provenientes de materiais recicláveis se provou ser uma boa maneira de transformar resíduos domésticos e laboratoriais em um material valioso e tecnológico, além de ser uma série de experimentos interdisciplinares, tornando-os ótimos candidatos para o desenvolvimento de um programa para o ensino de química verde experimental para alunos de graduação em química. A **Figura 42** mostra uma relação das áreas da química que tiveram presença nos experimentos realizados.

Figura 42. Relação das áreas da química e conceitos econômicos, sociais e ambientais promovidos pelos experimentos de reciclagem propostos.



Os procedimentos propostos usam materiais e técnicas baratos, prontamente disponíveis, o que significa que podem ser aplicados e adaptados aos laboratórios de ensino da UFSC. Além disso, os métodos são altamente interdisciplinares. Nas reações de lixiviação utiliza-se reações químicas clássicas como ácido-base e redox, além de abordar conceitos de inorgânica e química analítica através das reações de

determinações colorimétricas. O preparo dos materiais usa conceitos de química supramolecular para dar forma aos mesoporos, além de nanotecnologia, já que os materiais possuem escala nanométrica e aplicações diversas. Por fim a caracterização das SBA-15 pode ser uma ótima maneira de introduzir análises e conceitos complexos através de estudos da físico-química de superfícies e dos fenômenos de fissiosorção de gases. Por fim, é possível expandir ainda mais essa interdisciplinaridade com aplicações bem projetadas para os materiais SBA-15, que podem ser sugeridas pelos alunos, construindo um programa robusto, interdisciplinar e prático para ensino de química verde experimental. Para fins demonstrativos, um cronograma de 12 aulas experimentais de 4 horas foi construído:

1 – Coleta, preparo e limpeza dos resíduos.

Na primeira aula experimental os alunos devem se concentrar em preparar os resíduos sólidos para lixiviação química.

Sugestão 1: Caso indisponível o moinho de bolas, o resíduo de vidro pode ser substituído por bentonita, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana ou sílica gel usada em cromatografia. Neste caso não é necessário moagem pois tratam-se de resíduos já na forma de pó, que também são ricos em silício.

Sugestão 2: O fracionamento do resíduo de sílica em diferentes tamanhos permite o estudo do efeito do tamanho de partícula sobre o rendimento de lixiviação.

Sugestão 3: Os resíduos metálicos de simples obtenção doméstica e processamento são os de alumínio e as pilhas de zinco/carbono. Os containers de Zinco das pilhas alcalinas podem ser usados da mesma forma que os de alumínio e não apresentam as mesmas dificuldades experimentais de quantificação que o processamento da pasta do miolo da pilha.

2 – Lixiviação dos resíduos ricos em silício e preparo de soluções.

Na segunda aula os alunos devem usar o resíduo de sílica para obter a solução de silicato de sódio. Enquanto ocorre o processo reacional, os alunos podem preparar as soluções para quantificação do teor de silicato pelo método colorimétrico.

Sugestão 1: A lixiviação deve ser processada em recipiente plástico, se não for possível usar teflon, pode-se usar tubos Falcon, béqueres ou recipientes de

polipropileno, neste caso recomenda-se o processamento a 60-70°C para evitar danos aos materiais.

3 – Determinação colorimétrica do teor de silicato de sódio.

A terceira aula é reservada para a determinação do teor de silicato de sódio pelo método colorimétrico. Deve-se produzir a curva de calibração entre 3-5 pontos e realizar a leitura das amostras de lixiviação.

4 – Síntese da SBA-15 parte I.

Após a determinação do teor de silicato, já é possível sintetizar a sílica mesoporosa. A primeira etapa do procedimento vai até o tratamento hidrotérmico, que dura 24 horas.

6 – Lixiviação dos resíduos metálicos e síntese SBA-15 parte II.

Na quarta aula os alunos devem usar o resíduo alumínio (ou zinco) para obter a solução de íons metálicos. Enquanto ocorre o processo reacional, os alunos podem preparar as soluções para quantificação do teor íons metálicos pelo método colorimétrico. Além disso é necessário transferir a SBA-15 do tratamento hidrotérmico para calcinação.

Sugestão 1: Nesta aula, o gás hidrogênio liberado da reação pode ser coletado em uma seringa. Este pode ser usado para simples determinação do rendimento reacional através do volume de gás liberado ou também aplicado em algum processo reacional secundário.

7 – Determinação colorimétrica e Impregnação da SBA-15 com íons metálicos.

A sétima aula deve ser utilizada realizar a determinação colorimétrica dos íons metálicos. Deve-se produzir a curva de calibração entre 3-5 pontos e realizar a leitura das amostras de lixiviação. Para realizar a impregnação dos materiais sintetizados com íons metálicos, deve-se optar pelos métodos de impregnação via úmida e por correção de pH, que são as técnicas mais simples e acessíveis.

Sugestão 1: Cada grupo de alunos pode usar uma carga de íons metálicas diferente para estudar esse efeito sobre as aplicações.

8 a 11 – Caracterização e testes de aplicabilidade dos M-SBA-15 produzidos.

Essas aulas são reservadas para a caracterização dos materiais e também dos testes de aplicabilidade. Os alunos podem sugerir aplicações ou selecioná-las através de sugestões da equipe técnica do laboratório.

Sugestão 1: Teste de aplicabilidade em processo de síntese orgânica;⁶⁰

Sugestão 2: Teste de aplicabilidade na produção de biodiesel;⁸³

Sugestão 3: Teste na adsorção de contaminantes da água;⁸²

Sugestão 4: Conversão de biomassa em produtos químicos.¹²¹

12 – Descarte e tratamento de resíduos.

A última aula deve ser reservada para o tratamento de resíduos e destinação final dos materiais utilizados e produzidos. Os materiais mesoporosos podem ser lixiviados em meio alcalino e misturados com as soluções de silicato de sódio e cloreto de alumínio para produzir uma solução que pode ser aplicado para o tratamento de água e resíduos contaminados com metais como ferro¹²² ou chumbo.¹²³ Além disso os alunos devem neutralizar e dar a destinação final dos resíduos químicos produzidos nos experimentos.

A coletânea de experimentos propostos foi compilada na forma de um artigo que está em processo de submissão para o *Journal of Chemical Education* da *American Chemical Society*. Além disso, os experimentos podem ser adaptados para o currículo dos cursos de bacharel em química e química tecnológica da UFSC. Essa disciplina deve ser ministrada aos alunos de fim de curso, já que os experimentos abrangem conceitos de praticamente todas as áreas da química. A adição de química verde no currículo traria posição de destaque para universidade, fazendo com que seu currículo se assemelhe aos programas de universidades internacionais.

5. CONCLUSÕES

Este estudo demonstra de maneira simples, os meios de transformar os resíduos domésticos e laboratoriais em reagentes químicos valiosos. Além disso, mostra como estes reagentes obtidos dos resíduos podem ser aplicados para produção de materiais mesoporosos tipo SBA-15 impregnados com íons metálicos, 100% provenientes dos resíduos.

