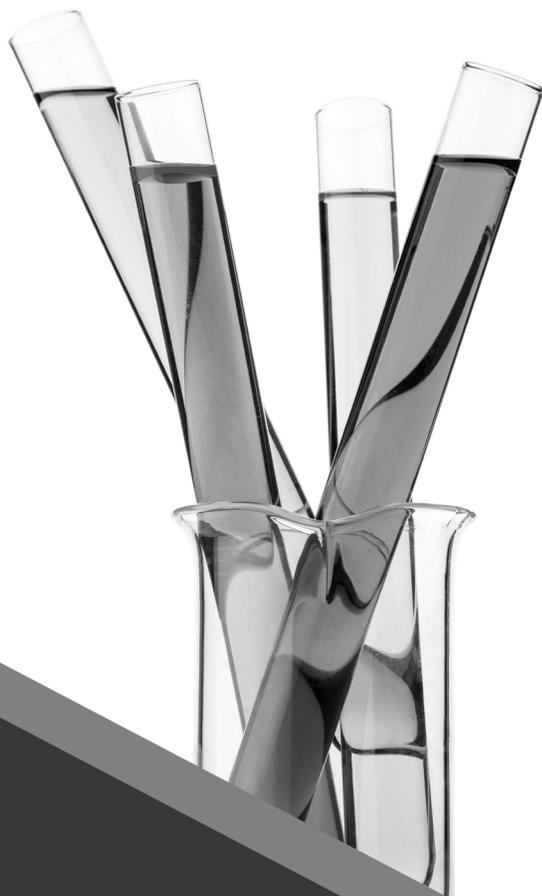




# O CONHECIMENTO CIENTÍFICO NA QUÍMICA 2

Érica de Melo Azevedo  
(Organizadora)

 **Atena**  
Editora  
Ano 2020



# O CONHECIMENTO CIENTÍFICO NA QUÍMICA 2

Érica de Melo Azevedo  
(Organizadora)

**Atena**  
Editora  
Ano 2020

**Editora Chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Assistentes Editoriais**

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto Gráfico e Diagramação**

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

**Imagens da Capa**

Shutterstock

**Edição de Arte**

Luiza Alves Batista

**Revisão**

Os Autores

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial**

**Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Daniel Richard Sant’Ana – Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Profª Drª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo  
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá  
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima  
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas  
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás  
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia  
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

## **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves -Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira  
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco  
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

## **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Prof<sup>ª</sup> Dr. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

### **Linguística, Letras e Artes**

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro  
Profª Drª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará  
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná  
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará  
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo  
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza  
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba  
Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí  
Prof. Me. Alexsandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional  
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Ma. Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa  
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia  
Profª Ma. Anelisa Mota Gregoleti – Universidade Estadual de Maringá  
Profª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais  
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco  
Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar  
Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos  
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo  
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas  
Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília  
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa  
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás  
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia  
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases  
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina  
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil  
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita  
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí  
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora  
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas  
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo  
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária  
Prof. Me. Givanildo de Oliveira Santos – Secretaria da Educação de Goiás  
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina  
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro  
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza  
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Me. Javier Antonio Alborno – University of Miami and Miami Dade College  
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social  
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe  
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay  
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco  
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás  
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA  
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia  
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis  
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR  
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Ma. Lillian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará  
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ  
Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe  
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná  
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos  
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior

Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

Profª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará

Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal

Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão

Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo

Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana

Profª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí

Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo

Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

## O conhecimento científico na química 2

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira  
**Bibliotecária:** Janaina Ramos  
**Diagramação:** Luiza Alves Batista  
**Correção:** Giovanna Sandrini de Azevedo  
**Edição de Arte:** Luiza Alves Batista  
**Revisão:** Os Autores  
**Organizadora:** Érica de Melo Azevedo

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C749 O conhecimento científico na química 2 / Organizadora Érica de Melo Azevedo. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2020.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5706-563-1

DOI 10.22533/at.ed.631202011

1. Química. 2. Conhecimento científico. I. Azevedo, Érica de Melo (Organizadora). II. Título.

CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

### Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

## DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos.

## APRESENTAÇÃO

O livro “O conhecimento científico na Química 2” apresenta artigos na área de ensino de química, tecnologia química, química verde, química ambiental e processos químicos.

O e-book contém 29 capítulos, que abordam temas sobre desenvolvimento e aplicação de jogos didáticos, aprendizagem significativa; análise de livros didáticos; história da química; reaproveitamento de resíduos agroindustriais; desenvolvimento de novos materiais de interesse ambiental; adsorventes sustentáveis; fotocatalise, tratamento de água e efluentes; síntese de líquidos iônicos; hidrólise enzimática e quantificação de enzimas; estudos de toxicidade; análise química de óleos essenciais; aplicação de extratos de frutos da região amazônica na atividade enzimática; desenvolvimento de eletrodo; desenvolvimento de compósitos a partir de resíduos; produção de fertilizantes de liberação controlada; tecnologias e técnicas para aplicação de plasma em química; síntese e aplicação de nanotubos de carbono.

Os objetivos principais do presente livro são apresentar aos leitores diferentes aspectos do conhecimento científico no Brasil e suas relações esta ciência. Nos tempos atuais é perceptível a importância da pesquisa acadêmica no Brasil para o desenvolvimento de novas tecnologias, fármacos e vacinas que auxiliem no combate às doenças e na qualidade de vida. Dessa forma, mais uma vez a Atena Editora reúne o conhecimento científico em forma de ebook, destacando os principais campos de atuação da química no país.

Os artigos constituintes da coleção podem ser utilizados para o desenvolvimento de projetos de pesquisa, para o ensino dos temas abordados e até mesmo para a atualização do estado da arte nas áreas de química, tecnologia química, química ambiental e ensino de química.

Após esta apresentação, convido os leitores a apreciarem e consultarem, sempre que necessário, a obra “O conhecimento científico na Química 2”. Desejo uma excelente leitura!

Érica de Melo Azevedo

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

A VIAGEM DA TEOBROMINA DO CACAU AO CHOCOLATE: UMA ABORDAGEM QUÍMICA PARA O ENSINO MÉDIO

Jorge Hamilton Sena Dias

**DOI 10.22533/at.ed.6312020111**

### **CAPÍTULO 2..... 9**

QUÍMICA AMBIENTAL, USO DE IMAGENS E DIALÓGICA DE PAULO FREIRE NO ENSINO MÉDIO TÉCNICO: UM RELATO DE EXPERIÊNCIA

Priscila Ketlen Negreiros Sousa

Dorian Lesca de Oliveira

**DOI 10.22533/at.ed.6312020112**

### **CAPÍTULO 3..... 17**

ANÁLISE E ESTUDO DA APLICAÇÃO DO JOGO DIDÁTICO DE QUÍMICA INTITULADO “ UNO ELEMENTAR PERIÓDICO ” PARA O ENSINO MÉDIO DO INSTITUTO FEDERAL DO PARANÁ – CAMPUS PARANAÍ

Maiara dos S. Faria

Glaucio Testa

**DOI 10.22533/at.ed.6312020113**

### **CAPÍTULO 4..... 35**

O CONCEITO DE LIGAÇÃO QUÍMICA NO LIVRO DIDÁTICO

Olívia Maria Bastos Costa

Gislene Santos Silva

Marcelo Alves Lima Júnior

**DOI 10.22533/at.ed.6312020114**

### **CAPÍTULO 5..... 49**

A HISTÓRIA DA QUÍMICA COMO ABORDAGEM CONTEXTUALIZADA PARA O APRENDIZADO DE ALUNOS DO ENSINO MÉDIO

Ana Deuza da Silva Soares

Cliciane Magalhaes da Silva

Jamilla de Nazaré de Oliveira Almeida

Daniela Duarte de Sousa

Raimme Paola do Nascimento Pinto

Carlos Arthur Araújo Assunção

**DOI 10.22533/at.ed.6312020115**

### **CAPÍTULO 6..... 60**

APLICAÇÃO DE JOGO DIDÁTICO COMO FERRAMENTA AUXILIAR NO ENSINO-APRENDIZAGEM DE QUÍMICA ORGÂNICA

Herbert Gonzaga Sousa

Patrícia e Silva Alves

Aline Aparecida Carvalho França

Maciel Lima Barbosa

Gilmânia Francisca Sousa Carvalho  
Renata da Silva Carneiro  
Dihêgo Henrique Lima Damacena  
Beneilde Cabral Moraes  
Valdiléia Teixeira Uchôa  
Katiane Cruz Magalhães Xavier  
Rita de Cássia Pereira Santos Carvalho  
Geraldo Eduardo da Luz Júnior

**DOI 10.22533/at.ed.6312020116**

**CAPÍTULO 7..... 72**

**O SÉCULO XX E UMA NOVA DIMENSÃO DAS ATIVIDADES CIENTÍFICAS NO BRASIL  
POUCO INSERIDAS NOS CONTEXTO DIDÁTICO DOS LIVROS**

Alcione de Nazaré Dias Silva  
Débora da Cruz Arruda

**DOI 10.22533/at.ed.6312020117**

**CAPÍTULO 8..... 80**

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA PARA PRODUÇÃO DE  
NOVOS MATERIAIS: O CONHECIMENTO QUÍMICO À SERVIÇO DO DESENVOLVIMENTO  
SUSTENTÁVEL, CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO**

Igor Andrade Rodrigues  
Adilson de Santana Santos  
Vanessa da Silva Reis  
Márcio Souza Santos  
Alexilda Oliveira de Souza  
Marluce Oliveira da Guarda Souza

**DOI 10.22533/at.ed.6312020118**

**CAPÍTULO 9..... 94**

**ESTUDO COMPARATIVO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> PARA O CORANTE RODAMINA B**

Francisco das Chagas Marques da Silva  
Geraldo Eduardo da Luz Júnior

**DOI 10.22533/at.ed.6312020119**

**CAPÍTULO 10..... 105**

**DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS E AVALIAÇÃO DO EFEITO DE INIBIÇÃO SOBRE *Escherichia  
coli***

Ismael Laurindo Costa Junior  
Marcia Antônia Bartolomeu Agustini  
Felipe Augusto Barbieri  
Leticia Maria Efftting  
Cesar Augusto Kappes  
Kevin Augusto Ferreira

**DOI 10.22533/at.ed.63120201110**

**CAPÍTULO 11..... 126**

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE LARANJA ATIVADO COM CLORETO DE CÁLCIO E SUA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM NITRATO**

Lucas Fernandes Domingues

Greice Queli Nardes Cruz

Idel Perpetua de Castro

Isadora Aparecida Archioli

Lorena Cristina Lopes

**DOI 10.22533/at.ed.63120201111**

**CAPÍTULO 12..... 135**

**PREPARAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS ALCANOSULFONATOS DE INTERESSE AMBIENTAL**

Michelle Budke Costa

Giselle Back

Melissa Budke Rodrigues

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

Fernando Reinoldo Scremin

**DOI 10.22533/at.ed.63120201112**

**CAPÍTULO 13..... 146**

**AMIDO DE BATATA DOCE HIDROLISADO COM ENZIMAS DO MALTE DE CEVADA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

Renata Nascimento Caetano

Felipe Staciaki da Luz

Adrielle Ferreira Bueno

Cinthy Beatriz Fürstenberger

Everson do Prado Banczek

**DOI 10.22533/at.ed.63120201113**

**CAPÍTULO 14..... 158**

**EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE LIPASE DE GRÃOS DE SOJA**

Isabela Cristina Damasceno

Marcela Guariento Vasconcelos

Lívia Piccolo Ramos Rossi

**DOI 10.22533/at.ed.63120201114**

**CAPÍTULO 15..... 172**

**DETERMINAÇÃO DA CITOTOXIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Origanum vulgare***

Daiane Einhardt Blank

Gabriela Hörnke Alves

Rogério Antonio Freitag

Silvia de Oliveira Hübner

Marlete Brum Cleff

**DOI 10.22533/at.ed.63120201115**

|   |            |
|---|------------|
| <b>CAPÍTULO 16.....</b>   | <b>180</b> |
| <b>AVALIAÇÃO SAZONAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E INIBIÇÃO DE ACETILCOLINESTERASE DO ÓLEO ESSENCIAL DE ALOYSIA GRATISSIMA</b>  |            |
| Adílio Macedo Santos<br>Adonias de Oliveira Teixeira<br>Vilisaimon da Silva de Jesus<br>Luan Souza Santos<br>Moacy Selis Santos<br>Clayton Queiroz Alves<br>Djalma Menezes de Oliveira<br>Rosane Moura Aguiar |            |
| <b>DOI 10.22533/at.ed.63120201116</b>   |            |
| <b>CAPÍTULO 17.....</b>   | <b>192</b> |
| <b>OBTENÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE ESPÉCIES MEDICINAIS UTILIZADAS NA REGIÃO DE MARABÁ</b>  |            |
| Aristides Anderson Pereira Reis<br>Sebastião da Cruz Silva  |            |
| <b>DOI 10.22533/at.ed.63120201117</b>   |            |
| <b>CAPÍTULO 18.....</b>   | <b>198</b> |
| <b>INFLUÊNCIA DOS EXTRATOS BRUTOS DE AÇÁI E PITANGA SOBRE A ATIVIDADE DE GLUTATIONA S-TRANSFERASE ESPECÍFICA CEREBRAL DE RATO</b>   |            |
| Tais da Silva Rosa<br>Felipe Boz Santos<br>Cristiane Martins Cardoso  |            |
| <b>DOI 10.22533/at.ed.63120201118</b>   |            |
| <b>CAPÍTULO 19.....</b>   | <b>203</b> |
| <b>SELETIVIDADE E SENSIBILIDADE EM ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS USANDO POLÍMEROS COM IMPRESSÃO MOLECULAR: O CASO DO DICLOFENACO</b>   |            |
| Priscila Cervini<br>Abigail Vasconcelos Pereira<br>Éder Tadeu Gomes Cavalheiro  |            |
| <b>DOI 10.22533/at.ed.63120201119</b>   |            |
| <b>CAPÍTULO 20.....</b>   | <b>216</b> |
| <b>PRODUÇÃO DE COMPÓSITO TRICOMPONENTE A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM E RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS</b>   |            |
| Giovanna Coelho Bosso   |            |
| <b>DOI 10.22533/at.ed.63120201120</b>   |            |
| <b>CAPÍTULO 21.....</b>   | <b>231</b> |
| <b>CELULOSE NANOFRIBRILADA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS DICIANOVINIL: REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub></b>  |            |
| Robson Valentim Pereira<br>Thais Eugênio Gallina<br>Aparecido Junior de Menezes   |            |

Kênia da Silva Freitas

**DOI 10.22533/at.ed.63120201121**

**CAPÍTULO 22.....242**

**DETERMINAÇÃO BIOQUÍMICA, FÍSICO-QUÍMICA E MINERAL DE POLPA E CASCA DO FRUTO DE *Endopleura uchi***

Charline Soares dos Santos Rolim

Leonardo do Nascimento Rolim

Régis Tribuzy de Oliveira

Eyde Cristianne Saraiva-Bonato

Maria das Graças Gomes Saraiva

Roseane Pinto Martins de Oliveira

Cláudia Cândida Silva

Carlos Victor Lamarão

**DOI 10.22533/at.ed.63120201122**

**CAPÍTULO 23.....253**

**DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE ALTERNATIVO CONSTITUÍDO DE MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS CARREADORAS DE NPK**

Júnior Olair Chagas

Gilmare Antônia da Silva

Fabiana Aparecida Lobo

**DOI 10.22533/at.ed.63120201123**

**CAPÍTULO 24.....265**

**SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS: ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES VAPOCRÔMICAS**

Eduardo Dias Albino

Bruno Ribeiro Santos

Alessandra Stevanato

**DOI 10.22533/at.ed.63120201124**

**CAPÍTULO 25.....282**

**NÍVEIS DE COBRE EM AMOSTRAS AMBIENTAIS DA REGIÃO CACAUEIRA NO SUL DA BAHIA POR USO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA**

Mayara Costa dos Santos

Ívero Pita de Sá

Marina Santos de Jesus

Julia Carneiro Romero

Fábio Alan Carqueija Amorim

**DOI 10.22533/at.ed.63120201125**

**CAPÍTULO 26.....292**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE ESCÓRIA DE ACIARIA**

Josielle Vieira Fontes

Liliane Nogueira Silva

José Augusto Martins Corrêa

**DOI 10.22533/at.ed.63120201126**

**CAPÍTULO 27.....301**

**LINEARIZAÇÃO DA CURVA DE ESFRIAMENTO DA GLICERINA**

Vinicius Canal de Carvalho

Roberto Vargas de Oliveira

Abiney Lemos Cardoso

**DOI 10.22533/at.ed.63120201127**

**CAPÍTULO 28.....306**

**O PLASMA E SUAS CARACTERÍSTICAS**

Leila Cottet

Luís Otávio de Brito Benetoli

Nito Angelo Debacher

**DOI 10.22533/at.ed.63120201128**

**CAPÍTULO 29.....319**

**NANOTUBOS DE CARBONO – UMA VISÃO GERAL**

Leila Cottet

Luís Otávio de Brito Benetoli

Nito Angelo Debacher

**DOI 10.22533/at.ed.63120201129**

**SOBRE A ORGANIZADORA.....333**

**ÍNDICE REMISSIVO.....334**

# CAPÍTULO 1

## A VIAGEM DA TEOBROMINA DO CACAU AO CHOCOLATE: UMA ABORDAGEM QUÍMICA PARA O ENSINO MÉDIO

Data de aceite: 01/11/2020

Data submissão: 15/10/2020

**Jorge Hamilton Sena Dias**

CEEP em Biotecnologia e Saúde  
Itabuna-BA

<http://lattes.cnpq.br/0744801316878508>

**RESUMO:** O presente artigo é o resultado da aplicação do tema: A viagem da teobromina do cacau ao chocolate: uma abordagem química para o ensino médio, como forma de desenvolver o estudo de química orgânica, com alunos do 1º ano do curso profissional regular de ensino médio técnico em nutrição e dietética, propondo uma aprendizagem contextualizada com significados próximos e vivenciais. O tema motivador aborda uma substância química, presente na semente do cacau e no chocolate, denominada Teobromina ( $C_7H_8N_4O_2$ ) (alcaloide da classe das metilxantinas), cujo nome está diretamente ligado a origem do nome científico do cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.), planta bastante conhecida na localidade onde foi feita a pesquisa (Itabuna Bahia). Utilizou-se de sequências didáticas com exibição de vídeos, aulas expositivas, resolução de exercícios, seminário de apresentações em equipes visando, dessa forma, melhorar a proficiência dos (as) educandos (as), além de prepará-los(las) para melhor compreender e aplicar conhecimentos de química orgânica na sua formação cidadã. Avaliou-se com aplicação de questionários, a evolução cognitiva dos

discentes, após aplicação de sequências didáticas, observando a pertinência do tema para com o ensino da disciplina química, baseado nos princípios de Ciência Tecnologia e Sociedade (CTS), a partir dos conteúdos envolvidos sobre: cadeias carbônicas, funções orgânicas, fermentação, a teobromina, reações químicas e relação destes assuntos com o cotidiano. Ao final do trabalho foi preparado como sugestão, um texto paradidático em forma de história, que retrata o percurso da teobromina do cacau ao chocolate e suas implicações no ensino de química orgânica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ensino de química, aprendizagem contextualizada em química, química do chocolate, teobromina.

### THE TEOBROMINE JOURNEY FROM COCOA TO CHOCOLATE: A CHEMICAL APPROACH TO HIGH SCHOOL

**ABSTRACT:** The present article is the result of the application of the theme: The trip from cocoa theobromine to chocolate: a chemical approach to high school, as a way to develop the study of organic chemistry, with students of the 1st year of the regular vocational high school nutrition and dietetics, proposing a contextualized learning with close and experiential meanings. The motivating theme deals with a chemical substance, present in cocoa seed and chocolate, called Theobromine ( $C_7H_8N_4O_2$ ) (methylxanthine class alkaloid), whose name is directly linked to the origin of the scientific name of cacao (*Theobroma cacao* L.) plant. well known in the locality where the research was done (Itabuna

Bahia). Didactic sequences were used with video exhibition, lectures, exercise solving, team presentation seminar in order to improve the students' proficiency, as well as to prepare them for better understand and apply knowledge of organic chemistry in their citizen formation. It was evaluated with questionnaires application, the cognitive evolution of the students, after the application of didactic sequences, observing the relevance of the theme to the teaching of chemical discipline, based on the principles of Science Technology and Society (CTS), from the contents involved. about: carbonic chains, organic functions, fermentation, theobromine, chemical reactions and relation of these subjects with the daily life. At the end of the work was prepared as a suggestion, a paradigmatic text in the form of history, which portrays the course of cocoa theobromine to chocolate and its implications in the teaching of organic chemistry.

**KEYWORDS:** Chemistry teaching, chemistry contextual learning, chocolate chemistry, theobromine.

**“ - Olá coleguinhas! Eu sou a Teobromina e vou contar uma história deliciosa para vocês. Deliciosa e com sabor e aroma de chocolate. Que tal?!”**

(Abertura do monólogo: a viagem da teobromina- o autor)

## 1 | INTRODUÇÃO

A busca pela melhoria do ensino de ciências e, em particular, da química, tem sido objeto de investigação e estudo, como nos aponta Santos e Schnetzler (2003); Akaoshi e Marcondes e (2013); no sentido de tornar o ensino tanto mais atrativo para os alunos do ensino médio, como de melhor qualidade, para que sirva não apenas de conteúdo memorístico como ressaltado por Freire (1981), mas também que se envolva de realidade, como afirma Chassot (2003), para que o educando possa, através dos conhecimentos adquiridos, inferir em transformações na sociedade, buscando um mundo melhor para se viver, sendo um agente ativo e consciente dessa transformação.

O profissional de educação lida, dentre tantos outros problemas, com a dificuldade do aluno em correlacionar o conhecimento adquirido ou ofertado, com a realidade que o cerca. Química é mais uma das áreas de conhecimento, consideradas de entendimento e absorção complexos pelo aluno e com dificuldades de aprendizagem, segundo Rocha e Vasconcelos (2016). Dessa forma, utilizar-se de metodologias que tornem a disciplina de mais fácil assimilação é um imperativo ao professor. Os conteúdos de química podem tornar-se mais interessantes e motivadores, na medida em que forem relacionados a assuntos de interesse do aluno, tornando-os relativos ao seu cotidiano, capacitando-o a perceber as aplicações práticas do conteúdo apreendido.

Utilizar-se de pressupostos de ensino baseado em Ciência Tecnologia e Sociedade (CTS), sinalizados por autores como: Zanon e Maldaner (2007); Acevedo Diaz (1996b), que visam a contextualização do conteúdo de química, para trazer a ciência com mais

significado para os discentes; concordando com a teoria da aprendizagem significativa proposta por Ausubel (2003) e comentada por Moreira e Massine (2006), quando se refere ao conteúdo aplicado em sala de aula, ter e gerar uma aprendizagem significativa, a partir de subsunçores prévios trazidos pelos estudantes, um dos quais, no nosso local de pesquisa, refere-se aos conhecimentos sobre cacau, chocolate e sua representação social.

Por estarmos inseridos na delimitação agrícola denominada microrregião cacaujeira, geograficamente referenciada em Rocha (2008), utilizamos a **teobromina** (3,7 – dimetilxantina) tratando-se de uma substância orgânica, de fórmula molecular  $C_7H_8N_4O_2$ , que segundo Ferreira (2013) é uma substância da classe metilxantinas, um alcaloide de maior presença na semente do cacau e em um dos seus produtos mais conhecidos e apreciados em todo mundo, o chocolate, cujo nome vem da origem científica da árvore do cacaujeiro (*Theobroma cacao* L.), e que, segundo relata Farrow (2005), foi utilizada por civilizações Astecas e Maias com oferecimento de um suco extraído do fruto e oferecido aos Deuses (onde: Theo= Deus, Bromo = comida, daí **teobromina** = comida dos deuses). Como elemento propulsor do estudo de química orgânica, em conteúdos abordados normalmente em ensino médio, como por exemplo: cadeias carbônicas, o átomo de carbono, funções orgânicas, fermentação, reações químicas e principalmente, sua importância/relação com a vida cotidiana, dos participantes da pesquisa, sendo tema gerador de aprendizagens químicas para ensino médio.

A Química é um conteúdo básico da área das ciências da natureza, para o ensino médio, conforme preconiza a Base Nacional Curricular Comum (BNCC), que propõe uma contextualização em que se discuta o papel da ciência e sua relação com a política, a tecnologia, a saúde, a cultura e o ambiente. A subárea da química orgânica se enquadra nesse eixo estrutural do currículo escolar, proposto pela BNCC, onde, neste caso em estudo, estar-se-á trabalhando com um produto regional de marcas profundas na cultura local e influência social e econômica no desenvolvimento das cidades pertencentes a esta microrregião. No geral, o ensino da Química, segundo Santos e Schnetzler (2003), conduz o educando, entre outras coisas, a assimilar fenômenos químicos que estão diretamente ligados a sua vida cotidiana, a saber utilizar as substâncias com as devidas precauções, a analisar as informações químicas transmitidas pelos meios de comunicação, a compreender e avaliar as aplicações e implicações tecnológicas e a tomar decisões frente aos problemas sociais relativos à química.

**A viagem da teobromina do cacau ao chocolate** é um produto em formato de texto paradidático, para o qual Thomson (2016), considera que são livros usados ao longo do processo de ensino e aprendizagem que não se configuram como aqueles didáticos, institucionalizados e adotados oficialmente pelas escolas e que, segundo Dalcin (2007), são textos literários que de forma prazerosa, lúdica, como linguagem mais acessível, podem levar ao ensino de conteúdos aliando realidade e fantasia contendo um significado para o leitor, que o envolva numa problemática que tenha sentido com sua formação

cidadã. Assim, a presente pesquisa em ensino de química, propõe um texto paradidático, como possibilidade de recurso a ser utilizado no ensino aprendizagem intitulado: a viagem da **teobromina** do cacau ao chocolate, que traz o estudo químico, apresentando uma abordagem de conteúdos referentes a fundamentos da química orgânica para o ensino médio, contextualizando um produto muito consumido pela sociedade: o chocolate.

Aqui segue a transcrição da parte VII do monólogo dividido em 9 (nove) partes contanto a história da viagem da Teobromina.

## 2 | A VIAGEM DA TEOBROMINA: DO CACAU AO CHOCOLATE



Fonte: <https://pixabay.com/>

### PARTE VII - AS CADEIAS CARBÔNICAS

- Aproveitando a viagem, vamos falar das **cadeias carbônicas**?
- Alguém perguntou o que é isso? Vamos responder.
- Nosso elemento carbono, por ser **tetravalente**, pode se juntar e formar cadeias imensas. Já li isso no postulado de **Kekulé**, fazem sempre 4 ligações, não é? E as ligações podem ser de formas diferentes: simples, dupla, tripla...acertei? (simplificando um tracinho, dois tracinhos, três,...). Eh! Eh! Eh!.Esse negócio de tracinho professor Márcio não vai gostar nada nada...
  - Lembro que também tem umas classificações das cadeias, vejam bem:
    - Aberta ou fechada.**
    - Normal ou ramificada.**
    - Homogênea ou Heterogênea.**
    - Saturada e Insaturada.**
  - Viva a química do ensino médio! Acho que lembramos quase de tudo. Mas e como “euzinha” teobromina sou classificada? TEOBROMINA fica assim: Fechada, Ramificada, Heterogênea e Insaturada.
    - **Fechada** ou cíclica pois no nosso eixo central os carbonos se encontram e fecham a cadeia.
    - **Ramificada** porque existem ramificações (galhos) de  $\text{CH}_3$ (metil), ligadas ao nosso eixo central.
    - **Heterogênea**, pois no eixo central veja que tem átomos de N (nitrogênio) além de C (carbonos) e esses nitrogênios são chamados de heteroátomos.

- **Insaturada** pois temos ligações duplas entre átomos de Carbono no eixo central.

### **(SUGESTÃO PEDAGÓGICA DA PARTE VII – Hidrocarbonetos, Cadeias carbônicas, radicais orgânicos e nomenclatura de hidrocarbonetos.)**

Para produção do paradidático em forma de monólogo sobre a viagem da teobromina, em uma das etapas da sequência didática foi realizada a divisão da turma em 06 (seis) equipes, para apresentação de temas relacionados a **teobromina**, cacau e chocolate em forma de seminário, em *stands* temáticos. Os *stands* foram organizados e expostos na área externa da escola (CEEP – Centro Estadual de Educação Profissional em Biotecnologia e Saúde – Itabuna-Ba), estando acessível a toda comunidade escolar. Os temas abordados foram:

- A- Teobromina quem é você? A bebida dos deuses.
- B- Alguém aqui é da região cacauzeira? Cacau, o fruto dourado da região.
- C- Fermentação: o primeiro processo químico para fabricação do chocolate.
- D- Qual a química do chocolate?
- E- Torrefação, cristalização. Alguém já ouviu falar em Maillard?
- F- Funções orgânicas presentes no cacau e chocolate.
- G - Yes! Nós temos chocolate branco, nib's e ao leite;

## **3 | CONCLUSÃO**

É evidente a importância dos conhecimentos científicos e sua evolução histórica, na busca da melhoria das condições de vida do ser humano e do planeta. Nesse sentido, a química é uma das áreas do conhecimento que corroboram com essa melhoria de qualidade, entendendo que pela escola/educação, o indivíduo poderá fazer transformações na sociedade com consciência e conhecimento. Nessa perspectiva, evidencia-se que:

I – Com a utilização de tema gerador de ligação entre tecnologia e sociedade, aproxima-se mais os estudantes do conteúdo científico, relacionando-se ao seu cotidiano, principalmente se o tema for algo de conhecimento muito próximo daquilo que ele convive histórico e culturalmente. Além dessas interações nas falas e escritas do que se é trabalhado, sempre remete a algo conhecido, vivenciado pela família, de conhecimento tradicional ou ainda, que suscite curiosidade pela proximidade com a questão em discussão. Dessa forma, aproveita-se conhecimentos prévios para, a partir deles, desenvolver a incorporação de novos conceitos e terminologias que ajudem a satisfazer a curiosidade e que sirvam como alicerce para conhecimentos gerais da química, enquanto parte integrante da vida, dos metabolismos, dos fenômenos que ocorrem na natureza, dando condições de uma

leitura de mundo com os olhares da ciência, com compromisso social das implicações, que o conhecimento traz para a vida da sociedade.

II – Pelo conhecimento prévio de muitos, a respeito da fermentação da amêndoa do cacau e produção caseira de chocolate, doces, tortas, cocadas com cacau, possibilitou-se agregar saberes a fim de discutir e aprimorar estes conhecimentos para o campo mais químico, com questionamentos simples, como por exemplo: o que sua mãe utiliza para fazer chocolate? Por que a amêndoa escurece na fermentação? Onde é feito o processo de fermentação? Na fermentação algum odor é sentido? Existe ação de bactérias no processo de fermentação? Existe relação entre o escurecimento de um pão, uma carne, ou uma pizza quando estão assando, o que acontece nas barcaças de cacau?

III – A partir da questão histórico/epistemológica/científica, da classificação da árvore cacauífera em *Theobroma Cacao* L., foi possível iniciar o estudo do átomo de carbono, cadeias carbônicas e funções orgânicas. Com o estímulo à pesquisa, sobre a substância **teobromina**, solicitando-se fórmula, estrutura, ocorrência na natureza, influência no organismo humano, trabalhou-se os conteúdos citados, verificando e fazendo exercícios do livro didático, com um aproveitamento muito satisfatório em relação a classificação da cadeia da **teobromina**, identificação dos elementos constituintes e as ligações existentes do átomo de carbono (saturação e insaturação).

IV – Utilizando-se ainda da composição química do chocolate, com referências a substâncias presentes além da **teobromina**: feniletilamina, cafeína, ácido oxálico e o estudo característico dos grupos funcionais das classes de substância orgânicas, percebe-se que houve um aumento na descoberta de novos termos e conhecimentos de substâncias presentes em materiais de origem orgânica, o que antes do estudo era desconhecido enquanto nomes e classificação científica.

V – A partir desta pesquisa, construiu-se como produto, um material paradidático, em que busca-se de maneira lúdica, em formato de texto literário, contar uma história na qual a personagem “**Teobromina**”, dialoga a sua história com o leitor, desde o seu batismo junto aos povos ameríndios, passando pela fermentação, até chegar ao chocolate, e em cada suposta estação de passagem, um conteúdo químico é colocado para discussão, sugerindo uma utilização quando do planejamento do ensino de química orgânica, em qualquer uma das séries do ensino médio, ou ensino médio profissional, já que, as respostas aos questionários, demonstraram uma aprendizagem significativa quanto ao tema em questão, tendo por base um tema gerador com características CTS.

## REFERÊNCIAS

ACEVEDO DÍAZ, J. A. **Cambiando la práctica docente en la enseñanza de las ciencias a través de CTS**. Borrador, Huelva, v. 13, p. 26-30, 1996a.

\_\_\_\_\_. **La tecnología en las relaciones CTS. Una aproximación al tema**. Enseñanza de las Ciencias. 14. 35-44, 1996b. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/39077162\\_La\\_tecnologia\\_en\\_las\\_relaciones\\_CTS\\_Una\\_aproximacion\\_al\\_tema](https://www.researchgate.net/publication/39077162_La_tecnologia_en_las_relaciones_CTS_Una_aproximacion_al_tema)>. Acessado em 02 de março de 2019.

AKAHOSHI, H. L.; MARCONDES, M. E. R. Contextualização com enfoque CTSA: ideias e materiais instrucionais produzidos por professores de Química. **Enseñanza de las ciencias**, Núm. Extra (2013), p. 37-41. Disponível em: <https://ddd.uab.cat/record/175088>. Acessado em 14 de março 2019.

AULER, D. Enfoque ciência-tecnologia sociedade: Pressupostos para o contexto brasileiro. **Ciência & Ensino**, vol. 1, número especial, novembro de 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-73132001000100001](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-73132001000100001)>. Acessado em 05 de abril de 2019.

AULER, D.; BAZZO W. A. Reflexões para a implementação do movimento CTS no contexto educacional brasileiro. **Ciência & Educação**, vol. 7 n.1, Bauru, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-73132001000100001>>. Acessado em: 22 de março de 2019.

AUSUBEL, D. P. **Aquisição e retenção de conhecimentos: uma perspectiva cognitiva**. Lisboa: Plátano Edições Técnicas, 2003.

BRASIL. Base Nacional Curricular Comum; Ministério da Educação, Secretaria da Educação Básica. Brasília: MEC, SEB. 2018. Disponível em: <[basenacionalcomum.mec.gov.br/images/BNCC\\_EI\\_EF\\_110518-versaofinal\\_site.pdf](http://basenacionalcomum.mec.gov.br/images/BNCC_EI_EF_110518-versaofinal_site.pdf)>. Acessado em 03 de janeiro de 2019.

DALCIN, A. **Um olhar sobre o paradidático de matemática**. **Zetetike**, v. 15, n. 1, p. 25-36, 31 jan. 2009. Disponível em: <<https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/zetetike/article/view/8647014>>. Acessado em 04 de outubro de 2017.

FARROW, Joanna. **Chocolate Receitas Doces e Salgadas**. 2ed. São Paulo: Editora Manole. , 2005.

FREIRE, P. **Pedagogia do Oprimido**. 9a ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1981.

**Cultivo do cacau**. Disponível em: <<https://pixabay.com/pt/photos/cacau-cultivo/colheita-1529764/>>. Acessado em 02 de junho de 2019.

MOREIRA, M. A. **O que é aprendizagem significativa?** Disponível em <<http://moreira.if.ufrgs.br/oqueefinal.pdf>>. Acesso em 21 de fevereiro de 2019

MOREIRA, M. A.; MASINI, E. F. S. **Aprendizagem significativa. A teoria de David Ausubel**. 2a. ed. São Paulo: Centauro, 2006.

ROCHA, J. S.; VASCONCELOS T. C. Dificuldades de aprendizagem no ensino de química: algumas reflexões. **XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química (XVIII ENEQ)** Florianópolis, SC, Brasil – 25 a 28 de julho de 2016. Disponível em: <<http://www.eneq2016.ufsc.br/anais/resumos/R0145-2.pdf>>. Acessado em 16 de abril de 2019.

ROCHA, L. B. **A região cacauera da Bahia: dos coronéis a vassoura de bruxa**. Editus. Ilhéus – BA, 2008. Disponível em: <[http://www.uesc.br/editora/livrosdigitais/a\\_regiao\\_cacauera\\_da\\_bahia.pdf](http://www.uesc.br/editora/livrosdigitais/a_regiao_cacauera_da_bahia.pdf)>. Acessado em 15 de março de 2019.

SANTOS, W L.P.; SCHNETZLER, R. P. **Educação em química: compromisso com a cidadania**. 3 ed. Ijuí. Ed.Unijuí. 2003. (Coleção educação em química).

THOMSON, A.B.A. 2016. **“Para além do livro didático”: As ideias dos professores de história sobre os livros paradidáticos**. Disponível em: <[http://www.encontro2016.pr.anpuh.org/resources/anais/45/1467080859\\_ARQUIVO\\_textofinalanpuh.pdf](http://www.encontro2016.pr.anpuh.org/resources/anais/45/1467080859_ARQUIVO_textofinalanpuh.pdf)>. Acessado em: 25 de março de 2019.

# CAPÍTULO 2

## QUÍMICA AMBIENTAL, USO DE IMAGENS E DIALÓGICA DE PAULO FREIRE NO ENSINO MÉDIO TÉCNICO: UM RELATO DE EXPERIÊNCIA

*Data de aceite: 01/11/2020*

*Data de submissão: 28/09/2020*

### **Priscila Ketlen Negreiros Sousa**

Universidade Federal do Amazonas (UFAM) –  
Departamento de Química.  
Manaus, Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/9508529854284935>

### **Dorian Lesca de Oliveira**

Instituto Federal de Educação, Ciência  
e Tecnologia do Amazonas (IFAM) -  
Departamento de Química, Alimentos e  
Ambiente.  
Manaus, Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/1334429929720379>

**RESUMO:** A Química Ambiental aborda temáticas relevantes como camada de ozônio, efeito estufa, poluição do ar, chuva ácida e aquecimento global, visando a conscientização da sociedade. Paulo Freire acreditava que o diálogo proporcionava essa conscientização, pois tem uma função problematizadora. Bizo (2009) propõe o uso de imagens como recurso facilitador para problematizações. Dentro desse contexto, o presente trabalho ocorreu no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas Campus Manaus Centro (IFAM-CMC) durante o processo formativo de estágio supervisionado cujos sujeitos da pesquisa foram alunos de 2º ano do ensino médio, em 2014. O objetivo desse estudo foi avaliar o ensino de Química Ambiental a partir da dialógica de Paulo Freire. A pesquisa tem caráter qualitativo,

cujos instrumentos de coletas de dados foram dois questionários com questões discursivas referentes ao processo de ensino-aprendizagem e a postura da professora, respectivamente. As avaliações desses questionários demonstraram que a proposta atingiu seu objetivo, além de permitir maior proximidade na relação entre professor-aluno, rompendo com a ideia de que o professor é o detentor de todo o conhecimento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ensino, Dialógica, Imagens, Paulo Freire, Técnico.

### ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, USE OF IMAGES AND DIALOGUE BY PAULO FREIRE IN TECHNICAL HIGH SCHOOL: AN EXPERIENCE REPORT

**ABSTRACT:** Environmental Chemistry addresses relevant issues such as the ozone layer, greenhouse effect, air pollution, acid rain and global warming, aiming at raising awareness in society. Paulo Freire believed that the dialogue provided this awareness, because it has a problematizing function. Bizo (2009) proposes the use of images as a facilitating resource for problematizations. Within this context, this work took place at the Federal Institute of Education, Science and Technology of the Amazonas Campus Manaus Center (IFAM-CMC) during the formative process of supervised internship whose subjects of the research were high school students in 2014. The objective of this study was to evaluate the teaching of Environmental Chemistry from the dialogic of Paulo Freire. The research has a qualitative character, whose data collection instruments were two questionnaires with discursive questions regarding the

teaching-learning process and the teacher's posture, respectively. The evaluations of these questionnaires demonstrated that the proposal reached its objective, besides allowing greater proximity in the relationship between teacher-student, breaking with the idea that the teacher is the holder of all the knowledge.

**KEYWORDS:** Teaching, Dialogic, Images, Paulo Freire, Technician.

## 1 | INTRODUÇÃO

Debates profundos sobre poluição, aquecimento global e buraco na camada de ozônio tornaram-se necessários, especialmente em contextos escolares, devido os impactos da influência antrópica sobre o meio ambiente. A Química Ambiental é uma ciência interdisciplinar, pois, além de envolver diversas áreas como Biologia, Geologia, Ecologia, Engenharia Sanitária, como também as áreas básicas da Química, também estuda os processos químicos (as mudanças) que ocorrem no meio ambiente. Essas mudanças podem ser naturais ou causadas pelo homem, podendo, em alguns casos, acarretar sérios danos à humanidade (BAIRD e CANN, 2011; TURCI, 2007; MOZETO, 2002).

A relevância do estudo desse tema é a crescente preocupação em compreender a Química do meio ambiente, a fim de obter uma boa qualidade de vida em nosso planeta. Por consequência, os temas Camada de Ozônio; Poluição; Efeito Estufa e Aquecimento Global, tão debatido atualmente, também precisam ser entendidos sobre um olhar mais profundo e é nesse momento em que a perspectiva dialógica de Paulo Freire contribui como elemento para a discussão dos temas supracitados.

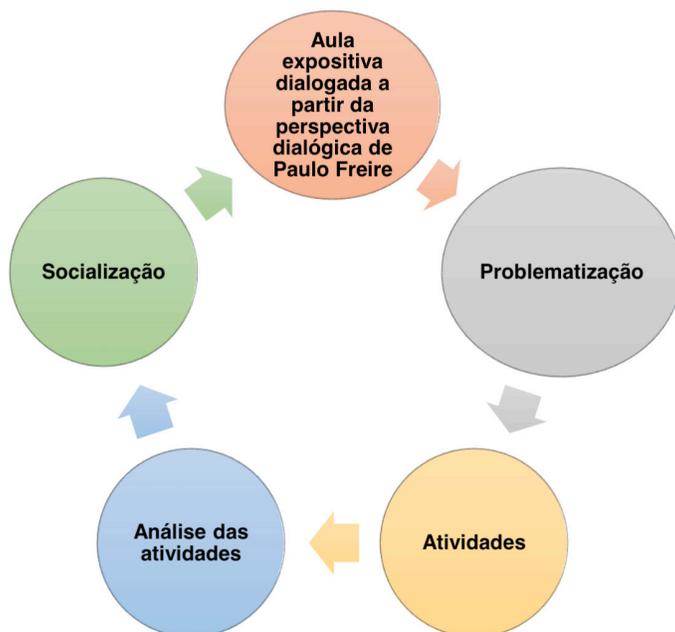
O diálogo possui, de acordo com Freire (2013), um caráter humilde, permitindo que o aluno expresse suas inquietações a respeito dos conteúdos, bem como possíveis contribuições, tendo em vista que tanto os alunos como o professor estão em um momento de troca de experiências, conhecimentos, favorecendo ainda mais uma educação dialógica. Logo, para este estudo, o viés dialógico e problematizador deveria ser pensado e planejado de modo diferente, pois o contexto da pesquisa eram alunos de ensino médio técnico.

A trajetória de um professor envolve sua formação, seja pedagógica, onde o estudante de licenciatura está em contato com diversas teorias pedagógicas, recursos facilitadores de aprendizagem, conseqüentemente, se identifica com um, seja na área escolhida – Química, neste caso. Posteriormente, o estágio supervisionado permite que o estagiário vivencie a realidade escolar através de observação da prática docente e, posteriormente, desenvolva seu próprio método de ensino e avaliação.

## 2 | METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada por método qualitativo, cujos resultados foram avaliados por meio de questionários aplicados aos alunos e professora responsável, considerando a natureza da problemática sugerida. Os sujeitos participantes da pesquisa foram alunos

do 2º ano do Ensino médio integrado ao Técnico em Química do IFAM Campus Manaus Centro. Portanto, após o diálogo com a professora responsável a respeito de qual seria a melhor abordagem para esse contexto, foi acordado que Bizo (2009) seria o melhor embasamento teórico para este estudo, pois utiliza a imagem como um importante recurso facilitador para a problematização dos conteúdos. É relevante ressaltar que tanto Bizo como Paulo Freire visam um objetivo em comum: o ensino dessa forma, este percurso se constitui de cinco momentos:



Fluxograma 1: metodologia adaptada proposta por Bizo (2009) e Freire (2013).

Fonte: autora, 2014.

O fluxograma em formato de ciclo demonstra que este é um processo contínuo. A primeira e a segunda etapa - Aula expositiva dialogada a partir da perspectiva dialógica de Paulo Freire e Problematização, respectivamente – ocorriam simultaneamente. A temática a ser trabalhada era apresentada através de slides contendo imagens e frases problematizadoras, como mostra a imagem:

# Está quente aqui pra você?

- Efeito estufa natural: a terra é capaz de reter parte dos raios UV.
- Causa: camada de ozônio + gases (dióxido de carbono, metano, água em vapor e CFCs) presentes na atmosfera.
- Efeito estufa antrópico: homem lança gases estufa (dióxido de carbono, etc).

Figura 1: slide da aula sobre efeito estufa com o uso de imagens e questão problematizadora.

Fonte: autora, 2015.