A sílica mesoporosa tipo SBA-15 foi obtida com bons rendimentos no através do uso dos resíduos de pó de vidro colorido e da sílica termicamente recuperada. A lixiviação do vidro requer uso de grande excesso de hidróxido de sódio, que se transforma em uma alta concentração de sal e promove defeitos estruturais na formação dos mesoporos, que leva a menor área superficial do material sintetizado. Já o catalisador sintetizado da sílica gel recuperada se mostrou uma fonte ideal de silício, já que é de fácil tratamento, possui altíssimo teor de sílica e baixa área superficial, fazendo que seja possível sua completa solubilização em tempos reacionais de 1h sob aquecimento brando a 70 °C com quantidades equimolares de NaOH. Essas características tornaram possível a produção de um material com área específica de 1101 m².g⁻¹, que é um valor comumente obtido somente em processos de síntese que fazem uso do tetraetilortossilicato.

O catalisador VP-Al-SBA-15, obtido dos resíduos de vidro e alumínio apresentou ótima atividade catalítica na síntese verde de 1,4-dihidropiridinas, que foi atribuída a presença de sítios ácidos fortes, que atuam como ácidos de Lewis no processo de síntese. Além disso a boa distribuição das espécies de alumínio através do método de impregnação via úmida, aliados a morfologia dos mesoporos permite a formação de um ambiente químico onde ocorre a concentração dos reagentes do próprio catalisador, criando sistema que se assemelha a um reator química em nanoescala.

O processo de síntese catalisada por 2,2 mol% de sítios ácidos de alumínio do material VP-Al-SBA-15 foi capaz de produzir 7 estruturas diferentes de 1,4-dihidropiridinas, com rendimentos superiores a 84% em tempos reacionais de 30 minutos a 70 °C fazendo uso de etanol como solvente. Sendo uma condição de síntese verde, capaz de ser aplicada no processo industrial de produção dessas

estruturas, além de ser uma ótima opção educacional para ensino de química orgânica sintética e catálise heterogênea.

Embora não tenha apresentado atividade catalítica na síntese das 1,4-DHPs, o material STR-Zn/Mn-SBA-15 é um material promissor como fotocatalisador e precisa ser estudado mais a fundo no que tange suas aplicações. O processo de impregnação via úmida demonstrou produzir aglomerados de óxidos metálicos, que são menos eficientes em sua atividade catalítica.

Por fim, os experimentos propostos têm potencial para serem incorporados a um programa educacional em química verde, podendo estes serem a porta de entrada para introduzir estratégias de gerenciamento de resíduos e reciclagem para alunos de química. Além de prover meios para alterar a percepção do aluno sobre materiais recicláveis e fortalecer sua compreensão sobre seu papel como químico na sociedade. Estes conhecimentos podem levar os alunos a desenvolverem novas soluções para os problemas atuais associados a crescente crise global causada pelas mudanças climáticas.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Raymond, C. *et al.* Understanding and Managing Connected Extreme Events. *Nat. Clim. Chang.* **2020**, *10* (7), 611–621. doi.org/10.1038/s41558-020-0790-4.
- (2) Smith, A. B. U.S. Billion-Dollar Weather and Climate Disasters, 1980 - Present, **2020**. doi.org/10.25921/STKW-7W73.
- (3) Gichamo T, G. H. Interrelation between Climate Change and Solid Waste. *J. Envi. Pollut. and Control* **2019**, *2* (1).
- (4) Kaza, S.; Yao, L. C.; Bhada-Tata, P.; Van Woerden, F. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*; Washington, DC: World Bank, **2018**. doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0.
- (5) Advancing Sustainable Materials Management; *United States Environmental Protection Agency*, **2020**; pp 1–25. Disponível em : epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling. Acessado em: 12 fev. 2022
- (6) Panorama Dos Resíduos Sólidos No Brasil Em 2020; *Abrelpe*; pp 1–52. Disponível em: abrelpe.org.br/panorama-2020/. Acessado em: 12 fev. 2022.
- (7) Stoknes, K.; Scholwin, F.; Krzesiński, W.; Wojciechowska, E.; Jasińska, A. Efficiency of a Novel “Food to Waste to Food” System Including Anaerobic Digestion of Food Waste and Cultivation of Vegetables on Digestate in a Bubble-Insulated Greenhouse. *Waste Management* **2016**, *56*, 466–476. doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.027.
- (8) Mirmohamadsadeghi, S. *et al.* Biogas Production from Food Wastes: A Review on Recent Developments and Future Perspectives. *Bioresource Technology Reports* **2019**. doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100202.
- (9) Ziraba, A. K. *et al.* A Review and Framework for Understanding the Potential Impact of Poor Solid Waste Management on Health in Developing Countries. *Arch Public Health* **2016**, *74* (1), 55. doi.org/10.1186/s13690-016-0166-4.
- (10) Arora, R. *et al.* Potential and Relevance of Urban Mining in the Context of Sustainable Cities. *IIMB Management Review* **2017**, *29* (3), 210–224. doi.org/10.1016/j.iimb.2017.06.001.
- (11) Organização das Nações Unidas. *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*. Disponível em: sdgs.un.org/2030agenda. Acessado em 22 fev. 2022.
- (12) Matlin, S. A. *et al.* The Role of Chemistry in Inventing a Sustainable Future. *Nature Chem* **2015**, *7* (12), 941–943. htdoi.org/10.1038/nchem.2389.
- (13) Dugmore, T. I. J. *et al.* Valorisation of Biowastes for the Production of Green Materials Using Chemical Methods. *Top Curr Chem (Z)* **2017**, *375* (2), 46. doi.org/10.1007/s41061-017-0133-8.
- (14) Rahimi, A.; García, J. M. Chemical Recycling of Waste Plastics for New Materials Production. *Nat Rev Chem* **2017**, *1* (6), 0046. doi.org/10.1038/s41570-017-0046.

- (15) Solis, M.; Silveira, S. Technologies for Chemical Recycling of Household Plastics – A Technical Review and TRL Assessment. *Waste Management* **2020**, *105*, 128–138. doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038.
- (16) Arun, J.; Gopinath, K. P. Chemical Recycling of Electronic-Waste for Clean Fuel Production. In *E-waste Recycling and Management* **2020**, *33*, 111–126. doi.org/10.1007/978-3-030-14184-4_6.
- (17) Barceló-Oliver, M. *et al.* Scientific Activities for the Engagement of Undergraduate Students in the Separation and Recycling of Waste. *J. Chem. Educ.* **2021**, *98* (2), 454–460. doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00423.
- (18) Panda, D.; Patra, S.; Awasthi, M. K.; Singh, S. K. Lab Cooked MOF for CO₂ Capture: A Sustainable Solution to Waste Management. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97* (4), 1101–1108. doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00337.
- (19) Wang, Z. *et al.* Toward a Global Understanding of Chemical Pollution: A First Comprehensive Analysis of National and Regional Chemical Inventories. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54* (5). doi.org/10.1021/acs.est.9b06379.
- (20) Ravishankara, A. R.; Rudich, Y.; Pyle, J. A. Role of Chemistry in Earth's Climate. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (10), 3679–3681. doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00226.
- (21) Sheldon, R. A.; Brady, D. Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future. *ChemSusChem* **2022**. doi.org/10.1002/cssc.202102628.
- (22) Wöhler, F. Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs. *Ann. Phys. Chem.* **1828**, *88* (2), 253–256. doi.org/10.1002/andp.18280880206.
- (23) Cioc, R. C.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A. Multicomponent Reactions: Advanced Tools for Sustainable Organic Synthesis. *Green Chem.* **2014**, *16* (6), 2958–2975. doi.org/10.1039/C4GC00013G.
- (24) Ghosh, A. K. Capturing the Essence of Organic Synthesis: From Bioactive Natural Products to Designed Molecules in Today's Medicine. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (23), 7967–7989. doi.org/10.1021/jo101606g.
- (25) J. Pandey, A. K. Relevance of Green Chemistry 12 Principles in Organic Synthesis. *Int. J. Pharma. Sci. and Res.* **2019**, *10* (8) doi.org/10.13040/ijpsr.0975-8232.10(8).3641-47.
- (26) Anastas, P. *et al.* The Power of the United Nations Sustainable Development Goals in Sustainable Chemistry and Engineering Research. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9* (24). doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03762.
- (27) Lenardão, E. J. *et al.* “Green Chemistry”: Os 12 Princípios Da Química Verde e Sua Inserção Nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Quím. Nova* **2003**, *26* (1), 123–129. doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020.
- (28) Andraos, J. Green Chemistry Metrics Green Chemistry Metrics : Material Efficiency and Strategic Synthesis Design. In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*; Meyers, R. A., Ed.; Springer New York: New York, NY, **2012**; pp 4616–4642. doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3_224.
- (29) Ribeiro, M. G. T. C.; Yunes, S. F.; Machado, A. A. S. C. Assessing the Greenness of Chemical Reactions in the Laboratory Using Updated Holistic Graphic Metrics

- Based on the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91* (11). doi.org/10.1021/ed400421b.
- (30) Chatel, G.; Varma, R. S. Ultrasound and Microwave Irradiation: Contributions of Alternative Physicochemical Activation Methods to Green Chemistry. *Green Chem.* **2019**, *21* (22), 6043–6050. doi.org/10.1039/C9GC02534K.
- (31) Albini, A.; Fagnoni, M. Green Chemistry and Photochemistry Were Born at the Same Time. *Green Chem.* **2004**, *6* (1), 1. doi.org/10.1039/b309592d.
- (32) Martins, G. M.; Zimmer, G. C.; Mendes, S. R.; Ahmed, N. Electrifying Green Synthesis: Recent Advances in Electrochemical Annulation Reactions. *Green Chem.* **2020**, *22* (15), 4849–4870. doi.org/10.1039/D0GC01324B.
- (33) Vekariya, R. L. A Review of Ionic Liquids: Applications towards Catalytic Organic Transformations. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *227*, 44–60. doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- (34) Narayanan, R. Synthesis of Green Nanocatalysts and Industrially Important Green Reactions. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2012**, *5* (4), 707–725. doi.org/10.1080/17518253.2012.700955.
- (35) Hantzsch, A. Condensationsprodukte Aus Aldehydammoniak Und Ketonartigen Verbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14* (2), 1637–1638. doi.org/10.1002/cber.18810140214.
- (36) Hantzsch, A. Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215* (1), 1–82. doi.org/10.1002/jlac.18822150102.
- (37) *Chapter 3: Synthesis of Different Heterocyclic Compounds by Using DHA. Em: Dehydroacetic Acid and Its Derivatives: Useful Synthons in Organic Synthesis*; Penta, S., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands; Oxford, United Kingdom, **2017**.
- (38) Niranjana Babu, M.; Elumalai, K.; Srinivasan, S.; Eluri, K.; Elumalai, M.; Sivannan, S. Synthesis and Anticholinesterase Activity of a Novel Series of Acetazolamide Condensed 1,4-Dihydropyridines. *Carbon Resources Conversion* **2019**, *2* (3), 191–197. doi.org/10.1016/j.crcon.2019.10.002.
- (39) Reyes, R. L.; Tanaka, K. The NAD⁺/NADH Redox Couple—Insights from the Perspective of Electrochemical Energy Transformation and Biomimetic Chemistry. *KIMIKA* **2017**, *28* (1), 32–43. doi.org/10.26534/kimika.v28i1.32-43.
- (40) Murakami, M. *et al.* Antihypertensive Effect of 4 (-2'-Nitrophenyl)-2, 6-Dimethyl-1, 4-Dihydropyridine-3, 5-Dicarboxylic Acid Dimethylester (Nifedipine, Bay-a 1040), a New Coronary Dilator. *Jpn Heart J* **1972**, *13* (2), 128–135. doi.org/10.1536/ihj.13.128.
- (41) Schramm, M.; Thomas, G.; Towart, R.; Franckowiak, G. Novel Dihydropyridines with Positive Inotropic Action through Activation of Ca²⁺ Channels. *Nature* **1983**, *303*, 535–537. doi.org/10.1038/303535a0.

- (42) Burnier, M.; Pruijm, M.; Wuerzner, G. Treatment of Essential Hypertension with Calcium Channel Blockers: What Is the Place of Lercanidipine? *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology* **2009**. doi.org/10.1517/17425250903085135.
- (43) Velená, A. *et al.* 1,4-Dihydropyridine Derivatives: Dihyronicotinamide Analogues—Model Compounds Targeting Oxidative Stress. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2016**, *2016*, 1–35. doi.org/10.1155/2016/1892412.
- (44) Murthy, Y. L. N. *et al.* Design, Solvent Free Synthesis, and Antimicrobial Evaluation of 1,4 Dihydropyridines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2012**, *22* (18), 6016–6023. doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.05.003.
- (45) Ramanaik Ravikumar Naik, T. Therapeutic Significance of 1,4-Dihydropyridine Compounds as Potential Anticancer Agents. *Organic Synthesis* **2020**. doi.org/10.5772/intechopen.89860.
- (46) Abdul Nasser, Aj.; Indumathy, S.; Kumar, Rs.; Idhayadhulla, A.; Kavimani, S. Synthesis and Anticonvulsant Activity of a New Series of 1,4-Dihydropyridine Derivatives. *Indian J Pharm Sci* **2010**. doi.org/10.4103/0250-474X.84580.
- (47) Lentz, F.; Hemmer, M.; Reiling, N.; Hilgeroth, A. Discovery of Novel N- Phenyl 1,4-Dihydropyridines with a Dual Mode of Antimycobacterial Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2016**. doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.11.010.
- (48) Michalska, P. *et al.* Antioxidant, Anti-Inflammatory and Neuroprotective Profiles of Novel 1,4-Dihydropyridine Derivatives for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Antioxidants* **2020**, *9* (8), 650. doi.org/10.3390/antiox9080650.
- (49) Zheng, C.; You, S.-L. Transfer Hydrogenation with Hantzsch Esters and Related Organic Hydride Donors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**. doi.org/10.1039/c1cs15268h.
- (50) Wang, P.-Z.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. Hantzsch Esters: An Emerging Versatile Class of Reagents in Photoredox Catalyzed Organic Synthesis. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17* (29), 6936–6951. doi.org/10.1039/C9OB01289C.
- (51) Gutiérrez-Bonet, Á. *et al.* Late-Stage C–H Alkylation of Heterocycles and 1,4-Quinones via Oxidative Homolysis of 1,4-Dihydropyridines. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (35), 12251–12258. doi.org/10.1021/jacs.7b05899.
- (52) Maleki, B. *et al.* One-Pot Synthesis of 1,4-Dihydropyridine Derivatives Catalyzed by Silica-Coated Magnetic NiFe₂O₄ Nanoparticles. *Russ J Gen Chem* **2017**, *87* (12), 2922–2929. doi.org/10.1134/S1070363217120325.
- (53) Shirole, G. D.; Mokal, R. A.; Shelke, S. N. Ionic Liquid [HNMP][HSO₄] Promoted One Pot Synthesis of 1,4- Dihydropyridine Derivatives at Room Temperature. *LOC* **2017**, *14* (8). doi.org/10.2174/1570178614666170614085815.
- (54) Shabalala, N.; Maddila, S.; Jonnalagadda, S. B. Catalyst-Free, One-Pot, Four-Component Green Synthesis of Functionalized 1-(2-Fluorophenyl)-1,4-Dihydropyridines under Ultrasound Irradiation. *New J. Chem.* **2016**, *40* (6), 5107–5112. doi.org/10.1039/C5NJ03574K.
- (55) Yang, J.; Jiang, C.; Yang, J.; Qian, C.; Fang, D. A Clean Procedure for the Synthesis of 1,4-Dihydropyridines via Hantzsch Reaction in Water. *Green*