A imagem acima retrata a primeira etapa da metodologia, aonde a problematização dos conteúdos era realizada através de perguntas questionadoras como “Está quente aqui pra você?”, associado a uma imagem ou charge provocativa que representava o tema abordado. Em seguida, o assunto da aula era devidamente explicado, aproveitando as palavras proferidas pelos alunos durante o debate inicial.

A terceira etapa denominada “Atividades” é onde as atividades sugeridas para os alunos foram divididas em duas partes: debates de textos e gincana. Na primeira parte, quatro textos voltados para as temáticas até então trabalhadas em sala de aula para quatro equipes de oito pessoas foram sorteadas. Após a definição dos textos que cada equipe ficaria, os alunos foram orientados a pesquisar mais a respeito do tema de seu texto, a fim de expor suas ideias e possíveis críticas durante o debate. As mesmas equipes foram mantidas para a gincana, cuja iniciativa partiu da docente responsável pela turma. A gincana ocorreu em cinco rodadas com cinco perguntas relacionadas com os conteúdos discutidos até então para cada equipe.

A quarta etapa, denominada “Análise das atividades” ocorre a avaliação de todo o processo: as atividades aplicadas e proposta metodológica, aos quais ocorreram através de dois questionários: um foi elaborado e aplicado para os alunos, com quatro questões dissertativas, apresentadas no diagrama um:

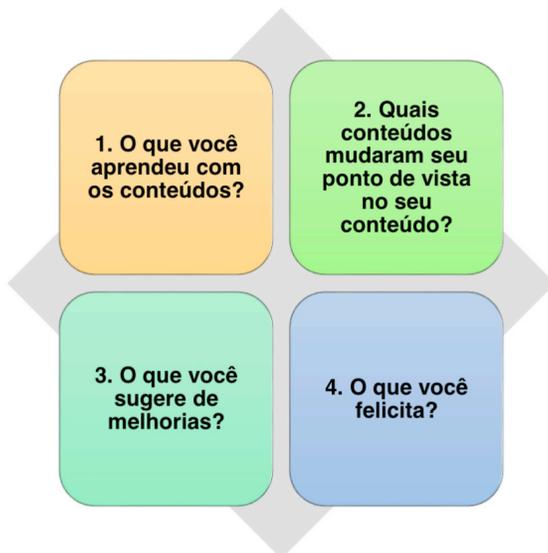


Diagrama 1: questionário aplicado aos alunos do 2º ano do ensino médio técnico.

Fonte: autora, 2014.

Outro questionário foi proposto para a docente responsável pela turma. O questionário proposto para a professora continha critérios relacionados com a prática docente da estagiária em formação, observando se havia concordância com a proposta metodológica, especialmente no critério dialógico com a turma.

Na quinta etapa, a socialização seria a oportunidade de mostrar as atividades realizadas pelos alunos para a comunidade escolar interna. Entretanto, tal etapa não foi realizada, pois os alunos do Instituto tinham um calendário e planejamento a serem cumpridos.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão, os resultados serão divididos em duas partes: 1ª) a análise das respostas do questionário da docente responsável pela turma e 2ª) análise das respostas do questionário aplicado aos alunos da turma alvo.

#### 1. Análise do questionário da docente responsável

O questionário proposto para a docente responsável tinha sete itens a serem avaliados durante o processo das aulas, como mostrado na tabela:

| <b>Itens</b>   | <b>Respostas</b>                          |
|--|---|
| Clareza  | <i>Sim</i>                                |
| Concisão/Coesão  | <i>Sim</i>                                |
| O que achou da aula como um todo (avaliar processos aluno-professora)  | <i>Foi muito boa</i>                      |
| O diálogo permeou o processo de aula?  | <i>Sim</i>                                |
| O impacto do uso de imagens numa perspectiva dialógica (o instrumento de aprendizagem) facilitou, dificultou ou não fez diferença na aula? | <i>Facilitou e também fez a diferença</i> |
| Em sua opinião, os saberes dos alunos foram valorizados durante a aula?  | <i>Sim, bastante...</i>                   |
| A professora estagiária apresenta uma postura propícia ao diálogo ou não?  | <i>Sim, bastante...</i>                   |

Tabela 1: Questionário realizado com a docente responsável pela turma do 2º ano integrado em Química – IQUI.

Fonte: Negreiros, 2014.

Ao analisar os itens “Uso de imagens e perspectiva dialógica” e “postura propícia ao diálogo”, as respostas atribuídas pela docente indicam que a construção da aula em torno das imagens em conjunto com a postura dialógica mantida pela estagiária permitiram que os alunos conhecessem a realidade que nem todos estavam conscientes, como também propicia o diálogo, valorizando os “saberes dos alunos” (FREIRE, 2013).

## **2. Análise do questionário dos alunos**

O questionário proposto aos alunos consistia de quatro questões abertas mostradas no diagrama um, cujo intuito era compreender como o processo foi percebido pelos alunos. As respostas dos 26 alunos foram avaliadas mediante “categorização”, ou seja, cada questão era categorizada através de termos semelhantes.

Na primeira questão, dezenove alunos demonstraram “compreensão do conteúdo”, de modo que conseguiram relacioná-los com seu cotidiano, pois termos como “impacto”, “homem”, “importância” surgiram em suas falas. Outra categoria encontrada nessa mesma pergunta foi a “conscientização”, um dos pilares da dialógica de Paulo Freire. a conscientização ocorre quando o aluno começa a sair da consciência ingênua, onde ele apenas assimila os conteúdos sem quaisquer questionamentos, avançando para o estágio em que deseja compreender a realidade a qual o circunda e, simultaneamente, atua em sua transformação (FREIRE, 2001).

Na segunda questão, termos relacionados à poluição do ar discutidos em sala de aula foram mencionados com frequência, tais como: a gravidade da poluição do ar, aerossóis, a reação dos CFC’s (Clorofluorcarbonos) com o ar atmosférico, a influência antrópica sobre o efeito estufa e a preocupação em evitá-lo, a chuva ácida e as consequências no solo,

dentre outros. Sendo assim, uma aula com cunho problematizador, teve uma importância significativa, possibilitando a mudança no tocante ao ponto de vista dos alunos a respeito dos conteúdos apresentados.

Na terceira questão, quinze alunos sugeriram melhorias, tanto no projeto, quanto diretamente para a própria professora-estagiária. Com frequência, usaram termos como “mais objetividade”, “mais dinâmica”, “menos slides”, “domínio de classe” e “domínio de conteúdo”. Tais termos sugerem duas possibilidades: grande parte ainda não está acostumada com uma aula onde a professora questiona suas opiniões, ou mesmo até que a professora estagiária realmente precisa melhorar em sua postura de professora em construção. Por outro lado, seis alunos evidenciaram que gostaram da dinâmica da aula, como também a gincana como método avaliativo. Portanto, objetivo de promover a interação entre as equipes visando à troca de conhecimentos para se chegar a uma resposta baseado na aula da gincana foi alcançado. Nessa pergunta, somente um aluno não respondeu.

Quanto à última pergunta do questionário, os alunos felicitaram o projeto, destacando a forma como a aula foi conduzida através de termos como “os dois lados da moeda” e “interação professora estagiária-aluno”. Tais termos demonstram que o clima leve em sala de aula pode propiciar a participação dos alunos de modo crítico a respeito do conteúdo exposto e dialogado em sala, enriquecendo ainda mais o processo ensino-aprendizagem de uma disciplina considerada “dura”, difícil. Alguns alunos ainda escreveram palavras de incentivo a professora estagiária como: “sucesso na vida profissional”, “continue com o entusiasmo de lecionar e dinâmica em sala de aula”. Um aluno específico respondeu essa questão de modo interessante: “*que tenha mais novos temas de aula*”, indicando que as aulas foram significativas durante o seu processo de formação de novos conhecimentos.

Quanto ao processo metodológico como um todo, um dos pontos ressaltados foi a avaliação através da gincana. Uma das alunas estava comentando com a estagiária que a gincana foi uma prova divertida a se fazer, pois a professora responsável tinha uma metodologia mais tradicional. Esta mesma professora, inclusive, elogiou as atividades, mostrando o quão bem recebido foi esta proposta, tanto por ela, quanto para os alunos. Além disso, os alunos felicitaram o esforço conjunto com a professora, a relevância dos conteúdos abordados para a sociedade e como isso os fizeram repensar suas atitudes sobre o ambiente que os cercam, atingindo um dos pontos focais da pedagogia de Paulo Freire: questionar situações problemáticas com o objetivo de pensar, refletir sobre as situações do contexto social abordado, como a problemática ambiental discutida, que se queiram mudar, mediante conscientização-ação (SILVA, 2006). Quanto à socialização, infelizmente, não foi possível realizar, visto o apertado cronograma a ser cumprido.

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Química Ambiental valoriza a problematização dos conteúdos os quais trabalha com o intuito de conscientizar as pessoas de seu papel no meio ambiente, indo além de fórmulas e conceitos. Paulo Freire também valoriza a problematização na educação através de uma relação estreita entre professores e alunos. O estágio teve um papel fundamental para o amadurecimento como docente em Química. A imagem aliada a aula dialógica e problematizadora estimula a criticidade nos conteúdos abordados, além de conscientizar os alunos de seu papel ativo, não passivo, no ambiente em que o rodeia.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Centro, por oportunizar a relação da Química com o Ensino no estágio-pesquisa durante a graduação em Licenciatura em Química durante 2014.

## REFERÊNCIAS

1. BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. trad. 4ª ed. Marco Tadeu Grassi [et. al.]. Rev. Téc. Marco Tadeu Grassi. Porto Alegre: Bookman, 2011.
2. BIZO, Nélío. **Mais Ciência no Ensino Fundamental: metodologia de ensino em foco**. São Paulo: Brasil, 2009.
3. FREIRE, Paulo. **Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa**. 47 ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2013.
4. MOZETO, Antonio A.; JARDIM, Wilson de F. **Química Ambiental no Brasil**. Química Nova vol. 25. p. 7-11. São Paulo, 2002.
5. SILVA, Walberto Barbosa. **A pedagogia dialógica de Paulo Freire e as contribuições da programação neurolinguística: uma reflexão sobre o papel da comunicação na educação popular**. Universidade Federal da Paraíba. Dissertação. 30 Novembro 2006.
6. TURCI, Cássia Turan. **Química Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. Apostila.

# CAPÍTULO 3

## ANÁLISE E ESTUDO DA APLICAÇÃO DO JOGO DIDÁTICO DE QUÍMICA INTITULADO “ UNO ELEMENTAR PERIÓDICO ” PARA O ENSINO MÉDIO DO INSTITUTO FEDERAL DO PARANÁ – CAMPUS PARANAÍ

Data de aceite: 01/11/2020

### **Maiara dos S. Faria**

Licenciatura em Química, Instituto Federal do Paraná – Campus Paranaí  
Paranaí – PR, Brasil

### **Glaucio Testa**

Licenciatura em Química, Instituto Federal do Paraná – Campus Paranaí  
Paranaí – PR, Brasil

Trabalho apresentado como requisito final para a obtenção do título de Licenciada em Química pelo Instituto Federal do Paraná (IFPR) – Campus Paranaí

**RESUMO:** Com as dificuldades no aprendizado e na atenção dos alunos, encontradas pelos professores em sala de aula, há a necessidade de se buscar formas diferenciadas que venham a auxiliar no ensino-aprendizagem. Essas dificuldades podem ser encontradas nas diversas disciplinas das escolas, mas uma em especial é a Química, que é vista pelos alunos como algo complexo e de difícil compreensão, o que acaba lhes causando um desestímulo durante as aulas. Para ajudar a mudar essa visão dos alunos e fazer que passem a se interessar pelas aulas, o professor precisa trazer para a sala de aula algo que desperte e, ao mesmo tempo, motive o aluno a participar das aulas. Pensando nisso, o presente trabalho teve por objetivo, analisar e aplicar o jogo didático intitulado “Uno Elementar

Periódico”, com alunos do ensino médio, para que fosse verificado se o mesmo foi considerado uma boa ferramenta de ensino na opinião de alunos e professores que participaram do desenvolvimento do trabalho. Após a aplicação do jogo, foi possível verificar que os alunos e os professores concordaram que ele é uma boa ferramenta de ensino, a qual pode ser utilizada em sala de aula, auxiliando no ensino-aprendizado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Jogo didático, química, ensino-aprendizagem, ferramenta de ensino.

### ANALYSIS AND STUDY OF THE APPLICATION OF THE DIDACTIC CHEMISTRY GAME UNTITLED “ONE ELEMENTARY PERIODIC” FOR THE MIDDLE SCHOOL OF THE FEDERAL INSTITUTE OF PARANÁ - PARANAÍ CAMPUS

**ABSTRACT:** With the difficulties in the learning and the attention of the students, found by the teachers in the classroom, there is a need to look for different forms that will help in teaching-learning. These difficulties can be found in the various disciplines of the schools, but one in particular is Chemistry, which is seen by the students as something complex and difficult to understand, which ends up causing a discouragement in them during the classes. To help change this view of students and make them become interested in classes, the teacher needs to bring to the classroom something that awakens and at the same time, motivate the student to attend classes. The objective of this study was to analyze and apply the didactic game titled “Uno Elementar Periodic”, with high school, to verify if it

was considered a good tool of teaching, about the opinions of the students and teachers who participated in the development of the work, also verifying the students' performance after the application of the game. Where it was possible to verify that the students and the teachers, agreed that this game is a good teaching tool, that can be used in the classroom, aiding in teaching-learning.

**KEYWORDS:** Didactic game, chemistry, teaching-learning, teaching tool.

## 1 | INTRODUÇÃO

Ao realizar uma análise acerca da didática envolvida em sala de aula, nos deparamos com certas dificuldades que são encontradas pelos educadores com relação a obter a atenção dos educandos no processo de ensino-aprendizagem. Um dos principais fatores que corroboram para esse desinteresse são os recursos tecnológicos que vêm surgindo com o passar dos anos, fazendo que o interesse dos alunos se volte a outros recursos, ou seja, instrumentos que conseguem capturar a atenção das crianças e adolescentes por serem, de certa forma, mais atrativos. Dessa forma, o professor em sala de aula precisa recorrer a novos métodos que facilitem o aprendizado de seus alunos e, mais importante, que possam causar interesse dos mesmos durante as aulas. Nesse contexto, surge a possibilidade de aplicar uma nova metodologia de ensino nas escolas, como o uso de jogos didáticos, que despertam o interesse dos alunos devido a causar neles um tipo de desafio.<sup>1</sup>

Ao pensar na possibilidade de se trabalhar com uma nova forma de ensino em sala de aula, surgem pontos que podem ser considerados negativos e que podem, até mesmo, causar um desânimo no professor, fazendo que ele desista de planejar uma aula diferenciada para seus alunos. Entre esses pontos, está o gasto de tempo para se planejar o material a ser utilizado, pois o professor terá que planejar e trabalhar na criação e elaboração de uma metodologia diferenciada, o que despence um bom tempo extraclasse e, ainda, traz o receio de não ter um bom resultado. Entretanto, se levar em consideração que, a partir desse trabalho e do desenvolvimento dele em sala com os alunos, pode sim trazer resultados significativos e satisfatórios, poderá ser visto que é de grande importância que o professor esteja disposto a criar novas formas de didáticas que despertem o interesse de seus alunos.<sup>2</sup>

O jogo didático pode ser utilizado nas diversas disciplinas existentes, de modo que venha a ser um método de ensino e não apenas um divertimento sem fundamento ou simplesmente para passar o tempo durante as aulas, devendo ser utilizado como ferramenta de ensino pelo professor e como meio de promover o conhecimento, pelos alunos. Vale lembrar também que um jogo, por mais didático que seja, deve possuir em seu desenvolvimento uma parte lúdica que faça que o aluno não se sinta preso a apenas obter um resultado puramente didático, pois isso faria que o mesmo se tornasse algo chato e maçante, como são alguns conteúdos passados de forma tradicional. Sendo assim, essa ferramenta deve apresentar um caráter lúdico por meio do qual o aluno possa aprender se

divertindo, tornando a didática mais agradável e até mesmo mais produtiva, pois o interesse do aluno será despertado ao aprender dessa forma. Ainda assim, vale ressaltar que todo método aplicado pelo professor em sala de aula visa a certos objetivos que devem ser alcançados para contemplar a parte pedagógica que está envolvida nesse método. Assim, o aluno passa a ter uma vontade de participar de forma ativa durante as aulas, e o professor pode perceber como resultado da utilização desses recursos, além de uma participação ativa, o interesse, a competição de forma saudável e a motivação que são despertados pela atividade., por ser um instrumento que trabalha com o desenvolvimento de fases como as mencionadas anteriormente nos resultados que o professor pode vir a ter.<sup>3,4</sup>

Nesse sentido, Fialho<sup>5</sup> diz o seguinte:

“A exploração do aspecto lúdico, pode se tornar uma técnica facilitadora na elaboração de conceitos, no reforço de conteúdos, na sociabilidade entre os alunos, na criatividade e no espírito de competição e cooperação, tornando esse processo transparente, ao ponto que o domínio sobre os objetivos propostos na obra seja assegurado”. FIALHO<sup>5</sup>

Durante um jogo, as emoções humanas são impulsionadas pelo desejo de vencer, o jogo, desse modo, acaba se tornando uma competição que traz desafios para os participantes. Segundo Silveira<sup>6</sup>:

[...] os jogos podem ser empregados em uma variedade de propósitos dentro do contexto de aprendizado. Um dos usos básicos e muito importantes é a possibilidade de construir-se a autoconfiança. Outro é o incremento da motivação.

[...] um método eficaz que possibilita uma prática significativa daquilo que está

sendo aprendido. Até mesmo o mais simplório dos jogos pode ser empregado

para proporcionar informações factuais e praticar habilidades, conferindo destreza e competência. SILVEIRA<sup>6</sup>

Quando se trabalha com um jogo didático em sala de aula, é necessário lembrar que este está sendo utilizado como um material de apoio que está complementando o que já foi passado ao aluno. No decorrer dessa metodologia, o professor deve conduzir as atividades por um caminho no qual os alunos consigam se instruir, competir de uma forma saudável e divertida, e que possam perceber a real ideia desse método de ensino. Logo, o aluno tem a possibilidade de aprender conteúdos importantes e de se socializar com os colegas e com o professor de forma lúdica e didática ao mesmo tempo.<sup>2,7</sup>

Assim, segundo Montibeller<sup>7</sup>:

"[...] no brinquedo, a criança vive a interação com seus pares na troca, no conflito e no surgimento de novas ideias, na construção de novos significados, na interação e na conquista das relações sociais, o que lhe possibilita a construção de representações".MONTIBELLER<sup>7</sup>

Em algumas pesquisas realizadas por Kishimoto<sup>8</sup>, são trazidas reflexões a respeito da utilização do jogo didático em sala de aula, nas quais o jogo sendo escolhido pelo aluno teria uma função puramente lúdica e ao ser escolhido pelo professor teria um objetivo a se alcançar. Situação essa que pode ser analisada na seguinte fala da autora:

"[...] controle interno: no jogo infantil, são os próprios jogadores que determinam o desenvolvimento dos acontecimentos. Quando o professor utiliza um jogo educativo em sala de aula, de modo coercitivo, não oportuniza aos alunos liberdade e controle interno. Predomina, neste caso, o ensino, a direção do professor ".KISHIMOTO<sup>8</sup>

A ludicidade pode ser dividida em duas funções: a função lúdica e a função educacional. A primeira está relacionada ao brincar livre, ou seja, a diversão é só o que importa. Já na segunda, temos o brincar direcionado, em que se tem um objetivo específico a se alcançar, que está ligado diretamente com a parte educativa.<sup>3</sup>

A educação é um processo em que o educador tem papel fundamental na vida do educando, pois é ele quem deve estimular a reflexão crítica e a busca pelo conhecimento do verdadeiro eu de seus alunos, para que assim possam estar preparados para enfrentar a sociedade em que estão inseridos. Logo, se mostra necessário que os professores utilizem de diferentes recursos pedagógicos para estimular o conhecimento e o desenvolvimento intelectual de seus alunos, de forma que eles sejam os principais responsáveis pela formação de seu próprio conhecimento.<sup>3</sup>

A partir dessa constatação, temos nas palavras de Kishimoto<sup>8</sup>:

"O jogo é um instrumento pedagógico muito significativo. No contexto cultural e biológico é uma atividade livre, alegre, que engloba uma significação. É de grande valor social, oferecendo inúmeras possibilidades educacionais, pois favorece o desenvolvimento corporal, estimula a vida psíquica e a inteligência, contribui para a adaptação ao grupo, preparando a criança para viver em sociedade, ..."KISHIMOTO<sup>8</sup>

Como já foi mencionado anteriormente, os jogos didáticos podem ser aplicados nas diversas disciplinas. Neste trabalho, entretanto, nos voltaremos para a disciplina de Química no ensino médio, a qual, muitas vezes, é vista pelos alunos como algo muito complexo e abstrato. Sendo, por isso, necessário que o professor da busque novas formas de se trabalhar em sala.

## 2 | OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Analisar o desempenho obtido pela aplicação do jogo didático de Química, em turmas de ensino médio e verificar se o jogo aplicado foi avaliado como um bom material didático.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar um questionário prévio, para se ter um parâmetro do conhecimento prévio dos alunos e sua opinião acerca do jogo didático.
- Aplicar o jogo intitulado “Uno Elementar Periódico”, que abordará o conteúdo de tabela periódica, em turmas de primeiro ano do ensino médio do Instituto Federal do Paraná – Campus Paranavaí.
- Aplicar um segundo questionário, para verificar o desempenho dos alunos após a aplicação do jogo e se o mesmo é uma boa ferramenta de ensino.
- Verificar o desempenho obtido de forma geral com a utilização dessa metodologia.
- Aplicar um questionário com os professores da disciplina de Química das turmas em que foi aplicado o jogo, para saber sua opinião a respeito do jogo.
- Verificar se o jogo aplicado foi bem avaliado como material didático, tanto pelos professores como pelos alunos.

## 3 | METODOLOGIA

O trabalho foi iniciado com a aplicação de um questionário que teve por objetivo analisar a opinião dos alunos acerca da utilização de jogos didáticos em sala de aula e de algumas questões que visavam a observar o conhecimento deles acerca da tabela periódica, que é um dos conteúdos trabalhados na disciplina de Química no 1º ano do ensino médio.

Após essa primeira etapa, foi aplicado com os alunos o jogo Uno Elementar Periódico, que trabalha com o conteúdo de Tabela Periódica. Antes da aplicação do jogo, foi explicado o seu desenvolvimento e suas regras, fazendo um feedback sobre informações estudadas no conteúdo de tabela periódica.

No jogo, os alunos precisavam reconhecer as famílias ou grupos dos elementos presentes na tabela periódica e algumas características consideradas importantes sobre eles. Após a aplicação do jogo, foi entregue um novo questionário aos alunos para avaliar se o jogo trabalhado foi considerado um bom material didático na opinião deles e para

verificar se, com o jogo, eles obtiveram um desempenho melhor com relação as questões acerca do conteúdo de Tabela Periódica.

Houve também a aplicação de um questionário com os professores da disciplina de Química que cederam suas aulas para a aplicação dos questionários e do jogo, para que eles pudessem avaliar a metodologia utilizada com os alunos e o jogo didático trabalhado.

Os questionários foram respondidos online, tanto pelos alunos como pelos professores, e a ferramenta utilizada foi o “Formulários Online”, que está disponível no google gratuitamente, sendo utilizada tanto para a criação dos questionários bem como para os alunos e professores responderem. Os alunos responderam aos formulários no mesmo dia da aplicação do jogo, tendo sido encaminhados para o laboratório de informática do campus. Já os professores, responderam alguns dias após a aplicação do trabalho.

O jogo trabalhado com os alunos foi o jogo intitulado “Uno Elementar Periódico”, que foi desenvolvido por alunos de Licenciatura em Química do IFPR – Campus Paranavaí, no segundo ano do curso, na disciplina de Metodologia de ensino. Ele foi baseado no jogo Uno, que é muito conhecido pelos adolescentes, tendo algumas modificações para que pudesse ser trabalhado na disciplina de Química. Nesse jogo, o que dita às regras são as cores e cartas especiais. Cada coloração de carta (antes numeradas) representa um grupo de elementos químicos da tabela periódica, sendo segregados em quatro cores/ grupos, como mostrado na Tabela 1 e representados na Figura 1.

|                         |                                       |
|-------------------------|---------------------------------------|
| <b>Cartas amarelas</b>  | Metais alcalinos e alcalinos terrosos |
| <b>Cartas vermelhas</b> | Semimetais                            |
| <b>Cartas azuis</b>     | Metais de transição                   |
| <b>Cartas verdes</b>    | Ametais                               |

Tabela 1. Representação dos elementos químicos nas cartas do jogo

Fonte: autor



Figura 1. Cartas que representam os grupos de elementos químicos da tabela periódica

Fonte: autor

Além disso, as cartas especiais do jogo tradicional também representam grupos de elementos, como pode ser verificado na Tabela 2, e mostrado na Figura 2.

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| <b>Cartas coringas</b>  | Gases nobres |
| <b>Cartas bloqueio</b>  | Actinídeos   |
| <b>Cartas compra +2</b> | Lantanídeos  |
| <b>Cartas reversas</b>  | Hidrogênio   |

Tabela 2. Representação dos grupos dos elementos nas cartas especiais do jogo

Fonte: autor



Figura 2. Cartas que representam as cartas especiais dos grupos de elementos químicos da tabela periódica

Fonte: autor

O jogo se desenvolve seguindo algumas regras:

- A quantidade ideal de jogadores é de quatro pessoas, porém pode ser jogado de duas pessoas até 8 pessoas.
- As cartas são embaralhadas e são distribuídas sete cartas para cada jogador. O restante é deixado virado para baixo, para opção de compra. A pessoa que deu as cartas inicia o jogo descartando uma carta colorida, que representa um dos grupos. Ao descartar, o jogador deve dizer o nome do grupo do qual aquela carta-elemento faz parte. Exemplo: ao descartar uma carta vermelha dizer: semimetais!
- O próximo jogador deve descartar uma carta de mesma cor/ grupo. Se ele não tiver, pode ser usada uma das cartas especiais. São elas e suas características:
- Cartas coringas (gases nobres): possibilita a escolha de para qual cor/ grupo seguirá o jogo. Escolhidos gases nobres pois são elementos diferenciados, que reagem somente com eles mesmos.
- Cartas bloqueio (actinídeos): bloqueia o próximo jogador. Actinídeos porque são elementos radioativos. O símbolo do uno é uma espécie de PROIBIDO.
- Cartas compra +2 (lantanídeos): obriga o próximo jogador a comprar duas cartas e não realizar descarte. São os lantanídeos, que são elementos pouco usados.

- Cartas reversas (hidrogênio): reverterem o jogo de acordo com a cor/ grupo da carta reversa usada, não sendo possível utilizar cartas reversas de mesma cor/ grupo do jogo em andamento. São os hidrogênios porque tem várias cores e se ligam a vários elementos.
- Se acaso o jogador da vez não tiver carta especial ou carta-elemento da cor/ grupo do andamento do jogo, este é obrigado a adquirir cartas até o momento em que obtenha uma carta adequada, e descartá-la.
- A pessoa que tiver duas cartas em mãos, ao descartar a penúltima carta deve dizer UNO ELEMENTAR. Caso isso não ocorra, ela é automaticamente excluída do jogo.
- Ao final, vence quem conseguir descartar todas as cartas rapidamente. Caso não haja mais cartas para comprar e todos os jogadores tenham cartas em mãos, o vencedor será quem tiver a menor quantidade de cartas.

#### 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para dar início à análise pretendida neste trabalho, houve a aplicação de um questionário com os alunos, no qual eles tiveram que dar sua opinião acerca de jogos em geral e, em específico, acerca de jogos didáticos. Eles também tinham que responder algumas questões a respeito do conteúdo de tabela periódica para que seus conhecimentos prévios pudessem ser analisados. Esse questionário pode ser verificado no anexo 1. A análise e aplicação do jogo foi realizada com a participação de 70 alunos do ensino médio integrado do Instituto Federal do Paraná – Campus Paranaíba, com a colaboração de dois professores que ministram aulas de química nessas turmas.

Com a análise do primeiro questionário, foi possível verificar que 97,14 % dos alunos que participaram da aplicação desse trabalho gostam de algum tipo de jogo. Assim como a maioria dos alunos preferem jogos virtuais a outros tipos, como representado no Gráfico 1.

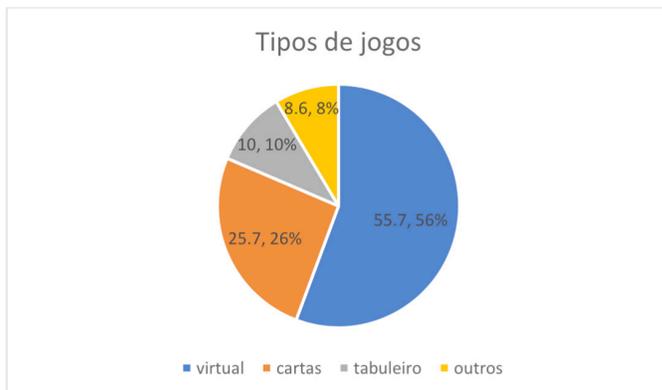


Gráfico 1. Preferência por tipo de jogos

Fonte: autor

Dos alunos que participaram da pesquisa, 94,3% considera que o jogo didático pode ser utilizado como um método de ensino eficaz, e acredita que a utilização dele em sala de aula pode facilitar na aprendizagem do conteúdo.

Ao serem questionados sobre o uso de algum tipo de jogo didático em sala de aula, 72,9% dos alunos disseram já ter participado de alguma aula em que algum professor trabalhou com esse tipo de material.

Com relação as questões a respeito da tabela periódica, a primeira questão pedia para que eles dissessem quais são as famílias ou grupos que estão representados na tabela periódica. Nessa questão, os alunos, em sua maioria, responderam parcialmente. A análise realizada está representada na Tabela 3.

| Análise      | Resposta   |
|--------------|--|
| Não sei      | Não responderam, ou escreveram não sei.  |
| Corretamente | Metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais de transição, grupo do boro, grupo do nitrogênio, calcogênios, halogênios e gases nobres.<br>Ou<br>Metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais de transição, semimetais, ametais e gases nobres. |
| Parcialmente | Aqueles que colocaram parte do que estaria correto, mas deixou algum (ns) grupo(s) ou família(s) de fora.  |

Tabela 3. Análises das respostas sobre famílias ou grupos da tabela periódica

Fonte: autor

A questão seguinte pedia que eles respondessem por que o hidrogênio não pertence a nenhum grupo ou família da tabela periódica. Nessa questão, um pouco menos da metade dos alunos respondeu corretamente. Das respostas, foram feitas as seguintes análises presentes na Tabela 4.

| <b>Análise</b> | <b>Resposta</b>  |
|----------------|--|
| Não sei        | Não responderam, ou colocaram não sei.   |
| Incorretamente | Colocaram ionização, eletronegatividade, entre outras respostas que não se encaixavam na questão.  |
| Corretamente   | Elemento mais abundante na Terra, possui algumas características distintas dos demais grupos ou famílias, possui 1 elétron na camada de valência, assim como os elementos do grupo dos metais alcalinos, porém, apresentam características um pouco distintas desse grupo. |
| Parcialmente   | Possui 1 elétron na camada de valência ou, está representado acima da família 1 <sup>a</sup> , por possuir apenas 1 elétron na camada de valência, assim como os elementos desse grupo.  |

Tabela 4. Análise das respostas da questão sobre o hidrogênio

Fonte: autor

Outra questão pedia para que eles explicassem de que forma que os lantanídeos e os actinídeos estão representados na tabela periódica. Nessa questão, mais da metade dos alunos respondeu parcialmente. A seguir, na Tabela 5, há uma análise das respostas.

| <b>Análise</b> | <b>Resposta</b>   |
|----------------|---|
| Não sei        | Não responderam, ou colocaram não sei.  |
| Corretamente   | Externos a tabela, representando os metais de transição interna.<br>Ou<br>Representados em dois períodos externos a tabela, ou abaixo da mesma. |
| Incorretamente | Qualquer resposta que não condiz com o esperado.  |
| Parcialmente   | Colocou parte do que se esperava como resposta correta.   |

Tabela 5. Análise das respostas sobre lantanídeos e actinídeos

Fonte: autor

A questão seguinte era sobre os gases nobres e sua principal característica, e com relação a ligação química que eles fazem. Nessa questão, a maior parte dos alunos respondeu corretamente. Abaixo, na Tabela 6, encontra-se a análise das respostas.

| Análise        | Resposta   |
|----------------|--|
| Não sei        | Não respondeu, ou colocou não sei.   |
| Incorretamente | Elementos instáveis, tóxicos, entre outros que não condiziam com o esperado.       |
| Corretamente   | Elementos estáveis, possuem o octeto completo, e fazem ligações entre eles mesmos. |
| Parcialmente   | Colocou apenas que são estáveis.   |

Tabela 6. Análise das respostas sobre os gases nobres

Fonte: autor

A última questão deste questionário era a respeito de um símbolo encontrado em alguns elementos da tabela periódica, o símbolo de radioatividade, e a maioria dos alunos respondeu corretamente à questão. A análise das respostas segue na Tabela 7.

| Análise      | Resposta                           |
|--------------|------------------------------------|
| Não sei      | Não respondeu, ou colocou não sei. |
| Corretamente | São radioativos.                   |
| Parcialmente | Perigos, tóxicos.                  |

Tabela 7. Análise das respostas sobre o símbolo de radioatividade

Fonte: autor

Realizando uma análise geral das respostas das questões que envolviam assuntos da tabela periódica, dadas pelos alunos, foi possível perceber que a grande maioria conseguiu responder as questões de forma parcial, ou seja, eles podiam não saber completamente sobre o conteúdo, porém, se lembravam de boa parte dele. Essa análise pode ser verificada no Gráfico 2, representado abaixo.

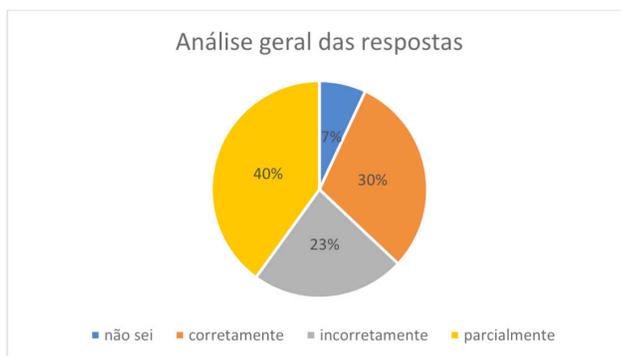


Gráfico 2. Avaliação geral das respostas dos alunos, nas questões sobre tabela periódica

Fonte: autor

Um segundo questionário foi aplicado com os alunos, após a aplicação do jogo Uno Elementar Periódico. Nesse questionário, eles fizeram suas considerações acerca do jogo trabalhado e responderam questões sobre o conteúdo de tabela periódica que estava envolvido no jogo, e que faziam um feedback com as questões respondidas previamente no primeiro questionário. Este questionário se encontra no anexo 2.

A maior parte dos alunos, cerca de 92,9%, disseram que esse jogo pode ajudar numa melhora de rendimento de aprendizagem do conteúdo que está desenvolvido no mesmo. Todos os alunos avaliaram o jogo como um instrumento de interação entre os alunos ainda que, 70% tenha se sentido confuso ou disperso, durante o desenvolvimento do jogo.

Realizando uma avaliação acerca do jogo, a maioria dos alunos disse que o jogo é dinâmico, como pode ser observado no Gráfico 3, abaixo.

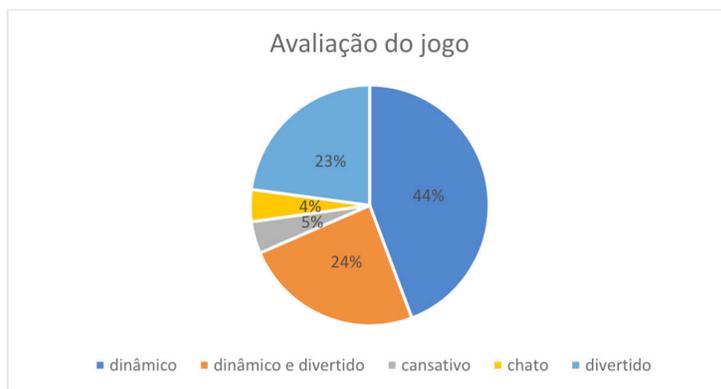


Gráfico 3. Avaliação dos alunos sobre o jogo

Fonte: autor

Ao serem questionados sobre a interação com os colegas durante o jogo, 94,3 % dos alunos relataram que houve interação entre eles. E com relação as regras do jogo, 60% dos alunos disseram que entenderam mais ou menos as mesmas, fato que pode ser justificado por ser uma experiência nova para eles, se tratando de um jogo didático, que tem como base um jogo tradicional conhecido por eles, mas que sofreu algumas modificações para que pudesse ser empregado como um material didático de química.

Ao pedir que os alunos classficassem o jogo, a maioria classificou o jogo como bom, fato que pode ser observado no Gráfico 4, apresentado abaixo.

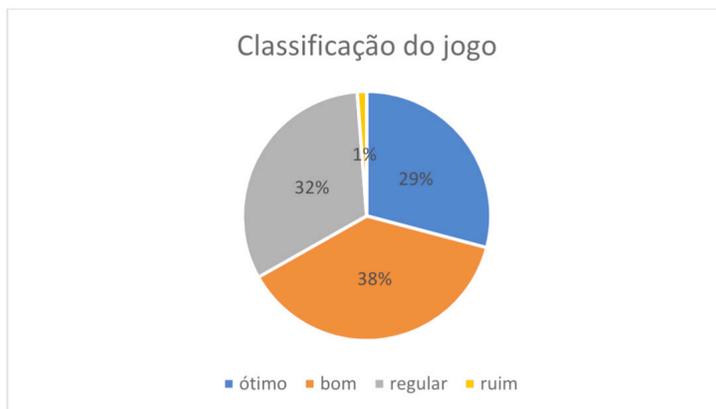


Gráfico 4. Classificação do jogo pelos alunos

Fonte: autor

Quando questionados sobre a aplicação desse jogo realizada com eles, se referindo ao jogo didático ser um método de ensino eficaz que ajuda no aprendizado do aluno, 97,1% dos alunos, ou seja, quase todos os alunos que responderam, disseram que sim, o jogo didático pode ajudar no aprendizado do aluno durante as aulas.

Partindo para as questões sobre o conteúdo de tabela periódica abordado no jogo, a primeira questão pedia que eles dissessem o porquê do elemento hidrogênio não ter sido adicionado a nenhuma das famílias ou grupos representados no jogo, e o porquê de ele estar representado nas cartas especiais reversas. Mais da metade dos alunos responderam corretamente à questão. A análise feita das respostas pode ser observada na Tabela 8.

| Análise        | Resposta  |
|----------------|---|
| Não sei        | Não respondeu, ou colocou não sei.  |
| Corretamente   | Possui características distintas dos outros elementos e é considerado o elemento mais abundando da Terra. |
| Incorretamente | Qualquer resposta que não condizia com o esperado.  |
| Parcialmente   | Colocou apenas parte da resposta considerada correta.   |

Tabela 8. Análise sobre as respostas das cartas que representavam o hidrogênio

Fonte: autor

Uma outra questão pedia que os alunos apontassem o que havia de característico nas cartas especiais de bloqueio do jogo. A maioria dos alunos responderam corretamente à questão. A análise das respostas, pode ser verificada na Tabela 9.

| <b>Análise</b> | <b>Resposta</b>   |
|----------------|---|
| Não sei        | Não respondeu, ou colocou não sei.  |
| Corretamente   | Representavam os actinídeos, que são elementos radioativos e o símbolo de bloqueio presente na carta, fazia uma associação com o símbolo de algo perigoso, ou radioativo. |
| Incorretamente | Colocou algo que não condizia com a resposta esperada.  |
| Parcialmente   | Colocou apenas parte do que foi considerado como resposta correta.  |

Tabela 9. Análise das respostas sobre as cartas de bloqueio

Fonte: autor

Outra questão pedia que eles dissessem qual era a relação dos elementos representados nas cartas 2+ de compra, com a carta de compra presente no jogo. A maioria dos alunos conseguiu responder corretamente à questão. A análise das respostas pode ser vista na Tabela 10.

| <b>Análise</b> | <b>Resposta</b>   |
|----------------|---|
| Não sei        | Não respondeu, ou colocou não sei.  |
| Corretamente   | Representavam os lantanídeos, que são elementos poucos utilizados da tabela periódica, por isso, de serem representados na carta de compra. |
| Incorretamente | Resposta que não condizia com o que foi perguntado.   |
| Parcialmente   | Colocou parte do que foi considerado como correto.  |

Tabela 10. Análise das respostas sobre a carta de compra 2+

Fonte: autor

A última questão deste questionário pedia que os alunos dissessem por que os elementos do grupo dos gases nobres foram representados na carta especial de troca, que possibilita que o jogador troque para a família ou grupo que ele deseja para que siga o jogo. Esta questão foi a que os alunos ficaram quase que divididos por igual na análise das respostas, e grande parte dos alunos não soube responder. A análise das respostas pode ser observada na Tabela 11.

| <b>Análise</b> | <b>Resposta</b>   |
|----------------|---|
| Não sei        | Não respondeu, ou colocou não sei.                          |
| Corretamente   | São elementos estáveis, que se ligam entre eles.            |
| Incorretamente | Colocou algo que não condiz com a questão.                  |
| Parcialmente   | Colocou apenas parte do que se tinha como resposta correta. |

Tabela 11. Análise das respostas sobre as cartas dos gases nobres

Fonte: autor

Realizando uma análise geral das respostas sobre o conteúdo de tabela periódica envolvido no jogo, pode ser verificado que houve um número maior de respostas corretas, como pode ser observado no Gráfico 5.

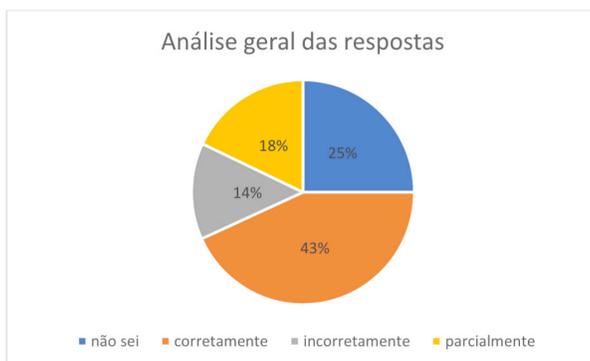


Gráfico 5. Análise geral das respostas dadas pelos alunos, nas questões que envolviam o conteúdo da tabela periódica trabalhado no jogo

Fonte: autor

Ao analisar o desempenho dos alunos a partir da análise geral de respostas (gráfico 2 e 5), pode-se perceber que no segundo questionário houve um aumento 13% nas respostas corretas e um aumento de 18% de respostas não sei. O que significou que o jogo auxiliou e promoveu alguma aprendizagem aos alunos no que diz respeito ao conteúdo trabalhado, fazendo como que eles pudessem se instruir para uma resposta correta, ou seja, eles puderam formular ou reformular a sua resposta com relação a aquela que foi dada no primeiro questionário. Observa-se também que com o aumento das respostas “não sei” que alguns alunos possam não ter entendido a real ideia envolvida no mesmo, ou fazer com que o mesmo tenha mais convicção sobre o “não saber” o conteúdo e simplesmente deixando de escolher aleatoriamente uma resposta, o que explicaria o aumento nas respostas não sei.

Esse desempenho dos alunos verificado após a aplicação do jogo, pode ser tido como um resultado onde o indivíduo passa a desenvolver sua imaginação e resolve as possíveis situações encontradas no jogo, a partir do auxílio de terceiros, que ajuda o aluno a formular e/ou reformular seus conceitos, a partir de seu conhecimento prévio, para que ele possa relacionar esse conhecimento com a novas informações que são apresentadas a eles durante o desenvolvimento da didática.<sup>9,10</sup>

Um terceiro questionário foi aplicado com os dois professores que cederam suas turmas para o desenvolvimento desse trabalho, o mesmo está presente no anexo 3.

Os professores consideraram a partir da aplicação do jogo Uno Elementar Periódico,

que o mesmo é um bom jogo didático e que trabalha de forma didática o conteúdo de tabela periódica que é abordado na utilização dele.

Eles afirmaram que utilizariam esse jogo em sala de aula para trabalhar o conteúdo de tabela periódica com seus alunos, e que puderam verificar que durante a aplicação do jogo, os alunos participaram de forma ativa.

Para os professores, um jogo didático que trabalhe com a ludicidade como o jogo aplicado, pode ser considerada sim, uma ferramenta de ensino para se trabalhar nas aulas de química. E nesse contexto, segundo Piaget, tanto o jogo como a brincadeira em si, são de extrema importância e necessidade para o desenvolvimento do indivíduo. Por isso, se faz necessário que sejam utilizadas metodologias que trabalhem com o uso de jogos lúdicos didáticos nas escolas. Assim, é tido um desenvolvimento intelectual e cognitivo, que transforma a forma de ensino-aprendizagem.<sup>11</sup>

Ao serem questionados sobre já terem utilizado em suas aulas, algum tipo de material lúdico, um respondeu que sim, e o outro que não. Onde a respeito da utilização desse tipo de material, Soares diz que, durante o processo de ensino, é necessário que se tenha uma diversificação nas formas de didática dentro da sala de aula, que surja novos experimentos que voltem a atenção dos alunos para o professor e para a disciplina em si. Isso faz com que o professor diversifique sua atuação docente, e se tratando dos jogos lúdicos, quando utilizados na escola, cria-se uma aproximação entre professor e aluno, e traz uma forma de aprendizado com divertimento, saindo um pouco da formalidade, e fazendo com que surja a construção de um conhecimento compartilhado por todos os participantes, pois há a socialização de todos.<sup>12</sup>

Por fim, foi aberto aos professores que eles pudessem dar sugestões acerca do jogo aplicado com suas turmas. Ambos disseram estar satisfeitos com o jogo e com a didática trabalhada com o mesmo, e que não fariam nenhum tipo de modificação no jogo de forma geral.