- Chemistry Letters and Reviews* **2013**, *6* (3), 262–267. doi.org/10.1080/17518253.2013.781686.
- (56) van Beurden, K.; de Koning, S.; Molendijk, D.; van Schijndel, J. The Knoevenagel Reaction: A Review of the Unfinished Treasure Map to Forming Carbon–Carbon Bonds. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2020**, *13* (4), 349–364. doi.org/10.1080/17518253.2020.1851398.
- (57) Alvim, H. G. O.; da Silva Júnior, E. N.; Neto, B. A. D. What Do We Know about Multicomponent Reactions? Mechanisms and Trends for the Biginelli, Hantzsch, Mannich, Passerini and Ugi MCRs. *RSC Adv.* **2014**, *4* (97), 54282–54299. doi.org/10.1039/C4RA10651B.
- (58) Appaturi, J. N. *et al.* A Review of the Recent Progress on Heterogeneous Catalysts for Knoevenagel Condensation. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (13), 4445–4469. doi.org/10.1039/D1DT00456E.
- (59) Min, B. K.; Santra, A. K.; Goodman, D. W. Understanding Silica-Supported Metal Catalysts: Pd/Silica as a Case Study. *Catalysis Today* **2003**, *85* (2–4), 113–124. doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00380-8.
- (60) Srinivas, D.; Saikia, L. Functionalized SBA-15 and Its Catalytic Applications in Selective Organic Transformations. *Catal Surv Asia* **2008**, *12* (2), 114–130. doi.org/10.1007/s10563-008-9044-6.
- (61) D. Fernandes, F. R. *et al.* Synthesis and Characterization of Mesoporous Materials SBA-15 Obtained with Different Synthesis Conditions. *Rev. Virtual Quim.* **2016**, *8* (6), 1855–1864. doi.org/10.21577/1984-6835.20160125.
- (62) Thahir, R.; Wahab, A. W.; Nafie, N. L.; Raya, I. Synthesis of High Surface Area Mesoporous Silica SBA-15 by Adjusting Hydrothermal Treatment Time and the Amount of Polyvinyl Alcohol. *Open Chemistry* **2019**, *17* (1), 963–971. doi.org/10.1515/chem-2019-0106.
- (63) Bai, K.; Hao, J.; Yang, Y.; Qian, A. The Effect of Hydrothermal Temperature on the Properties of SBA-15 Materials. *Heliyon* **2020**, *6* (8), e04436. doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04436.
- (64) Singh, S. *et al.* Advanced Synthesis Strategies of Mesoporous SBA-15 Supported Catalysts for Catalytic Reforming Applications: A State-of-the-Art Review. *Applied Catalysis A* **2018**. doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015.
- (65) Schwanke, A. J.; Balzer, R.; Pergher, S. Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. *Handbook of Ecomaterials* **2017**. doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_43-1.
- (66) Juárez-Serrano, N. *et al.* Effect of Reaction Time and Hydrothermal Treatment Time on the Textural Properties of SBA-15 Synthesized Using Sodium Silicate as a Silica Source and Its Efficiency for Reducing Tobacco Smoke Toxicity. *Catalysts* **2021**, *11* (7), 808. doi.org/10.3390/catal11070808.
- (67) Schwanke, A.; Favero, C.; Balzer, R.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. SBA-15 as a Support for Nickel-Based Catalysts for Polymerization Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**. doi.org/10.21577/0103-5053.20170144.

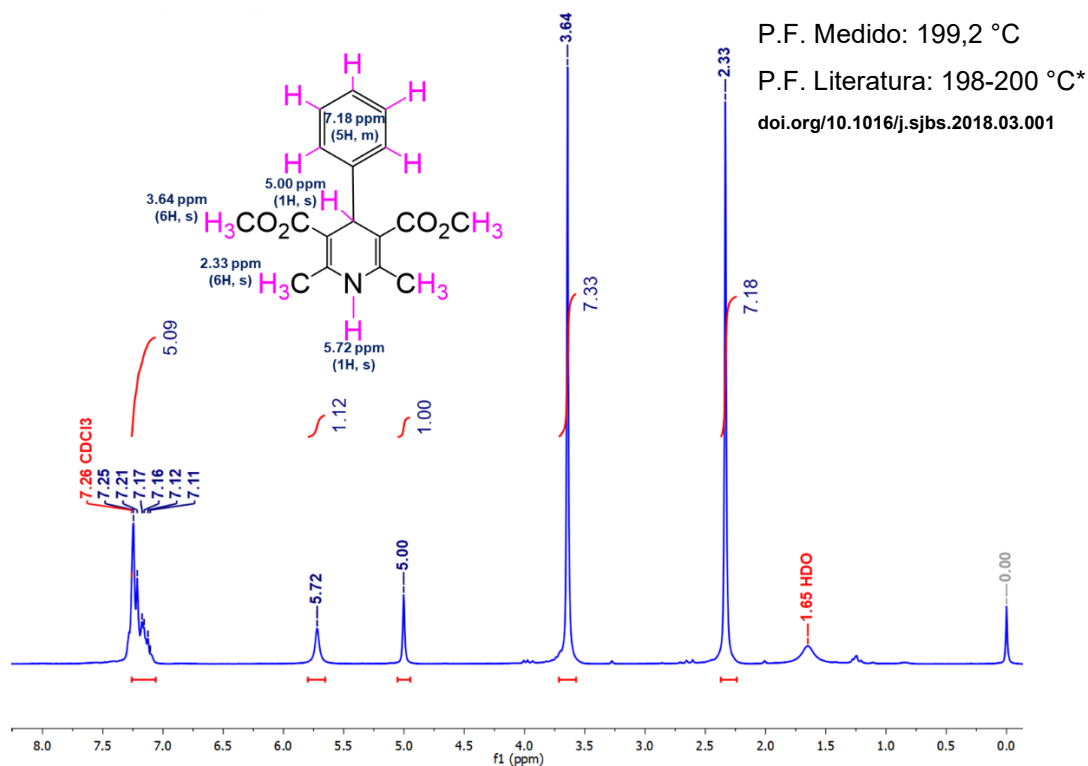
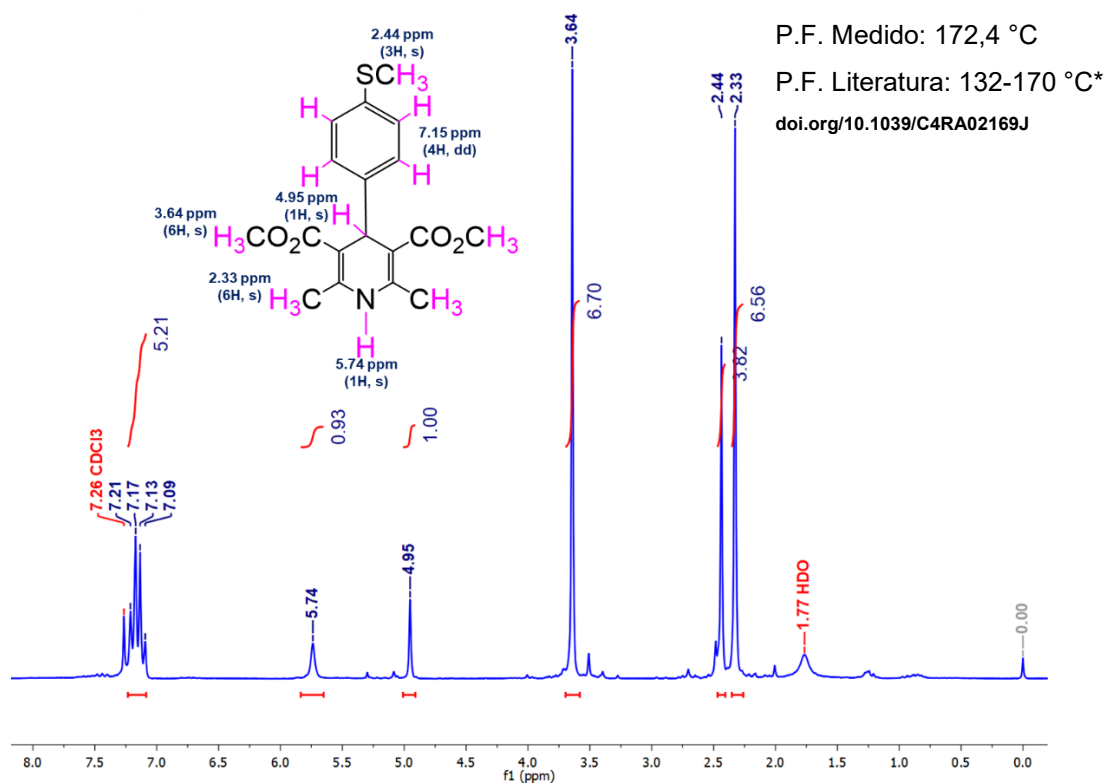
- (68) Issa, A.; Luyt, A. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers* **2019**. doi.org/10.3390/polym11030537.
- (69) Zhuravlev, L. T.; Potapov, V. V. Density of Silanol Groups on the Surface of Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution. *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, *80* (7), 1119–1128. doi.org/10.1134/S0036024406070211.
- (70) Lázaro, A. L. *et al.* SBA-15 Synthesis from Sodium Silicate Prepared with Sand and Sodium Hydroxide. *Mater. Res. Express* **2020**, *7* (4), 045503. doi.org/10.1088/2053-1591/ab83a5.
- (71) Murtaza, M.; Kamal, M. S.; Mahmoud, M. Application of a Novel and Sustainable Silicate Solution as an Alternative to Sodium Silicate for Clay Swelling Inhibition. *ACS Omega* **2020**, *5* (28). doi.org/10.1021/acsomega.0c01777.
- (72) Vinai, R.; Soutsos, M. Production of Sodium Silicate Powder from Waste Glass Cullet for Alkali Activation of Alternative Binders. *Cement and Concrete Research* **2019**, *116*, 45–56. doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.008.
- (73) Suttiruengwong, S.; Pivsa-Art, S.; Chareonpanich, M. Hydrophilic and Hydrophobic Mesoporous Silica Derived from Rice Husk Ash as a Potential Drug Carrier. *Materials* **2018**, *11* (7), 1142. doi.org/10.3390/ma11071142.
- (74) Sahiron, N. *et al.* Characterization of Sodium Silicate Derived from Sugarcane Bagasse Ash. *Malaysian J. An. Sci.* **2017**. doi.org/10.17576/mjas-2017-2102-26.
- (75) Pirez, C.; Wilson, K.; Lee, A. F. An Energy-Efficient Route to the Rapid Synthesis of Organically-Modified SBA-15 via Ultrasonic Template Removal. *Green Chem.* **2014**, *16* (1), 197–202. doi.org/10.1039/C3GC40474A.
- (76) Xiao, L.; Li, J.; Jin, H.; Xu, R. Removal of Organic Templates from Mesoporous SBA-15 at Room Temperature Using UV/Dilute H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**. doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.019.
- (77) Wang, Y.; Yang, R. T. Template Removal from SBA-15 by Ionic Liquid for Amine Grafting: Applications to CO₂ Capture and Natural Gas Desulfurization. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**. doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01941.
- (78) Li, Y. *et al.* Grafting of Amines on Ethanol-Extracted SBA-15 for CO₂ Adsorption. *Materials* **2013**, *6* (3), 981–999. doi.org/10.3390/ma6030981.
- (79) Yang, C.-M.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (15), 2918–2925. doi.org/10.1021/cm049526z.
- (80) Han, Y.; Slowing, I. I.; Evans, J. W. Surface Structure of Linear Nanopores in Amorphous Silica: Comparison of Properties for Different Pore Generation Algorithms. *J. Chem. Phys.* **2020**. doi.org/10.1063/5.0021317.
- (81) da Silva, F. C. M. *et al.* Functionalization Methods of SBA-15 Mesoporous Molecular Sieve: A Brief Overview. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (6), 654. doi.org/10.1007/s42452-019-0677-z.
- (82) Cashin, V. B.; Eldridge, D. S.; Yu, A.; Zhao, D. Surface Functionalization and Manipulation of Mesoporous Silica Adsorbents for Improved Removal of