## 5 | CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas acerca do jogo Uno Elementar Periódico, tanto como material didático, como no que diz respeito ao desempenho dos alunos com sua aplicação, foi possível verificar que esse jogo satisfaz a parte didática, que trabalha de forma eficaz o conteúdo de tabela periódica, como lúdica, que envolve a interação e diversão e desafio aos alunos, pois promoveu uma melhora de 13% no índice de respostas corretas de acordo com os questionários aplicados. O jogo foi bem avaliado como ferramenta didática tanto pelos alunos como pelos professores, e no que diz respeito ao desempenho dos alunos a partir da aplicação dele, foi verificado que ele serve como ferramenta de auxílio na aprendizagem e como material de apoio complementar para que os alunos conseguissem formar ou reformular o seu aprendizado sobre tabela periódica.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me fortalecido para que eu pudesse chegar até onde cheguei, e por estar presente em todos os momentos da minha vida. À minha família e ao meu namorado, por serem as minhas principais motivações para ser alguém melhor e ir em busca dos meus objetivos. Aos meus amigos A. A. Zacarias, A. L. da S. Rocha, J. R. da Silva e R. R. do Nascimento por estarem ao meu lado durante essa caminhada, me ajudando e motivando. Amo infinitamente todos vocês. Agradeço também ao meu orientador G. Testa, que teve uma grande contribuição em minha formação e me auxiliou no desenvolvimento desse trabalho, aos demais professores que também deram a sua contribuição, e a todos aqueles que, de algum modo, estiveram presentes e me apoiaram para que eu pudesse chegar até aqui. Obrigada, a todos de coração.

## REFERÊNCIAS

1. SOARES, M.H.F.B, CAVALHEIRO, E.T.G. O ludo como um jogo para discutir conceitos em termoquímica. Química Nova na Escola, n. 23, p. 27-31, **2006**.
2. FIALHO, N. N. Os Jogos Pedagógicos como Ferramentas de Ensino. Disponível em: <http://quimimoreira.net/Jogos%20Pedagogicos.pdf>, acessada em outubro de 2017.
3. RAU, M, C, T, D. A ludicidade na educação: uma atitude pedagógica. 2. Ed. Ver., atual. e ampl.. – Curitiba: Ibpex, **2011**. – (Série Dimensões da Educação)
4. MOYLES, J. R. Só brincar? O papel do brincar na educação infantil. Tradução: Maria Adriana Veronese. Porto Alegre: Artmed, **2002**.
5. FIALHO, N. N. Jogos no Ensino de Química e Biologia. Curitiba: IBPEx, **2007**.
6. SILVEIRA, R. S; BARONE, D. A. C. Jogos Educativos computadorizados utilizando a abordagem de algoritmos genéticos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Informática. Curso de Pós-Graduação em Ciências da Computação, **1998**.
7. MONTIBELLER, L. O brinquedo na constituição do sujeito e como elemento precursor da escrita. IN Sérgio Antônio da S. Leite (org.), Alfabetização e Letramento- Contribuições para as Práticas Pedagógicas. Campinas, SP: Editora Komedi, **2003**.
8. KISHIMOTO, T. M. (Org.). Jogo, brinquedo, brincadeira e a educação. 11. ed. São Paulo: Cortez, **2008**.
9. VYGOTSKY, Lev S. A formação Social da Mente. São Paulo: Martins Fontes, **1991**.
10. POZO, J.I. Teorias Cognitivas da Aprendizagem. 3ª ed. (Trad. J.A. Llorens). Porto Alegre: Artes Médicas, 284 p, **1998**.

11. PIAGET, J. A formação do símbolo na criança. 3ª ed. Rio de Janeiro: Editora Zahar, **1973**.

12. SOARES, M. H. F. B.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, **2004**.

## O CONCEITO DE LIGAÇÃO QUÍMICA NO LIVRO DIDÁTICO

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 03/09/2020

### **Olívia Maria Bastos Costa**

Universidade Estadual de Feira de Santana –  
UEFS, Departamento de Ciências Exatas  
Feira de Santana – Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/2112561147423766>

### **Gislene Santos Silva**

Universidade Estadual de Feira de Santana –  
UEFS, Departamento de Ciências Exatas  
Feira de Santana – Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/5621079781702870>

### **Marcelo Alves Lima Júnior**

Universidade Estadual de Feira de Santana –  
UEFS, Departamento de Ciências Exatas  
Feira de Santana – Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/2189740368497912>

**RESUMO:** Visto que o livro didático é uma das principais fontes de estudo para professores e estudantes no ensino básico e que o assunto de ligação química é essencial para compreender as propriedades da matéria, bem como outros conteúdos de química subsequentes, este trabalho tem como objetivo analisar a abordagem do conteúdo de ligação química nos livros didáticos *Vivá Química* (NOVAES; ANTUNES, 2016) e *Química 1* (CISCATO et al., 2016), ambos aprovados no PNLD 2018. Para tanto, analisou-se os livros levando em consideração os seguintes aspectos: conceito de ligação química; definição dos tipos de ligação química; critérios

utilizados para classificar o tipo de ligação formada entre átomos e o estudo das teorias de ligação química. Os resultados da análise indicam que os livros não apresentam uma abordagem que favoreça o ensino significativo de conceitos, modelos e linguagem científica adequada para o ensino de ligação química.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ligação química, conceito, aprendizagem significativa, livro didático.

### THE CONCEPT OF CHEMICAL BONDING IN DIDACTIC BOOK

**ABSTRACT:** Since the textbook is one of the main sources of study for teachers and students in basic education and the subject of chemical bonding is essential to understand the properties of matter, as well as other subsequent chemistry contents, this work aims to analyze the approach of chemical bonding content in textbooks *Vivá Química* (NOVAES; ANTUNES, 2016) and *Química 1* (CISCATO et al., 2016), both approved in PNLD 2018. Therefore, the books were analyzed taking into account the following aspects: concept of chemical bonding; definition of the types of chemical bonding; criterion used to classify the type of bond formed between atoms and the study of chemical bonding theories. The results of the analysis indicate that the books do not present an approach that favors the significant teaching of concepts, models and scientific language suitable for the teaching of chemical bonding.

**KEYWORDS:** Chemical bond, concept, significant learning, didactic book

## 1 | INTRODUÇÃO

Segundo dados do Programa Nacional do Livro Didático (PNLD), em 2018 foram distribuídos cerca de 153.899.147 livros didáticos beneficiando 31.137.679 alunos da educação básica no Brasil, levando em consideração esses dados podemos considerar que os livros didáticos fazem parte do cotidiano de praticamente todos os alunos do Brasil, sejam de escolas públicas ou privadas.

Apesar da quantidade de recursos digitais disponíveis, o livro didático permanece sendo o principal material de consulta utilizado nas escolas, principalmente nas escolas públicas. O livro didático não se atém ao aluno, mas permeia toda cultura da escola pois, é utilizado por muitos professores como um “guia” para organizar os conteúdos de modo que estes sejam utilizados como material de consulta para a organização do currículo (SOUZA; GARCIA, 2013).

Sobre o livro didático Santos e Martins (2011) consideram que:

Mas, o livro não pode ser considerado como um instrumento de informações prontas, onde o educando reproduza apenas pensamentos e respostas elaboradas, a partir de conhecimentos simplificados apresentados pelos mesmos, que nem sempre estão conectados à realidade da comunidade em que o aluno está inserido (SANTOS; MARTINS, p.21, 2011).

Pensando na importância do livro didático (LD) para toda comunidade escolar e sabendo que este se encontra diretamente relacionado com a cultura da escola é importante ter um olhar especial para os livros didáticos. Desse modo, esse material deve apresentar características que facilitem o processo de ensino-aprendizagem e que apresente os conceitos de forma correta, cabendo ao professor realizar uma análise do LD previamente a sua utilização. (SANTOS; MARTINS, 2011)

Um dos conteúdos abordados nos livros de química do ensino médio é Ligação Química. A ligação química pode ser definida como uma força resultante das interações eletrostáticas entre elétrons (carga negativa) e núcleos (carga positiva) de átomos distintos. A depender da relação carga nuclear / raio atômico dos átomos envolvidos na interação tem-se a formação de um determinado tipo de ligação química. Para cada tipo de ligação têm-se propriedades características da matéria e essas são consideradas para escolha da aplicabilidade dos materiais. Tendo isso em vista, o estudo das teorias de ligação química é fundamental para compreender as propriedades da matéria, conseqüentemente, para a escolha do uso dos materiais (VIVEIROS, 2009).

Diante da importância do assunto de ligação química torna-se essencial que ele seja compreendido e significado pelo aprendiz por meio do ensino de conceitos, vislumbrando contribuir para uma aprendizagem significativa, assim como proposto por David Ausubel. Diante disso, esse trabalho tem como objetivo compreender como o assunto de ligação química é abordado em dois livros didáticos do ensino médio a partir da perspectiva da aprendizagem significativa.

## 2 | A TEORIA DA APRENDIZAGEM SIGNIFICATIVA

A Teoria da Aprendizagem Significativa teve início nos trabalhos do psicólogo norte-americano David Paul Ausubel na década de 60. Essa teoria busca explicar os processos que influenciam na aprendizagem de conhecimentos como: aquisição, transformação, armazenamento, recuperação e emprego de informações, considerando no processo de aprendizagem os fatores afetivo-sociais (PELIZZARI et al., 2002).

Para Moreira (2012) a aprendizagem significativa se dá através da interação de conceitos novos com os conceitos já existentes nos indivíduos, estes, chamados de subsunçor, auxiliam a aprendizagem de conceitos novos e o aprimoramento daqueles já existentes.

Em termos simples, subsunçor é o nome que se dá a um conhecimento específico, existente na estrutura de conhecimentos do indivíduo, que permite dar significado a um novo conhecimento que lhe é apresentado ou por ele descoberto. Tanto por recepção como por descobrimento, a atribuição de significados a novos conhecimentos depende da existência de conhecimentos prévios especificamente relevantes e da interação com eles (MOREIRA, 2012, p.2).

Uma ideia importante da teoria da aprendizagem significativa é a de estrutura cognitiva do indivíduo, que é um espaço mental organizado, no qual os conceitos que o indivíduo adquiriu ao longo da vida criam novos significados, se relacionando com novos conhecimentos. Entende-se que as relações que podem existir entre os conceitos são mais responsáveis pela complexidade do processo do que a quantidade de conceitos existentes. Esse conjunto de conhecimentos é hierarquizado sendo que existe uma organização na estrutura cognitiva do indivíduo de acordo com o grau de abstração e de generalização (PELIZZARI et al., 2002).

alguns subsunçores são mais gerais, mais inclusivos do que outros, mas essa hierarquia não é permanente, à medida que ocorrem os processos de diferenciação progressiva e reconciliação integrativa a estrutura cognitiva vai mudando. (MOREIRA, 2012, p. 18)

A segunda ideia fundamental da teoria de Ausubel é a existência de uma interação entre os conhecimentos que se deseja aprender com aqueles já assimilados e armazenados na estrutura cognitiva do indivíduo. A interação entre os conhecimentos novos e os conhecimentos presentes na estrutura cognitiva, segundo a teoria da aprendizagem significativa, pode ocorrer de duas maneiras: 1. Interação substantiva (não-litera e não-arbitrária); 2. Interação por associações literais e arbitrárias (FELICETTI e PASTORIZA, 2015).

É importante reiterar que a aprendizagem significativa se caracteriza pela interação entre conhecimentos prévios e conhecimentos novos, e que essa interação é não-litera e não-arbitrária. Nesse processo, os novos

conhecimentos adquirem significado para o sujeito e os conhecimentos prévios adquirem novos significados ou maior estabilidade cognitiva. (MOREIRA, 2012, p.2)

No caso de uma interação substantiva entre os novos conhecimentos e os conhecimentos prévios do aprendiz tem-se uma ressignificação do conhecimento já adquirido e daquele recém-adquirido de modo que o aprendiz poderá expressá-los com suas próprias palavras. Esse tipo de interação é característico da aprendizagem significativa. Já no caso da interação por associações literais e arbitrárias tem-se que o novo conhecimento é simplesmente inserido na estrutura cognitiva, sem produção de significado e nem uma ressignificação, portanto, favorecendo uma aprendizagem por memorização mecânica. Nesse tipo de aprendizagem, o aprendiz utiliza o conhecimento memorizado apenas para fazer uma avaliação escolar e logo depois essa informação adquirida é esquecida (PELIZZARI et al., 2002).

Segundo Moreira (2011), a teoria da aprendizagem de Ausubel descreve alguns fatores que podem sinalizar para o tipo de aprendizagem estabelecida na estrutura cognitiva do aprendiz: o primeiro traz que o indivíduo precisa ter vontade de aprender o que está sendo ensinado, caso contrário, a aprendizagem não será significativa e sim mecânica; o segundo leva em consideração o material didático, pois a qualidade deste material interfere na aprendizagem, uma vez que o mesmo permite o contato entre o aprendiz e o novo conhecimento.

O material didático deve apresentar uma sequência lógica de ideias claras e organizadas para torna-se um material potencialmente significativo, como é apresentado por Moreira (2011, p.28) “Quando o material de aprendizagem não é potencialmente significativo (não relacionável de maneira substantiva e não-arbitrária à estrutura cognitiva), não é possível a aprendizagem significativa”.

Considerando os fatores supracitados que contribuem para a aprendizagem significativa, ressaltamos a importância do papel do professor e do material didático utilizado. Sendo assim, o ideal é que o professor investigue e reconheça os conhecimentos prévios dos alunos para direcionar melhor o planejamento da aula e garantir condições para uma maior interação entre os conhecimentos prévios e os que serão aprendidos. A respeito do material didático, aqui destacamos o livro didático, este deve apresentar um conteúdo que estabeleça relação com os conhecimentos prévios (subsunçores) dos alunos, favorecendo a aprendizagem significativa. Mas ressaltamos que os subsunçores variam de acordo com as vivências dos alunos, principalmente se considerarmos, por exemplo, regiões e culturas diferenciadas (GUIMARÃES, 2009).

### 3 | O ENSINO DE CONCEITOS E FATOS

Segundo Coll et al. (1998) existe o ensino de fatos e de conceitos e estes são adquiridos mediante processos de aprendizagem distintos. Enquanto os fatos são aprendidos de modo memorístico, pois os mesmos por si só não têm qualquer significado, o ensino de conceitos baseia-se na aprendizagem significativa, na qual o aprendiz compreende e dar sentido à informação nova.

Os factuais são fatos, acontecimentos, situações, dados e fenômenos concretos e singulares/pontuais. Exemplos deles seriam a idade de uma pessoa, a data da conquista de um território, a localização ou altura de uma montanha, os nomes, os códigos, os axiomas, etc. Os conceitos são acepções de fatos, objetos ou símbolos que têm características comuns. Como exemplos temos que saber o que é mamífero, densidade, impressionismo, função, sujeito, romantismo, demografia, nepotismo, cidade, potência, concerto, cambalhota, etc. (FRASSON; LABURÚ; ZOMPERO, 2019).

A diferença entre a informação factual e conceitual é sutil, porque a diferença não está no objeto a ser aprendido e sim no processo de aprendizagem, conforme as características desse processo pode-se dizer que o aprendiz adquiriu dados, sem compreensão ou, se adquiriu conceitos. Os fatos são adquiridos de uma só vez e consiste no uso do processo de repetição para ocorrer à cópia literal de frases a serem aprendidas, não sendo necessário compreender os fatos. Após a utilização dos fatos, eles são esquecidos rapidamente. Enquanto na aprendizagem de conceitos a compreensão dos mesmos é adquirida gradativamente através da relação com os conhecimentos prévios de que o aprendiz dispõe em sua estrutura cognitiva, o esquecimento dos conceitos ocorre de maneira mais lenta e gradativa (COLL et al., 1998).

Assim, a aprendizagem de um conceito não é uma apropriação instantânea que se faz de algo como se nada mais houvesse atravessando as relações entre o sujeito e a palavra, mas um processo de construção que ocorre mediado pela linguagem, na medida em que, ao se falar sobre o conceito, vão se modificando os modos de compreender/dizer sobre ele, fazendo com que a palavra, ao ser expressa, contenha em si um jogo intenso de forças sociais (CARLINO, 2012, p.6).

Para Carlino (2012) o processo de aprendizagem de um conceito é complexo e varia de indivíduo para indivíduo, pois este se relaciona com as vivências de cada um, por mais que os indivíduos tenham características sociais muito parecidas, ainda assim vão existir diferenças de como o conceito vai relacionar-se com outros conceitos pré-estabelecidos e com vivências de cada pessoa, sendo assim o conceito se configura de forma muito singular.

## 4 | O ENSINO DE LIGAÇÃO QUÍMICA: ALGUMAS CONCEPÇÕES

O ensino da Química está relacionado com a utilização de modelos teóricos, sem os quais a aprendizagem torna-se meramente descritiva, no entanto quando os professores utilizam determinados modelos é comum que os alunos estabeleçam relações entre os modelos e os conhecimentos já adquiridos no cotidiano. Assim, é necessário atenção às relações construídas para que não se estabeleçam conceitos distorcidos. O conceito de ligação química, por exemplo, pode ser entendido de forma equivocada em decorrência, do nível de abstração que este requer (FERNANDEZ; MARCONDES, 2006).

De acordo com Mortimer, Mol e Duarte (1994) alguns livros didáticos costumam dar características humanas às partículas químicas. Essa abordagem pouco favorece a compreensão sobre o processo de formação da ligação química, levando a crer que as partículas têm poder de escolha e, essa compreensão equivocada pode gerar um obstáculo para entender que o processo envolve um balanço de energia potencial. Como mostrado na citação:

Apesar disso, a maioria dos livros didáticos de Química destinados ao Ensino Médio abordam a ligação química numa visão determinística e antropomórfica, se referindo a "átomos com tendência a perderem ou a ganharem elétrons para completar o octeto". Na maioria dos livros didáticos mais adotados não é usada, por exemplo, uma abordagem relacionando a formação da ligação química ao abaixamento da energia potencial do sistema, o que, aí sim, poderia ser considerada uma explicação para a estabilidade. (MORTIMER; MOL; DUARTE, 1994, p. 243)

Fernandez e Marcondes (2006) em sua pesquisa sobre as concepções dos estudantes a respeito de ligação química listaram as categorias em que os mesmos têm mais dificuldades " a) confusão entre ligação iônica e covalente ; b) antropomorfismos; c) regra do octeto; d) geometria das moléculas e polaridade; e) energia nas ligações químicas e f) representação das ligações."(p.20).

A teoria do octeto e o uso do diagrama de Pauling, por exemplo, também são apresentados de forma equivocada, geralmente são utilizadas como regras absolutas, usadas para memorizar o conteúdo, levando os alunos a simplificarem fenômenos em simples regras. Entretanto não podem ser simplificados, pois na natureza o comportamento dos elementos químicos não seguem regras como as vezes é ensinado, corroborando para a aprendizagem mecânica, memorística e que pouco favorece a aprendizagem significativa (MILARÉ, 2007).

Outro aspecto considerável é o emprego de algumas palavras que tem significados distintos no campo da Química quando comparado com sua utilização no cotidiano do aluno, por exemplo, as autoras Fernandez e Marcondes (2006) citam:

A palavra "compartilhar" tem significado muito específico em Química. Um par de elétrons compartilhado significa que o par de elétrons existe em algum

lugar entre os átomos na molécula. Já na linguagem do dia-a-dia, compartilhar significa possuir ou usar conjuntamente (FERNANDEZ; MARCONDES, 2006, p.21)

Nesta perspectiva, Fernandez e Marcondes (2006) ressaltam que é importante que os professores conheçam quais são as concepções errôneas dos estudantes a fim de evitar obstáculos para a aprendizagem dos fenômenos químicos, pois conhecendo os pontos de fragilidade eles terão mais clareza no planejamento da ação pedagógica, oportunizando uma aprendizagem significativa dos modelos e de outros conteúdos a partir deles.

## 5 | METODOLOGIA

Essa pesquisa tem como abordagem metodológica a pesquisa qualitativa. De acordo com Alves (1991, p.54) não existe uma definição concreta para a pesquisa qualitativa, uma vez que há uma abrangência em denominações, como “naturalista, pós-positivista, antropológica, etnográfica, estudo de caso, humanista, fenomenológica, hermenêutica, idiográfica, ecológica, construtivista, entre outras” de origens e enfoques distintos, entretanto, alguns aspectos peculiares da pesquisa qualitativa auxiliam no seu reconhecimento. Segundo Godoy (1995), a pesquisa qualitativa:

Parte de questões ou focos de interesses amplos, que vão se definindo à medida que o estudo se desenvolve. Envolve a obtenção de dados descritivos sobre pessoas, lugares e processos interativos pelo contato direto do pesquisador com a situação estudada, procurando compreender os fenômenos segundo a perspectiva dos sujeitos, ou seja, dos participantes da situação em estudo (GODOY, 1995, p.58).

O procedimento técnico utilizado foi o de pesquisa bibliográfica. Para Gil (2002, p. 44) “a pesquisa bibliográfica é desenvolvida com base em material já elaborado, constituído principalmente de livros e artigos científicos [...] Os livros constituem as fontes bibliográficas por excelência” (GIL, 2002, p. 44).

A pesquisa foi direcionada à análise de livros didáticos, visto que eles são a principal fonte de estudo para alunos e planejamento dos professores da educação básica. Foram selecionados para análise dois livros, aprovados pelo PNLD 2018, que são adotados em algumas escolas públicas e privadas. São eles:

1. LD1: NOVAIS, V. L. D.; ANTUNES, M. T. Vivá: Química. 1. ed. Curitiba: Positivo, 2016. v. 1.
2. LD2: CISCATO, C. A. M. et al. Química. 1. ed. São Paulo: Moderna, 2016. v. 1.

Inicialmente foi realizada uma leitura dos capítulos referentes ao conteúdo de ligações químicas, a fim de identificar a abordagem adotada pelos autores. Em seguida, foi realizada uma análise dos capítulos e a coleta de trechos buscando identificar a existência dos seguintes aspectos: 1. Conceito de ligação química; 2. Definição dos tipos de ligação

química; 3. Critérios utilizados para classificar o tipo de ligação formada entre átomos e 4. Estudo das teorias de ligação química, ou seja, modelos que explicam a formação. Vale destacar que nesta pesquisa os exercícios, apresentados nos livros, não foram analisados.

Os critérios de análise escolhidos baseiam-se na abordagem utilizada no livro didático Química no Contexto: Água, Ar atmosférico e Solo (VIVEIROS, 2009), os quais são considerados relevantes para a compreensão do assunto Ligação Química, favorecendo a aprendizagem de conceitos de forma significativa.

Viveiros (2009) em seu livro didático defende o ensino de química formativo e não meramente informativo, bem como trabalha os conceitos químicos de forma contextualizada, estabelecendo conexão entre o contexto (Água, Ar atmosférico e Solo) e os conteúdos da Química, por exemplo, ligação química, entre outros, relacionados ao contexto. Para auxiliar a compreensão dos conceitos científicos, a autora trabalha-os num nível mais detalhado nos capítulos chamados de “APOIO”. A partir dessa abordagem, defendemos nesta pesquisa que o ensino de conceitos, a partir dos critérios de análise supracitados, favorece a promoção da aprendizagem de conceitos de forma mais significativa.

## 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Análise do livro didático LD1

No livro didático LD1, as ligações químicas iônicas e covalentes são abordadas no capítulo 6. “Ligações Químicas: uma primeira abordagem”, enquanto ligação metálica é abordada no capítulo 5. “Classificação periódica dos elementos químicos”. Os resultados obtidos através da análise dos capítulos estão dispostos na Tabela 1.

| Critérios de análise                     | Coleta de dados no livro didático   |
|--|---|
| Conceito de Ligação Química              | Não foi identificado na análise nenhum conceito à cerca de ligações químicas.   |
| Definição dos tipos de ligações químicas | <p>“Ligação iônica é um tipo de ligação que se dá por meio da atração entre ions de carga opostas” (p.120)</p> <p>“Ligação covalente ou molecular é a que se dá por compartilhamento de par de elétrons” (p. 125).</p> <p>“Tendo em vista a baixa atração do núcleo pelos elétrons mais externos, o modelo usado para explicar as propriedades dos metais supõe que esses elétrons possam se mover com liberdade entre os vários cátions metálicos [...] Esses cátions, geometricamente dispostos, ficam, portanto, imerso em uma “nuvem” ou “mar” de elétrons fracamente atraídos pelos seus núcleos. Esses elétrons móveis que constituem o chamado gás eletrônico funcionam como uma verdadeira cola que unem os cátions e explicam a alta condutividade elétrica e térmica dos metais” (p. 114)</p> |

|   |   |
|---|---|
| <p>Critérios utilizados para classificar o tipo de ligação formada entre átomos</p> | <p>“Os elementos dos grupos 14, 15, 16 e 17, além do hidrogênio, participam geralmente de ligações covalentes quando ligados a elementos desses mesmos grupos” (p. 129),</p> <p>“os elementos dos grupos 16 e 17 também podem participar de ligações iônicas quando são ligados a elementos dos grupos 1 e 2” (p. 129).</p> <p>Não foi encontrado critérios para a formação da ligação metálica.</p>  |
| <p>Estudo das Teorias de Ligação Química</p>  | <p>“Para que o sódio (Na) atinja a configuração eletrônica de um gás nobre, ou seja, tenha 8 elétrons na última camada, é necessário que perca seu último elétron; [...] Para que o mesmo aconteça com o cloro (Cl) é preciso que ele aumente em seu número de elétrons, isto é que ganhe um elétron e fique com a configuração do argônio (<math>_{18}\text{Ar}</math>). [...] Na ligação iônica tem sempre transferência de elétrons. [...] Como os íons <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> têm cargas de sinais opostos eles se atraem [...] Já dissemos que os átomos se ligam de modo que o conjunto formado tenha maior estabilidade. Estudos posteriores permitem que essa ideia de maior estabilidade seja traduzida em termos de menor energia potencial [...]”(p.121,122).</p> <p>“Na ligação entre dois átomos de cloro, Cl, ambos precisam de um elétron para se estabilizar. Nesse caso, forma-se um par eletrônico para o qual cada um dos átomos de cloro fornece um elétron, que passa a ser compartilhado pelos dois átomos. Esse tipo de ligação é chamado de covalente. Ela é formada pelo compartilhamento de par(es) de elétrons” (p. 125).</p> <p>“Tendo em vista a baixa atração do núcleo pelos elétrons mais externos, o modelo usado para explicar as propriedades dos metais supõem que esses elétrons possam se mover com liberdade entre os vários cátions metálicos. [...]Esses cátions, geometricamente dispostos, ficam, portanto, imerso em uma “nuvem” ou “mar” de elétrons fracamente atraídos pelos seus núcleos. Esses elétrons móveis que constituem o chamado gás eletrônico funcionam como uma verdadeira cola que unem os cátions e explicam a alta condutividade elétrica e térmica dos metais” (p.114).</p> |

Tabela 1. Coleta de dados no livro didático LD1

Fonte: próprio autor

No livro didático LD1, os autores apresentam a ligação metálica no capítulo 5, anterior ao capítulo destinado a abordagem das ligações químicas, a fim de explicar a condutividade elétrica dos metais. Esse é um aspecto que está em desarmonia com um dos fatores que, segundo Moreira (2011), é descrito pela Teoria da Aprendizagem Significativa, que trata da importância da sequência lógica de ideias em um material didático para que ele seja potencialmente significativo. Entendemos que a melhor sequência seria apresentar o conceito de ligação química, diferenciar os tipos de ligação e por fim exemplificar a partir de uma propriedade da matéria.

No capítulo 6, as ligações iônicas e covalentes são definidas, entretanto o conceito de ligação química não é apresentado. A explanação do conteúdo sinaliza que as ligações

químicas se diferenciam pela atuação dos elétrons de valência dos átomos em que, o “compartilhamento de par(es) de elétrons” “para se estabilizar” (p.125) caracteriza a ligação covalente e, o ganho e perda de elétrons para que “atinja a configuração eletrônica de um gás nobre” (p.121) caracteriza a ligação iônica. Esse tipo de abordagem pode favorecer a aprendizagem factual, meramente memorística, sem atribuição de significado por parte dos estudantes. Acreditamos que para melhor compreensão é necessário apresentar o conceito de estabilidade energética e das energias envolvidas na formação da ligação iônica, por exemplo, energia de ionização (perda de elétron), afinidade eletrônica (ganho de elétron), entre outras.

Sobre o estudo de ligação metálica, é dito que o “gás eletrônico funcionam como uma verdadeira cola que une os cátions”, distorcendo o conceito de ligação metálica, pois traz a nomenclatura “gás eletrônico” que por si só não é explicativa e, além disso associa o mesmo a uma “verdadeira cola”, como se a ligação fosse algo concreto, distanciando-se do conceito de força eletrostática. No mesmo capítulo a ligação metálica é caracterizada como “uma “nuvem” ou “mar” de elétrons fracamente atraídos pelos seus núcleos ou ainda como um “gás eletrônico” que “funcionam como uma verdadeira cola que unem os cátions” (p.14). Na definição apresentada, a nomenclatura “gás eletrônico” por si só não é explicativa, além disso, associa a mesma a uma “verdadeira cola”, como se a ligação fosse algo concreto, distanciando o conceito da compreensão de força eletrostática. O uso da analogia entre força atrativa e a “cola” pode tornar-se um obstáculo ao aprendizado significativo.

Na definição de ligação metálica os autores fazem relação entre o tipo de ligação e as propriedades da matéria, esse é um aspecto a ser valorizado, a fim de vincular o conceito ao que é mais próximo do cotidiano dos alunos, contribuindo assim para a aprendizagem significativa.

Quanto aos critérios utilizados para classificar o tipo de ligação formada entre átomos, os autores associam os elementos químicos dos diferentes grupos da tabela periódica como forma de prever o tipo de ligação química a ser formado, mas não explica como as propriedades elétricas dos elementos daquele grupo influenciam na formação da ligação química.

A associação entre tipo de ligação e posição do elemento químico na Tabela periódica pode levar a equívocos, pois são as propriedades da matéria que sinalizam o caráter da ligação química (iônica, metálica, covalente) e não a posição dos elementos. Essa abordagem pode dificultar a construção do conhecimento químico, levando a criação de regras e exceções contribuindo para o ensino de fatos, caracterizado pela aprendizagem memorística e, sem qualquer significado. Para a formação da ligação metálica não foi mencionado nenhum critério.

Quanto à formação da ligação iônica, os autores explicam-na através da Teoria do Octeto, no entanto, Lewis, em sua teoria, explica a estabilidade dos átomos que formam o

octeto ligando-se via compartilhando elétrons, ou seja, na formação da ligação covalente. (VIVEIROS, 2009).

Neste sentido, há uma distorção da Teoria do Octeto, o que é comum aparecer nos livros didáticos. Não houve discussão acerca das forças atrativas e repulsivas envolvendo núcleos e elétrons dos átomos na ligação covalente, sequer a influência das mesmas na estabilidade das espécies poliatômicas formadas. A força de atração é citada para explicar a formação da ligação metálica, “como uma verdadeira cola” (p.14) e na formação do composto iônico, a partir da interação de “cargas de sinais opostos” (p.122). Neste aspecto, a abordagem torna-se superficial e traz uma analogia equivocada, pois conceitua a ligação metálica como algo concreto, palpável, distanciando-se assim da ideia de força eletrostática. Este tipo de abordagem acaba por dificultar a aprendizagem significativa, pois leva o estudante à obtenção de fatos sem a compreensão dos conceitos.

## 6.2 Análise do Livro didático LD2

No livro didático LD2, o conteúdo ligação química é abordado no tema 3 – “As ligações químicas: como relacionar modelos da estrutura da matéria e as propriedades de diferentes matérias?” do capítulo 3 intitulado “Elementos químicos e tecnologia: modelos sobre a constituição da matéria”. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

| Critérios de análise   | Coleta de dados no livro didático   |
|--|---|
| Conceito de Ligação Química  | “Podemos dizer que existe uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos quando as forças que atuam entre eles são tais que levam à formação de um agregado com suficiente estabilidade que torne conveniente considerá-lo uma espécie independente” (p. 119).   |
| Definição dos tipos de ligações químicas                                     | <p>[...] como os íons de cargas opostas se atraem (atração eletrostática), ocorre a formação da ligação iônica” (p.119)</p> <p>“A ligação se forma quando essas forças eletrostáticas de atração e repulsão eventualmente se equilibram e cada núcleo passa a atrair os dois elétrons que compõem o par compartilhado, o que caracteriza uma ligação covalente” (p. 119).</p> <p>“Assim, propõe-se que a estrutura dos metais consiste num conjunto de cátions e elétrons que por sua vez, podem se movimentar nessa estrutura” (p. 124).</p> |
| Critérios utilizados para classificar o tipo de ligação formada entre átomos | “Geralmente, quando a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos em uma ligação é menor que 1,5, o caráter da ligação é predominantemente covalente. Quando a diferença de eletronegatividade é superior a 1,6, ela pode ser considerada uma ligação que possui caráter predominantemente iônico” (p. 124).   |

|  |   |
|--|---|
| <p>Estudo das Teorias de Ligação Química</p> | <p>“Considerando a regra do octeto, os átomos de substâncias como o cloreto de sódio e a sacarose se combinam por meio das ligações químicas e, ao perderem, receberem ou compartilharem elétrons, adquirem a configuração eletrônica de um gás nobre no estado fundamental. A regra do octeto é uma ferramenta muito útil [...] mas vale ressaltar que, além de apresentar exceções, ela não explica a causa da estabilidade adquirida pelos átomos ao se ligarem” (p. 116).</p> <p>“[...] o cloreto de sódio é formado por cátions (Na<sup>+</sup>) e por ânions (Cl<sup>-</sup>) que são íons provenientes de um átomo pouco eletronegativo (sódio) e de um átomo muito eletronegativo (cloro). Quanto maior a diferença entre as eletronegatividades dos átomos que interagem, maior a possibilidade de essa interação resultar em íons. E como os íons de cargas opostas se atraem (atração eletrostática), ocorre a formação da ligação iônica”(p.119).</p> <p>“Durante a aproximação de dois átomos de hidrogênio há repulsão eletrostática entre os elétrons, da mesma forma que entre seus prótons, enquanto entre o próton de um átomo e o elétron de outro há atração. A ligação se forma quando essas forças eletrostáticas de atração e repulsão eventualmente se equilibram e cada núcleo passa a atrair os dois elétrons que compõe o par compartilhado, o que caracteriza uma ligação covalente” (p. 121)</p> |
|--|---|

Tabela 2. Coleta de dados no livro didático LD2

Fonte: próprio autor

Os autores do livro LD2 apresentam, no mesmo capítulo, definições gerais para ligação química e os tipos de ligações (iônica, covalente e metálica), sendo uma característica positiva por estar em concordância com uma sequência lógica de ideias, assim como descrito pela teoria de Ausubel. No entanto, a definição de ligação química está associada a “formação de um agregado com suficiente estabilidade que torne conveniente considerá-lo uma espécie independente”, mas o que determinaria a conveniência de considerar o agregado como espécie independente? O que seria uma espécie independente? Esses termos associados ao conceito/definição de ligação química não são auto explicativos, de modo que demanda maior detalhamento para a compreensão do conceito defendido.

Quanto aos tipos de ligação química as definições apresentadas diferenciam-se a partir das partículas que interagem por forças de caráter eletrostático. Há clareza, segundo esse aspecto, sobre a diferenciação dos tipos de ligação química.

Quanto aos critérios para identificar os tipos de ligações químicas, a diferença dos valores de eletronegatividade, entre os átomos envolvidos em uma ligação, é usada como fator de identificação do tipo de ligação (iônica ou covalente). No entanto, a eletronegatividade é uma propriedade que deve ser utilizada para o cálculo do número de oxidação (nox) e a classificação da ligação covalente em polar ou apolar e não para o cálculo sugerido pelos autores, que fatalmente levará a exceções à regra de memorização

estabelecida pelo mesmo. Esse tipo de abordagem favorece a aprendizagem memorística, sem significado para os estudantes.

Assim como no livro LD1, Ciscato et al.(2016) e, LD2 explica a formação das ligações iônica, metálica e covalente através da aquisição da configuração eletrônica de um gás nobre, distorcendo o conceito de Lewis a respeito de sua teoria. No capítulo analisado não foi identificado os fatores energéticos associados a força de atração que mantém os átomos ligados nos tipos de ligação o que dificulta a compreensão mais significativa e corrobora com a aprendizagem factual. Defendemos que para a compreensão da formação das ligações químicas é fundamental a exposição dos conceitos de afinidade eletrônica, ionização, energia de ligação, energia potencial, entre outros.

## 7 | CONCLUSÃO

De acordo com os critérios estabelecidos na metodologia desse trabalho percebe-se que os livros analisados, no assunto de ligação química, trabalham com o ensino de conhecimentos factuais, reforçando algumas regras de memorização e, em algumas situações, fazendo uso de linguagem não científica, através de terminologias inadequadas ao nível de abstração do assunto, além disso, não discutem os fatores energéticos para a formação das ligações químicas e em alguns aspectos o assunto é abordado de maneira superficial e/ou distorcido.

Os aspectos analisados, nos livros, sinalizam que a abordagem do assunto de ligação química pouco favorece a aprendizagem de conceitos de modo significativo, reforçando-se a aprendizagem de fatos sem compreensão conceitual.

Este estudo evidencia a importância da análise e discussão prévia dos livros pelos professores, a fim de identificar a abordagem proposta dos conteúdos e contribuir para o planejamento do ensino de química voltado para a aprendizagem mais significativa e, portanto, mais correlacionada com o cotidiano.

## REFERÊNCIAS

ALVES, A. J. O Planejamento de pesquisas Qualitativas em Educação. Caderno de Pesquisas, São Paulo, n. 77, p. 53-61, maio 1991.

BRASIL, Programa dos Livros Dados estatísticos. Disponível em:<<https://www.fnde.gov.br/index.php/programas/programas-do-livro/pnld/dados-estatisticos>> Acesso em: 27 ago. 2020.

CARLINO, E. P. Pensando sobre a aprendizagem de conceitos em sala de aula. Revista Educação, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 137–150, 2012.

CISCATO, C. A. M. et al. **Química**. 1. ed. São Paulo: Moderna, 2016. v. 1.

COLL, C. et al. **Os conteúdos na reforma:** Ensino e Aprendizagem de conceitos, procedimentos e atitudes. Porto Alegre: Artmed, 1998.

FELICETTI, S. A.; PASTORIZA, B. S. Aprendizagem significativa e ensino de ciências naturais: um levantamento bibliográfico dos anos de 2000 a 2013. *Aprendizagem Significativa em Revista*, Curitiba, v. 5, n. 2, p. 01-12, 2015.

FERNANDEZ, C.; MARCONDES, M. E. R. Concepções dos estudantes sobre ligações químicas. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 1, n. 24, p. 20-26, 2006.

FRASSON, F.; LABURÚ, C. E.; ZOMPERO, A. D. F. Aprendizagem Significativa Conceitual, Procedimental E Atitudinal: Uma Releitura Da Teoria Ausubeliana. *Revista Contexto & Educação*, v. 34, n. 108, p. 303–318, 2019.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa.** 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

GODOY, A.S. Uma revisão histórica dos principais autores e obras que refletem esta metodologia de pesquisa em Ciências Sociais. *Revista de Administração de empresas*, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 57-63, 1995.

GUIMARÃES, C. C.. **LIGAÇÃO QUÍMICA: DO SABER SÁBIO AO LIVRO DIDÁTICO.** 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ensino, Filosofia e História das Ciências.) - Universidade Federal da Bahia e Universidade Estadual de Feira de Santana, Salvador, 2009.

MILARÉ, T. Ligações iônica e covalente: relações entre as concepções dos estudantes e dos livros de Ciências. In: VI Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências, 6, 2007, Florianópolis. **Atas do VI ENPEC**, Florianópolis, 2007.

MOREIRA, M. A. O QUE É AFINAL APRENDIZAGEM SIGNIFICATIVA? *Quriculum*, v. 25, n. marzo, p. 29–56, 2012.

MOREIRA, M.A. Aprendizagem significativa: um conceito subjacente. *Aprendizagem Significativa em Revista*. Porto Alegre, v.1, p. 25-46, 2011.

MORTIMER; E. F.; MOL, G.; DUARTE, L. P. Regra do Octeto e Teoria da Ligação Química no Ensino Médio: Dogma ou Ciência? *Química Nova*, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 243-253, 1994.

NOVAIS, V. L. D.; ANTUNES, M. T. **Vivá:** Química. 1. ed. Curitiba: Positivo, 2016.p.118-136. v. 1.

PELLIZZARI, A.; KRIEGL, M. L.; BARON, M. P.; FINCK, N.T.L.; DOROCINSKI, S. I. Teoria de aprendizagem significativa segundo Ausubel. *Rev. PEC*, Curitiba, v.2, n.1, p.37-42, jul. 2001- jul. 2002.

SANTOS, V. A.; MARTINS, L. A. IMPORTÂNCIA DO LIVRO DIDÁTICO. *Candombá: Revista Virtual*, v. 7, n. 20, p. 20–33, 2011.

SOUZA, E. L.; GARCIA, N. M. D. O LIVRO DIDÁTICO DE CIÊNCIAS: ESCOLHA E USO PELOS SEUS PROFESSORES. In: XI Congresso Nacional de Educação Educere, 11, 2013, Curitiba. **Anais** Curitiba: 2013, p. 6532-6544

VIVEIROS, A.M.V. **Química no Contexto:** Água, Ar atmosférico e Solo. São Paulo: Livro Pronto, 2009.

## A HISTÓRIA DA QUÍMICA COMO ABORDAGEM CONTEXTUALIZADA PARA O APRENDIZADO DE ALUNOS DO ENSINO MÉDIO

Data de aceite: 01/11/2020

**Ana Deuza da Silva Soares**

UFPA.

Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/0356064047624717>

**Cliciane Magalhaes da Silva**

UFPA.

Capitão Poço – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7367656918513517>

**Jamilla de Nazaré de Oliveira Almeida**

UFPA.

Capanema – Pará

<http://lattes.cnpq.br/4819524403450951>

**Daniela Duarte de Sousa**

Universidade do Estado do Pará

Salvaterra – Pará

<http://lattes.cnpq.br/2079370927122548>

**Raimme Paola do Nascimento Pinto**

Universidade do Estado do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8326711719874493>

**Carlos Arthur Araújo Assunção**

Universidade do Estado do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/5588774978335720>

**RESUMO:** Este presente estudo verificou observar a importância da química que ocorreu ao longo da história do homem. Tendo em vista as tendências do ensino da química para a realidade a qual os alunos do ensino médio necessitam, a indigência em fazer uma interação sobre o histórico e o ensino da química, a partir de pesquisa historiográfica, passa a ser de suma importância que a química irá corroborar para a transformação de conceitos científicos que serão de grande valia para que o aluno realmente possa aprender a relevância das temáticas ensinadas em sala de aula. O presente trabalho se baseou nos modelos de pesquisa qualitativa, na qual a fundamentação foi embasada em diversos autores a partir de revisão bibliográfica. Com o intuito da valorização da história da química como ciência do ser humano possa obter sua real importância nas escolas, e em especial para os alunos do ensino médio é necessário que se observe que este estudo não dever estar ancorado apenas em o simples fato de decorar datas e nomes; será necessário que a elaboração do plano de aula dos docentes envolvidos nesta disciplina estejam permeados pelos conhecimentos epistemológicos a respeito da função da química como ciência para além da necessidade de realizarem provas ou exames avaliativos, estimulando o ensino descontextualizado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ciência da Química, Ensino de Química, Construção do Conhecimento, História da Química, Livros de Química.

## THE HISTORY OF CHEMISTRY AS A CONTEXTUALIZED APPROACH FOR LEARNING FROM HIGH SCHOOL STUDENTS

**ABSTRACT:** This present study verified to observe the importance of the chemistry that happened throughout the history of the man. In view of the teaching trends in chemistry for the reality that high school students need, the indigence in making an interaction about the history and teaching of chemistry, based on historiographical research, becomes of paramount importance that the chemistry will corroborate for the transformation of scientific concepts that will be of great value so that the student can really learn the relevance of the themes taught in the classroom. The present work was based on qualitative research models, in which the rationale was based on several authors based on a bibliographic review. In order to enhance the history of chemistry as a science of the human being, it can obtain its real importance in schools, and especially for high school students it is necessary to note that this study should not be anchored only in the simple fact of decorating dates and names; it will be necessary that the elaboration of the lesson plan of the teachers involved in this discipline are permeated by the epistemological knowledge regarding the function of chemistry as a science in addition to the need to carry out tests or evaluative exams, stimulating decontextualized teaching.

**KEYWORDS:** Chemistry Science, Chemistry Teaching, Knowledge Building, History of Chemistry, Chemistry Books.

### 1 | INTRODUÇÃO

A algumas ideias sobre interdisciplinaridade sempre estão surgindo para que haja interação entre disciplinas consideradas “mais difíceis” pelo aluno, e os professores sempre tentam buscar uma alternativa plausível para tornar o ensino, por exemplo, da química mais agradável. Entretanto, a construção dessas ligações entre campos de conhecimento aparentemente diferentes, envolve intensa análise epistemológica no âmbito das áreas de origem, a qual aborda tanto a determinação do objeto de estudo quanto das possibilidades de diálogo entre esses conceitos elaborados que se deseja propor em sala de aula aos discentes.

A Química basicamente estuda as transformações da matéria. Se analisarmos a história de evolução do ser humano na Terra, o início de seu desenvolvimento e os primeiros instrumentos que dispunha para atender às necessidades mais emergências de sua existência, na qual se utilizavam de seus conhecimentos empíricos aliados a elementos da natureza como: galhos de árvore, folhas de plantas medicinais já conhecidas popularmente, pedras brutas ou trabalhadas, ossos de animais, seus dentes e até seus chifres, dentre vários outros elementos rudimentares que mais traduziam uma cultura que era passada de geração para geração do que necessariamente científica. Assim, considerar a ciência como “uma linguagem para facilitar nossa leitura do mundo natural” (Chassot, 1993, p. 37). Desse modo, fica claro que a etapa inicial do desenvolvimento da química na vida do ser humano, não havia propriamente um conhecimento químico envolvido, mas uma compreensão do mundo a sua volta para atender ao cotidiano e comodidade para o homem.

Tendo em vista as novas tendências do ensino de Química e a necessidade do resgate da história dessa ciência que é tão importante e está inserida em muitas atividades na vida do ser humano, é que procura-se enfatizar através deste artigo uma pesquisa de cunho bibliográfico para buscar os fatos históricos mais relevantes de interesse não só para os discentes, como para a comunidade escolar em geral. Pois é nítido as deficiências que estão inerentes hoje no ensino de química hoje nas escolas, que já se iniciam primariamente no ambiente escolar, muito bem observado por Zanon & Maldaner (2007, p. 9), onde afirmam que:

São exemplos de limitações apontadas, desde então, no Ensino de Química praticado na Educação Básica: a carência de experimentação e de relações com o cotidiano, a descontextualização, a linearidade e a fragmentação dos conteúdos, a desconsideração da História da Química, entre outras.

A História da Química como ciência integrante da história humana, ao longo da pesquisa nos mostra que há interessantes revelações que podem ser de grande valia para os docentes em auxiliar os alunos a compreender e levar o conhecimento químico para o seu cotidiano, que irá despertar a curiosidade científica não apenas como conhecimento teórico, mas tentando através da unificação da teoria e da história, mostrar que a partir de descobertas científicas, foi possível, por exemplo, avanços da vida prática, como conquistas tecnológicas. Granger (1994, p. 113), nos convida a refletir sobre esse envolvimento do homem com a ciência e afirma que:

A ciência é uma das mais extraordinárias criações do homem, que lhe confere, ao mesmo tempo, poderes e satisfação intelectual, até pela estética que suas explicações lhe proporcionam. No entanto, ela não é lugar de certezas absolutas e [...] nossos conhecimentos científicos são necessariamente parciais e relativos.

Vários pesquisadores do ensino de química observando e manifestando sua opinião cada vez mais na valorização da História da Química como ciência e importante componente na formação tanto dos discentes como até mesmo dos docentes. Assim, Schnetzler (2002, p. 17) argumenta que:

Mesmo com relação ao conhecimento ou domínio do conteúdo a ser ensinado, a literatura revela que tal necessidade docente vai além do que habitualmente é contemplado nos cursos de formação inicial, implicando conhecimentos profissionais relacionados à história e filosofia das ciências, a orientações metodológicas empregadas na construção de conhecimento científico, as relações entre Ciência, Tecnologia e Sociedade, e perspectivas do conhecimento científico.

A abordagem dentro da sala de aula para o contexto da história da química se faz extremamente necessário, especialmente para a compreensão das teorias de maneira mais ampla e não desconectada da história humana. Para tal, é preciso abordar essa

temática histórica, nos quais os conceitos químicos foram elaborados e substituídos, em função de outras descobertas, a partir do envolvimento do professor na elaboração de sua aula, para que haja um envolvimento das teorias com a prática, tornando a aula mais aprazível. Porém as dificuldades apresentadas por autores e pesquisadores do assunto se iniciam até mesmo nos livros didáticos, pois os mesmos ainda não trazem uma abordagem tão significativa que traga aos alunos do ensino médio, a importância e contextualização da química e sua história na humanidade. A exemplo disso, segundo entende Santos (2009), no livro “Química e Sociedade” há uma intenção de levar a Química ao aluno como uma ferramenta para a construção de uma formação complementar, voltada para o seu cotidiano. Através de uma linguagem voltada para temas, por exemplo, da preservação do meio ambiente com propostas de atividades que envolvam, segundo o autor do livro, como sendo de: “Ação e Cidadania”, dentre outras posturas adotadas pelo mesmo em não memorizar fórmulas ou símbolos tentando incorporá-los de maneira simples e prática na vida do aluno. Porém, o mesmo ainda não valoriza a História da Química, onde a mesma é demonstrando de forma muito escassa, não dando tanta importância para os descobridores das teorias a serem estudadas em sala de aula.

## 2 | DESENVOLVIMENTO DO CONHECIMENTO QUÍMICO

Acredita-se que dentre as ciências naturais, devido aos relatos resistentes, pode-se dizer que a química é uma das mais novas. A astronomia, a física e a matemática, por exemplo, têm suas histórias estruturadas a muito tempo, com vários estudos datado muito antes de Cristo. Porém, para a química não há data específica firmada como seu início.

O filósofo grego Leucipo apresentou a primeira Teoria Atômica aproximadamente por volta de 478 a.C., sendo que seu discípulo Demócrito foi quem continuou seus estudos e a aperfeiçoou e para posteriormente propagá-la. Contudo, foi por meio da ideia de outro filósofo que novas ideias surgiram neste meio, na qual prevaleceu Aristóteles que dizia: “Tudo é constituído de quatro “elementos” básicos: fogo, terra, água e ar”. Após Aristóteles, nasceu a alquimia, uma mistura de ciência, arte e magia que durante a Idade Média, teve como preocupações: a busca pelo “elixir da longa vida” e a descoberta de um método para transformar qualquer metal em ouro.

Já a ciência química pura e aplicada que começa a ser realmente documentada, provavelmente surgiu no século XVII a partir dos estudos de vários cientistas da época. Considera-se que os princípios básicos da química são divulgados, pela primeira vez na obra do cientista britânico Robert Boyle: *The Sceptical Chymist* – publicado em 1661. Porém a química, começa a ser explorada realmente como ciência, tendo maior visibilidade um século mais tarde com os trabalhos do francês Antoine Lavoisier e as suas descobertas em relação ao oxigênio, à lei da conservação da massa (GOUVEIA, 1987).

A História da Química deveria estar ocupando um espaço cada vez maior junto aos estudos dos alunos, pois como Ciência de grande importância para o desenvolvimento do homem, muitas das vezes tem sido ignorada nas aulas de Química do Ensino Médio. Este conhecimento poderia estar agregado como elemento facilitador da aprendizagem, já que o mesmo iria colocar aos discentes a necessidade de se conhecer a origem de conceitos que muitas vezes os estudantes apenas ouvem ou necessitam decorar, para posteriormente apenas realizarem suas provas ou exames afim de obterem sucesso nessas avaliações escolares, porém não conseguem compreendê-los e nem entenderem a importância destes fundamentos.

### 3 | INTERAÇÃO ENTRE HISTÓRIA E ENSINO DA QUÍMICA

A história da química está interligada ao desenvolvimento da humanidade, já que abrange diversas temáticas, que vão desde as transformações de matérias até as teorias correspondentes a essas mudanças. Na pesquisa documental é recorrente observar na literatura científica ou não, que a história da química está intimamente relacionada com a história dos seus descobridores, ou seja, na sua grande maioria de alquimistas, cientistas ou químicos.

Segundo a análise do autor Strathern, 2002. E em sua obra - O Sonho de Mendeleiev: A verdadeira História da Química, ele faz uma análise muito importante que nos mostra a importância do entendimento da química e todo o seu histórico pelos olhos de um cientista russo, que permeia boa parte da motivação para esta pesquisa científica. Ou seja, a História da Química, ou parte dela, foi sendo delineada a partir de fatos histórico-científicos de algumas civilizações nos quais é possível observar que a história científica está também atrelada à cultura, religião e empirismo regionais. Muitos livros, inclusive nem fazem referência aos filósofo-científicos da civilização grega, sem ao menos citar grandes pensadores pré-químicos como Tales e Demócrito, que posteriormente seriam grandes incentivadores para ideias de importantes cientistas, como foi o caso de Dmitri Ivanovich Mendeleev.

No laboratório, o alquimista procurava operar sobre a matéria de modo a aperfeiçoá-la, imitando o que se acreditava ocorrer na natureza. Admitia-se que os metais seriam originados no interior da terra e se aperfeiçoariam por um processo análogo à gestação. Assim, a transmutação que ocorreria naturalmente, mas num tempo muito longo, poderia ser acelerada pelas operações alquímicas. Dessa forma, admitia-se que os conhecimentos alquímicos permitiam ao adepto controlar as forças naturais. Por isso, esses poderosos conhecimentos eram considerados divinos e sagrados, devendo, portanto, ser mantidos em segredo (...). Concepções filosóficas sobre a composição e as transformações da matéria também faziam parte dos fundamentos da alquimia. A possibilidade de transmutar um metal em outro podia ser justificada com base na ideia aristotélica de que a matéria

fosse um “substrato amorfo” impregnado de qualidades. Assim, adequando-se as qualidades do metal de partida, seria possível obter prata ou ouro (...) (PERUZZO; CANTO, p. 45, 2006).

Os livros em geral, especialmente os de História retratam a Ciência como fazendo parte de um contexto de civilizações antigas, ou seja, com se os conhecimentos da Química fossem apenas para a vida prática, tendo o objetivo apenas no lucro de uma visão meramente capitalista, temos como exemplo, a produção de vidro, e posteriormente com aperfeiçoamento de técnicas e manipulação de outros compostos químicos foi possível chegar ao espelho. Os egípcios acumularam riquezas, e para proteger seu mercado e a guardar o segredo da produção, se utilizaram de atividades de envolviam o misticismo e esoterismo (ORDOÑEZ, 2000).

### **3.1 Possibilidades de interação entre história da química para os alunos do ensino médio**

Segundo a maioria das literaturas utilizadas hoje, especialmente as voltadas para o ensino médio, dispões de uma história de como surgiu a química, que nos fornece, na maioria, informações resumidas, mas de grande importância para os conhecimentos da química como ciência. Acredita-se que dentre as ciências naturais, devido aos relatos resistentes, pode-se dizer que a química é uma das mais novas. A astronomia, a física e a matemática, por exemplo, têm suas histórias estruturadas a muito tempo, com vários estudos datado muito antes de Cristo. Porém, para a química não há data específica firmada como seu início.

Os livros didáticos no país começaram a ter grande abrangência na Educação Nacional na segunda República Brasileira a partir de 1929, com a criação de um órgão específico, o Instituto Nacional do Livro (INL). O objetivo era incentivar a consolidação e a acessibilidade do livro didático nas escolas públicas e propiciar as condições necessárias para uma educação com iguais condições de acesso ao conhecimento científico. Entretanto, foi apenas no governo de Getúlio Vargas, em 1934 que o INL começou realmente a ter visibilidade, até que em 1938 surge a Comissão Nacional do Livro Didático (CNLD) que traz como sua principal competência, a função de normatizar o Livro Didático no país (MATOS, 2012 apud MACHADO, 2014).

Porém é observado por alguns autores, que os livros didáticos atravessaram várias gerações em “busca” de melhoramentos e de maior entendimento do público que o fosse utilizar, fato que é corroborado por Mortimer (1988) em sua pesquisa em que analisou os livros didáticos de Química a partir da década de trinta até o período de 1988, destaca que os livros da década de trinta eram estruturados em forma de compêndios, visto que não existia ainda no sistema educacional a divisão por séries (MACHADO, 2014).

Porém um salto na história nos leva para observar o que vem a ocorrer a partir do ano de 1985, em que o Programa Nacional do Livro Didático (PNLD) foi criado, como

tentativa de atender as demandas democráticas que reivindicavam, entre as questões da época, visto que muitos educadores e intelectuais compreendido que era necessário haver mudanças na base do sistema vigente. E a mesma viria a vigorar de fato em 1997, quando extinguiu-se a Fundação de Assistência ao Estudante (FAE) passando a responsabilidade do PNL D para o Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE) (BRASIL, 2002).

Um grande avanço para o ensino de química nas escolas de ensino médio hoje, se faz por meio do uso da interdisciplinaridade adota por muitos docentes na rede regular de ensino em quase todo o Brasil. Essas mudanças nas perspectivas correlacionadas a história da ciência, podem ser observadas a partir da década de 30 e mais intensamente a partir da segunda metade do século passado, e que contribuíram para definição do caráter interdisciplinar dessa área (ALFONSO-GOLDFARB & FERRAZ & BELTRAN, 2004). Por meio dessa ampliação da pesquisa na área do ensino de ciências, o caráter interdisciplinar do ensino da química foi assinalado por meio de reflexões pioneiras sobre a identidade desse campo, verificados por análises historiográficas, que foram sendo incorporadas aos poucos ao ensino de química.

As pesquisas mais recentes sobre a História da Ciência, foram norteadas por abordagens e metodologias de análise de vários documentos onde os aspectos sociais, epistemológicos, culturais, dentre outros nos processos de elaboração, transmissão, corroboraram para a transformação de conceitos científicos foram de suma importância (ALFONSO-GOLDFARB, 2008).

## 4 | METODOLOGIA

A partir de uma perspectiva voltada para a compreensão analítico-interpretativa (CONNELLY; CLANDININ, 2011) da pesquisa histórica adotada para este trabalho, consistiu em considerar que a Química e sua História, assim como outras Ciências, não é neutra – ou seja, parte-se da necessidade de nosso entendimento, no sentido de que os registros não sobrevivem por mero acaso, mas estão atrelados a inúmeros fatores, dentre os quais podem favorecer às interpretações daqueles que as interpretam, porém todavia podem sobrepujar além das necessidades de nossos conhecimentos básicos. Dessa forma a metodologia escolhida e aplicada na elaboração deste artigo, foi de cunho meramente qualitativo, pois centralizou-se em pesquisas bibliográficas, resgate de outros trabalhos já publicados, como dissertações de mestrado e teses de doutorado e ainda o aprofundamento de pesquisa em livros de ensino médio, como também de artigos já publicados que fazem menção sobre o referido assunto.

## 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A História da Química permite ao professor repassar ao aluno a compreensão do surgimento e especialmente do avanço científico, bem como, leva seus discentes a uma reflexão sobre a natureza dessa Ciência, de maneira a compreender as diferentes filosofias defendidas pela Humanidade.

A inserção da História e a epistemologia da filosofia científica revelada por Martins (2007), enumera as necessidades formativas do professor de maneira em que se evita a valorização de visões deturpadas sobre o fazer científico. Ao passo que permite uma compreensão mais relevante dos diversos aspectos envolvendo o processo de ensino-aprendizagem científica, proporcionando intervenções mais inovadoras em sala de aula. Pereira e Martins (2000) reforçam que a História inserida no Ensino de Química valoriza a formação docente e provocando o desenvolvimento de currículos transformadores e com certeza de melhor qualidade para o ensino. Assim, colaborando com o aprofundamento do conhecimento da disciplina e também na formação de uma concepção mais adequada da natureza da Ciência.

Como a perspectiva desse trabalho, a mesma considera percorrer uma breve revisão da literatura, foi possível pontuar algumas observações. De acordo com Machado (2014), um exemplo de como os autores apresentam os cientistas, filósofos, personagens da Ciência, tem como um bom parâmetro o livro do Ricardo Feltre (2º Ano), seu material sobre a História da Química é organizado em pequenos quadros nas partes fundamentais dos seus capítulos em estrutura de pequenas biografias, o que facilita a compreensão dos discentes e esquematiza os fatos de forma cronológica:

Jacobus Henricus Van 't Hoff

Físico-químico, nasceu em 1852 e faleceu em 1911. Foi professor nas universidades de Amsterdã e de Berlim e muito contribuiu para o desenvolvimento da Físico-Química, com seus trabalhos na Osmometria, na Termodinâmica e na Cinética Química. Desenvolveu também a teoria do carbono tetraédrico, de grande importância na explicação da estrutura dos compostos orgânicos. Por seus trabalhos, Van 'tHoff foi agraciado, em 1901, com o primeiro Prêmio Nobel atribuído à Química (FELTRE, p. 80, 2004).

A grande maioria dos conteúdos didáticos dos livros analisados nas revisões de literatura observados para esta pesquisa não apresentou de forma significativa a História da Química em seus capítulos. Percebendo uma análise geral, que os materiais e conteúdos sobre a História da Química costumam apresentar-se de forma superficial e objetiva, não explorando discussões sobre a natureza da Química, sua essência e desdobramentos epistemológico, minimizando as reflexões sobre a construção desta Ciência no decorrer da história da humanidade. Salientamos que deste modo, seja necessário a valorização do contexto histórico da Química em livros didáticos e que o mesmo venha favorecer o

aprendizado crítico e consciente, ao passo que permite ao aluno compreender os processos que essa Ciência construiu no decorrer da História da Humanidade (FERNANDES & PORTO, 2012).

## 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo da pesquisa foi estudar a história da química e o envolvimento da mesma e suas contribuições para o homem, e como esse processo pode ocorrer para os estudantes do ensino médio. Tendo como ponto principal a abordagem de conceitos químicos no Ensino Médio, para que eles sejam utilizados de maneira que envolva a História da Química como ciência do ser humano e tenha real importância nas escolas, deve-se ressaltar que este estudo não deve estar ancorado apenas em ao simples fato de decorar datas e nomes; será necessário que a elaboração do plano de aula dos docentes envolvidos nesta disciplina esteja permeados pelos conhecimentos epistemológicos a respeito da função da química para a ciência, a partir dos seus objetivos, suas limitações, levando em o seu contexto histórico, para não descaracterizar o ensino da química em diversos pontos relevantes, e tão pouco estimular um ensino descontextualizado. Acredito que a inclusão destes aspectos mais humanístico na ciência, que ampliam a visão não só dos alunos, mas acima de tudo do professor, ao se preocupar em investiga mais a fundo a química, não apenas como disciplina, mas para tornar as aulas de Química mais interessantes, instigantes, motivando o sentimento de curiosidade científica dos discentes. Dessa forma o docente irá cativar o gosto pelo “aprender Ciências”, mostrando um caminho novo no qual as transformações pelo qual o conhecimento científico tem passado, desde o começo da história do ser humano até os dias de hoje.

Neste sentido, torna-se relevante que os autores dos livros didáticos de Química abordem a História da Química nos manuais escolares de forma contextualizada. Assim, quando se aborda a História da Química, trabalha-se o passado de como a Humanidade evoluiu cientificamente, bem como as diferentes filosofias que a mesma utilizou para compreender a natureza ao seu redor (FERNANDES & PORTO, 2012).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao nosso orientador, Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza, pela disposição em orientar a melhor forma de alcançar os objetivos pretendidos e por acreditar em nosso potencial e apostar em levar a diante vários projetos. Aos colegas participantes nesta pesquisa e aos professores de química que são fonte de inspiração por melhorias na aprendizagem de nossos discentes da educação básica, por disponibilizar parte das suas aulas para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ALFONSO-GOLDFARB, A. M. **Centenário Simão Mathias: Documentos, métodos e identidade da história da ciência**. vol. 4, Jun. 2008.

BRASIL, Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias. **Parâmetros Curriculares Nacionais - Ensino Médio: Orientações Educacionais complementares aos parâmetros Curriculares Nacionais**. Brasília: MEC/SEMTEC, 2002.

CHASSOT, A. **Catalisando Transformações na Educação**. Ijuí: Editora Unijuí, 1993.

CONNELLY, F. Michael; CLANDININ, D. Jean. **Pesquisa narrativa: Experiência e História em Pesquisa Qualitativa**. Tradução Grupo de Pesquisa narrativa e Educação de Professores ILEEL/UFU, Uberlândia: EDUFU, 2011.

FELTRE, R. **Livro didático de Química**. 6.<sup>a</sup> ed, Volumes 01 e 02, São Paulo: Moderna, 2004.

FERNANDES, M. A. M. & PORTO, P. A. Investigando a presença da história da ciência em livros didáticos de Química Geral para o ensino superior, *Química Nova*, 35, 420 – 429, 2012. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000200034&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000200034&script=sci_arttext). Acesso em: 12/09/2020.

GOUVEIA, A. J. A. **Desenvolvimento da Química e Ciências Relacionadas e seu Impacto com Atividades Científicas e Culturais em Portugal**. Sep. de “Rev. Port. de Química”, 29, p. 127-139, 1987. Disponível em: <http://www.spq.pt/magazines/RPQ/316/article/1487/pdf>. Acesso em: 12/05/2020.

GRANGER, Gilles-Gaston. **A Ciência e as Ciências**. São Paulo: Editora da UNESP, 1994.

MACHADO, S. F. R. **Abordagem da história da química em escolas de ensino médio de Caçapava do Sul/RS**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Pampa, 2014. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riiu/1030>. Acesso em: 15/05/2020.

MARTINS, R. A. História e filosofia da ciência no ensino: Há muitas pedras nesse caminho, *Cad. Bras. Ens. Fis.*, v. 24, n. 1: p. 112-131, abr. 2007.

MORTIMER, E.F. *A Evolução dos Livros Didáticos de Química Destinados ao Ensino Secundário*, 1988.

ORDÓÑEZ, M; QUEVEDO, J. **História**. São Paulo: IBEP Nacional, vol. Único, 2000.

PEREIRA, G.J.S; MARTINS,A.F.P; História e Filosofia da Ciência nos Currículos dos Cursos de Licenciatura em Física e Química da UFRN; VII Enpec; 2000.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. do. *Química na Abordagem do Cotidiano*. 4. ed. São Paulo: Moderna, v. 3, Química Orgânica, 2006.

SANTOS, W. L. P; MÓL, G. S; MATSUNGA, R. T; DIB, S. M. F; CASTRO, E. N. F; SILVA, G. S; SANTOS, S. M. O; FARIAS, S. B; **Química e Sociedade**. São Paulo: Nova Geração, vol. Único, 2009.

SCHNETZLER, Roseli P. **A Pesquisa em Ensino de Química no Brasil: Conquistas e Perspectivas**. Química Nova, v. 25, p. 17, 2002.

STRATHERN, P. **O Sonho de Mendeleiev: A verdadeira História da Química**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2002.

ZANON, Lenir Basso; MALDANER, Otavio Aloisio (Ed.). **Fundamentos e Propostas de Ensino de Química para a Educação Básica no Brasil**. Ijuí: Unijuí, 2007.

# CAPÍTULO 6

## APLICAÇÃO DE JOGO DIDÁTICO COMO FERRAMENTA AUXILIAR NO ENSINO-APRENDIZAGEM DE QUÍMICA ORGÂNICA

Data de aceite: 01/11/2020

### **Herbert Gonzaga Sousa**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/7608668641353890>

### **Patrícia e Silva Alves**

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/0766902581240556>

### **Aline Aparecida Carvalho França**

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/2686904771955300>

### **Maciel Lima Barbosa**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/1203970946878464>

### **Gilmânia Francisca Sousa Carvalho**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/7765951389009582>

### **Renata da Silva Carneiro**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/5194886442235155>

### **Dihêgo Henrique Lima Damacena**

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/2080395780514633>

### **Beneilde Cabral Moraes**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/5522400228010324>

### **Valdilêia Teixeira Uchôa**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/2154218010272216>

### **Katiane Cruz Magalhães Xavier**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/5460539569394877>

### **Rita de Cássia Pereira Santos Carvalho**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina-Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/7348521868420411>

### **Geraldo Eduardo da Luz Júnior**

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química.  
Teresina, Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/6484967625971729>

**RESUMO:** Durante muito tempo o ensino de Química estruturou-se por meio de práticas de memorização, de conceitos e de fórmulas que contribuíram para a desmotivação de aprender e estudar Química. Em oposição a essas dificuldades os jogos didáticos vêm ganhando destaque nas salas de aula, espaço em que os professores os utilizam como ferramenta para complementar seus recursos educativos, oportunizando aulas mais dinâmicas e interativas. Nesse sentido, o presente estudo teve por objetivo compreender a importância do jogo didático no processo de ensino-aprendizagem na disciplina de Química Orgânica do Ensino Médio, e a sua implicação no processo de melhorias das aprendizagens dos alunos de 3º ano de uma escola pública de Teresina-PI. A metodologia adotada pauta-se numa pesquisa descritiva de abordagem quanto qualitativa, cujos procedimentos consistiram de pesquisa bibliográfica para fundamentação teórica do tema, construção do jogo didático denominado “Contagem de Carbonos” e sua aplicação em aulas de Química Orgânica de duas turmas do 3º ano do Ensino Médio, e seguidamente, foram realizadas as análises dos dados levantados. Participaram da pesquisa 50 alunos, com os quais foram aplicados dois testes denominados de pré-teste e pós-teste, realizados antes e depois da aplicação do jogo, respectivamente. Os testes consistiram de questões sobre os conteúdos de ensino trabalhados durante as 10 (dez) aulas ministradas sobre o tema hidrocarbonetos. As questões apresentavam o mesmo grau de dificuldade, permitindo uma análise comparativa dos rendimentos dos alunos antes e depois da atividade lúdica realizada. A aplicação do jogo proporcionou grande motivação e interesse aos alunos, e uma maior integração entre eles. Também foi constatada uma maior porcentagem de acertos das questões do pós-teste, evidenciando melhorias nas aprendizagens desses alunos. Conclui-se que o desenvolvimento de atividades lúdicas, como o jogo didático, contribuiu positivamente na aprendizagem dos discentes, configurando-se como importante alternativa para auxiliar o ensino de Química.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metodologia alternativa lúdica, Jogo Didático, Química Orgânica.

## APPLICATION OF TEACHING GAME AS AID TOOL IN TEACHING-LEARNING OF ORGANIC CHEMISTRY

**ABSTRACT:** For a long time the teaching of Chemistry was structured through the practice of memorizing concepts and formulas, which contributed to the demotivation of learning and studying chemistry. In opposition to these difficulties, didactic games have been gaining prominence in classrooms, a space where teachers use them as a tool to complement their educational resources, providing more dynamic and interactive classes. In this sense, this study aimed to understand the importance of the didactic game in the teaching-learning process in the organic chemistry discipline of High School and its implication in the process of improving the learning of third year students of a public school in Teresina-PI. The methodology adopted is based on a descriptive research with a quantitative and qualitative approach, whose procedures consisted of bibliographic research for theoretical foundation of the theme, construction of the didactic game called “Carbon Counting” and its application in organic chemistry classes of two third grade classes. High School and then the data collected were analyzed. Fifty students participated in the research, with which two tests were applied, called pre-test, and post-test, performed before and after the application of the game, respectively. The tests consisted of questions about the teaching contents worked during the 10 (ten) classes taught on the topic of hydrocarbons. The questions presented the same

degree of difficulty, allowing a comparative analysis of the students' earnings before and after the play activity performed. The application of the game provided great motivation and interest of the students and a greater integration between them. There was also a higher percentage of correct answers in the post-test questions, showing improvements in students' learning. It is concluded that the development of ludic activities, like the didactic game, contributed positively in the students' learning, configuring itself as an important alternative to assist the teaching of Chemistry.

**KEYWORDS:** Alternative methodology, Playful, Educational Game, Organic Chemistry.

## 1 | INTRODUÇÃO

Na Educação Básica a área de Ciências da Natureza deve contribuir com uma base de conhecimentos contextualizada, de modo a preparar um cidadão crítico e reflexivo, capaz de fazer julgamentos, tomar iniciativas e elaborar argumentos (BRASIL, 2018). Isso exige métodos de aprendizado que se contraponham às metodologias de ensino baseadas na mera transmissão de informações. Entretanto, a realidade escolar brasileira difere muito do que se almeja visto ser um lócus que, via de regra, compartimenta disciplinas em ementas estanques, em atividades padronizadas e muitas vezes distantes de contextos reais (BRASIL, 2002).

Os dados relativos à proficiência dos participantes do Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM) demonstram um declínio na nota da média geral dos estudantes na área de Ciências da Natureza que incluem conhecimentos de Química, Biologia, Física e Matemática, visto que no ano de 2018 a média geral foi de 493,8, e no ano de 2019 caiu para 477,8. (INEP, 2018, 2019). Chama-se atenção para o Ensino de Química que, apesar de algumas iniciativas de pesquisas voltadas para proposição de metodologias alternativas inovadoras, predominam na maioria das escolas brasileira um Ensino de Química com deficiências. Múltiplos fatores convergem para isso: à prática comumente embasada na transmissão-recepção de conhecimentos, ausência de laboratórios de Química adequados para as aulas experimentais, carga horária semanal por turma insuficiente para abarcar a gama de conteúdos previstos e, também, a condição do professor: sua formação inicial e continuada, falta de políticas de valorização profissional e as condições de trabalho nas escolas (CARVALHO; BATISTA, 2007; ZANON; GUERREIRO; OLIVEIRA, 2008).

Ao longo dos anos a Química tem sido marcada pelo esteriótipo de disciplina difícil, uma vez que os estudantes apresentam dificuldades para compreender os conteúdos que, em muitos casos, são decorrentes de práticas de ensino e de estudo que levam os alunos ao hábito de memorização de conceitos e de fórmulas. Tais práticas têm contribuído para uma desmotivação dos estudantes para com a disciplina (SANTOS *et. al.* 2013, CUNHA *et al.* 2015). Acrescenta-se ainda, a dificuldade dos professores na abordagem dos conteúdos de forma contextualizada, e como consequência os alunos apresentam dificuldades de estabelecer uma relação dos conteúdos abordados com o seu cotidiano, levando-os a questionar a utilidade prática de se estudar a disciplina (SCHNETZLER, 2002).

Esse quadro demonstra a necessidade de se redimensionar o trabalho dos professores de modo a conceber e testar metodologias alternativas inovadoras. Aqui essas metodologias são entendidas como quaisquer que sejam as estratégias que se opõem ao ensino puramente informativo, capazes de estabelecer um dinamismo às aulas e uma motivação aos estudantes, de modo que o ensino se torne mais significativo. Nesse aspecto, Cunha (2012), afirma que a inclusão de metodologias alternativas no ensino-aprendizagem de química favorece a motivação do educando em adquirir conhecimentos, tornando a aprendizagem mais acessível.

Os métodos lúdicos são de grande importância no meio escolar, pois proporcionam à Educação momentos de maior desinibição, descontração, desbloqueios e melhora no entendimento do conteúdo (AFONSO *et. al.* 2018). São, também, considerados como ferramentas pedagógicas que impulsionam, com entretenimento, o processo de construção e assimilação de conceitos, podendo ser aplicado em qualquer área do conhecimento científico (SOUZA; SILVA, 2012).

Os jogos didáticos proporcionam dois elementos essenciais da aprendizagem: o prazer e o aprender. Além de desenvolver as inteligências múltiplas, fazendo interação com várias habilidades do educando, como a afetividade e o trabalho em grupo. Devem, portanto, estar em equilíbrio entre a função lúdica e a função educativa; por isso devem ter relação direta ao ensino de conceitos e aos objetivos de aprendizagem com regras previamente estabelecidas, podendo ser realizado na sala de aula ou no laboratório (VENTURA *et. al.*, 2019, ARAÚJO *et.al.*, 2019).

Diferentes estudos demonstram a eficiência dos jogos didáticos no ensino de Química Orgânica, em que abordam as significativas contribuições para a aprendizagem dos discentes, bem como para a melhoria na participação e na interação entre os alunos (SOUZA; SILVA, 2012, BORGES, *et. al.*, 2016, NUNES *et al.* 2017, SILVA, *et. al.* 2018). Também consideram o jogo como instrumento facilitador na compreensão dos conteúdos de ensino e potencializador da promoção de uma aprendizagem prazerosa (BORGES, *et.al*, 2016), capaz de promover a proatividade e a autconfiança dos discentes em relação à disciplina (AMARAL; MENDES; PORTO, 2018, MORENO; MURILLO, 2018).

Pelo exposto, os jogos didáticos se apresentam como importante ferramenta didática de aprendizagem, capazes de estimular o raciocínio e desenvolver diferentes habilidades que levam à construção de conhecimentos pelo aluno. Nesse sentido, cabe ao professor o papel de estimular e resgatar o interesse dos discentes com a aplicação de metodologias alternativas, a exemplo dos jogos didáticos.

Tendo em vista essas preocupações, buscou-se, com este estudo, compreender a importância do jogo didático no processo de ensino-aprendizagem na disciplina de Química Orgânica do Ensino Médio, e a sua implicação no processo de melhorias das aprendizagens dos alunos de 3º ano de uma escola pública de Teresina-PI.

## 2 | METODOLOGIA

A Pesquisa caracteriza-se como um levantamento descritivo comparativo de natureza quanto-qualitativa, pois considera que essas abordagens metodológicas possuem as vantagens de permitir a explicitação de todos os passos desse estudo, a observação da qualidade do aprendizado dos alunos, e uma objetividade das conclusões obtidas (CUNHA *et. al.* 2015; SOUZA *et. al.*, 2019). A pesquisa ocorreu em um período de três meses, com 50 alunos de duas turmas de 3º Ano do Ensino Médio da rede pública de ensino, localizadas na zona Norte, da cidade de Teresina-PI. A coleta de dados foi realizada por meio de dois testes: pré-teste e pós-teste. Foram aplicados antes e depois do desenvolvimento da atividade lúdica, na forma de um jogo didático. Além do questionário utilizou-se a observação participativa, uma vez que um dos pesquisadores atuava como regente de sala.

Foram realizadas dez aulas expositivas dialogadas sobre o conteúdo de hidrocarbonetos (estrutura, nomenclatura, propriedades e suas aplicações), com adição de exercícios. Após as aulas expositivas foi aplicado o pré-teste (com 05 questões) para averiguação das aprendizagens construídas pelos alunos. Em seguida, procedeu-se a aplicação do jogo didático denominado “Contagem dos Carbonos” (Figura 01). Após a atividade lúdica aplicou-se o pós-teste (com questões de mesmo grau de complexidade do pré-teste), o que permitiu fazer uma comparação das aprendizagens dos alunos por meio do rendimento obtido antes e depois da aplicação do jogo didático.



Figura 01: Jogo didático: “Contagem dos Carbono”.

## 2.1 Confeção do Jogo

O jogo é constituído de 410 cartões, sendo 10 cartões de “Baralho Q” e 50 cartões de “Questões Q” e 350 cartões de “Desafio”. (Figura 02). Os cartões “Baralho Q” apresentam uma estrutura carbônica simples de 1 a 10 carbonos com a finalidade de definir a ordem de participação dos grupos. Os cartões de “Questão Q” são constituídos de questões referentes às regras de nomenclatura dos hidrocarbonetos. Já os cartões “Desafios” são apresentados 350 cadeias carbônicas, e em cada cartão é mostrada uma estrutura carbônica e sua nomenclatura. (Figura 02). As estruturas carbônicas foram feitas com a ajuda do programa Chemshetch.

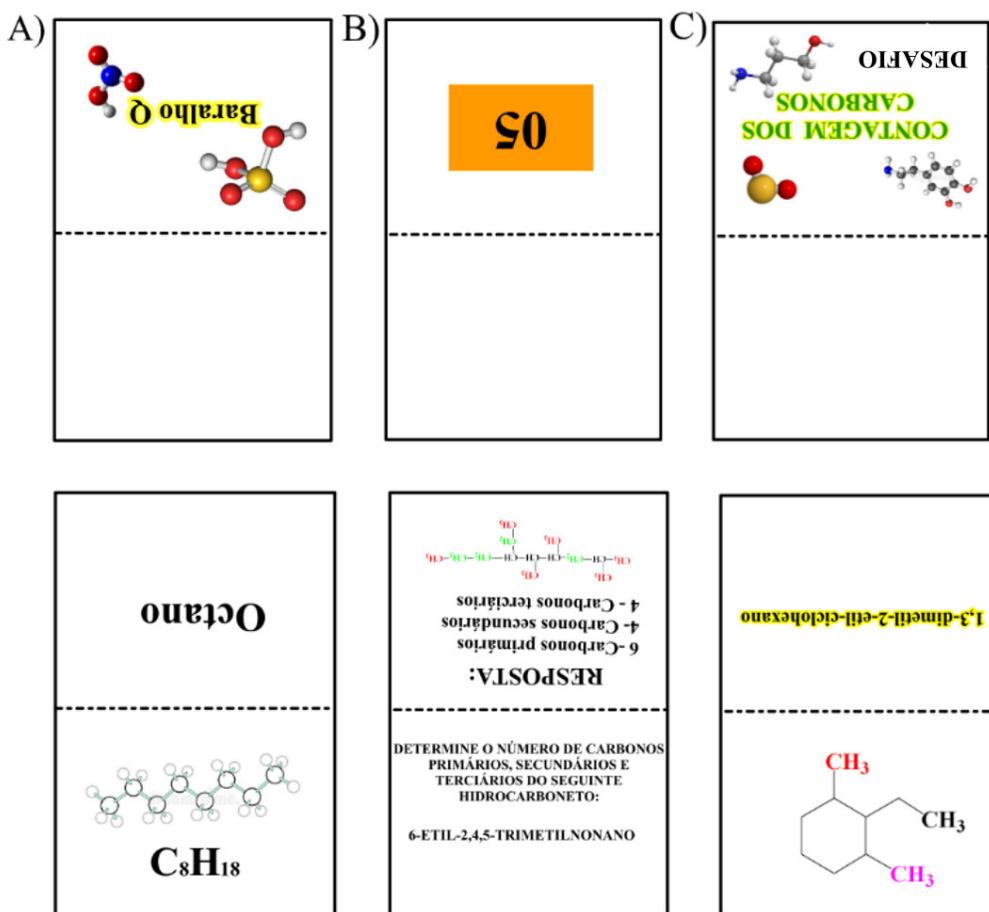


Figura 02: Peças de cartões do jogo: Contagem dos Carbonos. a) cartão de “Baralho Q”; b) cartão de “Questões Q” e c) cartão de “Desafio

## 2.2 Regras do Jogo

Para iniciar o Jogo “Contagem dos Carbonos” formam-se dois ou mais grupos, e colocam-se todos os cartões relacionados ao jogo em cima do tabuleiro. Escolhe-se um líder de cada grupo, e em seguida, cada representante retira uma carta do “Baralho Q” para indicar quem começa a brincadeira; a ordem segue com o grupo que apresentar maior estrutura carbônica. Os representantes dos grupos retiram um “Cartão Desafio” e indicam o grupo que irá desafiar, podendo escolher se o grupo adversário irá escrever a nomenclatura ou irá desenhar a estrutura. Os representantes devem mostrar cuidadosamente a parte do cartão, não mostrando a resposta na parte contrária; expõe-se a nomenclatura, caso queira que o grupo adversário desenhe a estrutura ou vice e versa. O grupo que errar duas vezes seguidas deve retirar um cartão “Questão Q”, para responder uma pergunta relativa às regras de nomenclatura dos hidrocarbonetos; caso acerte a pergunta o grupo continua no jogo, caso erre, será eliminado. Cada grupo tem no máximo até 5 minutos para responder o desafio. Durante o jogo, cada acerto das estruturas carbônicas ou de nomenclaturas, o grupo ganha 02 pontos; vence aquele que terminar com maior número de pontos. Caso exista mais que dois grupos de jogadores, não é permitido desafiar o mesmo grupo duas vezes consecutiva.

## 2.3 Análises dos Dados

Os dados obtidos no pré-teste e pós-teste foram tabulados utilizando-se o programa EXCEL 2007, disponível na Microsoft Office. Na interpretação e análise dos resultados utilizou-se a estatística descritiva, por meio de cálculos das médias das porcentagens de todas as respostas das questões analisadas no pré-teste versus pós-teste, a fim de comparar os dados obtidos.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A compreensão dos conceitos químicos a partir de uma nova abordagem metodológica, que inclui aspectos teóricos, lúdicos e interpretativos, é responsável pela construção do conhecimento científico, pois induz a interpretação, explicação e formas de compreensão mais consciente dos fenômenos vivenciados no cotidiano (ZANON, 2008, AFONSO *et.al.*, 2018).

O resultado do questionário pré-teste aplicado com os participantes da pesquisa mostrou um desempenho menor do rendimento dos alunos, quando comparado com o questionário do pós-teste. Esse resultado pode estar associado a uma desconcentração desses alunos durante as aulas teóricas, em que foi possível observar que muitos tinham dúvidas em relação ao conteúdo estudado, bem como demonstravam um desinteresse e uma falta de esforço para com a disciplina em estudo. Nos primeiros momentos de aplicação do jogo foi uma etapa para familiarização com o material e das regras (Figura 03). Nessa etapa

pôde-se perceber que grande parte dos alunos apresentavam dificuldades na nomeação dos compostos orgânicos e no desenho das estruturas químicas. Com o desenrolar da atividade lúdica os alunos foram colocados de forma a desafiar um grupo adversário, e o professor tinha a postura de tutor, fazendo observações sobre os temas e conferindo se as respostas estavam certas ou erradas. À medida que um grupo desafiava outro, as dúvidas e os erros eram discutidos com a mediação do professor, conseqüentemente todos os demais membros dos outros grupos participavam da discussão. Dessa forma, os erros dos alunos também se convertiam em momentos de aprendizagem, facilitando o desenvolvimento da atividade e a resolução de questões similares em outros momentos do jogo.



Figura 03: Alunos no momento da aplicação do jogo.

Com a implementação do jogo observou-se um crescimento significativo nas resoluções das questões de montagens das estruturas químicas e nomeações dos compostos orgânicos. Pôde-se notar que muitos alunos estavam mais envolvidos com a atividade aplicada, e atentos aos erros cometidos pelos grupos adversários. Isso possibilitou a discussão do conteúdo, melhor interação entre os colegas de classe e maior interesse nas resoluções das questões. Esse entusiasmo pode ter sido provocado pelo desafio imposto pelo jogo, que motivou às equipes a aprender mais sobre o assunto e a participar mais das aulas. Após o jogo aplicou-se o pós-teste para verificar a influência da nova metodologia desenvolvida.

Com o resultado do pós-teste verificou-se que os alunos apresentaram uma maior compreensão do conteúdo de hidrocarbonetos. A diferença de rendimento entre ambas as metodologias está representada no Gráfico 01.

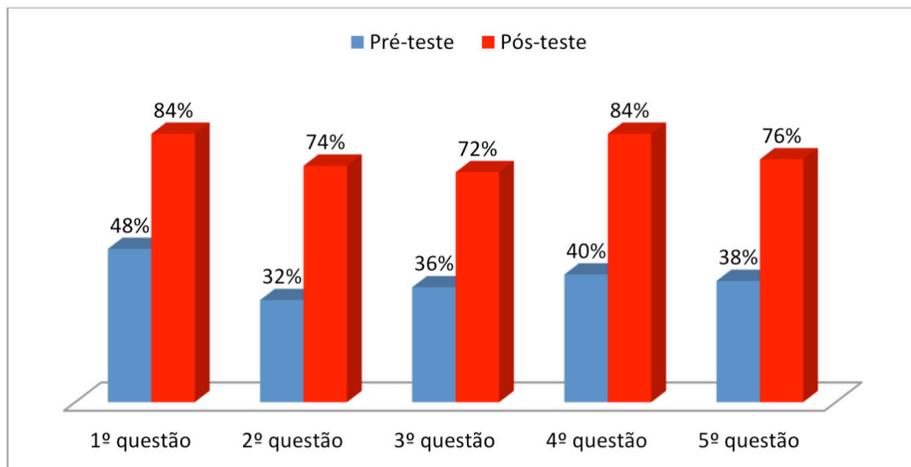


Gráfico 1: Porcentagens de acertos dos alunos no pré-teste e pós-teste

Os resultados do pré-teste mostraram que antes da aplicação da nova metodologia, os alunos apresentaram uma média total de 38,8 % de acertos enquanto no pós-teste a média no desempenho foi de 78 % de acertos, evidenciando uma média de 39,2% de acertos de diferença entre o pré-teste e pós-teste. Os dados demonstram que os alunos obtiveram resultados mais expressivos no seu rendimento após a utilização do jogo didático.

O resultado decorrente da correção do pré-teste mostrou que muitos alunos não conseguiam desenhar as estruturas químicas e nomear os compostos devido à deficiência na aprendizagem dos prefixos e infixo. Também, apresentavam dificuldades em associar as fórmulas gerais dos compostos, a identificar a cadeia principal presente nas diferentes ramificações, e reconhecer as ramificações (isopropil, isobutil, sec-butil e terc-butil). Em relação à correção do pós-teste percebeu-se que essas deficiências foram amenizadas, mas não totalmente sanadas. Esse significativo avanço no rendimento dos alunos pode estar associado à forma prazerosa e estimulante imposta pelo jogo, quando comparado com o resultado do rendimento pré-teste, cuja metodologia teve como uso prioritário a exposição oral dialogada e resolução de questões.

O jogo “contagem de carbonos” contribuiu para melhorar a motivação e a aprendizagem dos alunos, entretanto, ele por si só não resolve todas as dificuldades e problemas do ensino de Química Orgânica, sendo importante o professor construir situações pedagógicas diversas como: a exposição dos conteúdos de forma problematizadora e contextualizada; o uso de modelos atômicos para representação das ligações entre carbonos e de cadeias carbônicas abertas e fechadas; resoluções de problemas; o uso de experimentos, vídeos e jogos didáticos, dentre outros.

Corroborando com as opiniões de Souza; Silva, (2012) e Silva; Changas, (2017) cabe explicitar que os professores devem criar ou selecionar estratégias de ensino que

sejam capazes de motivar os alunos para o processo de aprendizagem, procurando fazer a alternância de atividades didáticas e ao mesmo tempo, fazer uso de diferentes e espaços físicos, como os públicos e de laboratório.