- Pollutants: A Review. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2018**, 4 (2), 110–128. doi.org/10.1039/C7EW00322F.
- (83) Cabrera-Munguia, D. A. *et al.* Heterogeneous Acid Conversion of a Tricaprylin-Palmitic Acid Mixture over Al-SBA-15 Catalysts: Reaction Study for Biodiesel Synthesis. *Catalysis Today* **2017**. doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.014.
- (84) Slowing, I.; Viveroescoto, J.; Wu, C.; Lin, V. Mesoporous Silica Nanoparticles as Controlled Release Drug Delivery and Gene Transfection Carriers. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**. doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.012.
- (85) Thunyaratchatanon, C. *et al.* Synthesis and Characterization of Zr Incorporation into Highly Ordered Mesostructured SBA-15 Material and Its Performance for CO₂ Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 253, 18–28. doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.015.
- (86) Bera, B.; Das, N. Synthesis of High Surface Area Mesoporous Silica SBA-15 for Hydrogen Storage Application. *Int J Appl Ceram Technol* **2019**, 16 (1), 294–303. doi.org/10.1111/ijac.13082.
- (87) Dai, P. *et al.* Characterization and Photocatalytic Activity of (ZnO–CuO)/SBA-15 Nanocomposites Synthesized by Two-Solvent Method. *Materials Research Bulletin* **2014**, 56, 119–124. doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.05.012.
- (88) Torres-Carrasco, M.; Palomo, J. G.; Puertas, F. Sodium Silicate Solutions from Dissolution of Glasswastes. Statistical Analysis. *Mater. construcc.* **2014**, 64 (314), e014. doi.org/10.3989/mc.2014.05213.
- (89) The Editors of Encyclopaedia Britannica. *soda-lime glass*. Disponível em: britannica.com/technology/glass. Acessado em 22 fev. 2022.
- (90) Glass Recycling is Colorful – FEVE Statement on the Recyclability of Coloured Glass Bottles. Disponível em: feve.org/glass-recycling-is-colorful/. Acessado em 23 fev. 2022.
- (91) African Pegmatite Ltd. *Soda-Lime Glass: Production Process and Method of Coloring*. Disponível em: mineralmilling.com/soda-lime-glass-production-and-glass-colour/. Acessado em 26 fev. 2022.
- (92) Yuardi Risonarta, V. *et al.* Strategy to Improve Recycling Yield of Aluminium Cans. *E3S Web Conf.* **2019**. doi.org/10.1051/e3sconf/201913001033.
- (93) Ibiapina, V. *et al.* Processing of Spent Zinc-MnO₂ Dry Cells in Various Acidic Media. *Quim. Nova* **2017**. doi.org/10.21577/0100-4042.20170162.
- (94) Ibiapina, V. *et al.* Separation of Zinc from Manganese by Solvent Extraction from Acidic Leachates of Spent Zinc-MnO₂ Dry Cells Using Neutral Organophosphorus Extractants. *Quim. Nova* **2018**. doi.org/10.21577/0100-4042.20170249.
- (95) Boukerche, I. *et al.* Degradability of Aluminum in Acidic and Alkaline Solutions. *Corrosion Science* **2014**, 78, 343–352. doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.019.
- (96) Noce, A. M. Green Chemistry and the Grand Challenges of Sustainability. *Physical Sciences Reviews* **2018**, 3 (12). doi.org/10.1515/psr-2018-0072.

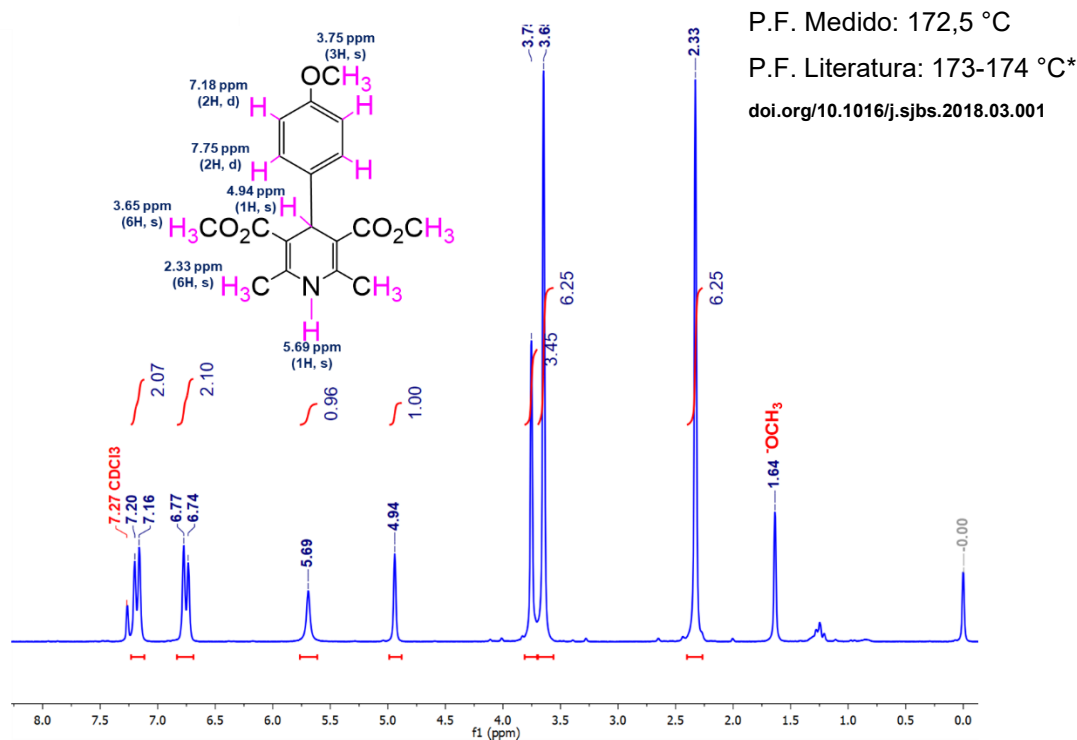
- (97) Marques, C. *et al.* Green Chemistry Teaching for Sustainability in Papers Published by The Journal of Chemical Education. *Quim. Nova* **2020**. doi.org/10.21577/0100-4042.20170612.
- (98) Chen, M.; Jeronen, E.; Wang, A. What Lies Behind Teaching and Learning Green Chemistry to Promote Sustainability Education? A Literature Review. *IJERPH* **2020**, *17* (21), 7876. doi.org/10.3390/ijerph17217876.
- (99) Verma, P.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Raja, R.; Yamashita, H. Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications. *Nanoscale* **2020**, *12* (21), 11333–11363. doi.org/10.1039/D0NR00732C.
- (100) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd edition.; Bridgewater, L. L., Baird, R. B., Eaton, A. D., Rice, E. W., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Eds.; American Public Health Association: Washington, DC, **2017**.
- (101) Zinc-Carbon Battery. I Am Technical. Disponível em: iamtechnical.com/zinc-carbon-battery. Acesso em: 01 mar. 2022.
- (102) *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*; Vereinte Nationen, Ed.; United Nations publication; United Nations: New York Geneva, **2021**.
- (103) Knight, C. T. G.; Balec, R. J.; Kinrade, S. D. The Structure of Silicate Anions in Aqueous Alkaline Solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (43), 8148–8152. doi.org/10.1002/anie.200702986.
- (104) Dimas, D.; Giannopoulou, I.; Pnias, D. Polymerization in Sodium Silicate Solutions: A Fundamental Process in Geopolymerization Technology. *J Mater Sci* **2009**, *44* (14), 3719–3730. doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5.
- (105) Saadati, M. Smartphone-Based Digital Image Analysis for Determination of Some Food Dyes in Commercial Products. *Food Anal. Methods* **2021**, *14*, 2367–2374. doi.org/10.1007/s12161-021-02059-4
- (106) Porciúncula, C. B. *et al.* Production of Hydrogen in the Reaction between Aluminum and Water in the Presence of NaOH and KOH. *Braz. J. Chem. Eng.* **2012**, *29* (2), 337–348. doi.org/10.1590/S0104-66322012000200014.
- (107) Touaibia, M. *et al.* Green Hydrogenation: Solvent-Free Hydrogenation of Pinenes for An Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97* (8), 2296–2301. doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b01026.
- (108) O'Connor, K. J.; Zuspan, K.; Berry, L. An Undergraduate Organic Chemistry Laboratory: The Facile Hydrogenation of Methyl *Trans* -Cinnamate. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (3), 325–327. doi.org/10.1021/ed1007475.
- (109) Palisoc, S. T. *et al.* Electrochemical Determination of Tannic Acid Using Graphite Electrodes Sourced from Waste Zinc-Carbon Batteries. *Sensing and Bio-Sensing Research* **2020**, *28*, 100326. doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100326.
- (110) Sacramento, R. A. *et al.* Synthesis and Characterization of Mesoporous Materials with SBA and MCM Structure Types. *Cerâmica* **2019**, *65* (376), 585–591. doi.org/10.1590/0366-69132019653762628.