## 4 | CONCLUSÃO

Os jogos didáticos são ferramentas de suma importância no processo ensino-aprendizagem, porém não podem ser considerados como uma prática pedagógica que substitui os outros métodos de ensino. Podem contribuir como um dispositivo que auxilia e complementa o processo de ensino, dando suporte ao professor na dinamização do ensino e no processo motivacional do aluno.

Os dados levantados na pesquisa evidenciaram uma melhoria na aprendizagem e conseqüentemente no rendimento dos alunos do 3º ano do ensino médio, em relação ao conteúdo de compostos orgânicos hidrocarbonetos, após a aplicação do jogo didático “contagem de carbonos”. O desenvolvimento do jogo didático como atividade lúdica, divertida, permitiu aos alunos o ato de questionar e dialogar sobre os conteúdos trabalhados em sala de aula. Portanto, conclui-se que o desenvolvimento do jogo “contagem de carbonos” contribuiu positivamente para o bom desempenho dos alunos, configurando-se como importante alternativa para auxiliar o ensino e a aprendizagem de Química Orgânica.

## REFERÊNCIAS

AMARAL, A. M. do; MENDES, A. N. F.; PORTO, P. S. da S. Jogo roletando como metodologia alternativo ensino de química. **Experiências em Ensino de Ciências**, v.13, n., p. 226-240, 2018.

AFONSO, A. F. *et al.* O papel dos jogos didáticos nas aulas de química: aprendizagem ou diversão? **Revista Pesquisa e Debate em Educação**, v. 8, n.1, p.578-591, 2018.

ARAÚJO, N. K. da S.; *et al.* Roleta do nox: uma atividade lúdica em química no conteúdo de número de oxidação. **International Journal Education and Teaching (PDVL)**, v.2, n.1, p.120-134, 2019.

BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria da Educação Média e Tecnológica, **PCN+ - Parâmetros Curriculares Nacionais - Ciências da Natureza e suas Tecnologias**. Brasília (DF): MEC, 2002.

\_\_\_\_\_. Ministério da Educação. Secretaria da Educação Média e Tecnológica, **Base Nacional Comum Curricular. Educação é a base. Ensino Médio**. Secretaria da Educação Básica -SEB. MEC, p 461-559, 2018. Disponível em: <[http://portal.mec.gov.br/index.php?option=com\\_docman&view=download&alias=85121-bncc-ensino-medio&category\\_slug=abril-2018-pdf&Itemid=30192](http://portal.mec.gov.br/index.php?option=com_docman&view=download&alias=85121-bncc-ensino-medio&category_slug=abril-2018-pdf&Itemid=30192)>. Acesso 05 mar. 2020.

BORGES, E. E. *et. al.* Trilha das funções orgânicas: um jogo didático parao ensino de química. **Conex. Ci. e Tecnol.** Fortaleza- CE, v. 10, n. 4, p. 133 - 140, dez. 2016.

CARVALHO, H. W. P. de; BATISTA, A. P. de L. Ensino e aprendizado de química na perspectiva dinâmico interativa. **Experiências em Ensino de Ciências**. v.2, n.3, p. 34-47, 2007.

CUNHA, F. S.; *et al.* Produção de material didático em ensino de química no Brasil: um estudo a partir da análise das linhas de pesquisa capes e CNPq. **HOLOS**, v.3, n.31, p.182-192, 2015.

CUNHA, M. B. Jogos no Ensino de Química: Considerações Teóricas para sua Utilização em Sala de Aula. **Química Nova na Escola**. v. 2, n. 34, p. 92-98, 2012.

LIMA FILHO, F. D. S., Cunha, F. P., CARVALHO, F. D. S., & SOARES, M. A importância do uso de recursos didáticos alternativos no ensino de química, uma abordagem sobre novas metodologias. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia**, v.7, n.12, p. 166-173, 2011.

INEP - INSTITUTO NACIONAL DE ESTUDOS E PESQUISAS EDUCACIONAIS ANÍSIO TEIXEIRA. **Sinopse Estatísticas do Exame Nacional de Ensino Médio 2018**. Brasília: Inep, 2019. Disponível em: <<http://portal.inep.gov.br/web/guest/sinopses-estatisticas-do-enem>>. Acesso em: 04 mar. 2020.

\_\_\_\_\_. **Sinopse Estatísticas do Exame Nacional de Ensino Médio 2019**. Brasília: Inep, 2020. Disponível em: <<http://portal.inep.gov.br/web/guest/sinopses-estatisticas-do-enem>>. Acesso em: 04 mar. 2020.

MORENO, J.; MURILLO, W. Jogo de Carbonos: uma estratégia didática para o ensino de química orgânica para propiciar a inclusão de estudantes do ensino médio com deficiências diversas. **Rev. bras. educ. espec.** v.24, n. 4, Bauru, out./dez, 2018. ISSN 1980-5470. Disponível em:<https://doi.org/10.1590/s1413-65382418000500007>. Acesso em: 19 ago. 2020.

NUNES, M. R. da S.; *et al.* Jogos didáticos: o ensino de química orgânica à luz das teorias da aprendizagem. In: XI **Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências – XI ENPEC, 2017, Florianópolis. Anais**. Universidade Federal de Santa Catarina. Associação Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências (ABRAPEC), 2017. Trabalho 972-1. Disponível em: [http://www.abrapecnet.org.br/enpec/xi-enpec/anais/lista\\_area\\_13.htm](http://www.abrapecnet.org.br/enpec/xi-enpec/anais/lista_area_13.htm). Acesso em: 19 ago. 2020.

SANTOS, A. O.; *et al.* Dificuldades e motivações de aprendizagem em Química de alunos do ensino médio investigadas em ações do (PIBID/UFS/Química). **Scientia plena**, v. 9, n.7, 2013.

SCHNETZLER, R. P. A Pesquisa em ensino de Química no Brasil: Conquistas e Perspectivas. **Química Nova**. v. 25, p.14-24, 2002.

SILVA, G. R.; CHANGAS, E. Transposição didática: Uma análise do distanciamento dos saberes de química quântica nos livros didáticos do ensino médio. **HOLOS**, vol. 7, p. 284-298. 2017.

SILVA, J. E. da. *et al.* **Pistas Orgânicas: um jogo para o processo de ensino e aprendizagem da química**. *Quím. nova esc.* São Paulo (SP), v. 40, n. 1 p. 25-32, fev. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160101>. Acesso em 19 ago.2020.

SOUZA, H. Y. S.; SILVA, C. K. O. Dados orgânicos: um jogo didático no ensino de química. **HOLOS**, v. 3, p.107-121, 2012.

SOUZA, A. C. L., CASTRO, D. L.; CARDOSO, S. P. Jogos educativos: Contribuições do Pibid Química. **Revista Ciências & Ideias**, v.10, n.1, p. 137-148, 2019.

VENTURA, L. M.; *et al.* Identificação de jogos digitais e lógica de programação. **Revista de Ensino, Educação e Ciências Humanas**, v. 20, n.3, p. 279-285, 2019.

ZANON, D. A. V.; DA SILVA GUERREIRO, M. A.; OLIVEIRA, R. C de. Jogo didático Ludo Químico para o ensino de nomenclatura dos compostos orgânicos: projeto, produção, aplicação e avaliação. **Ciências & Cognição**, v.13, n.1, p. 72-81, 2008.

# CAPÍTULO 7

## O SÉCULO XX E UMA NOVA DIMENSÃO DAS ATIVIDADES CIENTÍFICAS NO BRASIL POUCO INSERIDAS NOS CONTEXTO DIDÁTICO DOS LIVROS

Data de aceite: 01/11/2020

**Alcione de Nazaré Dias Silva**

**Débora da Cruz Arruda**

<http://lattes.cnpq.br/4977302820431929>

**RESUMO:** O presente trabalho abordou fatos da realidade. A partir da tendência realista do século XX. Citando alguns progressos do século antecessor ao XX foi um período caracterizado pelo avanço da ciência moderna, que provocou mudanças radicais na sociedade. Tem-se a inclusão dos conhecimentos científicos naturais no mundo. Nesse sentido, começou a ter propostas e discussões mais realistas das atividades científicas no Brasil. Ela surgiu derivada de uma razão política imperativa: com a chegada da Corte portuguesa no país, abriram-se os portos e a proibição de imprimir foi suspensa. Pouco depois, surgiu às primeiras instituições de ensino superior como a Academia Real Militar (1810) e o Museu Nacional (1818). A partir da década de 1980, foi empreendido um processo de renovação historiográfica na História das Ciências no Brasil. O principal objetivo do deste trabalho e inserção de atividades científicas no contexto didático principalmente nos livros didáticos destacamos a ausência da divulgação científica no Brasil. Destacamos em nossa pesquisa Ícone da ciência brasileira Suzana Herculano-Houzel (1972). Entendemos que a dimensão científica no Brasil avançou em 500 anos. Porém necessidade de se criar em nosso

país perspectivas de divulgação científica tendo como público alvo a educação básica.

**PALAVRA-CHAVE:** Atividades, Científicas, Didático, Século XX.

### THE TWENTIETH CENTURY AND A NEW DIMENSION OF SCIENTIFIC ACTIVITIES IN BRAZIL LITTLE DISSEMINATED IN THE CONTEXT OF TEXTBOOKS

**ABSTRACT:** This article addressed facts of reality. From the realistic trend of the 20th century there is the inclusion of natural scientific knowledge in the world. In this sense, it began to have more realistic proposals and discussions of scientific activities in Brazil. It arose from an imperative political reason: with the arrival of the Portuguese Court in the country, ports opened and the ban on printing was lifted. Shortly thereafter, the first higher education institutions such as the Royal Military Academy (1810) and the National Museum (1818) emerged. From the 1980s, a process of historiographical renewal in the History of Sciences in Brazil was undertaken. The main objective of this article and the insertion of scientific activities in the didactic, in textbooks, we highlight the absence of scientific dissemination in Brazil. We stand out in our research icon of Brazilian science Suzana Herculano-Houzel (1972). We understand that the scientific dimension in Brazil has advanced in 500 years. However, there is a need to create perspectives for scientific dissemination in our country, targeting high school and technical education.

**KEYWORDS:** Activities, Scientific, Didactic, 20th century.

## 1 | INTRODUÇÃO

O presente texto abordou fatos da realidade. A partir da tendência realista do século XX. Citando alguns progressos do século antecessor ao XX foi um período caracterizado pelo avanço da ciência moderna, que provocou mudanças radicais na sociedade. Tem-se a inclusão dos conhecimentos científicos naturais no mundo. Nesse sentido, começa a ter propostas e discussões mais realistas das atividades científicas no Brasil.

A primeira manifestação das atividades científica no país, mais consistente divulgadas no Brasil viria a ocorrer no início do século XIX. Ela surgiu derivada de uma razão política imperativa: com a chegada da Corte portuguesa no país, abriram-se os portos e a proibição de imprimir foi suspensa. Pouco depois, surgiu às primeiras instituições de ensino superior ou com algum interesse ligado à ciência e às técnicas como a Academia Real Militar (1810) e o Museu Nacional (1818) consideraremos o seu desenvolvimento na primeira metade do século XX; elas foram coroadas, especialmente nos anos 20.

Com a criação da Imprensa Régia, em 1810, textos e manuais voltados para a educação científica, embora em número reduzido, começaram a ser publicados ou pelo menos, difundidos no país. Vários deles eram manuais para o ensino das primeiras academias de engenharia e medicina, em geral traduzidas de autores franceses. (1808-1821). **(OLIVEIRA, J. 1998)**. A partir da década de 1980, foi empreendido um processo de renovação historiográfica na História das Ciências no Brasil. Contrapondo-se à visão de que não teria existido produção científica no Brasil até o início do século XX.

Dentre os trabalhos pioneiros nesse tipo de análise está O Brasil Descobre a Pesquisa Científica: Os Museus e as Ciências Naturais no Século XIX.

As relações estabelecidas com outros museus no país e no exterior, as disputas entre naturalistas nacionais e estrangeiros por estes espaços, a relação com os governos, bem como as contribuições ao ensino e o impulso que deram ao estudo das ciências naturais. O primeiro capítulo apresenta a Casa dos Pássaros como um entreposto colonial que teria fornecido os antecedentes para a criação do Museu Nacional do Rio de Janeiro.

Do lado dos livros de divulgação científica, destacaram-se alguns autores. Monteiro Lobato, um escritor e editor que se voltou para a literatura infantil, produziram muitos livros que até hoje têm alto grau de aceitação junto ao público. Nesses textos, a ciência tem quase sempre uma presença marcante, como na série Sítio do Pica-Pau Amarelo, que também foi transformada em programa de TV. Afinada com o contexto da época, a ciência surgiu aí com uma perspectiva redentora e como um instrumento para a superação do subdesenvolvimento nacional.

Com o decorrer dos anos os avanços científicos e tecnológicos nos preocupam, iniciamos a refletir sobre desenvolvimento, como foi nítido que muitas atividades científicas estabelecidas para o progresso do Brasil, tendo o fato demorado devido também á falta de políticas públicas para o avanço.

Porém, foi a partir da segunda metade do século XX que a humanidade mais acumulou conhecimentos e mais acelerou o processo de transformações sociais. Carvalho (1997, p.72). Principalmente os métodos científicos prévios e experimentais com todos os avanços e benefício Carvalho (1997, p.72) da modernidade. Entendemos que a dimensão científica no Brasil avançou em 500 anos.

Neste presente trabalho nos chamou a atenção de grandes contribuições científicas para humanidade. Admiração brasileira pela pesquisa e desenvolvimento de cientistas que são conhecidos mundialmente por sua pesquisa neste século.

Esta cientista brasileira merece nossa admiração, por ser mulher, Suzana Herculano-Houzel - 1972, neurocientista e primeira brasileira a dar uma palestra na Conferência TED Global - Evento mundialmente conhecido pela sociedade científica. Sua grande contribuição para a ciência foi a criação de uma forma de comparar o número de neurônios em cérebros de diferentes animais, usando o que ela chama de "*sopa cerebral*". Seu método de dissolução das membranas celulares para fazer uma sopa, usando simples detergente, destrói as membranas das células, mas deixa os núcleos intactos. Isso permite que pesquisadores contem facilmente as células cerebrais através de um microscópio. Usando esse método, ela conseguiu, pela primeira vez na história, contar com precisão o número de neurônios do cérebro humano: 86 bilhões. Outra descoberta que teve sua participação assar a comida foi o fator que levou os humanos a terem cérebros maiores. Isso nos diferenciou enormemente dos outros animais, e levou a nossa dominação do planeta.

Como resultado, desta pesquisa, determinaram que o tamanho do cérebro de um animal está diretamente relacionado com a quantidade de neurônios que ele tem. Por sua vez, o número de neurônios em um cérebro é diretamente proporcional ao número de calorías necessárias para mantê-lo.

Ícone da ciência brasileira Suzana Herculano-Houzel (1972) assim como outros nos inspiram e nos fazem querer crescer mais, pessoas que demonstraram coragem enfrentando um país que não investe na educação e na ciência e é através do que eles representam que precisamos lutar por um futuro melhor.

Nos últimos anos, embora tenha havido um interesse crescente no meio acadêmico relativo às atividades de extensão ligadas à divulgação científica, o quadro geral ainda é frágil. Porém acreditamos que não existe futuro sem a luz do saber. Parece clara a necessidade de se criar em nosso país um programa nacional de divulgação científica no sistema de educação básica e profissional.

O principal objetivo do deste trabalho e inserção de atividades científicas no contexto didático.

## 2 | METODOLOGIA

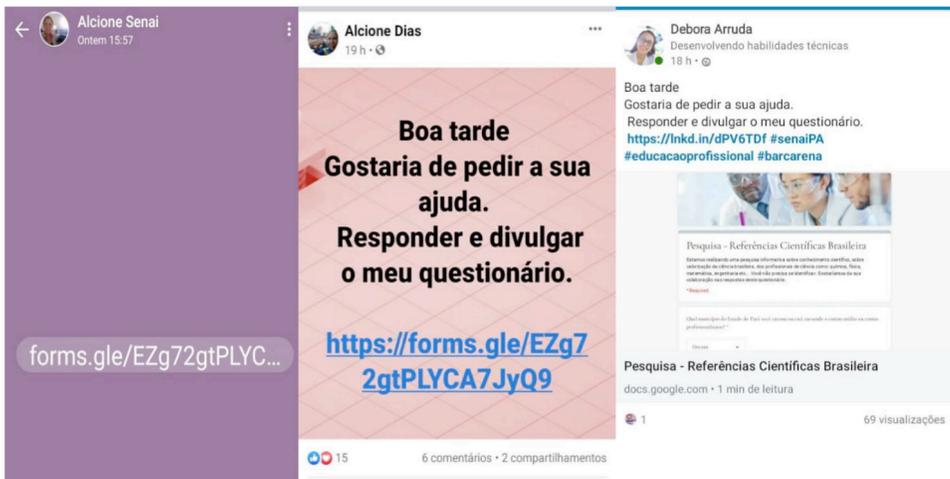
Para a metodologia do presente artigo foi realizada uma pesquisa quanti qualitativa, coletando dados através de vários livros didáticos deste século (2006- 2018), catalogados em diferentes autores os mais renomados no âmbito de ensino médio e profissionalizante nacional em atividade na UEPA Universidade do Estado do Pará.

Onde avaliamos pouco contexto didático sobre atividades científicas inovadoras e nem uma divulgação dos profissionais de Ciências e suas obras inseridas nos livros didáticos. Por meio de questionário que foram feitas com professores de ciências de nível médio e profissionalizante em parceria com a Instituição de ensino SENA Serviço nacional de aprendizagem Industrial - Pará município de Barcarena, estudantes em geral de municípios arredores para verificar se conhecem ou desconhecem metodologia científica inseridas nos livros didáticos em seu ensino médio ou profissionalizante e qual principal influencia sobre a profissão de cientista. Como também foi realizada uma pesquisa bibliográfica por meio de artigos que discorrem sobre a temática divulgação científica no Brasil. A partir dos dados obtidos pelo questionário, foram elaborados tabelas e gráficos que permitiram uma melhor visualização dos resultados obtidos.

O questionário foi do tipo estruturado com respostas diretas com interatividade de respostas, mediadas com orientação de conhecimento e com interatividade com redes sociais, foram respondidas as possíveis dúvidas e anseios da sociedade discentes, onde foram feitas através de recursos online como: *whatsapp e facebook e linkedin*. Para melhor entendimento nas perguntas e rapidez nas respostas foi confeccionado na plataforma da *microsoft*, recurso visual muito utilizado em redes sociais para questionários e enquetes em geral, mostra individualidade e criatividade, trouxe economia, praticidade e comunicação instantânea.

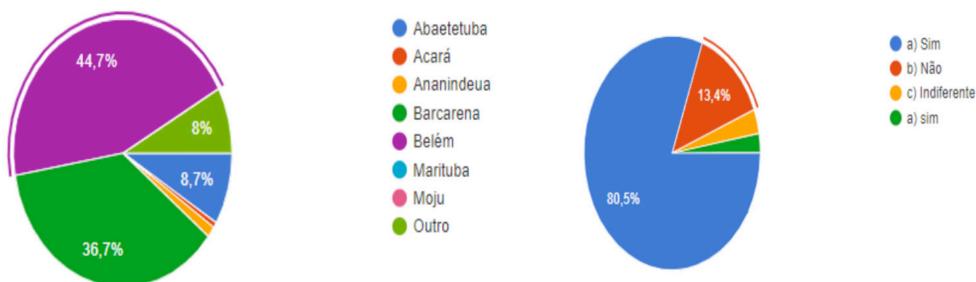
## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das respostas obtidas pelo Questionário foram discutidos os resultados das cinco questões. Figuras 1, 2 e 3. de cunho informativo para participação. Utilizando nossas *Redes Sociais pessoais*.



Fonte: Arruda e Silva 2020

Ao analisar as questões do questionário e sua opção pela escolha da capital trazidos na questão 1, pode-se certificar que quase 50% decidiram a estudar na Capital Belém enquanto que 36,7% responderam que optaram por seguir seus estudos por necessidades em outras regiões (figura 4 e figura 5). Na verificação das respostas da pergunta número 2. A importância de ter conhecimento científico e a transformação social e tecnológica. Você se vê inserido neste processo de aprendizagem e desenvolvimento do país? Nas instituições particulares, estaduais e federais, ao relatarem suas experiências pode-se concluir que todos possuem 80,5 % de interatividade com conhecimento científico.



Fonte: Arruda e Silva 2020

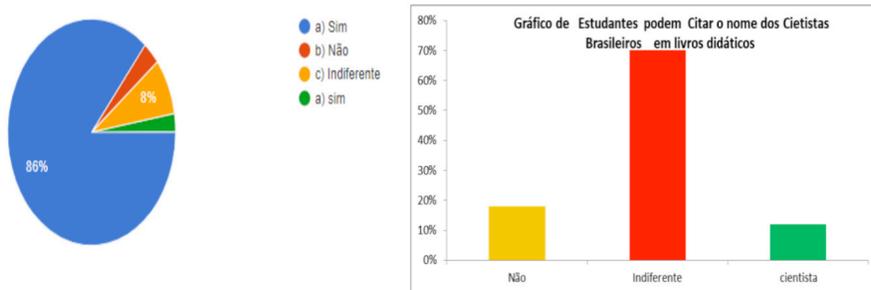
Analisando a resposta número 3, foi possível constatar que ainda há 20,1 % estudantes que não conhecem a profissão de pesquisador ou Cientista. Fatos que contribuem com esta ausência de informação, é a inexistência de cursos e falta de

divulgação científica. Figura 6. Sendo que os dados comprovam a falta de conhecimento são 59,3% desconheci a obra e figura de um cientista Brasileiro inserido em livro didático utilizado no ensino médio ou profissionalizante Figura 7.



Fonte: Arruda e Silva 2020.

Outro dado observado nos estudantes e professores pesquisados em geral que se houvesse uma divulgação científica inserida nos livros didáticos de educação básica e de educação profissional, seria somente relevante mais importante 86% para o incentivo da aprendizagem do processo de desenvolvimento dos alunos . Figura 8 e Figura 9.



Fonte: Arruda e Silva 2020.

Ainda discutindo as resposta da questão de numero 6 de forma argumentativa, tivemos um resultado que poucos conhecem o nome dos cientistas brasileiros , muitos vivem no anonimato sendo a resposta indiferente 70% que comprovam o desconhecimento científico na educação básica e profissionalizante. A pesquisa foi realizada com os estudantes e profissionais da educação

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização do trabalho diagnosticou-se na catalogação dos livros didáticos e a falta de influencia reais na sociedade sobre os conhecimentos científicos e divulgação dos profissionais de ciência. Ao abordar metodologias que englobem o proporciona-se aos alunos desperta seu espírito investigador, através do questionário informativo e investigativo tivemos o resultado que há pouca divulgação científica de cientistas brasileiros inseridas no livro didático seja na educação básica ou profissional. Emerge assim a necessidade de buscar elementos para a resolução de problemas. Difundir a ideia de divulgação e conhecimento científico.

A Catalogação de livros didáticos é algo sensacional, além de cada cabeça ter curiosidades e conhecimentos prévios diferentes, orientar o passo a passo visa à construção de grandes elos profissionais na sociedade efetiva e a compreensão dos alunos. Tudo começa pela simples curiosidade, inserindo a obra descobertas e experimentos ao autor do ensino de ciência.

Um dos requisitos das Leis das Diretrizes e Base (LDB) aplica o desenvolvimento profissional dos nossos alunos, e autonomias das universidades nas pesquisas científicas.

Considerou-se no estudo apresentado, de cunho investigativo. Sugere-se também que em estudos futuros sejam considerados, como catalogação de Livros didáticos e também o Incentivo a publicação de obras científicas. Sugere-se também que sejam feitas melhorias aulas docentes com a divulgação de cientistas Brasileiros na educação em Geral, e que os modelos sejam Estados e Municípios otimização e proposta para tratar problemas de maior porte.

Assim conclui-se que o trabalho apontou maneiras quantitativas desfavoreces ao conhecimento de Cientista Brasileiros e o desenvolvimento de suas pesquisas, geralmente são Obras que estão no anonimato, porém de conhecimento científico e intuito informativo favorável instruindo aos docentes e discentes da educação a importância da valorização da ciência brasileira e divulgação da aprendizagem científica, essa aprendizagem tende a contribuir para serem cidadãos críticos, que tenham condições de opinar nas questões sociais que envolvem não só a ciência mais o conhecimento como todo sendo globalizado e social e econômico.

## REFERÊNCIAS

1. CARVALHO, M. G. Tecnologia, Desenvolvimento Social e Educação Tecnológica. Revista Educação & Tecnologia. Curitiba: Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, julho de 1997, semestral, p.70-87.
2. MOREIRA, I. C.MASSARANI, L. Aspectos históricos da divulgação científica no Brasil, Ciência e público, p. 42-64.

3. OLIVEIRA, José Carlos de. Cultura científica no Paço de D. João – o adorador do Deus das ciências. Tese de doutorado, USP, 1998.
4. Disponível em: <https://ojardimblog.wordpress.com/2018/08/04/icones-da-ciencia-brasileira/>
5. Disponível em: <https://hypescience.com/11-cientistas-brasileiros-que-merecem-nosso-respeito/>

# CAPÍTULO 8

## REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA PARA PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS: O CONHECIMENTO QUÍMICO À SERVIÇO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

Data de aceite: 01/11/2020

Data da submissão: 04/09/2020

### Igor Andrade Rodrigues

(PIBIC-CNPq)

Universidade do Estado da Bahia/UNEB-  
Salvador/BA.

<http://lattes.cnpq.br/2263022988748577>

### Adilson de Santana Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/  
UESB- Jequié/BA.

<http://lattes.cnpq.br/2275301440644981>

### Vanessa da Silva Reis

(PIBIC-CNPq)

Universidade do Estado da Bahia/UNEB-  
Salvador/BA.

<http://lattes.cnpq.br/4109273280739252>

### Márcio Souza Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/  
UESB- Itapetinga/BA.

<http://lattes.cnpq.br/0715692648363651>

### Alexilda Oliveira de Souza

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/  
UESB- Itapetinga/BA.

<http://lattes.cnpq.br/1082687379842847>

### Marluce Oliveira da Guarda Souza

Universidade do Estado da Bahia/UNEB-  
Salvador/BA.

<http://lattes.cnpq.br/8446729745863575>

**RESUMO:** No momento atual, com a escassez de recursos hídricos em várias regiões do mundo, as atenções estão voltadas para o desenvolvimento de metodologias rápidas, sensíveis e eficazes para a remoção destes contaminantes em meio aquoso, evitando desta forma, maior impacto na natureza. Com isso, várias pesquisas tem demonstrado a eficiência na remoção de contaminantes (corantes, elementos-traço, compostos fenólicos, dentre outros) com a utilização de materiais alternativos produzidos utilizando resíduos da agroindústria. Nesse contexto, a proposta do presente trabalho foi produzir materiais de baixo custo, utilizando caroço do cajá e sementes de goiaba para produção de catalisadores e o caroço de cajá na obtenção de um adsorvente. Os catalisadores foram aplicados na degradação do azul de metileno por um mecanismo fotocatalítico e o adsorvente na remoção de cromo hexavalente. De acordo com os resultados verificou-se que os materiais exibiram bons desempenhos e podem vir a se constituir em alternativas viáveis e eficientes para o tratamento de recursos hídricos contaminados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Recursos hídricos, materiais alternativos, fotocatalise, adsorção.

# REUSE OF AGRIBUSINESS WASTES TO PRODUCE NEW MATERIALS: CHEMICAL KNOWLEDGE AT THE SERVICE OF SUSTAINABLE, SCIENTIFIC, AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT

**ABSTRACT:** At the present time, with a scarcity of water resources in various regions of the world, attention are focused on the development of fast, sensitive and effective technologies for the removal of these contaminants in an aqueous medium, thus avoiding a greater impact on nature. With this, several researches have demonstrated the efficiency in the removal of contaminants (dyes, trace elements, phenolic compounds, others) with the use of alternative materials produced with wastes from the agribusiness. In this context, the purpose of the present work was to produce low-cost materials, using yellow mombin stones and guava seeds for the production of catalysts and the yellow mombin stones in obtaining an adsorbent. The catalysts were tested in the degradation of methylene blue by a photocatalytic mechanism and the adsorbent in the removal of hexavalent chromium. According to the results obtained, it was found that the materials exhibited good performances and can become viable and efficient alternatives for the treatment of contaminated water resources.

**KEYWORDS:** Water resources, alternative materials, photocatalysis, adsorption.

## 1 | INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas e agroindustriais produzem elevadas quantidades de resíduos que, ao serem descartados de forma inadequada no meio ambiente, podem causar poluição ambiental bem como provocar efeitos nocivos à saúde humana. Os resíduos gerados no âmbito das atividades destacadas, normalmente não passam por nenhum tratamento e sim, são incinerados ou dispostos em aterros de forma não planejada (SADH, 2018). O descarte indiscriminado em aterros tem como consequência problemas ambientais indesejáveis, como por exemplo a emissão de gases de efeito estufa, 45-75% de metano ( $\text{CH}_4$ ) e 20-45% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), esses gases são gerados durante a decomposição dos resíduos orgânicos (SOUZA, 2019).

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas no mundo e gera aproximadamente 250 milhões de toneladas/ano de resíduos agroindustriais. Tais resíduos são produzidos na agroindústria tanto de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, madeiras, etc.) quanto de origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc.) e apresentam em suas composições diferentes constituintes, que possibilitam muitas oportunidades de agregação de valor, através do potencial de valorização destes resíduos (TAMANINI, 2004).

A Figura 1 ilustra dois tipos diferentes de resíduos provenientes do agronegócio: resíduos da produção agrícola e resíduos industrializados. Os resíduos agrícolas podem ser divididos em resíduos proveniente do campo e resíduos de atividades de processamento. Os resíduos de campo são aqueles que ocorrem após o processo de colheita e são formados por folhas, caules, sementes, frutos, etc. Já os resíduos do processamento são gerados como subprodutos depois que a colheita é processada. Esses resíduos consistem em melaço, cascas, bagaço, sementes, folhas, caule, palha, caule, casca, polpa, restolho,

casca, raízes, dentre outros (SADH, 2018). Os resíduos de origem vegetal são constituídos principalmente de lignina, celulose, hemicelulose, lipídeos, proteínas, açúcares, água e substrato lignocelulósico (FAROOQ, 2010; LIU, 2013; WANG, 2008).

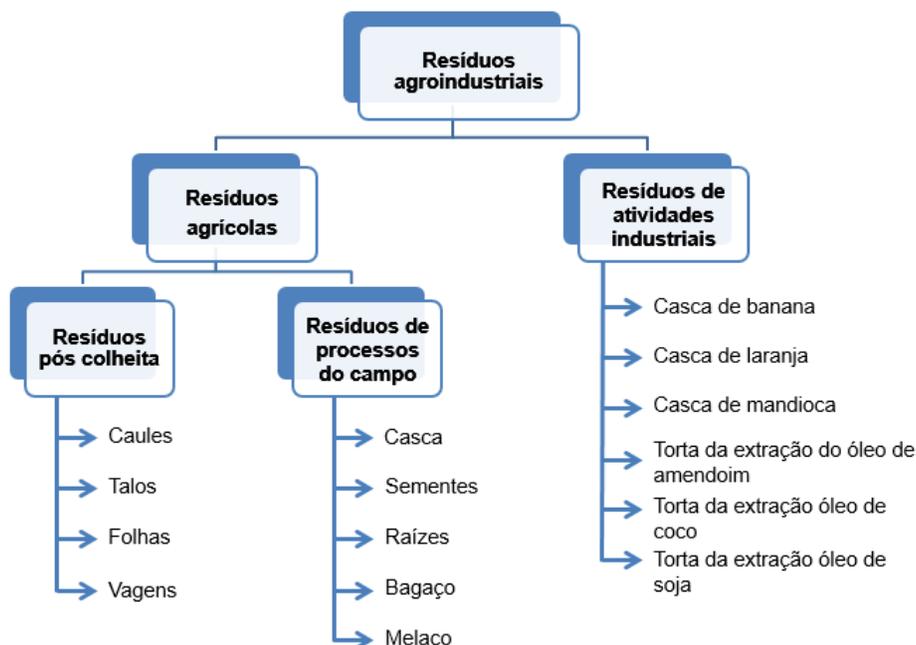


Figura 1. Tipos de resíduos agroindustrial

Fonte: (SADH, 2018), adaptado.

A reutilização de resíduos oriundos do processamento de diferentes vegetais e frutas é economicamente interessante, pois esses compostos emergem como matéria prima de baixo custo para produção de novos produtos com valor agregado, além de ser importante para o controle da poluição ambiental (PANESAR, 2015). Tais compostos apresentam características que sinalizam para diversas aplicações, como porosidade, elevada área superficial e presença de diferentes grupos químicos, especialmente grupos amino, hidroxila, carboxila, tiol e fosfato. A presença desses grupos favorecem diferentes mecanismos, como adsorção, troca iônica, complexação-quelação ou complexação (GIRELLI, 2020). A Tabela 1 destaca importantes aplicações reportadas na literatura utilizando resíduos da agroindústria vegetal.

O desenvolvimento de materiais alternativos utilizando resíduos agroindustriais, com vistas às diversas aplicações, tem sido tema de várias pesquisas devido à necessidade de substituir os produtos sintéticos, aumento da consciência ambiental, social e econômica, bem como os conceitos de sustentabilidade (NAVAS, 2015). Nesse contexto, serão

apresentados no presente capítulo, estudos abordando a utilização de resíduos oriundos do processamento de frutas para produção de materiais de baixo custo e aplicação como catalisadores, suporte catalítico ou adsorventes. Tais estudos são: Produção de materiais baseados em óxido de ferro e sementes de goiaba e cajá para emprego na fotocatalise heterogênea e Produção de um adsorvente natural utilizando caroço do cajá e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

| Resíduo   | Aplicação   | Referência                  |
|---|---|-----------------------------|
| Resíduos de vinícola (cascas de uva, sementes e caule)                                  | Produção de metano  | Pellera and Gidarakos, 2018 |
| Carvão ativado produzido com casca de cacau e sementes de siriguela                     | Adsorção de proteínas                                     | Pereira et al, 2014         |
| Biossorvente a partir das folhas e serragem da árvore nim ( <i>Azadirachta indica</i> ) | Adsorção de cromo em meio aquoso                          | Aggarwal e Arora, 2020      |
| Cascas e caroços de azeitona  | Produção de Matriz polimérica                             | Navas et al, 2015           |
| Cascas de pinhão e cascas de noz pecan  | Obtenção de biocompósito                                  | Engel et al, 2020           |
| Cascas de batata e bagaço de cana   | Produção de biosurfactante                                | Das e Kumar, 2018           |
| Resíduo da agroindústria da beterraba   | Desenvolvimento de Catalisador para produção de biodiesel | Abdelhady et al, 2020       |
| Bagaço da cana de açúcar com sais de ferro  | Adsorção de corantes                                      | Silva et al, 2019           |
| Semente de manga com óxido ou sais de ferro   | Obtenção de compósito                                     | Souza et al, 2019           |

Tabela 1. Aplicações utilizando resíduos agroindustriais vegetais

### 1.1 Produção de materiais baseados em óxido de ferro e sementes de goiaba e cajá para emprego na fotocatalise heterogênea

O aproveitamento de resíduos da agroindústria na produção de materiais para emprego na catálise pode ser ilustrado com a fotocatalise heterogênea que está incluída entre os Processos Oxidativos Avançados (POA). Um material fotocatalítico é um semicondutor que ao ser submetido à radiação eletromagnética, em valor igual ou superior ao *band gap*,

produz o par elétron/lacuna (e-/h+) pela promoção do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Os elétrons e lacunas gerados interagem com moléculas de água e oxigênio adsorvidos gerando radicais que são responsáveis pela degradação dos poluentes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Diferentes semicondutores são utilizados na fotocatalise sendo o dióxido de titânio o mais comum devido a propriedades como: baixa toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química. Entretanto possui algumas limitações, tais como: dificuldade de separação do meio, absorção de radiação predominante na região do ultravioleta, além do elevado valor de *band gap*. Entre os sistemas alternativos, têm-se proposto óxido de ferro (OLIVEIRA et al, 2013.; ROCHA et al, 2014).

Dentre as características que possibilitam o emprego do óxido de ferro como fotocatalisador alternativo destaca-se o baixo valor de *band gap*, quando comparado ao dióxido de titânio, podendo absorver energia em comprimentos de onda menores para formar pares e-/h+, possibilitando o emprego de luz solar no processo fotocatalítico. Porém o referido óxido também apresenta desvantagens como uma alta velocidade de recombinação do par elétron/lacuna. Nesse sentido o óxido de ferro pode ser dopado, ou combinado com outros materiais, a exemplo de carbonáceos, para minimizar as limitações, promovendo um aprimoramento do fotocatalisador (ROCHA et al, 2014; OLIVEIRA et al, 2013).

Nesse contexto propõe-se a produção de fotocatalisadores baseados em óxido de ferro e semente de goiaba, ou cajá, para emprego na fotocatalise heterogênea.

## **1.2 Produção de um adsorvente natural utilizando caroço do cajá e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso**

No que se refere à utilização da biomassa na produção de materiais para emprego na adsorção, a maioria dos distintos tipos, como algas, microalgas marinhas, fungos, bactérias, plantas; além de cascas, sementes e caroços de frutas tem a capacidade de adsorver metais, podendo ser adsorventes potenciais devido às suas características físico-químicas e baixo custo. Esses materiais geralmente possuem vários compostos orgânicos (lignina, celulose e hemicelulose) com grupos polifenólicos que podem ser úteis para a adsorção por diferentes mecanismos (RAFATULLAH, 2010).

A produção de adsorventes alternativos para a remoção de contaminantes é bem documentada na literatura (ALALWAN, 2020; GUPTA, 2015) e constitui-se numa técnica promissora para redução da contaminação ambiental, pois os resíduos podem ser facilmente encontrados e não requer a utilização de reagentes e equipamentos caros.

Nessa perspectiva se propôs a produção de um adsorvente natural utilizando caroço do cajá e aplicação do material obtido na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

## 2 | PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Produção de materiais baseados em óxido de ferro e sementes de goiaba e cajá para emprego na fotocatalise heterogênea

#### 2.1.1 Síntese dos materiais baseados em óxido de ferro e semente de goiaba por combustão

Foram preparados materiais baseados nos óxidos de ferro, usando como sal precursor o nitrato de ferro (III) nonahidratado e como combustível ureia, com excesso de 300%. Foi produzido também um compósito acrescentando resíduo da goiaba. Os cálculos das massas de reagentes utilizadas foram realizados de acordo com a química dos propelentes (IANOS et al, 2012). As amostras foram sintetizadas em sistema aberto na temperatura de 300°C, com um balão de fundo redondo, e usou-se como fonte de aquecimento uma manta (Figura 2).

Durante a síntese tanto no sistema nitrato de ferro-ureia, quanto no sistema nitrato de ferro-ureia-semente de goiaba (NFU e NFUgb1, respectivamente), no momento da combustão, foi perceptível uma chama brilhante (Figura 2) que, em frações de tempo, extinguiu-se.

No sistema em que houve a inserção da biomassa, NFUgb1, percebeu-se formação de bolhas e o aumento significativo no volume.



Figura 2. Ilustração do sistema de síntese e do momento da combustão

### 2.1.2 Síntese do óxido de ferro suportado em carvão ativado oriundo da semente de goiaba ou cajá

A Figura 3 ilustra o procedimento experimental para síntese do óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido com sementes de cajá e de goiaba.



Figura 3. Síntese de óxidos de ferro suportados em carvão ativado. No sentido horário: resíduo, resíduo e agente ativante, carbonização, carvão produzido, impregnação do carvão com nitrato de ferro e óxido de ferro suportado em carvão ativado.

### 2.1.3 Caracterização e avaliação fotocatalítica dos materiais obtidos em 2.1.1 e 2.1.2

Foi avaliado o perfil de absorção de radiação UV-Vis e o *Band Gap* das amostras por análise do espectro de reflectância difusa utilizando o aparelho UV-Vis 2450 da Shimadzu, varredura de 200 a 800 nm e material de referência sulfato de bário anidro.

Nos experimentos de fotocatalise, uma solução de azul de metileno ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi adicionada a um reator fabricado artesanalmente, com 0,2 g (ou 0,02 g) do fotocatalisador. O sistema foi mantido a  $30^\circ\text{C}$  com o auxílio de um banho termostático. A solução ficou 30 minutos no escuro em agitação para equilíbrio adsorção. Posteriormente a solução foi irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125W). Foram retiradas alíquotas de 4 mL em intervalos de 5 a 90 minutos e analisadas por UV-Vis em comprimento de onda de 664 nm. Na fotólise o procedimento foi o mesmo, porém sem a adição do fotocatalisador.

## 2.2 Produção de um adsorvente natural utilizando caroço do cajá e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso

### 2.2.1 Obtenção do adsorvente

O procedimento desenvolvido para a obtenção do adsorvente está descrito no fluxograma ilustrado na Figura 4 (SANTOS, 2015).

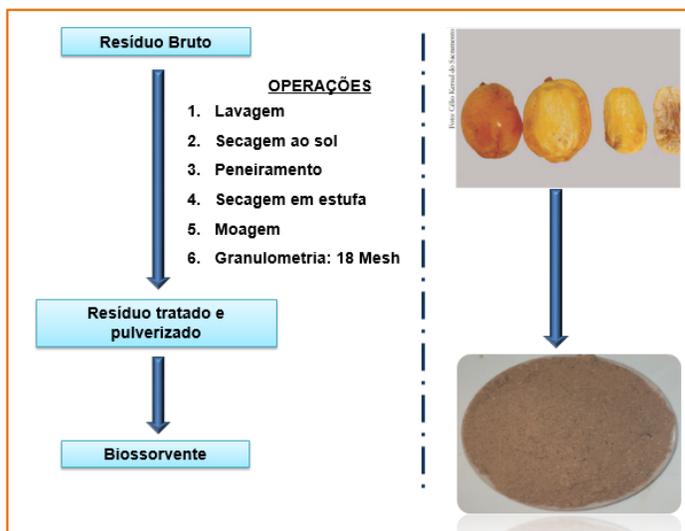


Figura 4. Obtenção do biossorvente a partir do caroço do cajá.

### 2.2.2 Caracterização e testes de adsorção

O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e aplicado na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso. Nos experimentos de adsorção, massas apropriadas do adsorvente foram acondicionadas em tubos falcon de 50 mL e, em seguida, 25 mL da solução de Cr(VI) com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e pH ajustado previamente foi adicionado aos respectivos tubos. Os tubos permaneceram sob agitação em um agitador de frascos (shaker) à temperatura ambiente. A capacidade de adsorção foi determinada a partir da Equação 1. Onde C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>) são a concentração inicial e final da solução de Cr(VI) respectivamente.

$$\text{Remoção \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times 100 \quad (1)$$

## 3 | RESULTADOS

### 3.1 Materiais baseados em óxido de ferro e sementes de goiaba e cajá para emprego na fotocatalise heterogênea

#### 3.1.1 Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa e desempenho fotocatalítico

Para verificar se foram obtidos materiais semicondutores foi empregada a técnica Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa. Ao analisar os espectros de absorção no UV-Vis das amostras NFU e NFUgb1 têm-se duas regiões de absorção, em 380 nm e outra entre 450-550 nm o que pode ser associado à mistura de fases de óxido de ferro (BHAVANI et al., 2017). Na curva da amostra NFU, além das regiões já citadas, têm-se região em torno de 640 nm, associada às transições de campo ligante do cátion  $Fe^{3+}$  em ambiente octaédrico (SAYED, POLSHETTIWAR, 2015). Os valores de absorvância máxima obtidos nos espectros das amostras FCAG e FCAC foram respectivamente,  $\lambda=479,52$  nm e  $\lambda=477,92$  nm, ambos estão na região do visível no espectro eletromagnético.

A partir das curvas calculou-se também o valor do *band-gap* ( $E_g$ ) empregando a função de Kubelka-Munk, (Equação 2) que relaciona o coeficiente de absorção ( $\alpha$  ou  $k$ ) e o coeficiente de espalhamento ( $s$ ).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

O valor de *band gap* é calculado extrapolando-se o segmento linear da reta gerada a partir do gráfico, (BHAVANI et al., 2017). Para a amostra NFU foram encontrados os valores 2,12 e 2,4 eV, enquanto para a amostra NFUgb1 foram encontrados os valores 2,4 e 2,5 eV. Verificou-se que as amostras FCAC e FCAG exibiram *band gap* de 1,64 eV e de 1,70 eV respectivamente.

Após confirmar as características de semicondutor dos materiais obtidos foram realizados ensaios fotocatalíticos.

Nos ensaios de fotocatalise do corante azul de metileno ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,2g) empregando as amostras NFU e NFUgb1 (Figura 5) nota-se que os dois materiais empregados conduziram a uma maior descoloração da solução do corante, quando comparado ao teste realizado na ausência de fotocatalisador (fotólise). No sistema no qual foi utilizada a amostra NFU a porcentagem de descoloração foi 73% enquanto com a fotólise a descoloração foi 53%. O compósito obtido com inserção da biomassa no meio reacional (amostra NFUgb1) apresentou melhor desempenho evidenciado pela porcentagem de descoloração mais elevada, 82%.

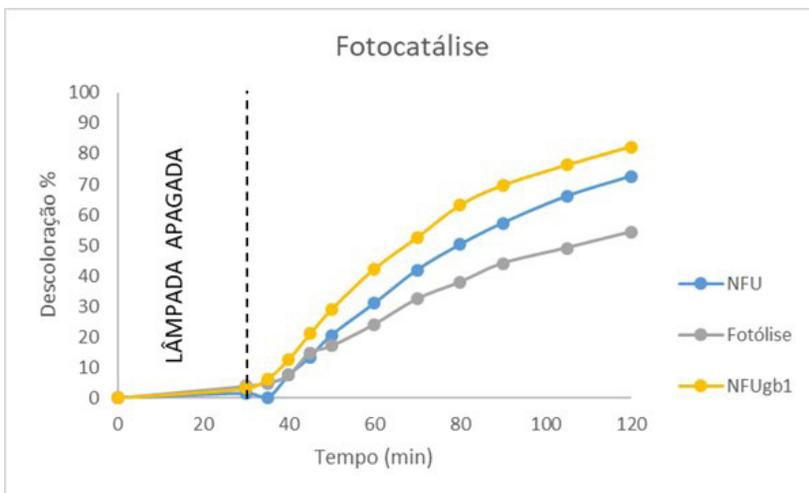


Figura 5 Curvas de Fotocatálise do azul de metileno - amostras NFU e NFUgb1

A figura 6 mostra o desempenho dos materiais com a concentração do corante  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , obtendo descoloração de cerca de 85% para a amostra FCAG e 82% para FCAC, valores consideravelmente superiores ao da fotólise, que foi de 53%.

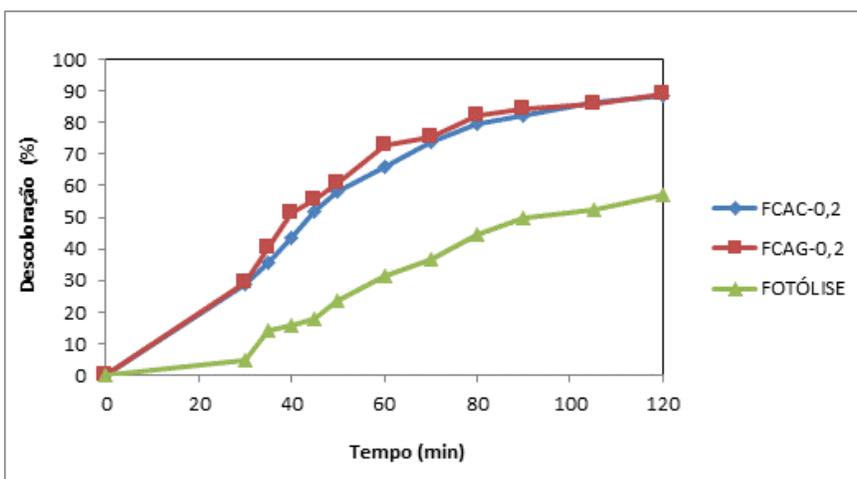


Figura 6 Curvas de Fotocatálise do azul de metileno amostras FCAC e FCAG, massa 0,2 g

Uma vez que não foi possível observar diferença significativa no desempenho das amostras foram realizados testes em distintas concentrações e massas. Com a massa 0,02 g foi possível observar a diferença no desempenho das duas amostras: a amostra FCAC promoveu uma descoloração crescente ao longo do tempo alcançando 75%, após

90 minutos de reação sendo significativamente superior à fotólise. Já com o emprego da amostra FCAG a descoloração para a mesma massa foi 64%, valor mais próximo ao observado na fotólise.

## 3.2 Adsorvente natural produzido utilizando caroço do cajá e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso

### 3.2.1 Caracterização e ensaios de adsorção

A Tabela 2 descreve os principais modos vibracionais observados no material antes e após o processo de adsorção.

A Figura 7 ilustra o comportamento do processo de adsorção do cromo hexavalente em função da variação do pH, mostrando ainda a variação quando o ajuste do pH é feito com a solução de HCl e NaOH ou com uma solução tampão de KCl/HCl. Para entender melhor tal comportamento é importante lembrar que a química do  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  é muito dependente do pH e o íon  $\text{HCrO}_4^-$  é a principal espécie de cromo hexavalente presente em baixo pH (SUN et al., 2013).

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |  | Grupos funcionais  |
|-------------------------------------|--|--|
| Biomassa antes da adsorção          | Biomassa após adsorção de $\text{Cr}(\text{VI})$ |  |
| 3344                                | 3339   | Estiramento de ligação $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ (fenol, álcool ou ácido carboxílico) ou estiramentos de ligação $-\text{OH}$ em celulose. |
| 2915                                | 2915   | Estiramento de ligação $-\text{CH}$ em $\text{CH}_2$ .   |
| 1617                                | 1634   | Estiramento $\text{C}=\text{O}$ ou vibrações de estiramento $\text{C}=\text{C}$ em aromáticos.   |
| 1420/1370                           | 1420/1370  | Deformação angular no plano de $-\text{OH}$ .  |
| 1370                                | 1370   | Ligações $-\text{CH}$ em celulose e hemicelulose.  |
| 1260/1230                           | 1260/1230  | Estiramento $-\text{C}-\text{O}$ de fenol.   |
| 1030                                | 1030   | Estiramento $-\text{C}-\text{O}$ de grupos alcoólicos ou ligações $-\text{C}-\text{O}$ em compostos lignocelulósicos.                        |

Tabela 2. Principais grupos funcionais observados no material e respectivos comprimentos de onda de absorção.

Diante dos resultados destacados notou-se que o processo de adsorção no sistema em estudo foi favorecido em pH baixo, especificamente entre 1,5 e 2,0, em que o percentual de remoção foi de quase 90%. Acima do pH 2 observou-se um declínio da eficiência de remoção, ficando o percentual de remoção abaixo de 50%. Os grupos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{COO}^-$  e  $\text{NH}_2^+$  presentes na estrutura do biossorvente, como observado no espectro FTIR, são considerados como sítios ativos e podem ser responsáveis pela atração eletrostática de espécies positivas em solução. Por outro lado, em pH baixo, ocorre uma grande disponibilidade de íons  $\text{H}^+$  em solução que protona estes grupos carregados negativamente e, desta forma, favorece a atração pelo oxianion da espécie  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

À medida que o pH aumenta, a protonação dos grupos carregados negativamente presentes na superfície da biomassa é cada vez menos intensa, o que explica o decréscimo observado na capacidade de adsorção. Assim, a adsorção não é favorecida em pH alcalino em função da repulsão entre a espécie do metal e os grupos funcionais ativos do biossorvente (a exemplo  $\text{HCrO}_4^-$ ).

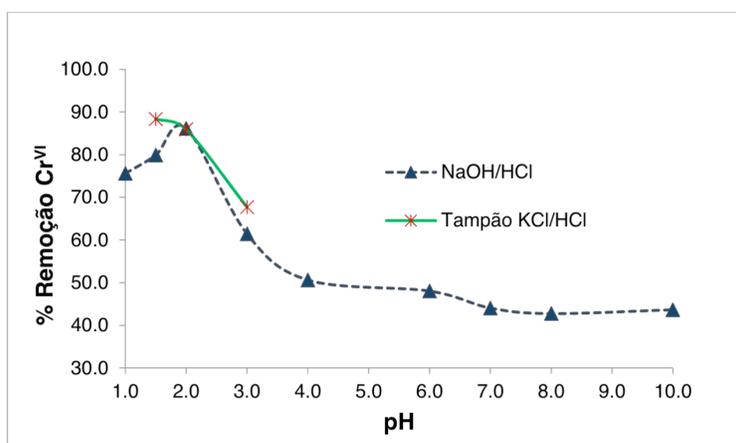


Figura 6. Efeito do pH na adsorção de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

## 4 | CONCLUSÃO

Foram produzidos materiais alternativos, de baixo custo, a partir do reaproveitamento de resíduos provenientes do processamento do cajá e da goiaba, com propriedades catalíticas e de adsorção. Os materiais foram eficientes na remoção de um azo corante (azul de metileno) e de cromo hexavalente, ambos presentes em meio aquoso. O trabalho apresentou um forte apelo ambiental, por um lado com o reaproveitamento de resíduos que seriam descartados no meio ambiente e, por outro lado, aplicando os materiais em dois processos (fotocatálise e adsorção) com vistas à remediação ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ABDELHADY, H. H. *et al.* **Efficient catalytic production of biodiesel using nano-sized sugar beet agro-industrial waste.** *Fuel*. Vol. 261, p. 1-12, 2020.
- AGGARWAL, R., ARORA, G. **Assessment of biosorbents for chromium removal from aqueous media.** *Materials Today: Proceedings*. Vol. 28, p. 1540–1545, 2020.
- ALALWAN, H.A., KADHOM, M.A., ALMINSHID, A.H. **Removal of heavy metals from waste water using agricultural by products.** *J Water Supply*. Vol. 692, p.99–112, 2020.
- BHAVANI, P. *et al.* **Synthesis of high saturation magnetic iron oxide nanomaterials via low temperature hydrothermal method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.. 426, 459–466 , 2017
- DAS, A.J., KUMAR, R. **Utilization of agro-industrial waste for biosurfactant production under submerged fermentation and its application in oil recovery from sand matrix.** *Bioresource Technology*. Vol. 260, p. 233–240, 2018.
- ENGEL, J.B. *et al.* **Reuse of different agroindustrial wastes: pinhão and pecan nutshells incorporated into biocomposites using thermocompression.** *J Polym Environ*. Vol. 28, p.1431–1440, 2020.
- FAROOQ, U. *et al.* **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature.** *Bioresource Technology*. Vol. 101, p. 5043-5053, 2010.
- GIRELLI, A.M., ASTOLFI, M.L., SCUTO, F.R. **Agro-industrial wastes as potential carriers for enzyme immobilization: A review.** *Chemosphere*. Vol. 244, p. 1-12, 2020.
- GUPTA, V. K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. **Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects.** *Environ. Eng. Res*. Vol. 20, p.1-18, 2015.
- IANOS, R. *et al*, R. *et al.* **Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nanopowders.** *Journal of the American Ceramic Society* Vol.. 95, n. 7, p. 2236–2240, 2012.
- LIU, Z. *et al.* **Biosorption of clofibrac acid and carbamazepine in aqueous solution by agricultural waste rice straw.** *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 25, n° 12, p. 2384-2395, 2013.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Quim. Nova*, Vol.. 21, 1998
- NAVAS, C.S. *et al.* **Comparative Study of Agroindustrial Wastes for their use in Polymer Matrix Composites.** *Procedia Materials Science*. Vol.8, p. 778 – 785, 2015.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.. **Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma revisão.** *Química Nova*. Vol. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
- PANESAR, R., KAUR, S., PANESAR, P. S. **Production of microbial pigments utilizing agro-industrial waste: a review.** *Current Opinion in Food Science*. Vol. 1, p. 70-76, 2015.

- PELLERA, F.-M., GIDARAKOS, E., **Chemical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production**. Waste Management. Vol. 71, p. 689–703, 2018.
- PEREIRA, R.G., VELOSO, C.M., SILVA, N.M., SOUSA, L.F., BONOMO, R.C.F., SOUZA, A.O., SOUZA, M.O.G., FONTAN, R.C.I. **Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$  as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption**. Fuel Process. Technol., Vol. 126, p. 476-486, 2014.
- RAFATULLAH, M. et al. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review**. Journal of Hazardous Materials. Vol. 177, p. 70-80, 2010.
- ROCHA, V. M. S. et al. **Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ )**. Materials Science and Engineering B, v. 185, p. 1320, 2014
- SADH, P.K., DUHAN S., DUHAN, J.S., **Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review**. Bioresources Bioprocess 5:1. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>, 2018.
- SANTOS, A. S. **Produção de biossorvente a partir do caroço de cajá (*Spondias spp.*) e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, Jequié-BA, 2015.
- SAYED, Farheen N; POLSHETTIWAR, Vivek. **Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides**. Scientific Reports. 2015
- SILVA, C. P; SOUZA, M.O.G; SANTOS W. N. L. et al. **Optimization of the Production Parameters of Composites from Sugarcane Bagasse and Iron Salts for Use in Dye Adsorption**. The Scientific World Journal, p. 1-12, 2019.
- de águas. Química, p. 31 – 34, 2010.
- SOUZA, M.O.; SANTOS, M.V.R.; CASTRO, L.M.F.; SILVA, C.P. **Production and in situ transformation of hematite into magnetite from the thermal decomposition of iron nitrate or goethite mixed with biomass**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 139, pages1731–1739, 2020.
- SUD, D; MAHAJAN G; KAUR, M. P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review**. Bioresource Technology. Vol. 99, p. 6017-6027, 2008.
- SUN, Y. et al. **Adsorption of hexavalent chromium on *Arundo donax Linn* activated carbon amine-crosslinked copolymer**. Chemical Engineering Journal. Vol. 217, p. 240-247, 2013.
- TAMANINI, C; HAULY, M. C. O. **Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol**. Semina: Ciências Agrárias. Londrina, Vol. 25, nº. 4, p. 315-330, 2004.
- WANG, X. S; LI, Z. Z; SUN, C. **Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products**. Journal of Hazardous Materials. Vol. 153, p. 1176-1184, 2008.

## ESTUDO COMPARATIVO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ PARA O CORANTE RODAMINA B

Data de aceite: 01/11/2020

Data da submissão: 28/08/2020

### Francisco das Chagas Marques da Silva

Programa de Pós-Graduação em Química,  
Departamento de Química, Universidade  
Federal do Piauí, 64049-550 Teresina-PI, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/1711864209556135>

### Geraldo Eduardo da Luz Júnior

GERATEC, Centro de Ciências da Natureza,  
Universidade Estadual do Piauí, 65002-150  
Teresina-PI, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/6484967625971729>

**RESUMO:** Este trabalho relata a síntese de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  (tungstato de prata) pelo método sonoquímico, e a avaliação de seu desempenho para remoção de rodamina B (RhB) de soluções aquosas, por adsorção e fotocatalise. Tungstato de prata foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de UV-vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e potencial zeta. As caracterizações evidenciaram a obtenção de nanocristais de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  sem fases deletérias, com energia de *band gap* de 3,08 eV e potencial zeta de -66,9 mV. A adsorção de RhB sobre  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  foi de 99,1% em 5 minutos e capacidade máxima de adsorção de 125 mg g<sup>-1</sup>. A adsorção de RhB se adequou à cinética de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Langmuir. A fotocatalise reduziu a concentração de rodamina B em 75% em 120

minutos, seguindo cinética de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  se mostrou eficiente para a remoção de RhB de soluções aquosas por adsorção e fotocatalise, mas foi mais eficiente e promissor como adsorvente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção, degradação, nanocristais.

### COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION CAPACITY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ FOR RHODAMINE B DYE

**ABSTRACT:** This work reports the synthesis of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  (silver tungstate) by the sonochemical method, and the evaluation of its performance for removal rhodamine B (RhB) from aqueous solutions, by adsorption and photocatalysis. Silver tungstate was characterized by X-ray diffractometry (XRD), UV-vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and zeta potential. The characterizations evidenced the obtaining of nanocrystals of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  without deleterious phases, with a band gap energy of 3.08 eV and zeta potential of -66.9 mV. The adsorption of RhB onto  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  was 99.1% in 5 minutes and maximum adsorption capacity of 125 mg g<sup>-1</sup>. The RhB adsorption was well fitted to the pseudo-second order kinetics and Langmuir isotherm. Photocatalysis reduced the rhodamine B concentration in 75% in 120 minutes, its following pseudo-first order kinetics. Thus,  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  proved to be efficient for removal RhB from aqueous solutions by adsorption and photocatalysis, but it was more efficient and promising as adsorbent.

**KEYWORDS:** Removal, degradation, nanocrystals.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os compostos inorgânicos têm despertado o interesse da comunidade científica por apresentarem uma gama de aplicações. Neste contexto, o tungstato de prata ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) é promissor como fotocatalisador, bactericida, fungicida e adsorvente (CHEN; XU, 2014; DUTTA *et al.*, 2014; FOGGI *et al.*, 2017; ZHU, ZHOU, ZHAN, 2020). O tungstato de prata apresenta poliformismo que é a propriedade do material existir em mais de uma forma, com distintas estruturas de cristais e propriedades químicas, mas com a mesma composição química (ROCA *et al.*, 2017). Esse óxido possui três formas cristalográficas,  $\alpha$ - (alfa),  $\beta$ - (beta) e  $\gamma$ - (gamma). A fase  $\alpha$ - (alfa) é a mais estável termodinamicamente,  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  apresenta uma estrutura tridimensional complexa que, em nível atômico, envolve estruturas octaédricas ( $\text{WO}_6$  e  $\text{AgO}_6$ ), bipirâmide pentagonal ( $\text{AgO}_7$ ), tetraédricas ( $\text{AgO}_4$ ) e angulares ( $\text{AgO}_2$ ) (FOGGI *et al.*, 2017; ZHU; ZHOU; ZHAN, 2020).

A energia de *band gap* do tungstato de prata é semelhante a do  $\text{TiO}_2$  (2,9 a 3,2 eV), absorvendo na região do visível e no ultravioleta (CHEN; CHU, 2014). Dessa forma, a aplicação do  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  em fotocatalise é bem explorada e relatada na literatura, tais como: os corantes azul de metileno e alaranjado de metila foram degradados com  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  sob radiação visível (HE *et al.*, 2016; AYAPPAN *et al.*, 2020); degradação de rodamina B com tungstato de prata na presença de luz visível (BERNARD NG; FAN, 2016; JIN; KANG, 2020); degradação do fenol e do corante azo X3B em soluções aquosas, sob radiação ultravioleta (CHEN; CHU, 2014).

O potencial de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  como adsorvente ainda é pouco explorado na literatura. A busca de trabalhos com esse foco identificou apenas dois artigos científicos: Dutta e colaboradores, em 2014, relataram a alta capacidade de adsorção do tungstato de prata para corantes catiônicos (DUTTA *et al.*, 2014); recentemente, pesquisadores brasileiros relataram boa capacidade de adsorção de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ /SBA-15 para o corante catiônico rodamina B (SILVA F *et al.*, 2020). As aplicações mencionadas mostram que a adsorção e fotocatalise são tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes e descontaminação ambiental (SILVA M *et al.*, 2020; AYAPPAN *et al.*, 2020).

Dentre os poluentes, a rodamina B merece atenção por ser um corante amplamente utilizado nas indústrias têxteis, gráficas e de couro (CHENG; LI; LIU, 2017; SILVA F *et al.*, 2020; SILVA M *et al.*, 2020). A preocupação com rodamina B se justifica devido seu potencial carcinogênico, irritação e vermelhidão na pele e nos olhos, toxicidade reprodutiva e neurotoxicidade (SHEN; GONDAL, 2017; SILVA F *et al.*, 2020; SILVA M *et al.*, 2020). Acrescenta-se ainda a perda de cerca de 10 a 50% dos corantes nas águas, durante a operação de tingimento (SHEN; GONDAL, 2017). Diante do exposto, é imprescindível eliminar a rodamina B das águas residuais antes de devolvê-las para a natureza. Dessa

forma, nosso trabalho consistiu na obtenção de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e na avaliação do seu potencial para eliminação de rodamina B de soluções aquosas por meio da adsorção e fotocatalise.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Síntese de tungstato de prata ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ )

A síntese de tungstato de prata, pelo método sonoquímico (DUTTA *et al.*, 2014; SILVA *F et al.*, 2020), consistiu na dissolução de  $2 \times 10^{-3}$  mol de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$  Sigma Aldrich 99%) em um béquer com 100 mL de água destilada, seguida da adição de 0,0080 g de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  Sigma Aldrich 99,5%) previamente dissolvido, formando a solução I. Em outro béquer,  $1 \times 10^{-3}$  mol de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich 99%) foi dissolvido em 100 mL de água destilada, formando a solução II. A solução I foi adicionada à solução II e a mistura foi submetida a ultrasonicação (Digital Modelo CPX-1800h Branson com uma frequência de 40 KHz) por 3 horas. Decorrido o tempo de sonicação, o precipitado foi lavado aproximadamente 15 vezes com água deionizada (para retirar os contra-íons) e seco na estufa a  $65^\circ\text{C}$  por 10 horas. O esquema de síntese é mostrado na Figura 1.

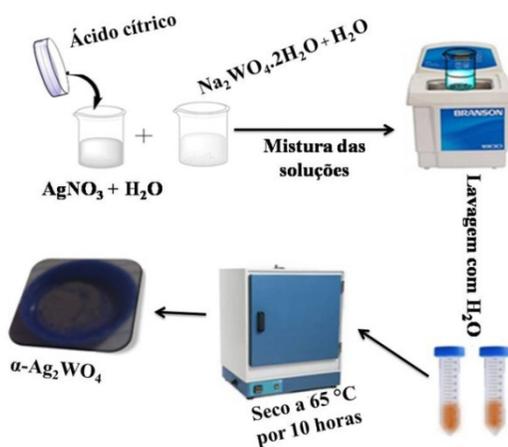


Figura 1. Esquema de síntese de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  pelo método sonoquímico

### 2.2 Caracterização do tungstato de prata ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ )

O tungstato de prata sintetizado foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de UV-vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) conforme procedimento já bem descrito na literatura (SILVA *F et al.*, 2020). Medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Horiba

Nanoparticle analyzer SZ-100. A amostra foi diluída em água deionizada, 2 mg de amostra para 50 mL de água, e sonicada no ultrassom por 30 minutos. Após a completa diluição, verificou-se o pH do meio (pH = 6), e alíquota da amostra foi introduzida na cubeta do equipamento e realizadas as medidas em triplicatas.

### 2.3 Testes de adsorção e fotocatalise

Os testes de adsorção seguiram procedimentos análogos aos relatados na literatura (DUTTA *et al.*, 2014; SILVA *F et al.*, 2020). A mistura de 7 mg de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  com 50 mL de solução de RhB (concentração previamente conhecida) com pH = 3,5 (ajustado com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>) foi mantida sob agitação contínua (200 rpm), na ausência de luz, à temperatura de 25 °C até atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após o tempo especificado (5, 10 e 15 minutos), uma alíquota de 4 mL foi retirada, centrifugada e analisada no UV-vis observando a banda máxima em 554 nm, e por meio da equação 1 foi obtida a capacidade de adsorção.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

Onde:  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio;  $C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial do corante;  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração do corante no equilíbrio;  $V$  é o volume da solução (em litro) e  $m$  é a massa do adsorvente (em grama).

A cinética de adsorção foi investigada testando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, descritos pelas equações 2 e 3 respectivamente:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

Onde:  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio,  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) é a quantidade de corante adsorvido no tempo  $t$  (min) e  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_t} \quad (3)$$

Onde:  $K_2$  a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

Os modelos de Langmuir e Freundlich, descritos pelas equações 4 e 5 respectivamente, foram testados para adequação da isoterma de adsorção.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K} \quad (4)$$

Onde:  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) a concentração de equilíbrio,  $K$  é uma constante de Langmuir e  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) é quantidade máxima de corante adsorvido.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (5)$$

Onde:  $q_e$  e  $C_e$  têm o mesmo significado da equação de Langmuir,  $K_f$  e  $n$  são constantes representando capacidade de adsorção e intensidade de adsorção respectivamente.

Os testes de fotocatalise consistiram na mistura de 25 mg de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  com 50 mL de RhB ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) mantida em agitação (200 rpm), na ausência de luz até atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção. Após o tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção, radiação ultravioleta foi fornecida ao sistema e em tempos especificados foi realizada a coleta de 4 mL de solução, que foi centrifugada e analisada no UV-vis.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma do tungstato de prata sintetizado está apresentado na Figura 2.

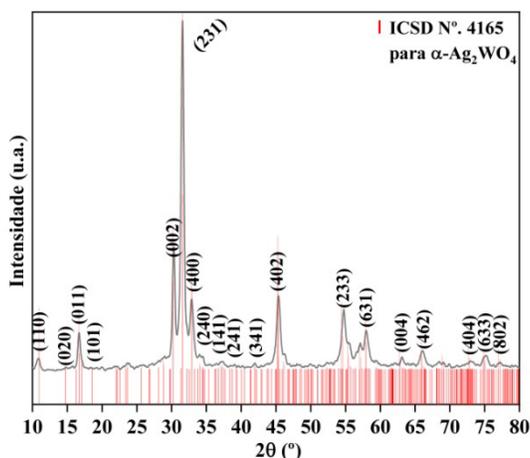


Figura 2. Difratograma do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

O difratograma mostra picos bem definidos e intensos indicativo de boa cristalinidade e consistente com a obtenção de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  sem mistura de fases (FOGGI *et al.*, 2017; SILVA F *et al.*, 2020). Dessa forma, o difratograma é coerente com a ficha do ICSD n° 4165, isso corrobora que o sólido sintetizado é o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  de estrutura ortorrômbica, grupo espacial do tipo ( $Pn2n$ ) e grupo pontual de simetria ( $C_{2v}$ ) (SKARSTAD; GELLER, 1975; MACEDO *et al.*, 2018; SILVA F *et al.*, 2020).

A Figura 3 mostra o espectro de UV-vis e a energia de *band gap* do tungstato de prata na fase  $\alpha$  (alfa).

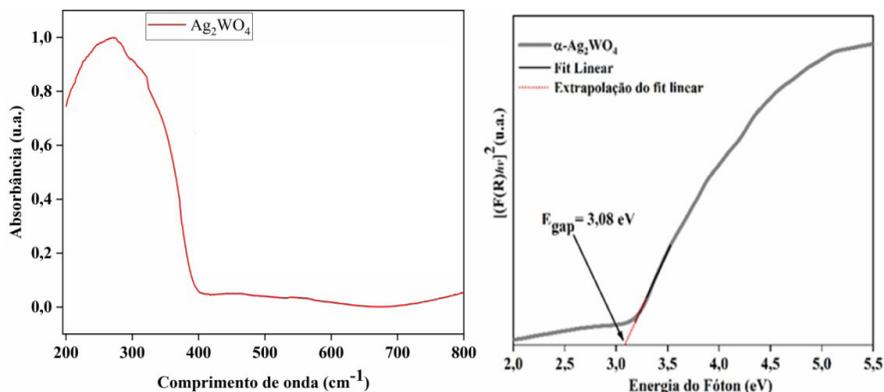


Figura 3. Espectro de UV-vis e energia de *band gap* do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

O espectro de UV-vis mostra que o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  tem boa absorção na região do ultravioleta. O valor da energia de *band gap* de 3,08 eV é coerente com a literatura, bem como está em harmonia com o espectro de UV-vis (DUTTA *et al.*, 2014; SILVA *F et al.*, 2020).

A Figura 4 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ .

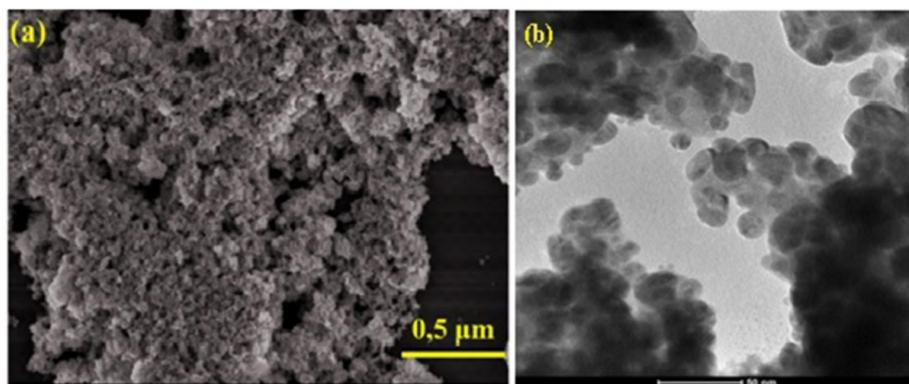


Figura 4. Micrografias de (a) microscopia eletrônica de varredura e (b) microscopia eletrônica de transmissão

A micrografia de microscopia eletrônica de varredura, Figura 4a, mostra nanocristais de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  aglomerados com morfologia não definida. Isso pode ser atribuído a influência do ácido cítrico utilizado na síntese do tungstato de prata, como agente quelante, uma vez que a literatura relata normalmente a morfologia de bastões para o tungstato de prata

(HE *et al.*, 2016; FOGGI *et al.*, 2017). A micrografia eletrônica de transmissão, Figura 4b, mostra nanopartículas de tungstato de prata com formato assemelhando a esferas com tamanho médio de 19 nm. Essas micrografias estão em harmonia com o difratograma e corroboram com a formação do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ .

A Figura 5 mostra a adsorção de rodamina B sobre o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e a redução da banda de RhB no espectro de UV-vis.

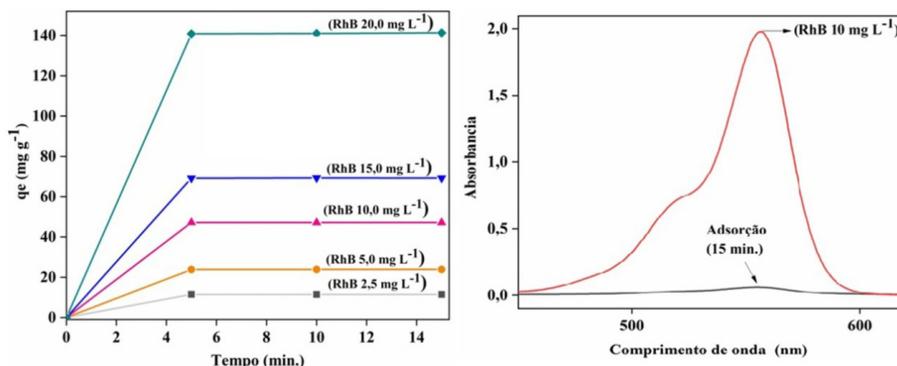


Figura 5. Adsorção de RhB sobre  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e espectro de UV-vis da banda máxima de RhB

O  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  apresentou alta capacidade de adsorção para o corante rodamina B, atingindo o equilíbrio em 5 minutos. A capacidade de adsorção é alta, tanto em baixas concentrações (2,5 e 5,0 mg  $L^{-1}$ ) como em concentrações maiores (15 e 20 mg  $L^{-1}$ ). A adsorção atinge 99,1% de remoção de RhB, como pode ser corroborado pela redução da banda característica de rodamina B em 554 nm. Dessa forma, o tungstato de prata se mostrou eficiente e promissor para adsorção de rodamina B em soluções aquosas. Isso é muito importante porque a adsorção é rápida, não requer o uso de radiação e utiliza apenas 7 mg do adsorvente ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ).

A Figura 6 mostra a fotocatalise da rodamina B (10 mg  $L^{-1}$ ) sobre o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e as reduções das bandas de Rodamina B em diferentes tempos de degradação.

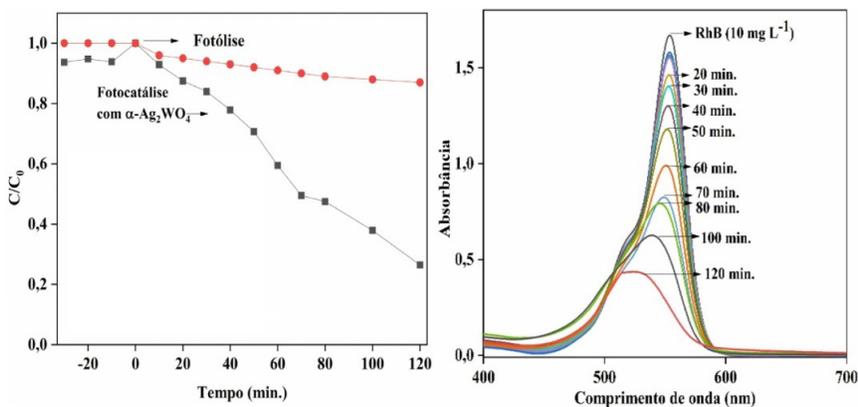


Figura 6. Fotocatálise de RhB ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) com o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  sob radiação ultravioleta e o espectro de UV-vis de RhB durante a degradação

A Figura 6 mostra que a fotólise degrada cerca de 16% de RhB, enquanto a fotocatalise com  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  reduz a concentração de RhB em cerca de 75% em 120 minutos. Observando o espectro de RhB ao longo da degradação é perceptível tanto a redução como o deslocamento da banda. Isso é sugestivo de que a mineralização pode não ter sido total, ocorrendo também a formação de intermediários (BERNARD NG; FAN, 2016).

A tabela 1 mostra o estudo cinético para a adsorção e fotocatalise de RhB com  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ .

| Adsorção (cinética de pseudo-segunda ordem)      |   |                             |       |
|--|---|-----------------------------|-------|
| $q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )                     | $q_{\text{calc.}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| 141,6  | 144,9                                     | $2,6 \times 10^{-2}$        | 0,99  |
| Fotocatálise (cinética de pseudo-primeira ordem) |   |                             |       |
| Tempo de meia vida                               |   | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| 69,3 minutos                                     |   | $1,1 \times 10^{-2}$        | 0,98  |

Tabela 1. Estudo cinético da adsorção e fotocatalise de RhB com  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

O estudo cinético mostrou que a adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que o valor de  $R^2$  (0,99) é bem próximo da unidade e os valores de  $q_e$  experimental e  $q_{\text{calc.}}$ , obtidos respectivamente pelo dados experimentais e pelo gráfico, estão em boa harmonia. A cinética da fotocatalise se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem, como corroborado pelo valor de  $R^2$  (0,98) próximo da unidade (ANDRADE NETO *et al.*, 2019). O tempo de meia vida de 69,3 minutos e a constante de  $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  são coerentes com o bom desempenho fotocatalítico do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  (JIN; KANG, 2020). Ao comparar as constantes cinéticas, observa-se que a constante de adsorção é mais

do dobro da constante de fotocatalise. A rapidez do processo de adsorção sugere que o processo ocorre pela interação eletrostática entre a carga negativa de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ , conforme potencial zeta de -66,9 mV devido os grupos  $\text{WO}_4^{2-}$ , e o grupo positivo ( $-\text{N}^+$ ) do corante catiônico rodamina B (DUTTA *et al.*, 2014; SILVA *F et al.*, 2020).

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção de RhB sobre  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  são mostrados na tabela 2.

| Modelo de Langmuir                     |                             |                |                            |
|--|-----------------------------|----------------|----------------------------|
| $q_{\text{max}}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $R_L$                      |
| 125                                    | 1,82                        | 0,99           | 0,0044                     |
| Modelo de Freundlich                   |                             |                |                            |
| n                                      |                             | R <sup>2</sup> | $K_f$ (L g <sup>-1</sup> ) |
| 3,90                                   |                             | 0,38           | 64,7                       |

Tabela 2. Parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de RhB sobre  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

A tabela 2 mostra que os dados da adsorção de RhB em  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  se adequou ao modelo de Langmuir, como corroborado pelo valor de R<sup>2</sup> (0,99) próximo da unidade. Isso significa que a adsorção ocorre em monocamada em sitios de energias equivalentes e que não há interação entre as moléculas de rodamina B (adsorbato) (DUTTA *et al.*, 2014; SILVA *F et al.*, 2020). O valor de  $R_L$  (0,0044), entre 0 e 1 ( $0 < R_L < 1$ ), indica que o processo de adsorção é favorável (SOUSA *et al.*, 2018; SILVA *F et al.*, 2020).

Outra informação importante obtida do modelo de Langmuir é quantidade máxima de adsorção. O valor de 125 mg g<sup>-1</sup> é compatível com o desempenho de bons adsorventes para rodamina B, conforme estudos já relatados na literatura (SILVA *F et al.*, 2020).

A adsorção de RhB não se adequou ao modelo de Freundlich, conforme valor de R<sup>2</sup> (0,38) muito distante da unidade.

## 4 | CONCLUSÕES

O  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  foi obtido com êxito pelo método sonoquímico e apresentou potencial para remoção do corante catiônico rodamina B de soluções aquosas, tanto por adsorção quanto por fotocatalise. O processo de adsorção com  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  removeu 99,1% de RhB em diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg g<sup>-1</sup>) em 5 minutos, com capacidade máxima de adsorção de 125 mg g<sup>-1</sup>. Os dados da adsorção se ajustou ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Langmuir. A adsorção foi atribuída à interação eletrostática entre os grupos negativos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e os grupos positivos ( $-\text{N}^+$ ) da rodamina B. A fotocatalise reduziu a concentração de rodamina B (10 mg L<sup>-1</sup>) em 75%

em 120 minutos, com cinética de pseudo-primeira ordem. Dessa forma,  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  tem potencial para remoção de corante RhB de soluções aquosas por adsorção e fotocatalise, mas se mostrou mais promissor como adsorvente.

## AGRADECIMENTOS

Às universidades Federal (UFPI) e Estadual (UESPI) do Piauí e ao Laboratório de Pesquisa – Geração de novas tecnologias – Geratec.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE NETO, N. F.; OLIVEIRA, P. M.; BOMIO, M. R. D.; MOTTA, F. V. **Effect of temperature on the morphology and optical properties of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  obtained by the co-precipitation method: Photocatalytic activity.** *Ceramics International*, v. 45, p. 15205-15212, 2019.

AYAPPAN, C.; JAYARAMAN, V.; PALANIVEL, B.; PANDIKUMAR, A.; MANI, A. **Facile preparation of novel  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanoparticles/rod-like  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  heterojunction photocatalysts: Continuous modulation of band structure towards the efficient removal of organic contaminants.** *Separation and Purification Technology*, v. 236, p. 116302, 2020.

BERNARD NG, C. H.; FAN, W. Y. **Preparation of highly uniform 1-dimensional  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  nanostructures with controllable aspect ratio and study of the growth mechanism.** *CrystEngComm*, v. 18, p. 8010-8019, 2016.

CHEN, H.; XU, Y. **Photoactivity and stability of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  for organic degradation in aqueous suspensions.** *Applied Surface Science*, v. 319, p. 319-323, 2014.

CHENG, Z.-L.; LI, Y.-X.; LIU, Z. **Fabrication of graphene oxide/silicalite-1 composites with hierarchical porous structure and investigation on their adsorption performance for rhodamine B.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 55, p. 234-243, 2017.

DUTTA, D. P.; SINGH, A.; BALLAL, A.; TYAGI, A. K. **High Adsorption Capacity for Cationic Dye Removal and Antibacterial Properties of Sonochemically Synthesized  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  Nanorods.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2014 (33) p. 5724-5732, 2014.

FOGGI, C. C.; FABBRO, M. T.; SANTOS, L. P. S.; DE SANTANA, Y. V. B.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. **Synthesis and evaluation of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  as novel antifungal agent.** *Chemical Physics Letters*, v. 674, p. 125-129, 2017.

HE, H.; XUE, S.; WU, Z.; YU, C.; YANG, K.; PENG, G.; ZHOU, W.; LI, D. **Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  composite microrods.** *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, p. 1841-1850, 2016.

JIN, Y.-J.; KANG, L. **CdS nanoparticles decorated  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  nanorods for increased photocatalytic performance and stability under visible light irradiation.** *Ceramics International*, v. 46, p. 18826-18831, 2020.

MACEDO, N. G.; GOUVEIA, A. F.; ROCCA, R. A.; ASSIS, M.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LEITE, E. R.; LONGO, E. **Surfactant-Mediated Morphology and Photocatalytic Activity of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  Material**, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, 8667-8679, 2018.

ROCA, R. A.; LEMOS, P. S.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. **Uncovering the metastable  $\gamma$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  phase: a joint experimental and theoretical study**. *RSC Advances*, v. 7, p. 5610-5620, 2017.

SHEN, K.; GONDAL, M. A. **Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground**. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 21, p. 120-127, 2017.

SILVA, F. C. M.; SILVA, L. K. R.; SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; CRUZ-FILHO, J. F.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; LUZ JR., G. E. **Structural refinement, morphological features, optical properties, and adsorption capacity of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  nanocrystals/SBA-15 mesoporous on rhodamine B dye**. *Journal Inorganic Organometallic Polymers*, v. 30(9), p. 3626-3645, 2020

SILVA, M. S.; SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J. L.; BEZERRA, R. D. S.; MARQUES, T. M. F.; MENEGUIN, A. B.; BARUD, H. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. **Study of interactions between organic contaminants and a new phosphated biopolymer derived from cellulose**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 146, p. 668-677, 2020.

SKARSTAD, P. M.; GELLER, S. **( $\text{W}_4\text{O}_{16}$ )<sup>8-</sup> Polyion in the high temperature modification of silver tungstate**. *Materials Research Bulletin*, v. 10, p. 791-799, 1975.

SOUSA, R. D. N.; OLIVEIRA, A. R.; CRUZ FILHO, J. F.; DANTAS, T. C. M.; SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; LUZ JUNIOR, G. E. **Ciprofloxacin Adsorption on ZnO Supported on SBA-15**. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 229, p. 125-131, 2018.

ZHU, Z.; ZHOU, F.; ZHAN, S. **Enhanced antiouling property of fluorocarbon resin coating (PEVE) by the modification of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  composite step-scheme photocatalyst**. *Applied Surface Science*, v. 506, p. 144934, 2020.

## DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E AVALIAÇÃO DO EFEITO DE INIBIÇÃO SOBRE *Escherichia coli*

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 03/10/2020

### **Ismael Laurindo Costa Junior**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/8830429960630659>

### **Marcia Antônia Bartolomeu Agustini**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/2647557534582483>

### **Felipe Augusto Barbieri**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/4794762518030831>

### **Leticia Maria Efftig**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/6204146572736247>

### **Cesar Augusto Kappes**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/5997103482608930>

### **Kevin Augusto Ferreira**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/4909445440364419>

**RESUMO:** Em decorrência do crescimento da população mundial, o consumo de medicamentos tem aumentado de forma significativa, o que tem resultado na inserção dessas substâncias no meio ambiente. Um dos grupos de fármacos residuais que merecem atenção é o dos antibióticos devido ao seu potencial efeito no desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente. A proposição de técnicas de tratamentos voltadas a mitigação desses novos poluentes coloca-se como uma etapa fundamental para a manutenção dos recursos hídricos. Nessa direção, os processos Oxidativos Avançados (POAs) têm surgido como uma tecnologia promissora em função do seu forte poder oxidante. Este trabalho teve por objetivo estudar a degradação do antibiótico tetraciclina em matriz aquosa sintética empregando os processos fotocatalise homogênea (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) e heterogênea (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). As condições experimentais forma otimizadas por delineamento composto central rotacional (DCCR). Os experimentos foram conduzidos em um reator em escala laboratorial, com sistema em batelada, constituído por quatro recipientes de 250 mL, equipado com quatro lâmpadas de mercúrio de 15 W. Obtiveram-se como melhores condições de degradação pH = 4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mg L<sup>-1</sup> e [Fe<sup>2+</sup>] = 15 mg L<sup>-1</sup> na fotocatalise homogênea e pH = 4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51 mg L<sup>-1</sup> e [TiO<sub>2</sub>] = 0,23 g L<sup>-1</sup> para a fotocatalise heterogênea. As cinéticas dos dois tratamentos correspondem ao modelo de primeira-ordem com K<sub>2</sub> = 0,007 min<sup>-1</sup> e K<sub>2</sub> = 0,02 min<sup>-1</sup> respectivamente. No teste de inibição com *Escherichia coli* observou-se menor efeito ativo após os tratamentos de degradação

empregados. Os tratamentos fotocatalise homogênea (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) e heterogênea (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) são promissores no tratamento de águas e efluentes contaminados com o fármaco tetraciclina.

**PALAVRAS-CHAVES:** Micropoluentes, Fármacos residuais, Resistência antimicrobianos, Fotocatalise.

## DEGRADATION OF TETRACYCLINE IN AQUEOUS MEDIA USING ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES AND EVALUATION OF THE INHIBITION EFFECT ON *Escherichia coli*

**ABSTRACT:** As a result of the growth of the world population, the consumption of medicines has increased significantly, which has resulted in the insertion of these substances in the environment. One of the groups of residual drugs that deserve attention is that of antibiotics due to their potential effect on the development of resistant bacteria in the environment. The proposition of treatment techniques aimed at mitigating these new pollutants is a fundamental step for the maintenance of water resources. In this direction, Advanced Oxidative processes (AOPs) have emerged as a promising technology due to their strong oxidizing power. This work aimed to study the degradation of the antibiotic tetracycline in a synthetic aqueous matrix using the homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) photocatalysis processes. The experimental conditions were optimized by a central rotational composite design (CRCD). The experiments were conducted in a laboratory scale reactor, with a batch system, consisting of four 250 mL containers, equipped with four 15 W mercury lamps. The best degradation conditions were obtained pH = 4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mg L<sup>-1</sup> and [Fe<sup>2+</sup>] = 15 mg L<sup>-1</sup> in homogeneous photocatalysis. For heterogeneous photocatalysis, pH = 4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51 mg L<sup>-1</sup> and [TiO<sub>2</sub>] = 0.23 g L<sup>-1</sup> were the best conditions. The kinetics of the two treatments correspond to the first-order model with K<sub>2</sub> = 0.007 min<sup>-1</sup> and K<sub>2</sub> = 0.02 min<sup>-1</sup>, respectively. In the *Escherichia coli* inhibition test, less active effect was observed after the degradation treatments used. The homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) photocatalysis treatments are promising in the treatment of water and effluents contaminated with the drug tetracycline.

**KEYWORDS:** Micropollutants, Residual drugs, Antimicrobial resistance, Photocatalysis.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos emergentes (POEs), são compostos químicos de origem sintética ou natural recentemente identificados nos ecossistemas ou que anteriormente não eram considerados no monitoramento ambiental. As substâncias que fazem parte desse grupo, são os compostos perfluorados, pesticidas, fármacos, hormônios, drogas ilícitas, desreguladores endócrinos, e produtos de higiene pessoal (COSTA; PLETSCHE; TORRES, 2014; GAVRILESCU et al., 2015; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Devido à limitação de informações sobre a sua interação com os compartimentos ambientais e os impactos ecotoxicológicos que podem causar, não se tem a prospecção real do risco que essas substâncias representam à saúde pública (NAIDU et al., 2016).