- (111) Janus, R. *et al.* Understanding Porous Structure of SBA-15 upon Pseudomorphic Transformation into MCM-41: Non-Direct Investigation by Carbon Replication. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *92*, 131–144. doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.032.
- (112) Oliveira, M. S. M. *et al.* Incorporating Aluminum Into the Structure of SBA-15 by Adjusting the PH and Adding NaF. *Mat. Res.* **2019**, *22* (3), e20180657. doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0657.
- (113) Parfenov, V. A.; Ponomarenko, I. V.; Zharkov, S. M.; Kirik, S. D. Controlling the Microporosity of SBA-15 Silicate Material by Background Salt Solution. *Glass Phys Chem* **2014**, *40* (1), 69–78. doi.org/10.1134/S1087659614010179.
- (114) Gómez-Cazalilla, M. *et al.* Characterization and Acidic Properties of Al-SBA-15 Materials Prepared by Post-Synthesis Alumination of a Low-Cost Ordered Mesoporous Silica. *Journal of Solid-State Chemistry* **2007**, *180* (3), 1130–1140. doi.org/10.1016/j.jssc.2006.12.038.
- (115) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**. doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- (116) Barzgari, Z.; Ghazizadeh, A.; Askari, S. Z. Preparation of Mn-Doped ZnO Nanostructured for Photocatalytic Degradation of Orange G under Solar Light. *Res Chem Intermed* **2016**. doi.org/10.1007/s11164-015-2276-y.
- (117) Zhang, R. *et al.* Effect of Concentration of Reactants on Porosity of Hydrogels, Organic and Carbon Aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *72* (1–3), 167–173. doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.04.022.
- (118) Yadav, R. *et al.* Aluminium Oxide Supported on SBA-15 Molecular Sieves as Potential Lewis Acid Catalysts for Epoxide Ring Opening Using Aniline. *Catal Lett* **2018**, *148* (5), 1407–1415. doi.org/10.1007/s10562-018-2366-8.
- (119) Schroeder, C. *et al.* Disentangling Brønsted Acid Sites and Hydrogen-Bonded Silanol Groups in High-Silica Zeolite H-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (42), 23380–23386. doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06113.
- (120) Gierada, M.; De Proft, F.; Sulpizi, M.; Tielens, F. Understanding the Acidic Properties of the Amorphous Hydroxylated Silica Surface. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (28), 17343–17352. doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04137.
- (121) Yu, H. *et al.* High Efficiency Al Modified Mesoporous SBA-15 Catalyst for Biomass-Derived γ -Valerolactone Decarboxylation to Butene. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**. doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111432.
- (122) Li, B. *et al.* Understanding the Impacts of Sodium Silicate on Water Quality and Iron Oxide Particles. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2019**, *5* (8), 1360–1370. doi.org/10.1039/C9EW00257J.
- (123) Li, B. Impact of Sodium Silicate on Lead Release and Colloid Size Distributions in Drinking Water. *Water Research* **2021**. doi.org/10.1016/j.watres.2020.116709.

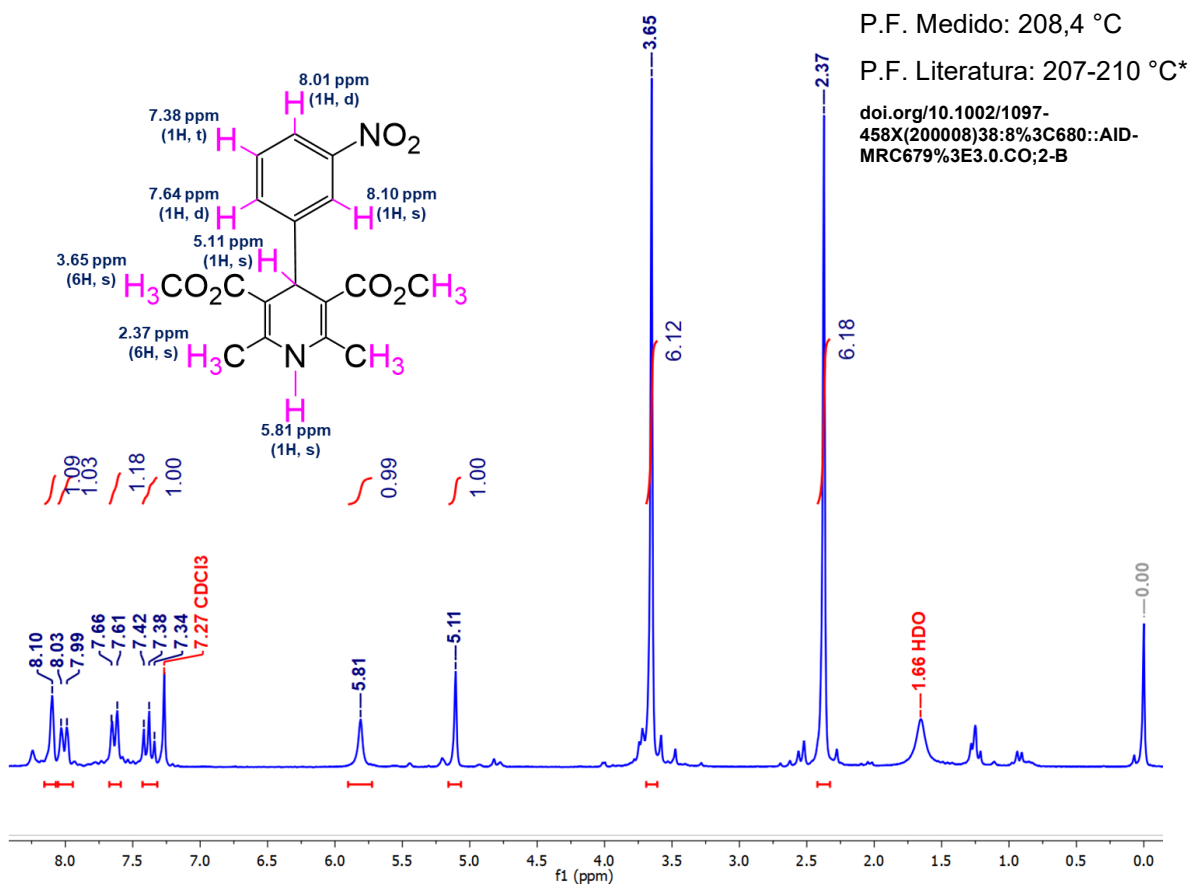
7. ANEXOS

Anexo 1. Espectro de 1H-RMN (CDCl₃, 200 MHz)do composto DHP1.Anexo 2. Espectro de 1H-RMN (CDCl₃, 200 MHz)do composto DHP2.