Estima-se que a principal característica do grupo dos POEs é de não necessitarem persistir nos compartimentos ambientais por longos períodos para causarem efeitos negativos. Suas baixas taxas de remoção e transformação nos processos naturais são compensadas pelas suas contínuas introduções (pseudo-persistentes) nas matrizes ambientais, podendo levar a maiores exposições a longo prazo (BARCELÓ, 2003; BILA; DEZOTTI, 2003; NAIDU et al., 2016). É possível encontrar grande variedade de compostos orgânicos nos esgotos urbanos derivados das atividades humanas que se enquadram como microcontaminantes emergentes, entre os quais são destacados os produtos farmacêuticos utilizados em grande quantidade em todo o mundo (BILA; DEZOTTI, 2003; SCHWIENSTEK et al., 2016).

Devido ao crescimento populacional e a elevada demanda de serviços e produtos, há uma quantidade crescente de fármacos produzidos diariamente para o consumo humano e animal. Pouco se conhece sobre o destino dessas substâncias no meio ambiente. Tomando por exemplo os antibióticos, estimam-se que taxas de 30 a 90% da dose administrado, são excretados na urina com substância ativa (HALLING-SØRENSEN, 2000; MOMPÉLAT; LE BOT; THOMAS, 2009).

Três destinos possíveis são considerados como prioritários para qualquer fármaco residual quando entram nos sistemas de tratamento destinados a águas residuárias domésticas e industriais. Podem ser biodegradados, ou seja, mineralizado a gás carbônico e água, como é o caso da aspirina. Podem passar por algum processo metabólico ou serem degradados parcialmente, como ocorre com as penicilinas. Ou então, podem ser persistentes, como ocorre com o clofibrato (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; RICHARDSON; BOWRON, 1985).

As estações de tratamento de esgotos (ETEs) domésticos ou efluentes industriais são projetadas para a realização de tratamentos convencionais, baseados principalmente em processos biológicos dependentes da ação de micro-organismos. Estudos apontam que são insuficientes para eliminar fármacos devidos a suas características moleculares, estruturas complexas e baixa concentração em água. Em alguns casos a porcentagem removida desse composto pode ser menor que 10% (KÜMMERER; AL-AHMAD; MERSCH-SUNDERMANN, 2000; LISHMAN et al., 2006; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Dentre os fármacos, uma das classes de grande repercussão ambiental é a dos antimicrobianos. Os antibióticos são usados extensivamente na medicina humana e veterinária com finalidade de prevenir ou tratar infecções microbianas. Além do tratamento terapêutico, são aplicados como promotores de crescimento e aditivos em rações (HALLING-SØRENSEN et al., 1998). Pesquisas recentes mostraram que vários antibióticos veterinários possuem uma ocorrência em águas superficiais, tanto em situações aeróbicas e anaeróbicas (HIRSCH et al., 1999; MATONGO et al., 2015; SABRI et al., 2020; YANG; CARLSON, 2003).

Os antibióticos apresentam diferentes efeitos sobre os organismos quando presentes no meio ambiente. A resistência microbiana é um destes efeitos que foi acelerado principalmente pelo uso indiscriminado destes fármacos. As bactérias, quando expostas a baixa dose dos antimicrobianos, vão gradualmente tornando-se tolerantes. Este quadro é agravado, uma vez que os fármacos não são completamente removidos durante os processos convencionais de tratamento de esgoto (BILA; DEZOTTI, 2003; SAHOO et al., 2010; TEUBER, 2001)

A tetraciclina (TC) pertence a um dos maiores grupos de antibióticos, obtidos através da fermentação de um fungo ou por processos semissintéticos. As tetraciclinas livres são substâncias anfóteras cristalinas de baixa solubilidade, sendo comum encontrá-la nas formas oxitetraciclina ou cloridrato de tetraciclina, que são mais solúveis e possuem boa estabilidade (BORGHI; PALMA, 2014; DAGHRIR; DROGUI, 2013; OCAMPO-PÉREZ et al., 2012).

A tetraciclina pode ser utilizada, para o controle de diversas infecções causadas por bactérias, atuando como agentes bacteriostáticos, inibindo a síntese da proteína microbiana. Este antibiótico é amplamente utilizado tanto na medicina humana quanto veterinária, por causa do seu amplo espectro de ação e de suas vantagens financeiras. Também é utilizada como aditivo na alimentação de animais confinados para aumentar a taxa de crescimento dos mesmos (JAVID et al., 2016; OKA; ITO; MATSUMOTO, 2000).

Considerando que absorção da tetraciclina é de 60 a 80%, a substância não metabolizada é eliminada pelas fezes e urina, e sem o devido tratamento de remoção podem ser inseridas como micropoluentes em rios e lagos (ADDAMO et al., 2005; JAVID et al., 2016; OKA; ITO; MATSUMOTO, 2000).

Assumindo que os tratamentos aplicados atualmente nas estações de tratamento são ineficazes para a remoção de compostos orgânicos complexos e com o objetivo de resolver esse problema ambiental existe a necessidade de desenvolver-se novas tecnologias e novos processos de tratamentos para a mitigação dessas substâncias. Uma das alternativas para tratamento de águas e efluentes contendo micropoluentes como a tetraciclina são os processos oxidativos avançados (POAs) (HAN et al., 2020; NIE et al., 2020).

POAs são alternativas que proporcionam a degradação dessas substâncias, sem troca de fase, e podem ser aplicadas tanto na saída das ETEs quanto nas etapas finais do tratamento (KIM; YAMASHITA; TANAKA, 2009; STEFAN, 2017).

Os POAs são definidos como processos envolvendo geração de agentes oxidantes fortes, sendo o principal agente radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ). Os radicais  $\cdot\text{OH}$  reagem com diferentes grupos funcionais, formando radicais orgânicos instáveis, que são oxidados em seguida à  $\text{CO}_2$ , ácidos inorgânicos e água (KUFFEL et al., 2017; MIKLOS et al., 2018; SIEVERS, 2011). Existem diferentes métodos para a geração de  $\cdot\text{OH}$ , podendo eles depender ou não da absorção de luz UV-Vis (DE ARAÚJO et al., 2016; OTURAN; AARON,

2014) (Tabela 1). Entre os métodos que dependem da absorção de luz, destacam-se a fotólise homogênea – que ocorre em uma solução homogênea contendo  $H_2O_2$  ou  $O_3$  – e a fotólise heterogênea – a qual necessita de um semicondutor (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; PORTELA MARCELINO et al., 2016).

| Sistemas                           | Tipo         | Processos                           |
|------------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| Irradiados ou fotoativados         | Homogêneos   | $O_3/UV$                            |
|                                    |              | $H_2O_2/UV$                         |
|                                    |              | Ultrassom                           |
|                                    |              | UV/Ultrassom                        |
|                                    |              | $H_2O_2/Ultrassom$                  |
|                                    |              | Feixe de elétrons                   |
|                                    | Heterogêneos | Foto-Fenton ( $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ) |
| Não-irradiados ou não fotoativados | Homogêneos   | $SC/O_3/UV$                         |
|                                    |              | $SC/H_2O_2/UV$                      |
|                                    |              | $O_3$                               |
|                                    | Heterogêneos | $H_2O_2$                            |
|                                    |              | $O_3/H_2O_2$                        |
|                                    |              | Eletro-Fenton                       |

\* SC: Semicondutor ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ , entre outros).

Tabela 1. Classificação dos principais Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Fonte: Adaptado de DE ARAUJO (2016).

As técnicas avançadas destinadas a tratamentos específicos ou a contaminantes persistentes apresentam alto custo de implantação e operação. A seleção da fotocatalise heterogênea e homogênea como metodologia de tratamento é baseada alta eficiência de degradação, na simplicidade do aparato necessário e na viabilidade financeira quando comparada com outros processos, mais eficientes, contudo, mais onerosos (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002; ANDREOZZI, 1999)  $H_2O_2/UV-C$  and  $TiO_2/UV-A$ .

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo estudar a degradação do antibiótico tetraciclina (TC) em matriz aquosa empregando os POAs fotocatalise homogênea ( $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ) e heterogênea ( $TiO_2/H_2O_2/UV$ ) como prospecção inicial à uma técnica promissora na remoção desse micropoluente.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes, padrões e soluções

O fármaco tetraciclina (TC) foi adquirido na forma de padrão analítico com pureza de  $\geq 95,0\%$  (Sigma-Aldrich®). Foram preparadas soluções estoque à  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , avolumadas em água ultrapura e conservadas a  $4^\circ\text{C}$  sob refrigeração, protegidas da luz. As reações de fotocatalise homogênea (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) e heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) foram realizadas utilizando peróxido de hidrogênio P. A. ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Alpathec®) e sulfato de ferro (II) heptaidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica®) e dióxido de titânio P.A. ( $\text{TiO}_2$ , Dinâmica®). Para a preparação das soluções tampões de fosfato destinadas ao ajuste de pH, foram utilizados fosfato de potássio monobásico anidro P.A. ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Êxodo®), fosfato de potássio dibásico P.A. ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Alphatec®) e ácido fosfórico 85% P.A. ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Moderna®).

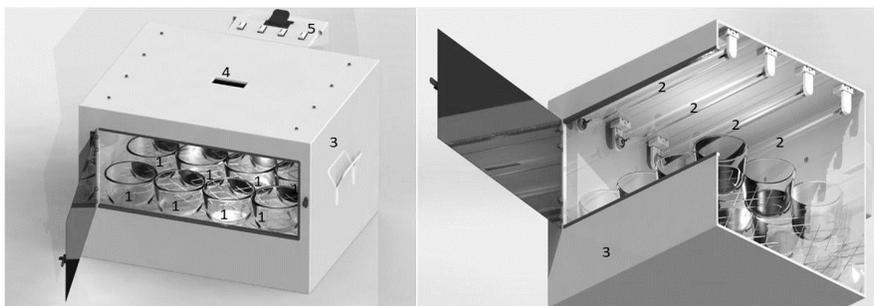
Para o preparo das soluções e meios de cultura no ensaio de inibição, foram utilizadas o ágar PCA (Plate Count Agar, KASVI®), o ágar EMB (Eosina Azul de Metileno, HIMEDIA®), Água Peptona Tamponada (ION®), cloreto de sódio P.A. (Alphatec®). A cepa padrão de referência utilizada para os ensaios microbiológicos foi a *Escherichia coli* (*E. coli*, Microbiologics® derivada da ATCC® 25922™).

### 2.2 Instrumentação e caracterização espectroscópica da tetraciclina e calibração analítica

Nos ensaios preliminares e individuais, os espectros de absorvância foram obtidos com o auxílio do espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples, (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm com resolução de 2nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foram preparadas soluções com concentração de 5, 10, 15, 20 e  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de tetraciclina nos pH 2, 3, 4, 5 e 7 sendo então obtida a curva de calibração para identificar os máximos de absorção do fármaco e seu perfil espectroscópico.

### 2.3 Sistema reacional (reator)

Foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, constituído por quatro recipientes de 250 mL colocados no interior do reator sobre quatro agitadores magnéticos (Fisatom®). O reator é constituído por uma caixa de metal com dimensões, 57 cm x 47 cm x 47 cm, selada a fim de aumentar a incidência de radiação UV sobre a solução, equipada com quatro lâmpadas de mercúrio PURITEC HNS 15 W de baixa pressão (OSRAM™ Germicidal) utilizada como fonte de radiação UV (Figura 1). A temperatura de operação manteve-se em torno de  $40^\circ\text{C}$  após 20 min devido a radiação gerada pela lâmpada. Por meio do teste de actinometria obteve-se que a dose para o fotoreator após 20 minutos foi igual a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ Einstein s}^{-1}$ .



Legenda: 1 Reator ;  
2 Fonte de Radiação UV;  
3 Revestimento de metal;  
4 Visor para interior do reator;  
5 Interruptor lâmpadas.

Figura 1. Esquema do sistema utilizado para fotocatalise (homogenea e heterogenea) artificial.

As lâmpadas do reator foram ligadas com 20 minutos de antecedência e para cada experimento os recipientes do reator foram preenchidos com 125 mL da solução de trabalho contendo os tratamentos necessários, em duplicata segundo o delineamento experimental previamente definido. Aliquotas de 5 mL dessa solução foram retiradas em tempos determinados para medida de concentração.

## 2.4 Processos oxidativos aplicados

### 2.4.1 Otimização das condições de degradação

A concentração do fármaco tetraciclina (TC) foi fixada em  $20 \text{ mg L}^{-1}$  em todos os ensaios de otimização realizados. Com o propósito de verificar a influência dos fatores pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{TiO}_2]$  para fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) e pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$  para fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) utilizou-se inicialmente um planejamento fatorial  $2^3$  com 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 2).

Para otimizar as condições com a resposta obtidas no planejamento fatorial, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) constituído de um fatorial  $2^3$  com dois níveis (-1 e +1), com 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais (-1,68 e +1,68), totalizando 17 ensaios (Tabela 2).

| Tratamento  | Variáveis Independentes                                    | Níveis codificados e reais  |     |     |       |      |     |     |       |
|---|--|-----------------------------|-----|-----|-------|------|-----|-----|-------|
|   |  | Planejamento 2 <sup>3</sup> |     |     |       | DCCR |     |     |       |
|   |  | -1                          | 0   | +1  | -1,68 | -1   | 0   | +1  | +1,68 |
| TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV | pH (A)   | 2                           | 3   | 4   | 2     | 3    | 4   | 5   | 7     |
|   | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> ) (B) | 25                          | 45  | 65  | 11,4  | 25   | 45  | 65  | 78,6  |
|   | [TiO <sub>2</sub> ] (g L <sup>-1</sup> ) (C)               | 0,1                         | 0,3 | 0,5 | 0,03  | 0,1  | 0,3 | 0,5 | 0,37  |
| UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>  | pH (A)   | 3                           | 4   | 5   | 3     | 4    | 5   | 6   | 7     |
|   | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> ) (B) | 15                          | 25  | 35  | 11,6  | 15   | 20  | 25  | 28,4  |
|   | [Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> ) (C)              | 25                          | 35  | 45  | 8,2   | 15   | 25  | 35  | 41,8  |

Tabela 2. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> e DCCR para fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) e fotocatalise homogênea (Foto-Fenton).

O software Statistica, versão 8.0 (Statsoft™, USA), foi utilizado para determinação dos efeitos das variáveis independentes. A resposta utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de TC empregando Análise de Variância (ANOVA) no nível de significância de 95%.

#### 2.4.2 Cinética de degradação e tempo de meia vida

Obtidas as condições experimentais otimizadas pelo DCCR foram realizados ensaio cinéticos no tempo de 180 min com tomada de alíquotas em tempos regulares para acompanhamento da degradação pelos processos testados. Os modelos de ordem zero, primeira-ordem e segunda ordem foram avaliados quanto o ajuste aos dados experimentais obtidos a partir das condições otimizadas para a fotocatalise homogênea (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) e heterogênea (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) visando determinar-se as taxas de reação ao longo do tempo de experimento, assim como o tempo de meia-vida da tetraciclina.

A determinação da relação entre a taxa de fotodegradação dos fármacos e suas respectivas concentrações (ordem da reação) é uma importante etapa no estudo da cinética das reações químicas (Equação 1). A ordem da reação é entendida como a dependência da velocidade da reação com a concentração. Onde  $C_0$  é a concentração inicial do reagente, e  $C$  a concentração do reagente decorrido um tempo  $t$  de reação.

Se  $dC/dT$  satisfazer à Equação 2,  $n$  será a ordem da reação.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad \text{Equação 1}$$

Quando  $n = 0$  (reação de ordem zero),  $n = 1$  (reação de primeira-ordem) e  $n = 2$  (reação de segunda-ordem), a Equação 1 levará, respectivamente, às Equações 2, 3 e 4.

$$C = C_0 - k_0 \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k^1 \cdot t} \quad \text{Equação 3}$$

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 \cdot k_2 \cdot t}$$

Equação 4

Em estudos de fotodegradação envolvendo micropoluentes orgânicos, empregados na avaliação da persistência e susceptibilidade à radiação ultravioleta, os modelos representados nas equações 2, 3 e 4 são comumente aplicados para avaliação cinética (SADEF; POULSEN; BESTER, 2014; XIE et al., 2018). Os ajustes foram realizados em empregando o software *originPro* 8.0.

## 2.5 Ensaio de inibição empregando *Escherichia coli* como bioindicador

Para os ensaios microbiológicos foi utilizada a cepa padrão ATCC (American Type Culture Collection) *Escherichia coli* (*E. coli*, Microbiologics® derivada da ATCC® 25922™). Antes da realização dos bioensaios, a reconstituição da cepa ocorreu por meio de incubação em água peptonada previamente esterilizada, em estufa de incubação por 24 horas a  $35 \pm 2$  °C. Para o isolamento das colônias de *E. coli*, com auxílio de uma alça de platina utilizou-se da técnica de esgotamento em estrias em placas de Petri contendo o meio de cultura ágar Eosina Azul de Metileno (EMB). Posteriormente, incubou-se as placas contendo as estrias na estufa a temperatura de  $35 \pm 2$  °C por 24 horas.

Utilizaram-se cinco colônias isoladas de *E. coli* para a realização de uma diluição seriada ( $10^{-1}$  a  $10^{-6}$ ) em solução de água salina estéril. Transferiu-se 100  $\mu$ L da solução contida dentro de cada tubo para placas de Petri vazias, onde realizou-se a técnica de semeadura *Pour-plate*, adicionando cerca de 20 mL do meio de cultura Plate Count Agar (PCA) fundido e resfriado a uma temperatura de  $45 \pm 2$  °C. Em seguida, homogeneizou suavemente com movimentos circulares, o procedimento foi realizado em triplicata para ter maior precisão dos resultados, totalizando 18 placas, sendo três 3 placas para cada diluição.

As placas preparadas pelo método de *Pour-plate* foram incubadas na estufa a uma temperatura de  $35 \pm 2$  °C durante 24 horas. Após o tempo de incubação, realizou-se a contagem das colônias. Selecionou-se a diluição de  $10^{-4}$  por apresentar um número médio de 181 colônias nas três placas. Os cálculos para o número de UFC (Unidades Formadoras de Colônias) por mL, onde obteve-se padronização dos inóculos em  $1,81 \times 10^7$  UFC mL<sup>-1</sup>.

Com a diluição selecionada anteriormente ( $10^{-4}$ ), realizou-se a de degradação do antibiótico tetraciclina através dos processos de fotólise direta (UV) (A), fotocatalise homogênea (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) (C) e heterogênea (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) (D) com recolhidas do tratado nos tempos de 0 min e 180 min (Tabela 3). Para controle foram realizados tratamentos com o inóculo e possível efeito isolado do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob radiação UV (B) (Tabela 4).

A degradação foi realizada em faixa de pH = 4, conforme o DCCR. Posteriormente, as alíquotas de cada tratamento foram neutralizadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 mL foi transferida para tubos de ensaio contendo 8,0 mL de solução de água salina 0,85% e 1,0 mL do inóculo da diluição selecionada ( $10^{-4}$ ).

Os tratamentos permaneceram em contato com o inóculo durante 2 horas onde

foram incubados em estufa a 35 ( $\pm$  2) °C. Posteriormente, transferiu-se 100  $\mu$ L da solução de cada tubo para placas de Petri vazias, onde, realizou-se a técnica de semeadura *Pour-plate*, colocando cerca de 20 mL do meio de cultura *Plate Count Agar* (PCA) fundido e resfriado a uma temperatura de 45 ( $\pm$  2) °C. Em seguida, homogeneizou suavemente com movimentos circulares, o procedimento foi realizado em triplicata, totalizando 27 placas. As placas foram incubadas na estufa a 35 ( $\pm$  2) °C por 24 horas, por fim, realizou-se as contagens das colônias para cálculo de UFC.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Caracterização espectroscópica da tetraciclina

O espectro de absorção do fármaco tetraciclina com concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> e pH na região do ultravioleta visível possui duas bandas máximas de absorção nas regiões de 268 e 360 nm, faixas que são abrangidas no ultravioleta médio, sendo a primeira banda, escolhida para acompanhar a concentração de TC nos ensaios (Figura 2).

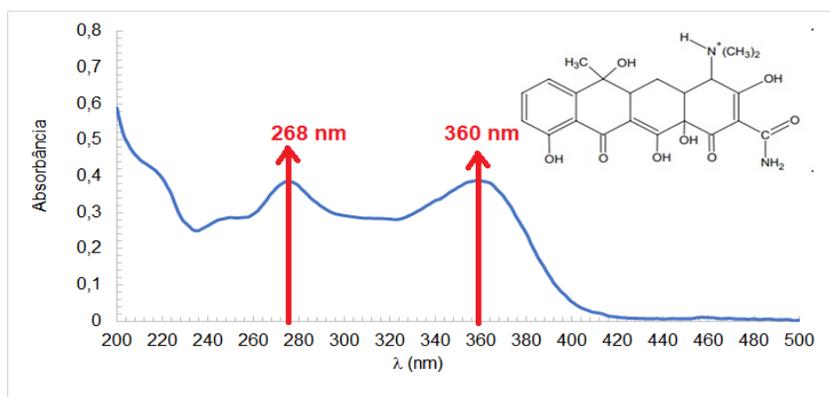


Figura 2. Espectro de absorção UV-VIS da TC. Concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de TC e pH= 4.

### 3.2 Otimização das condições de degradação

Utilizando como ferramenta o planejamento experimental e análise da superfície de resposta é possível investigar a influência das variáveis em um processo e a forma de interação entre estas, além de possibilitar a obtenção dos valores das variáveis que otimizem os resultados.

O delineamento usando o planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> indicou que o fator pH influenciou de forma significativa a remoção do fármaco TC. A eficiência de remoção tende a aumentar com o pH. Para o processo heterogêneo (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) as taxas de remoção mais efetivas, com média de 54%, acontecem em faixa de pH ácida acima de

3 e nas maiores concentrações de  $[\text{TiO}_2]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  testadas. No processo de fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) as maiores taxas de remoção, com valores médios entre 40% e 87%, foram observadas na faixa de pH de 4 a 5 e nos menores teores de  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ . Visando à otimização das condições experimentais obtidas com o planejamento inicial, utilizou-se o DCCR. Optou-se por deslocar os valores dos fatores iniciais (Tabela 2) com base nas observações feitas anteriormente visando melhorar a remoção e aplicou-se o DCCR (Tabela 2).

Com a aplicação do DCCR obtiveram-se as superfícies de resposta (Figura 3) com base no modelo quadrático para a remoção de TC. Nos processos estudados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do modelo quadrático explicou 71,4% da variância na fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) e 85,% na fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ). Em ambos os tratamentos efeitos lineares e quadráticos dos valores estudados de pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ,  $[\text{TiO}_2]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$  foram considerados representativos.

Observou-se se que a eficiência na remoção de tetraciclina no processo heterogêneo ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) apresentou valores médios entre 22% e 54% (Figura 3 a). Na fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) verificaram-se valores médios entre 16% e 95% (Figura 3 b). De acordo com a metodologia da superfície de expostas os pontos de máximo indicados foram em  $\text{pH} = 4$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 51 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{TiO}_2] = 0,23 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 4$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente para cada processo. Estes valores foram aplicados no estudo cinético da reação de degradação e nos ensaios de inibição.

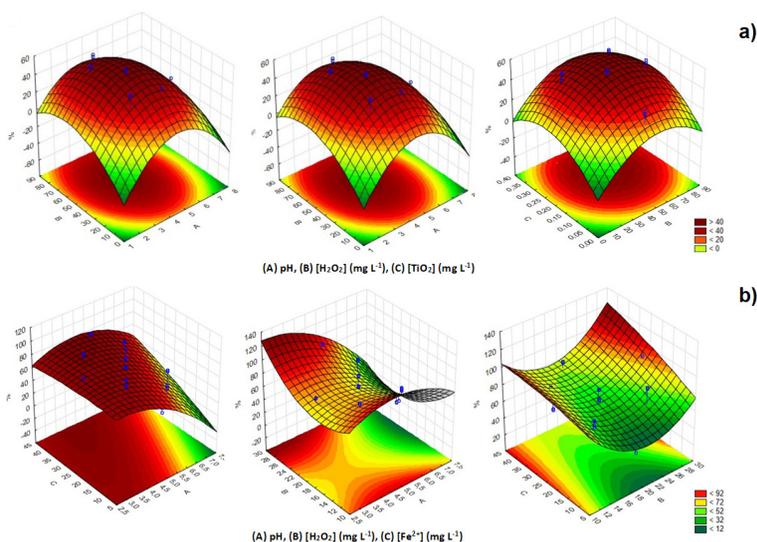


Figura 3. Superfícies de resposta da eficiência de remoção TC (%) a) por fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) e b) fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) segundo o DCCR

A adição de um catalisador aumenta a taxa da reação em sistemas fotocatalíticos

conforme observado nos dois processos. Entretanto, o uso excessivo de partículas sólidas de catalisador no sistema pode diminuir a absorvância de radiação UV. As taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador até certo valor limite, pois nesse ponto é onde ocorre a máxima quantidade de catalisador para o qual todas as partículas tenham, acesso à energia advinda dos fótons (HERRMANN, 2005).

O catalisador quando em excesso no meio reacional, bloqueia a radiação para partículas catalíticas que estão abaixo da superfície do fluido, tornando-as inativas, pois não serão ativadas pela luz da fonte luminosa. Este efeito justifica a menor percentagem de remoção no processo de fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) (HERRMANN, 2005; TSENG; HUANG, 1990). O processo foto-Fenton ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), por sua vez, tem como vantagem ser homogêneo e não apresentar tal efeito, levando a maiores remoções, contudo seu custo é mais elevado (PIGNATELLO, 1992).

### 3.3 Cinética de degradação em solução aquosa

A avaliação da cinética do processo de fotodegradação por fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) e fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) do antibiótico tetraciclina em meio aquoso ao longo de 180 min considerou o ajuste dos dados experimentais a modelos cinéticos por meio de regressão não linear às Equações 2, 3 e 4 (Figura 4 e Tabela 3).

No processo de fotocatalise heterogênea, em 30 min de operação a remoção de TC foi cerca de 40 %, com 180 min houve um aumento a aproximadamente de 65 %. No processo de catálise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), em 30 min o percentual foi cerca de 50 % e com 180 minutos houve um salto à cerca de 80 %. A inspeção do comportamento ao longo do tempo sugere remoção mais elevada para o processo foto-Fenton nos tempos iniciais.

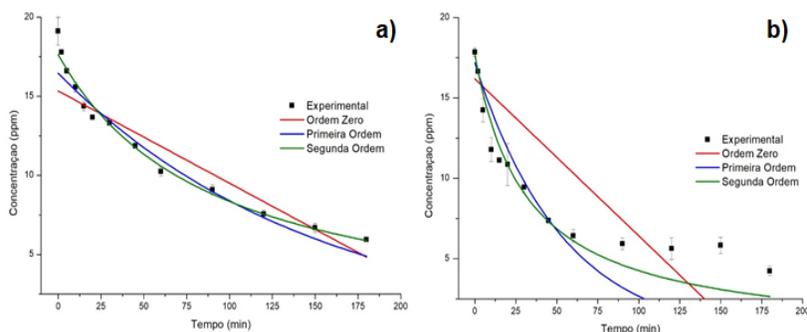


Figura 4. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de Ordem-Zero, Primeira ordem e Segunda-ordem para a) para fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) em pH 4,  $[\text{TC}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 51 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{TiO}_2] = 0,23 \text{ g L}^{-1}$  e b) fotocatalise homogênea ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) em pH 4,  $[\text{TC}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$

Em um estudo sobre a fotodegradação da tetraciclina em meio aquoso irradiado

por luz UV ( $\lambda = 300$  nm foram testados a fotólise direta e a fotocatalise heterogênea. Os resultados apresentados para o sistema de fotólise direta revelaram uma fotodegradação muito lenta e parcial (DI PAOLA et al., 2004). A aplicação do processo foto-Fenton (UV/ $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) para oxicetetraciclina em meio aquoso reportada em um estudo indicou remoção de 91% após 60 min de tratamento (ZOUANTI; BEZZINA; DHIB, 2019). Dados estes semelhantes aos observados nessa pesquisa.

| Processo            | Ordem-Zero                     |                    |       | Primeira-Ordem                 |                    |       | Segunda-Ordem  |                    |       |
|---------------------|--------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------|--------------------|-------|--|--------------------|-------|
|                     | $K_0$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $t_{1/2}$<br>(min) | $R^2$ | $K_1$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $t_{1/2}$<br>(min) | $R^2$ | $K_2$<br>( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | $t_{1/2}$<br>(min) | $R^2$ |
| $(TiO_2/H_2O_2/UV)$ | 0,06<br>( $\pm 0,06$ )         | 127,75             | 0,87  | 0,007<br>( $\pm 0,0006$ )      | 99,02              | 0,98  | 0,0006<br>( $\pm 0,0003$ )   | 94,54              | 0,95  |
| $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ | 0,10<br>( $\pm 0,02$ )         | 80,90              | 0,67  | 0,02<br>( $\pm 0,002$ )        | 34,66              | 0,98  | 0,002<br>( $\pm 0,0001$ )  | 28,25              | 0,93  |

Tabela 3. Dados cinéticos para a fotocatalise heterogênea ( $TiO_2/H_2O_2/UV$ ) e homogênea ( $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ) do fármaco TC em meio aquoso.

Para ambos os tratamentos se observou melhor ajuste do modelo de primeira-ordem aos dados experimentais ( $R^2 = 0,98$ ), sendo, portanto, superior ao do modelo de ordem-zero e próximo ao de segunda-ordem. Esses dados corroboram com outras pesquisas, onde um estudo de oxidação da sulfametazina em solução aquosa, utilizando diferentes semicondutores ( $TiO_2$  e  $ZnO$ ) apresentou melhor ajuste ao modelo de primeira-ordem ( $k_1 = 0,018 \text{ min}^{-1}$ ) (KANIOU et al., 2005). Especificamente para a degradação fotocatalítica da tetraciclina empregando  $TiO_2$  suportado, também observou-se cinética de degradação de primeira ordem ( $k_1 = 0,090 \text{ min}^{-1}$ ) (BUTH, 2009).

Quanto a fotocatalise para esse composto com concentração inicial de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e usando uma variante do processo Fenton e nanopartícula de óxido de ferro revestida de carbono, uma pesquisa reportou remoção superior a 99% no tempo de 250 min e de acordo com a cinética de primeira-ordem obteve taxa de reação da ordem de  $k_1 = 0,023 \text{ min}^{-1}$  (JONIDI JAFARI et al., 2017).

O parâmetro tempo de meia vida comumente é destacado em quatro níveis, onde as degradações rápidas ocorrem entre 0 e 60 minutos, as moderadas entre 60 a 300 minutos, lentas de 300 a 1440 minutos e estáveis àquelas acima de 1440 minutos. Neste sentido, a fototransformação do antibiótico TC pode ser classificada como moderada no processo heterogêneo e como rápida no processo foto-Fenton (Tabela 4).

Em termos de eficiência de remoção, ambos os métodos parecem ser promissores para o tratamento de efluentes com baixas cargas de matéria orgânica, como rios, águas subterrâneas e água potável contendo o antibiótico tetraciclina.

### 3.4 Ensaio de inibição empregando *Escherichia coli*

Após as 24 horas de incubação em estufa a  $35 \pm 2$  °C do inóculo com a concentração de  $1,8 \times 10^7$  UFC mL<sup>-1</sup> este foi aplicado nos tratamentos (Tabela 4). O controle foi utilizado na ausência dos demais componentes da solução tratada e do sistema de degradação e não apresentou alteração na contagem de colônias.

No tratamento A, em 0 min, após permanecer 2 horas em contato com o inoculo em estufa a  $35 \pm 2$  °C, contaram-se  $1,3 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> (Tabela 4). Após 180 min do processo de fotólise direta da solução contendo apenas a tetraciclina, obteve-se  $1,6 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup>. Observou-se um aumento de 25,98 % no número de UFC de *E. coli*. Ou seja, ocorreu uma pequena taxa de degradação do antibiótico, que justifica o aumento do número de colônias.

| Tratamentos  | x10 <sup>8</sup> UFC mL <sup>-1</sup> |         |
|--|---------------------------------------|---------|
|  | 0 min                                 | 180 min |
| Controle   | 1,8                                   | 1,8     |
| A (TC + UV)  | 1,3                                   | 1,6     |
| B (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)                        | 1,0                                   | 2,6     |
| C (TC + TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) | 1,3                                   | 3,0     |
| D (TC + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV) | 1,3                                   | 2,2     |

TC=Tetraciclina

Tabela 4. Relação do número de UFC de *E. coli* x tratamentos

Para o tratamento B, contendo apenas o inóculo e a solução de TC tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiação UV, em 0 min contaram-se  $1,0 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup>. Para a alíquota de 180 min obtiveram-se  $2,6 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> e, portanto, aumento de 160 % no número de UFC de *E. coli*. Sabe-se que o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorece a ocorrência de estresse oxidativo nos organismos presentes no sistema (SIGLER et al., 1999). Essa observação justifica a menor ocorrência de UFCs neste tratamento quando comparado ao controle na ausência desse agente.

No tratamento C (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) (Figura 5), no tempo de 0 min foram contadas  $1,3 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> e com 180 min  $3,0 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup>. O aumento foi de 130,76 %, indicando que houve a degradação do fármaco TCT e que os produtos formados não apresentam uma maior toxicidade em relação ao tratamento no tempo inicial.

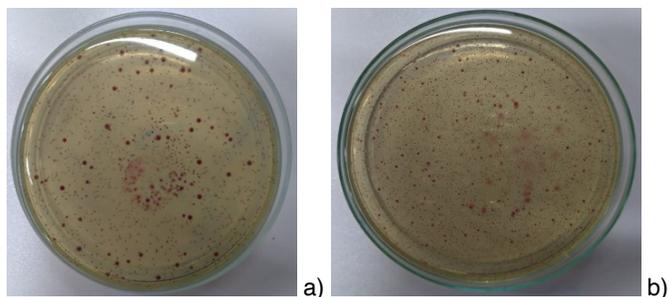


Figura 5. Crescimento bacteriano no tratamento C a) 0 min e b) 180 min.

Em um estudo da degradação da TCT pelo processo com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , com foco na determinação de biodegradabilidade, toxicidade e identificação dos produtos formados durante o tratamento fotocatalítico foi observada uma redução de 24% na concentração do carbono orgânico e toxicidade reduzida em *Pseudomonas aeruginosa*. Comportamento que corrobora com a observação feita pelo aumento da UFCs após 180 min de degradação por este processo (MAROGA MBOULA et al., 2012).

No tratamento D ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ), no tempo de 0 min, contaram-se  $1,3 \times 10^8$  UFC  $\text{mL}^{-1}$  e em 180 min  $2,2 \times 10^8$  UFC  $\text{mL}^{-1}$ . Houve um aumento de 69,23 % no número de UFCs confirmando a degradação do fármaco TCT e que os produtos formados não apresentam uma maior toxicidade em relação ao tratamento D no tempo inicial. Em linhas gerais o ensaio de inibição confirma a degradação da tetraciclina pelos processos oxidativos testados e que os possíveis subprodutos gerados não exercem efeitos de maior inibição (menos ativos) quando presentes sobre o organismo *E. coli*.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados demonstraram eficiência dos processos propostos para o tratamento de soluções sintéticas contendo o fármaco tetraciclina. O uso do planejamento fatorial e DCCR permitiu a definição das melhores condições de operação dos sistemas homogêneo e heterogêneo testados. No sistema de fotocatalise heterogênea ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) foi verificada menor taxa de reação quando comparado ao processo homogêneo (foto-Fenton) explicada pelo efeito do catalizador em suspensão.

A cinética da reação se ajustou ao modelo cinético ao modelo de primeira-ordem apresentando os coeficientes de correlação de  $R^2 = 0,98$  para ambos os processos. A determinação dos tempos de meia vida e taxa de degradação ( $k_1$ ) do fármaco apresentou semelhanças com alguns estudos pioneiros já realizados, apesar da dificuldade de comparação devido a variabilidade das condições experimentais.

O teste de inibição com a bactéria *Escherichia coli* indicou que os produtos formados são menos tóxicos após tratamento quando comparadas as alíquotas nos tempos de 0 e 180 min.

Com isso, os tratamentos de fotocatalise homogênea ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ) e heterogênea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ ) são promissores no tratamento de águas e efluentes contaminados com o fármaco TC, embora em escala industrial outros fatores devem ser avaliados, como a remoção de carbono orgânico total relacionado aos subprodutos formados além da complexidade do efluente real.

Para estudos futuros, sugere-se a utilização de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa com detector de massa afim de identificação dos subprodutos gerados, uma vez que eles podem ser mais tóxicos do que os parentais, além de avaliar a toxicidade associada a cada um dos tratamentos e seus subprodutos com outros organismos alvos.

## REFERÊNCIAS

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; PAOLA, A. Di; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 35, n. 7–8, p. 765–774, 2005. DOI: 10.1007/s10800-005-1630-y. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-005-1630-y>.

ALATON, Idil Arslan; BALCIOGLU, Isil Akmehmet; BAHNEMANN, Detlef W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of  $O_3$ ,  $H_2O_2/UV-C$  and  $TiO_2/UV-A$  processes. **Water Research**, [S. l.], v. 36, n. 5, p. 1143–1154, 2002. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00335-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135401003359>.

ANDREOZZI, Roberto. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>.

BARCELÓ, Damià. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 22, n. 10, p. xiv–xvi, 2003. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01106-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993603011063>.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, [S. l.], v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000400015. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422003000400015&lng=pt&nrm=iso&tng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000400015&lng=pt&nrm=iso&tng=pt).

BORGHI, Alexandre Augusto; PALMA, Mauri Sergio Alves. Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 50, n. 1, p. 25–40, 2014. DOI: 10.1590/S1984-82502011000100003. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1984-82502011000100003&lng=en&tng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1984-82502011000100003&lng=en&tng=en).

BUTH, Daniel Frederico. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando  $TiO_2$  suportado. **Dissertação de Mestrado**, [S. l.], 2009.

COSTA, Ismael L.; PLETSCH, Adelmo L.; TORRES, Yohandra R. Occurrence of antidepressant drugs in the environment - A review. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 6, n. 5, p. 1408–1431, 2014. DOI: 10.5935/1984-6835.20140092.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 209–227, 2013. DOI: 10.1007/s10311-013-0404-8. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10311-013-0404-8>.

DE ARAÚJO, Karla Santos; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; GRANATO, Ana Claudia; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. **Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais** *Revista Ambiente e Agua*, 2016. DOI: 10.4136/ambi-agua.1862.

DI PAOLA, Agatino; ADDAMO, Maurizio; AUGUGLIARO, Vincenzo; GARCÍA-LÓPEZ, Elisa; LODDO, Vittorio; MARCÌ, Giuseppe; PALMISANO, Leonardo. Photolytic and TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline. In: FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN 2004, **Anais [...]**. [s.l.: s.n.]

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira Dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 1, 2014. DOI: 10.5902/2236117010662. Disponível em: <http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662>.

GAVRILESCU, Maria; DEMNEROVÁ, Kateřina; AAMAND, Jens; AGATHOS, Spiros; FAVA, Fabio. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, [S. l.], v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015. DOI: 10.1016/j.nbt.2014.01.001.

HALLING-SØRENSEN, B. Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, [S. l.], v. 46, n. 90001, p. 53–58, 2000. DOI: 10.1093/jac/46.suppl\_1.53. Disponível em: [https://academic.oup.com/jac/article-lookup/doi/10.1093/jac/46.suppl\\_1.53](https://academic.oup.com/jac/article-lookup/doi/10.1093/jac/46.suppl_1.53).

HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00354-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653597003548>.

HAN, Chee-Hun; PARK, Hee-Deung; KIM, Song-Bae; YARGEAU, Viviane; CHOI, Jae-Woo; LEE, Sang-Hyup; PARK, Jeong-Ann. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, [S. l.], v. 172, p. 115514, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115514. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135420300506>.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). **Topics in Catalysis**, [S. l.], v. 34, n. 1–4, p. 49–65, 2005. DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11244-005-3788-2>.

HIRSCH, Roman; TERNES, Thomas; HABERER, Klaus; KRATZ, Karl-Ludwig. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 225, n. 1–2, p. 109–118, 1999. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00337-4. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969798003374>.

JAVID, Allahbakhsh; MESDAGHINIA, Alireza; NASSERI, Simin; MAHVI, Amir Hossein; ALIMOHAMMADI, Mahmood; GHARIBI, Hamed. Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran, Iran. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 4, 2016. DOI: 10.1186/s40201-016-0245-z. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1186/s40201-016-0245-z>.

JONIDI JAFARI, Ahmad; KAKAVANDI, Babak; JAAFARZADEH, Nemat; REZAEI KALANTARY, Roshanak; AHMADI, Mehdi; AKBAR BABAEI, Ali. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 45, p. 323–333, 2017. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.09.044. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X16303781>.

KANIOU, S.; PITARAKIS, K.; BARLAGIANNI, I.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. **Chemosphere**, [S. l.], v. 60, n. 3, p. 372–380, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.069. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653504011555>.

KIM, Ilho; YAMASHITA, Naoyuki; TANAKA, Hiroaki. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 166, n. 2–3, p. 1134–1140, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408018505>.

KUFFEL, F. J. M. et al. Advanced oxidation process (AOPs) for micropollutant treatment: A review. **Periodico Tche Quimica**, [S. l.], 2017.

KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. **Chemosphere**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 701–710, 2000. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00439-7.

LISHMAN, Lori et al. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 367, n. 2–3, p. 544–558, 2006. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.03.021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969706002518>.

MAROGA MBOULA, V.; HÉQUET, V.; GRU, Y.; COLIN, R.; ANDRÈS, Y. Assessment of the efficiency of photocatalysis on tetracycline biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 209–210, p. 355–364, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.032. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412000635>.

MATONGO, Solomon; BIRUNGI, Grace; MOODLEY, Brenda; NDUNGU, Patrick. Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. **Chemosphere**, [S. l.], v. 134, p. 133–140, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.093. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653515003434>.

MIKLOS, David B.; REMY, Christian; JEKEL, Martin; LINDEN, Karl G.; DREWES, Jörg E.; HÜBNER, Uwe. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [S. l.], v. 139, p. 118–131, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418302380>.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, [S. l.], 2009. DOI: 10.1016/j.envint.2008.10.008.

NAIDU, Ravi; ARIAS ESPANA, Victor Andres; LIU, Yanju; JIT, Joytishna. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, [S. l.], v. 154, p. 350–357, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.068. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516303836>.

NIE, Mingxing; LI, Yulian; HE, Junyong; XIE, Chao; WU, Zijian; SUN, Bai; ZHANG, Kaisheng; KONG, Lingtao; LIU, Jinhui. Degradation of tetracycline in water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres as Fenton-like catalysts: Kinetics, mechanisms and pathways. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1039/d0nj00125b.

OCAMPO-PÉREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 213, p. 88–96, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.072. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712012636>.

OKA, Hisao; ITO, Yuko; MATSUMOTO, Hiroshi. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods. **Journal of Chromatography A**, [S. l.], v. 882, n. 1–2, p. 109–133, 2000. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01316-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967399013163>.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014. DOI: 10.1080/10643389.2013.829765. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2013.829765>.

PETRIE, Bruce; BARDEN, Ruth; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, [S. l.], v. 72, p. 3–27, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.053. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414006307>.

PIGNATELLO, Joseph J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992. DOI: 10.1021/es00029a012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00029a012>.

PORTELA MARCELINO, Rafaela Brito; FRADE, Paulo Ricardo; AMORIM, Camila Costa De; LEÃO, Mônica Maria Diniz. TENDÊNCIAS E DESAFIOS NA APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS NÃO BIODEGRADÁVEIS. **Revista da Universidade Federal de Minas Gerais**, [S. l.], v. 20, n. 2, 2016. DOI: 10.35699/2316-770X.2013.2705. Disponível em: <https://periodicos.ufmg.br/index.php/revistadaufmg/article/view/2705>.

RICHARDSON, Mervyn L.; BOWRON, Judith M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, [S. l.], v. 37, n. 1, p. 1–12, 1985. DOI: 10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>.

RIVERA-UTRILLA, José; SÁNCHEZ-POLO, Manuel; FERRO-GARCÍA, María Ángeles; PRADOS-JOYA, Gonzalo; OCAMPO-PÉREZ, Raúl. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653513010436>.

SABRI, N. A.; SCHMITT, H.; VAN DER ZAAAN, B.; GERRITSEN, H. W.; ZUIDEMA, T.; RIJNAARTS, H. H. M.; LANGENHOFF, A. A. M. Prevalence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a wastewater effluent-receiving river in the Netherlands. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 102245, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2018.03.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343718301258>.

SADEF, Yumna; POULSEN, Tjalfe Gorm; BESTER, Kai. Modeling organic micro pollutant degradation kinetics during sewage sludge composting. **Waste Management**, [S. l.], v. 34, n. 11, p. 2007–2013, 2014. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.07.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X14002864>.

SAHOO, Krushna Chandra; TAMHANKAR, A. J.; JOHANSSON, Eva; LUNDBORG, Cecilia Stålsby. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 629, 2010. DOI: 10.1186/1471-2458-10-629. Disponível em: <http://bmcpublihealth.biomedcentral.com/articles/10.1186/1471-2458-10-629>.

SAUVÉ, Sébastien; DESROSIERS, Mélanie. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 15, 2014. DOI: 10.1186/1752-153X-8-15. Disponível em: <https://bmchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/1752-153X-8-15>.

SCHWIENTEK, Marc; GUILLET, Gaëlle; RÜGNER, Hermann; KUCH, Bertram; GRATHWOHL, Peter. A high-precision sampling scheme to assess persistence and transport characteristics of micropollutants in rivers. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 540, p. 444–454, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.07.135. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969715304770>.