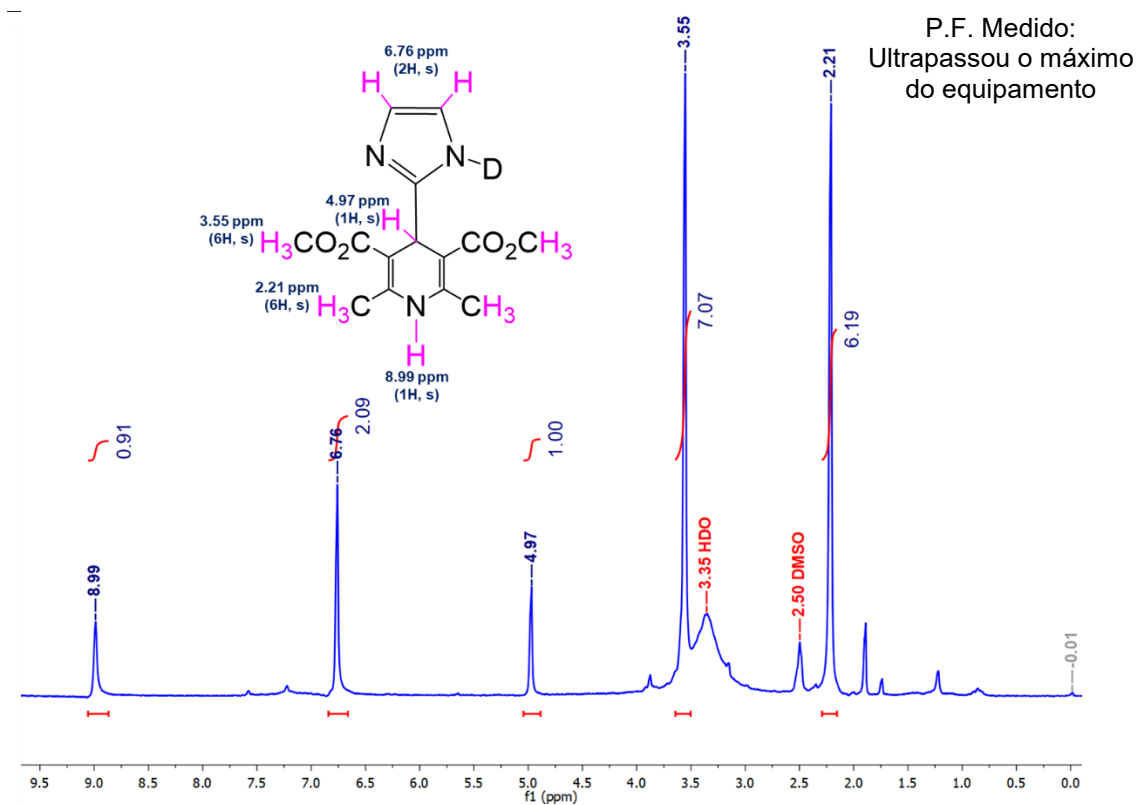
Anexo 3. Espectro de 1H-RMN (CDCl₃, 200 MHz)do composto DHP3.



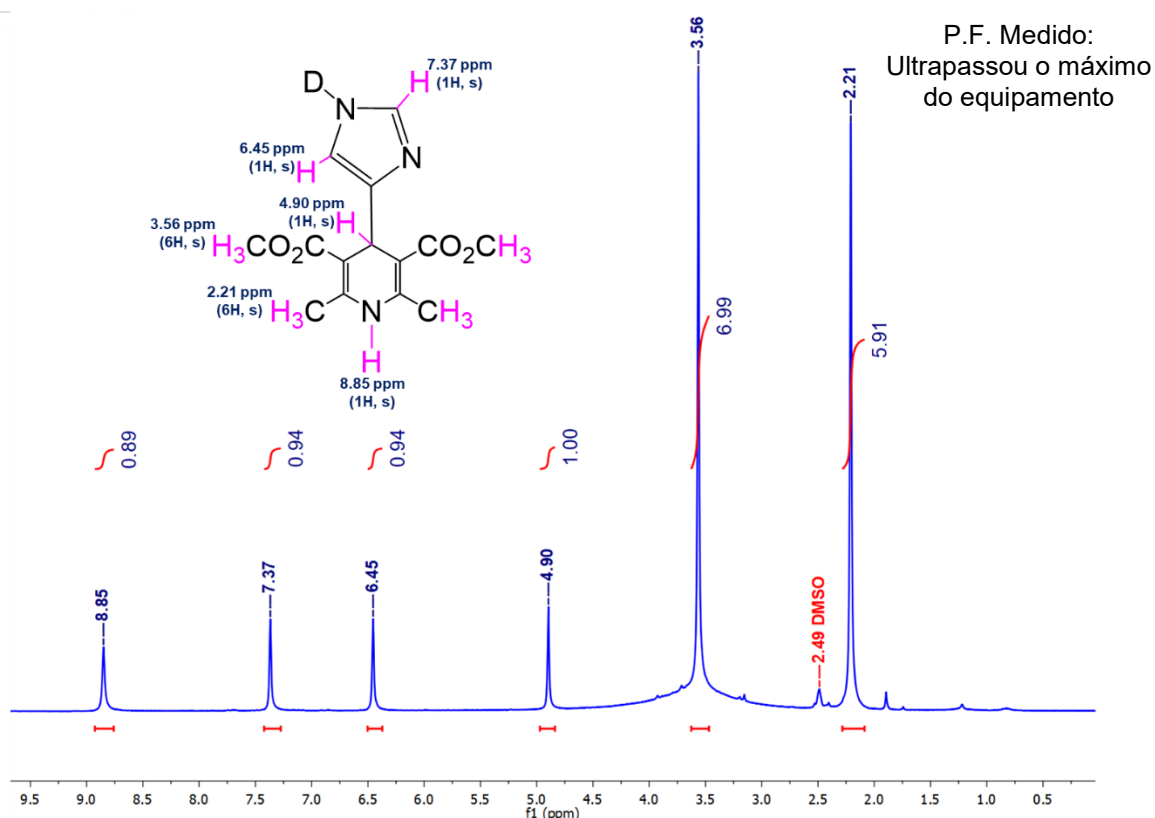
Anexo 4. Espectro de 1H-RMN (CDCl₃, 200 MHz)do composto DHP4.



Anexo 5. Espectro de ^1H -RMN (DMSO, 200 MHz) do composto DHP6.



Anexo 6. Espectro de ^1H -RMN (DMSO, 200 MHz) do composto DHP1.



Anexo 7. Espectro de 1H-RMN (DMSO, 200 MHz)do composto DHP1.