SIEVERS, M. Advanced Oxidation Processes. In: **Treatise on Water Science**. [s.l.] : Elsevier, 2011. p. 377–408. DOI: 10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444531995000932>.

SIGLER, K.; CHALOUKKA, J.; BROZMANOVÁ, J.; STADLER, N.; HÖFER, M. Oxidative stress in microorganisms—I. **Folia Microbiologica**, [S. l.], v. 44, n. 6, p. 587–624, 1999. DOI: 10.1007/BF02825650. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02825650>.

STEFAN, Mihaela I. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - Fundamentals and Applications. **Water Intelligence Online**, [S. l.], v. 16, p. 9781780407197, 2017. DOI: 10.2166/9781780407197. Disponível em: <https://iwaponline.com/ebooks/book/277/>.

TEUBER, Michael. Veterinary use and antibiotic resistance. **Current Opinion in Microbiology**, [S. l.], v. 4, n. 5, p. 493–499, 2001. DOI: 10.1016/S1369-5274(00)00241-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369527400002411>.

TSENG, Jesseming; HUANG, C. P. Mechanistic Aspects of the Photocatalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. In: [s.l.: s.n.]. p. 12–39. DOI: 10.1021/bk-1990-0422.ch002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1990-0422.ch002>.

XIE, Pengchao; YUE, Siyang; DING, Jiaqi; WAN, Ying; LI, Xuchun; MA, Jun; WANG, Zongping. Degradation of organic pollutants by Vacuum-Ultraviolet (VUV): Kinetic model and efficiency. **Water Research**, [S. l.], v. 133, p. 69–78, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004313541830023X>.

YANG, Shinwoo; CARLSON, Kenneth. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. **Water Research**, [S. l.], v. 37, n. 19, p. 4645–4656, 2003. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00399-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135403003993>.

ZOUANTI, Mustapha; BEZZINA, Mohamed; DHIB, Ramdhane. Experimental study of degradation and biodegradability of oxytetracycline antibiotic in aqueous solution using Fenton process. **Environmental Engineering Research**, [S. l.], v. 25, n. 3, p. 316–323, 2019. DOI: 10.4491/eer.2018.343. Disponível em: <http://eeer.org/journal/view.php?doi=10.4491/eer.2018.343>.

## PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE LARANJA ATIVADO COM CLORETO DE CÁLCIO E SUA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM NITRATO

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 26/09/2020

### Lucas Fernandes Domingues

Ensino e Processos Formativos pela Unesp,  
Licenciado em Química, Etec Prof. José Carlos  
Seno Junior.

<http://lattes.cnpq.br/6530790139805833>

<https://orcid.org/0000-0002-3562-4556>

### Greice Queli Nardes Cruz

Etec Prof. José Carlos Seno Junior.  
<http://lattes.cnpq.br/0802135062933338>

### Idel Perpetua de Castro

Etec Prof. José Carlos Seno Junior.  
<http://lattes.cnpq.br/6630073082811441>

### Isadora Aparecida Archioli

Etec Prof. José Carlos Seno Junior.  
<http://lattes.cnpq.br/0593336298013220>

### Lorena Cristina Lopes

Etec Prof. José Carlos Seno Junior.  
<http://lattes.cnpq.br/4229320244031419>

**RESUMO:** Esse trabalho teve por objetivo realizar testes para produzir um insumo para tratamento de água de modo a reduzir a quantidade de nitrato em água para consumo humano contaminada com este detrito. Logo, desenvolveu-se um carvão ativado com cloreto de cálcio, produzido a partir da cascas da laranja. Deste modo, entende-se que este processo desenvolvido contribuiu resultou em um meio barato para tratar água contaminada com alto

teor de nitrato. Os resultados dos testes da água contaminada com nitrato, apontaram que, após ser filtrada com o carvão ativado o teor de nitrato baixa aproximadamente entre 23,81% e 47,13%. Sendo assim, uma maneira mais viável e natural de tratar água, reduzindo os gastos desse processo. Concluiu-se que os resultados evidenciaram a potabilidade da água analisada após filtrada através de um reaproveitamento da matéria orgânica que seria descartada. Assim, o carvão produzido pode ser encarado como uma alternativa prática, sustentável e economicamente viável de reutilizar a casca da laranja, já que há uma alta quantidade deste resíduo cítrico desperdiçada anualmente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão ativado, Casca de laranja, Tratamento de água, Nitrato.

### PRODUCTION OF CHARCOAL FROM ORANGE PEELS ACTIVATED WITH CALCIUM CHLORIDE AND ITS APPLICATION IN TREATMENT OF WATER CONTAMINATED WITH NITRATE

**ABSTRACT:** This work aimed to carry out tests to produce an input for water treatment in order to reduce the amount of nitrate in water for human consumption contaminated with this waste. Soon, an activated carbon with calcium chloride was developed, produced from the orange peel. In this way, it is understood that this developed process contributed resulted in an inexpensive way to treat contaminated water with a high nitrate content. The results of tests of water contaminated with nitrate, showed that, after being filtered with activated carbon, the nitrate

content drops approximately between 23.81% and 47.13%. Thus, a more viable and natural way to treat water, reducing the costs of this process. It was concluded that the results showed the potability of the analyzed water after being filtered through a reuse of organic matter that would be discarded. Thus, the charcoal produced can be seen as a practical, sustainable and economically viable alternative to reusing the orange peel, since there is a high amount of this citric waste wasted annually.

**KEYWORDS:** Activated charcoal, Orange skin, Water treatment, Nitrate.

## 1 | INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais de grande importância ao desenvolvimento do ser humano. Sendo assim um dos princípios essenciais à sobrevivência. Somente cerca de 2,5% da água identificada no planeta é doce e no caso de tratamento inadequado, pode ser um dos maiores transmissores de doenças.

No corpo humano a água atua como transmissor para a troca de substâncias e na manutenção da temperatura, com cerca de 70% de sua massa corporal. Portanto, a água deve ter uma qualidade adequada, livre de organismos que podem causar enfermidades e de substâncias orgânicas que provocam efeitos fisiológicos adversos.

A água para o consumo humano deve respeitar os parâmetros estabelecidos segundo a portaria n°. 2.914 do ano de 2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011). Grosso modo, deve ser livre de Coliformes Totais ou *Escherichia Coli*, sendo sugerida sua ausência em 100 mL de água, com concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas reduzidas (dentro dos valores máximos permitidos).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e países afiliados, advertem que os seres humanos têm direito de ter acesso a um suprimento apropriado de água potável. Conforme o relatório “Situação Global de Suprimento de Água e Saneamento – 2000” muita gente não foi beneficiada apesar de extrema dedicação para aprimorar as infraestruturas de abastecimento de água e saneamento.

Os riscos à saúde, relativo à água pode provocar doenças e gerar sérias epidemias, em curto prazo (quando contaminadas ou provocadas por elementos químicos ou microbiológicos) ou sendo de médio e longo prazo (quando há anos de água contaminada com agentes químicos como metais ou pesticidas).

Sobre contaminações citamos os efluentes líquidos que contêm elementos de toxicidade variada, se referindo à presença de ânions. Por exemplo, aglomeração de nitrato nas águas de abastecimento agrícolas tem provocado um aumento causado pelo uso de resíduos indústrias e sanitários sem tratamentos inadequados. Devido à alta solubilidade em água o nitrato, é hipoteticamente o agente contaminador das águas subterrâneas, ocasionando problemas de distúrbios ecológicos e produção de água potável. Os íons nitrato são estáveis e extremamente solúveis, com o potencial baixo para precipitação ou

adsorção do solo. Assim, tornando difícil de remover usando tecnologias de tratamento de água como a filtração.

O íon  $\text{NO}_3^-$  habitualmente decorre em baixos teores nas águas superficiais, podendo atingir concentrações altas em águas utilizadas para o consumo. Embora o nitrogênio ser fundamental ao ecossistema, quando há quantidades exagerada acaba sendo um agente poluente por apresentar qualidades físico-químicas que expande a sua disponibilidade nas águas.

A nível global a produção de nitrogênio pelo homem apresentou um aumento significativo a partir de 1950, frequentemente excedendo em 30% o nitrogênio fixado naturalmente. Devido a sua ampla e diversificada procedência está transformando um problema global o aumento da contaminação das águas por  $\text{NO}_3^-$ . Desta forma, a remoção do nitrogênio tem sido base de várias pesquisas em abundantes países, analisando novas possibilidades de tratamentos de águas contaminadas.

Uma alternativa para o tratamento de água e remoção de íons como os nitratos, é o processo de filtração a partir de filtros de carvão ativado.

Basicamente, na natureza há dois tipos primordiais de carvão: mineral e vegetal. Neste trabalho o estudo é direcionado ao carvão vegetal que, no caso desse projeto, foi ativado segundo a metodologia de Haro (2013).

Carvão ativado, carvão ativo ou carbono ativado é uma forma amorfa de carbono, tratado para aumentar suas propriedades de adsorção. Pode ser fabricada a partir de diversos materiais orgânicos tais como madeiras, cascas de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos, entre outros.

Atualmente as pesquisas descrevem a produção de carvão ativado (CA) a partir de resíduos de frutas, bagaço da cana-de-açúcar, restos de couro, etc.

O carvão ativado é um material carbonáceo e poroso, preparado no decorrer de dois processos consecutivos. O primeiro é a carbonização por aquecimento da matéria-prima, temperaturas que podem chegar à  $700^\circ\text{C}$ . O segundo é a ativação do carbono, que acontece através de gases oxidantes a temperaturas que altera entre  $800$  a  $900^\circ\text{C}$ . São utilizados amplamente para a adsorção de poluentes em fases líquidas ou gasosas.

A utilização de carvões ativados como adsorventes data de milhares de anos, quando os egípcios por volta de 1.550 a C., empregavam o carvão de madeira para a purificação de água para fins medicinais. No entanto em 3.750 a C., este já era utilizado na redução de cobre, zinco e estanho na manufatura de bronze e também como combustível doméstico (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é utilizado em diversas áreas da indústria. As aplicações mais importantes estão direcionadas justamente no tratamento de água, com o propósito de adequá-la aos parâmetros ordenados para o consumo humano, visto que devido a sua porosidade o carvão tem capacidade de purificar a água. Assim removendo odor, mau gosto, coloração, substâncias orgânicas e inorgânicas.

Nesta direção, o presente trabalho visou a produção do carvão ativado a partir do bagaço da laranja. O material foi escolhido com base no que se discorre.

O Brasil é o maior produtor de laranjas no mundo, o Estado de São Paulo favorece com 75% desta produção. De acordo com as estatísticas da FAO (Organizações das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura), no ano de 2012 foi de 68 milhões de toneladas da produção de laranja.

O suco de laranja é uma bebida à base de frutas consumida no mundo. As extrações de suco, muitos dos resíduos que pode provocar problemas ambientais, como sementes, polpas e cascas são descartadas. A casca das frutas cítricas é composta pelo albedo, sendo a parte interna (mesocarpo) e pelo flavedo, sendo a parte externa com a coloração (epicarpo). A laranja apresenta 72-86% de água, além de polissacarídeos como a celulose hemicelulose, pectina e açúcares fermentáveis.

Estima-se hoje que para cada quilo de suco produzido é gerado um quilo de bagaço. Portanto, uma proporção de um para um (1:1). Logo, com todos estes aspectos relacionados, destaca-se a importância de se trabalhar como resíduo.

## **2 | OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Produzir carvão ativado a partir da casca da laranja com a finalidade de utilizá-la para tratamento de água para consumo humano contaminada com nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).

### **2.2 Objetivo Específico**

Mostrar uma maneira eficiente para reaproveitamento da casca da laranja de modo a agregar valor ao resíduo a partir da produção de um carvão.

Realizar a ativação do carvão pelo processo químico de ativação com a solução de cloreto de sódio ( $\text{CaCl}_2$ );

Analisar qualitativamente e quantitativamente a água contaminada pela amostra em estudo antes e após filtração com o carvão ativado.

## **3 | DESENVOLVIMENTO**

Para a realização deste trabalho, o grupo baseou-se em diferentes bibliografias. O trabalho Pereira e Júnior (2013) serviu como fonte para a produção do carvão a partir da casca de laranja, enquanto o trabalho Haro e Férís (2011), foi consultado para contemplar metodologicamente a ativação do carvão.

### **3.1 Produção do carvão ativado a partir da casca de laranja**

Para a produção do carvão ativado, lavou-se 4 laranjas para a remoção da casca. As cascas, depois de lavadas e cortadas, foram trituradas em liquidificador até a formação

de pequenos flocos (figura 1).



Figura 1: Casca da laranja triturada.

Fonte: Arquivo pessoal.

Em pequenas quantidades, verteu-se a casca triturada em um cadinho e levou-se este para a mufla em aproximadamente  $380^{\circ}\text{C}$ , com agitação frequente em intervalos entre 1 e 2 minutos até ficar com a coloração preta de modo a tomar cuidado e atenção para que o sistema não entrasse definitivamente em combustão de modo a virar cinzas (figura 2 e 3).

Lavou-se o carvão com água destilada para a remoção de impurezas solúveis e cinzas que passíveis de serem formadas durante a produção. Filtrou-se e reservou-se o carvão no dessecador.



Figura 2: Casca da laranja virando

Fonte: Arquivo pessoal



Figura 3: Casca da laranja virando carvão

Fonte: Arquivo pessoal

Para a ativação química, foi feita uma solução ativante de cloreto de cálcio  $\text{CaCl}_2$  4g/L. Pesou-se 1g do carvão e adicionou 250 mL da solução de  $\text{CaCl}_2$  e agitou-se durante 20 minutos, empregando um novo processo de filtração (Figura 4 e 5).

Vale lembrar que as amostras dos carvões foram maceradas duas vezes (antes e depois a ativação) para aumentar sua eficiência e diminuir o desperdício. Logo depois, foram ativados da mesma maneira e com a mesma solução usando proporções diferentes.

Utilizou-se 250 mL de uma amostra de um poço artesiano contaminada com nitrato, e com o auxílio do pHmetro ajustou o pH que estava 7 para 6 (ação sugerida pela bibliografia consultada), com vinte gotas de ácido clorídrico  $\text{HCl}$  0,1 mol/L.

Em um béquer foi adicionado 125 mL da amostra da água com nitrato de um poço artesiano, realizou o mesmo processo de ajuste de pH, baixando de 7,98 para 5,68 com duas gotas de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol/L. adicionou-se 1,30g do carvão 1 e foi agitado durante vinte minutos no agitador magnético.



Figura 4: Solução em constante agitação.

Fonte: Arquivo pessoal



Figura 5: Solução Filtrada.

Fonte: Arquivo pessoal

Realizou o processo de filtração e guardou-se o filtrado para futuras análises. O mesmo foi feito com a água de outro poço artesiano. Baixado o pH que estava 7,78 e baixou para 5,6 com 2 gotas de ácido clorídrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol/L. adicionou-se 1,42g do carvão 1 e agitou por 20 minutos. Realizamos a filtração, guardou-se o filtrado e levou os levou para as futuras amostras.

### 3.2 Análises físico-química da água

As análises foram realizadas através de metodologia colorimétrica de redução de cádmio em colorímetro HACK modelo DR 890 cedido pelo SAAE de Severínia, parceiro do projeto que também cedeu as amostras de água para análise.

Primeiramente, foi feita uma análise com as amostras cedidas para saber a concentração de nitrato presente na água, em seguida, foi filtrado com o carvão ativado feito a partir da casca da laranja, realizando novas análises para a comparação do teor de nitrato restante.

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a execução das análises, foi possível comparar o teor de nitrato presente em cada amostra. Inicialmente, a amostra continha 8,7 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  e após a lavagem ficou com 4,6 mg/L perdendo 47,13% da quantidade inicial do íon em questão. Após quinze dias, realizou o mesmo procedimento para verificar se ainda encontrava-se eficiente o carvão. E,

em uma segunda amostra, esta contaminada com teor de 13 mg/L de nitrato, observou-se uma queda de 23,81% do inicial. Isto é, a água apresentou teor de após filtrado com carvão ativado de 9,9 mg/L de nitrato.

Conforme o permitido pela legislação vigente, a quantidade máxima de nitrato é 10 mg/L, sendo assim, esse procedimento experimental consegue manter a água contaminada com até 18,5mg/L de  $\text{NO}_3^-$  com os padrões exigidos para a potabilidade, ou seja, reduzindo a concentração do componente para em torno de 9,8mg/L.

## 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil é o maior produtor mundial de suco de laranja e os resíduos gerados desta produção refletem sérios problemas ao meio ambiente. No entanto, estes resíduos podem ser classificados como subprodutos da indústria por possuírem elevado teor de fibras, possibilitando sua utilização como ingrediente em alimentos (RECH & ROSANE 2013).

Levando em consideração a quantidade de bagaços e cascas das laranjas que são desperdiçados e descartados todos os dias, é importante desenvolver métodos para poder reaproveitá-los e utiliza-la em nosso cotidiano.

É sabido que a produção de carvão ativado vem melhorando a qualidade de vida dos consumidores, onde pode ser encontrado no dia-a-dia no filtro para torneiras, na qual purifica a água que vem através das tubulações fornecida pela estação de tratamento para as cidades.

Conhecendo a necessidade das estações de tratamento de encontrar metodologias alternativas de menor custo para o tratamento de efluentes, consideramos elaborar uma nova metodologia com possibilidade de ser aplicada em tratamento de água contaminada com nitrato que se mostrou eficiente ao final do processo de elaboração e aplicação. No mais, sugere-se a reprodução deste carvão e demais estudos com outros íons para comprovar ainda mais a eficiência do carvão e também agregar ainda mais valor ao resíduo e ao processo.

## REFERÊNCIAS

ANEEL; Agência nacional de energia elétrica. Carvão Mineral. 2006. Disponível em: <[https://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](https://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf)>.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS. Revista CitrusBR, n. 9, mai. 2017. Disponível em: <[https://www.citrusbr.com/verista/maio2017/revista\\_citrus\\_0517.pdf](https://www.citrusbr.com/verista/maio2017/revista_citrus_0517.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2018.

BRASIL, 2011. **Portaria 2.914 de 12 de Dezembro e 2011**. Ministério da Saúde. Disponível em: <[https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>

CLAUDINO, Antônio. **Preparação de carvão ativado a parti de turma e sua utilização na remoção de poluentes**. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003. Disponível em: <<https://www2.enq.ufsc.br/teses/mt01.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2018.

DEITOS, A; FERNANDES, I.J. **Avaliação Do Resíduo Casca de Laranja Na Obtenção de Pectina e Óleo Essencial**. Porto Alegre, mai. 2014. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/profile/lara\\_Fernandes/publication/273762050\\_AVALIACAO\\_DO\\_RESIDUO\\_CASCA\\_DE\\_LARANJA\\_NA\\_OBTENCAO\\_DE\\_PECTINA\\_E\\_OLEO\\_ESSENCIAL/links/550aecea0cf290bdc111312b/AVALIACAO-DO-RESIDUO-CASCA-DE-LARANJA-NA-OBTENCAO-DE-PECTINA-E-OLEO-ESSENCIAL.pdf?origin=publication\\_detail](https://www.researchgate.net/profile/lara_Fernandes/publication/273762050_AVALIACAO_DO_RESIDUO_CASCA_DE_LARANJA_NA_OBTENCAO_DE_PECTINA_E_OLEO_ESSENCIAL/links/550aecea0cf290bdc111312b/AVALIACAO-DO-RESIDUO-CASCA-DE-LARANJA-NA-OBTENCAO-DE-PECTINA-E-OLEO-ESSENCIAL.pdf?origin=publication_detail)>.

FERREIRA, C. F.; DIAS, G. N.; FRANCISCON, I. N.; MOTA, J. P. T.; OLIVEIRA, T.Q.; **Organização Mundial de Saúde: guia de estudos**. 2014. Disponível em: <<http://sinus.org.br/2014/wp-content/uploads/2013/11/OMS-Guia-Online.pdf>>.

HARO, N. K.; AMARAL FÉRIS, L. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido solvente. Trabalho de diplomação em engenharia química**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011. Acesso em: 19 jun. 2018.

MENDES, D. Z.; **Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado**. Campinas 2015. Disponível em <[http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248428/1/Cypriano\\_DanielaZ\\_acharias\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248428/1/Cypriano_DanielaZ_acharias_M.pdf)>. Acesso em: 19 jun. 2018.

PEREIRA, E. N.; RORIGUES JÚNIOR, V. C. **Carvão do caroço de açaí ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para consumo**. Relatório do Projeto de Pesquisa apresentado à Comissão Avaliadora do Prêmio Jovem Cientista. 2013. Acesso em: 19 jun. 2018.

RECH, R. **Aproveitamento dos subprodutos da indústria de suco de laranja para aplicação em alimentos**. Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/102292>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

TCHÊ QUÍMICA; **Carvão**. Porto Alegre-RS. 2018. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/carvao.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2018.

## PREPARAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS ALCANOSULFONATOS DE INTERESSE AMBIENTAL

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 12/08/2020

### **Michelle Budke Costa**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias  
Ambientais, Medianeira-PR;  
<http://lattes.cnpq.br/8752647892614261>

### **Giselle Back**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias  
Ambientais, Medianeira-PR;  
<http://lattes.cnpq.br/8983354622032179>

### **Melissa Budke Rodrigues**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Química, Medianeira-PR;  
<http://lattes.cnpq.br/5087148127700008>

### **Paulo Rodrigo Stival Bittencourt**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias  
Ambientais, Medianeira-PR;  
<http://lattes.cnpq.br/5404437676153162>

### **Fernando Reinoldo Scremin**

Universidade Federal da Integração Latino-  
Americana, Departamento de Química, Foz do  
Iguaçu-PR;  
<http://lattes.cnpq.br/8518867144808899>

**RESUMO:** Este estudo teve como objetivo a obtenção de quatro diferentes zwitterions (**4,5a-b**) a partir da tributilamina e da tiriisooctilamina, com a 1,3-propanosultona e a 2,4-butanosultona. A partir dos zwitterions foram preparados seis diferentes líquidos iônicos alcanosulfonatos inéditos (**6-8a-b**) de interesse ambiental. Para caracterização dos compostos foram realizadas análises de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho (IV) e análise de ressonância magnética nuclear (RMN). Os compostos foram obtidos com bons rendimentos variando de 54 a 95%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Química Verde, Zwitterions, Alquilaminas, Termogravimetria.

**ABSTRACT:** This study aimed to obtain four different zwitterions (**4,5a-b**) from tributylamine and thyriisooctylamine, with 1,3-propanosultone and 2,4-butanosultone. From the zwitterions, six different novel alkanesulfonate ionic liquids (**6-8a-b**) of environmental interest were prepared. To characterize the compounds, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) analysis were performed. The compounds were obtained with good yields of 54 to 95%.

**KEYWORDS:** Green Chemistry, Zwitterions, Alkylamines, Thermogravimetry.

## 1 | INTRODUÇÃO

A conferência de Estocolmo, que ocorreu na Suécia em 1972, iniciou uma discussão sobre os impactos ambientais decorrentes do esgotamento do ecossistema<sup>1</sup>. Desde então, surgiram novas políticas de controle de riscos de produtos tóxicos, tendo em vista evitar danos futuros, causados por essas substâncias<sup>2</sup>.

A Química Verde, surge como uma abordagem para o processamento, síntese e uso de produtos químicos que amenizem os riscos para o meio ambiente e para a população<sup>3</sup>. O desenvolvimento de novos catalisadores, métodos sintéticos, processos, ferramentas analíticas e condições de reação, vêm sendo estudados.

Dentre as várias questões abordadas está a quantidade de resíduos produzidos. Em muitos casos a maior parte dos resíduos é formada pelos solventes utilizados na reação<sup>4</sup>.

Os solventes orgânicos são fundamentais como meio líquido em diversas reações químicas, formulação e extração, porém, seu uso contínuo e em grandes quantidades é uma grande preocupação na indústria de processamento químico. O conhecimento dos efeitos nocivos que essas substâncias têm sobre a saúde humana, o meio ambiente e a segurança, levou a uma grande pressão para minimizar seu uso.

Dentre os solventes e metodologias consideradas verdes encontram-se os processos envolvendo o uso de líquidos iônicos (LI), que são substâncias<sup>5</sup> constituídas exclusivamente por íons (cátions e ânions) e possuem a capacidade de moldagem. Estes podem ser considerados como solventes verdes por não ser inflamável, facilmente reciclado, possuir alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa pressão de vapor possuindo características físico-químicas únicas<sup>6</sup>. Essas características oferecem grande versatilidade dentro da química orgânica.

Um dos crescentes interesses em líquidos iônicos específicos se encontra na formação de líquidos iônicos ácidos para substituir ácidos tradicionais, tais como ácido clorídrico, em processos químicos<sup>7</sup>. Líquidos iônicos funcionalizados com ácido, tornaram-se novos materiais promissores ligadas ao fato de combinar a vantagem de um líquido (grande área de contato), com as vantagens dos ácidos de estado sólido (pressão de vapor insignificante e reutilização)<sup>8</sup>.

Tendo os líquidos iônicos diversas vantagens e inúmeras aplicações como na captura de dióxido de carbono, remoção de contaminantes ambientais como os metais pesados, controle de poluentes orgânicos em resíduos líquidos, gasosos e sólidos<sup>9,10</sup>, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar novos líquidos iônicos alcanossulfonatos com possíveis aplicações de interesse ambiental, buscando dessa forma contribuir para a redução dos impactos da química ao ambiente.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Síntese do zwitterion 4-5a-b

Em um balão de 100 mL dissolveu-se a 1,3-propanosultona (0,010 mol, 1,22 g) em 5 mL de solvente (**4a,b** em acetonitrila, **5a,b** em tolueno). A tributilamina (0,013 mol, 3,097 mL) foi dissolvida em 5mL do solvente e lentamente adicionada a solução. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo durante 72h, a 82 °C e 110°C (**4a,b** e **5a,b** respectivamente). Posteriormente, o solvente foi removido utilizando rotaevaporador, sob pressão reduzida<sup>8</sup>.

### 2.2 Síntese dos Líquidos Iônicos 6-8a-b

Em um balão de 100 mL dissolveu-se 0,001 mol do zwitterion em 0,001 mol de ácido p-toluenossulfônico ou ácido bromídrico em diclorometano. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo durante 4h, a 75 °C e o solvente foi removido sob pressão reduzida obtendo os compostos **6,7a-b** e **8a-b** respectivamente<sup>11</sup>.

### 2.3 Caracterização dos compostos 4-8ab

A caracterização dos compostos obtidos foi realizada Espectroscopia de Infravermelho usando um espectrômetro modelo Frontier FT-IR, acoplado a um Universal ATR Sampling Accessory, Perkin Elmer. Foi realizada varredura na região entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações 4. As análises de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram conduzidas em Analisador Térmico Simultâneo - STA 6000, PerkinElmer. A amostra (aproximadamente 12 mg) foi acondicionada em um cadinho de platina aquecida até 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto e um fluxo de nitrogênio de 20  $\text{mL min}^{-1}$ , sendo a temperatura inicial da análise de 50°C. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram registrados nos Espectrômetros: BRUKER DPX-400 (400,13 MHz para  $^1\text{H}$  e 100,62 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) e Bruker Avance III (600 MHz para  $^1\text{H}$  e  $^{19}\text{F}$  e 151 MHz para  $^{13}\text{C}$ ). Os dados de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em tubos de 5 mm, temperatura de 300 K, em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) como solvente, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Síntese dos compostos 4-8a-b

Os compostos zwitteriônicos foram sintetizados a partir da alquilamina (**1 e 3**) e alcanosultonas (**2a-b**). Os produtos **4a,b** foram obtidos na forma de um sólido branco e os compostos **5a e 5b** foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela, apresentando rendimentos de 54% a 95% (Figura 1).

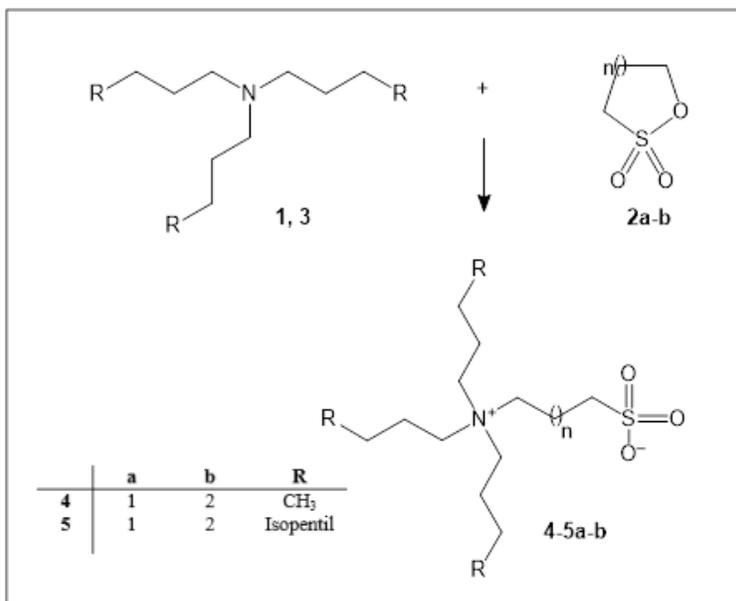


Figura 1. Rota Sintética para obtenção dos compostos **4-5a-b**.

Os LI's **6-8a-b** foram sintetizados a partir do zwitterion (**4,5a-b**), com ácido p-toluenossulfônico (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S) (**6-7a-b**) ou ácido bromídrico (HBr) (**8a-b**) na forma de um produto ceroso de coloração amarela, apresentando bons rendimentos de 83% a 89% (Figura 2).

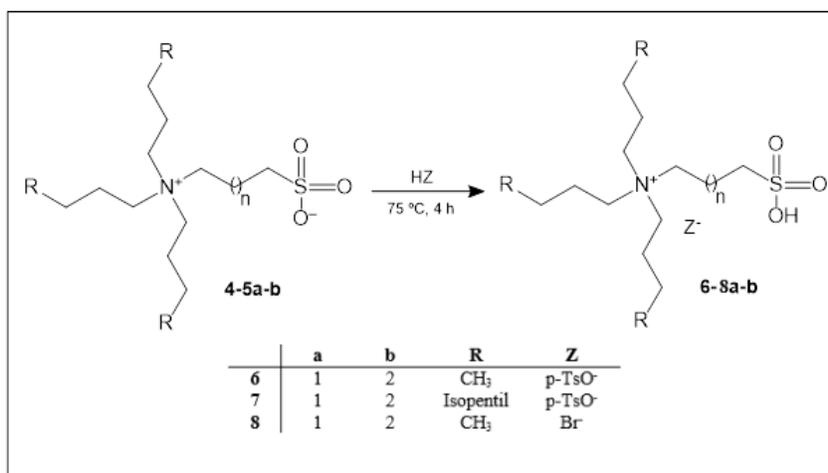


Figura 2. Rota Sintética para obtenção dos compostos **6-8a-b**.

## 3.2 Caracterização dos compostos

Os compostos foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sendo que as séries de compostos obtidos tiveram sinais característicos com variações nos deslocamentos químicos atribuídos de acordo com o tamanho da cadeia carbônica. A Tabela 1 apresenta os deslocamentos químicos para os compostos **4-8a-b**.

| Composto | RMN $^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)   | RMN $^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)  |
|----------|---|---|
| 4b       | $\delta$ 3.22 - 3.14 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 2.48 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.77 - 1.69 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.66 - 1.55 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 1.36 - 1.27 (sexp, 6H, $\text{CH}_2$ ), 0.94 (t, 9H, $\text{CH}_2$ ).   | $\delta$ 57.57, 51.82 50.08, 22.98, 22.14, 20.07 19.13, 13.34   |
| 5a       | $\delta$ 3.49 - 3.37 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.18 (m, 6H, $\text{CH}_2$ ), 2.52-2.50 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.95 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ) 1.68 -1.56 (m, 4H, $\text{CH}_2$ ) 1.33-1.18 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 1.09-1.06 (m, 4H, $\text{CH}_2$ ), 0.93-0.80 (m, 18H, $\text{CH}_2$ ) | $\delta$ 55.80, 48.31, 47.33, 30.31, 25.59, 24.46, 22.12, 18.23, 13.85, 13.56, 11.57.   |
| 5b       | $\delta$ 3.29 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 3.20 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.51-2.50 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.55 (m, 6H, $\text{CH}_2$ ), 1.30-1.27 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 1.20-1.16 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 0.88-0.79 (m, 16H, $\text{CH}_2$ ).                                    | $\delta$ 60.59, 59.55, 56.11, 30.63, 24.61, 22.39, 22.03, 20.60, 14.08, 14.00.  |
| 6a       | $\delta$ 7.75-7.73 (2H, d) 7.19-7.17 (2H, d) 3.21-3.17 (6H, m), 3.07 (2H, m), 2.36 (3H, $\text{CH}_3$ ), 1.63-1.61 (6H, m), 1.40-1.35 (6H, m), 0.96 (9H, t).  | $\delta$ 57.57, 51.82, 50.08, 22.98, 22.14, 20.07, 19.13, 13.34.  |
| 6b       | $\delta$ 7.51-7.49 (2H, d) 7.14-7.12 (2H, d) 3.22-3.13 (8H, m), 2.57-2.53 (2H, m), 2.30 (3H, s), 1.75-1.71 (2H, m), 1.65-1.56 (8H, m), 1.34-1.28 (6H, m), 0.94 (9H, t).   | $\delta$ 55.80, 48.31, 47.33, 30.31, 25.59, 24.46, 22.12, 18.23, 13.85, 13.56, 11.57.   |
| 7a       | $\delta$ 7.55-7.53 (2H, d), 7.14-7.12 (2H, d), 3.45-2.50 (10H, m), 1.65-0.89 (39H, m).  | $\delta$ 145.15, 137.65, 127.84, 125.32, 68.55, 48.27, 47.39, 28.57, 25.09, 24.49, 22.17, 22.04, 20.49, 19.78, 19.20, 19.04, 18.09, 14.85, 13.88, 13.59, 11.58. |
| 7b       | $\delta$ 7.54-7.52 (2H, d), 7.13-7.11 (2H, d), 3.25-3.06 (6H,m), 2.58-2.50 (4H, m), 1.67-0.83 (41H, m)  | $\delta$ 145.40, 137.40, 127.70, 125.26, 24.47, 22.10, 20.41, 19.13, 15.18, 13.80, 13.49, 11.50, 10.64.   |
| 8a       | $\delta$ 3.44-3.39 (2H, m), 3.21-3.17 (6H,m), 2.56-2.51 (2H, m), 1.98-1.94 (2H, m), 1.65-1.61 (6H,m), 1.38-1.29 (6H, m), 0.94 (9H, t)   | $\delta$ 57.66, 57.01, 47.35, 22.86, 18.98, 18.07, 13.12.   |
| 8b       | $\delta$ 3.25-3.16 (8H,m), 2.62-2.59 (2H, m), 1.77-1.76 (2H,m), 1.67-1.59 (8H, m), 1.36-1.30 (6H, m), 0.94 (9H, t).   | $\delta$ 57.72, 51.82, 50.01, 24.79, 22.96, 21.79, 19.95, 19.19, 19.01, 13.14.  |

Tabela 1. Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os compostos **4-8a-b**.

Todos os espectros de Infravermelho mostraram-se característicos para a série de compostos **4-8a-b**, sendo observadas várias bandas características entre 2955 e 2876  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos a estiramento C-H característico do grupo alcano, o dobramento de  $\text{CH}_2$  entre

1469 e 1559  $\text{cm}^{-1}$  característico também dos alcanos, o estiramento de S=O entre 1381 e 1348; 1175 e 1164  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento de C-N entre 1030 - 1033  $\text{cm}^{-1}$  que é característico das aminas<sup>39</sup>. A Tabela 2 apresenta as bandas para os compostos da série

| Composto | Estiramento $\delta$ CH | Dobramento v CH <sub>2</sub> | Estiramento $\delta$ S=O | Estiramento $\delta$ S=O | Estiramento $\delta$ C-N |
|----------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 4a       | 2961-2871               | 1459                         | 1348                     | 1175                     | 1033                     |
| 4b       | 2961-2871               | 1464                         | 1389                     | 1175                     | 1033                     |
| 5a       | 2955-2870               | 1462                         | 1377                     | 1172                     | 1030                     |
| 5b       | 2955-2870               | 1462                         | 1377                     | 1172                     | 1030                     |
| 6a       | 2962-2874               | 1465                         | 1383                     | 1118                     | 1030                     |
| 6b       | 2962-2874               | 1465                         | 1383                     | 1118                     | 1030                     |
| 7a       | 2954-2869               | 1465                         | 1381                     | 1164                     | 1030                     |
| 7b       | 2954-2869               | 1465                         | 1381                     | 1164                     | 1030                     |
| 8a       | 2961-2876               | 1469                         | 1381                     | 1144                     | 1030                     |
| 8b       | 2961-2876               | 1469                         | 1381                     | 1144                     | 1030                     |

Tabela 2. Principais bandas características para os compostos **4-8a-b**

### 3.3 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos compostos 4-8a-b

O perfil termogravimétrico dos compostos (**4b**) está representado na Figura 3. Foram observadas cinco regiões de perda de massa significativa entre 50°C e 800°C. De 50°C à 200°C, a perda de peso foi de cerca de 6% o que geralmente é atribuído à remoção da água e solvente orgânico. De 200°C à 320°C, a perda de peso foi de 72%, de 320°C à 330°C a perda de peso foi de 6%, de 330°C à 375°C a perda de peso foi de 10% e de 375°C à 670°C a perda de peso foi de 6%. A massa do LI decresceu acentuadamente acima de 200°C. Portanto, a temperatura de decomposição térmica do composto **4b** foi de 200°C. Para a curva DSC, exibida na Figura 4, o composto **4b** apresentou um pico endotérmico na faixa de temperatura de 263°C. A perda de massa e o pico endotérmico foram possivelmente atribuídos a temperatura de decomposição do zwitterion. O composto apresentou também um pico na faixa de temperatura de 135°C, o que pode ser atribuído ao ponto de fusão do zwitterion.

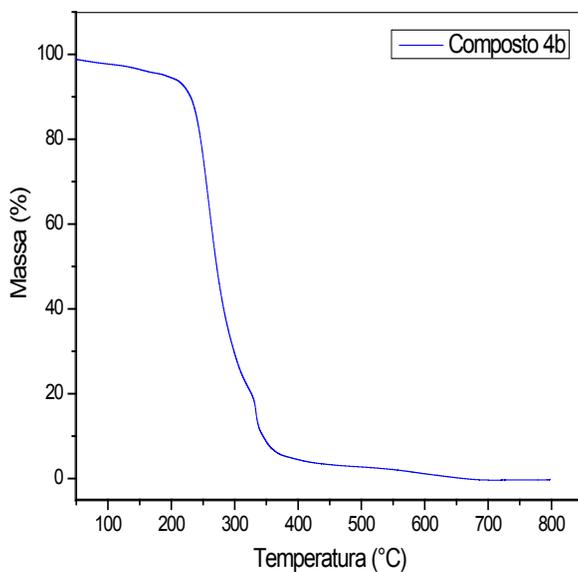


Figura 3. Análise termogravimétrica (TGA) do composto **4b**.

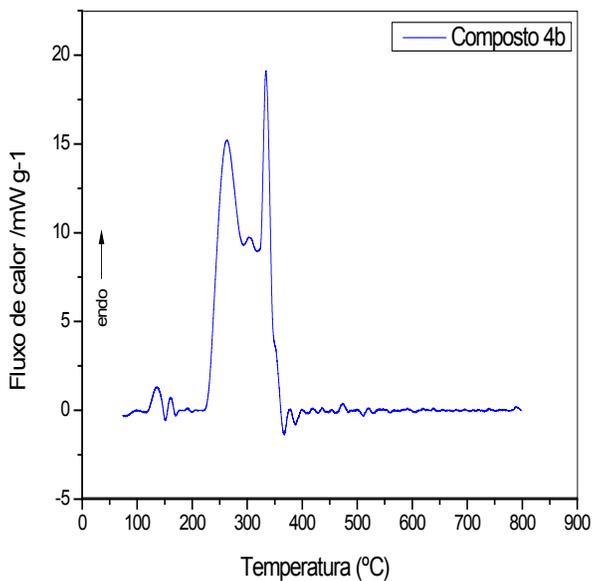


Figura 4. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto **4b**.

Comparando as análises termogravimétricas do composto **4b** com as análises dos reagentes 1,4-butanosultona e tributilamina é possível verificar que as perdas de massas e temperatura de decomposição não possuem semelhanças. Isso ratifica a formação do produto **4b**. Para ambos os reagentes 1,4-butanosultona e tributilamina, duas regiões de perda de massa foram observadas entre 50°C e 800°C. Para a 1,4-butanosultona, de 50°C à 127°C, a perda de massa foi de 5%. De 127°C à 220°C, a perda de massa foi de 95%. Para a tributilamina de 50°C à 85°C, a perda de massa foi de 5%. De 85°C à 157°C, a perda de massa foi de 95%. A temperatura de decomposição térmica da 1,4-butanosultona foi de 127°C e da tributilamina foi de 85°C, temperatura inferior ao encontrado para o composto 4-Tributilamônio-butanosultona **4b** (Figura 5).

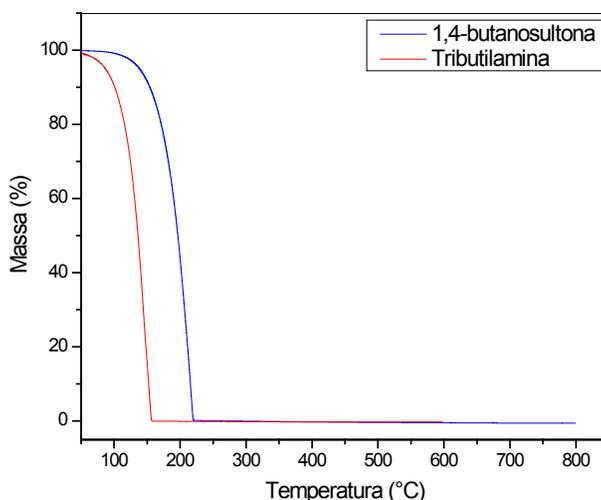


Figura 5. Análise termogravimétrica (TGA) da tributilamina e da 1,4-butanosultona.

Na Figura 6 podemos ver o perfil termogravimétrico do composto **6b**. Para este composto foram observadas também 3 regiões de perda de massa significativa entre 50°C e 500°C. De 50°C à 250°C, a perda de massa foi de cerca de 10% o que geralmente é atribuído à remoção da água e solvente orgânico. De 250°C à 370°C, a perda de massa foi de 77%, de 370°C à 500°C a perda de massa foi de 12%, de 340°C à 420°C a perda de massa foi de 6%. A massa do LI decresceu acentuadamente acima de 250°C. Portanto, a temperatura de decomposição térmica do composto **6b** foi de 250°C. O composto **6b** também apresentou um pico endotérmico na faixa de temperatura de 363°C. A perda de massa e o pico endotérmico foram possivelmente atribuídos a temperatura de decomposição do Líquido Iônico.

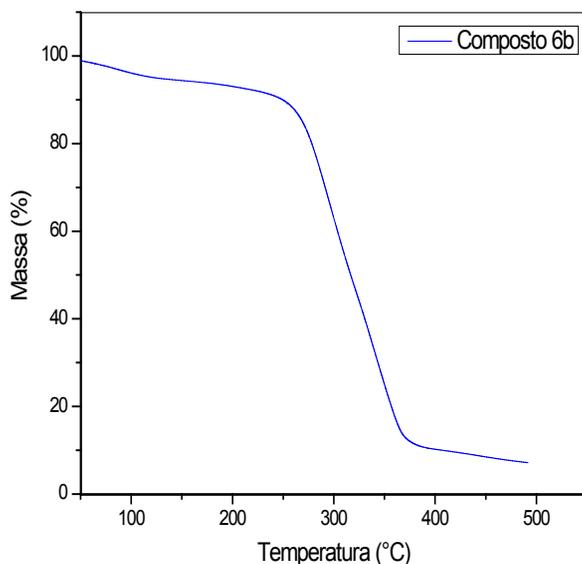


Figura 6. Análise termogravimétrica (TGA) do composto do composto **6b**.

As análises térmicas (TGA, DSC) dos compostos **4-8a-b** apresentaram-se característicos para a série. Os dados dos demais compostos da série estão descritos na Tabela 3.

| Composto | PE    | R1<br>%PM       | R2<br>%PM        | R3<br>%PM        | R4<br>%PM        | R5<br>%PM       | TD    |
|----------|-------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|
| 4a       | 273°C | 50-220°C<br>10% | 220-310°C<br>80% | 310-375°C<br>10% | -                | -               | 220°C |
| 4b       | 263°C | 50-200°C<br>6%  | 200-320°C<br>72% | 320-330°C<br>6%  | 330-375°C<br>10% | 375-670°C<br>6% | 200°C |
| 5a       | 258°C | 50-190°C<br>5%  | 190-325°C<br>87% | 325-380°C<br>8%  | -                | -               | 190°C |
| 5b       | 255°C | 50-125°C<br>3%  | 125-260°C<br>80% | 260-340°C<br>12% | 340-420°C<br>5%  | -               | 125°C |
| 6a       | 361°C | 50-250°C<br>5%  | 250-390°C<br>78% | 390-500°C<br>5%  | -                | -               | 250°C |
| 6b       | 363°C | 50-250°C<br>10% | 250-370°C<br>77% | 370-500°C<br>12% | -                | -               | 250°C |
| 7a       | 375°C | 50-225°C<br>5%  | 225-376°C<br>92% | 376-500°C<br>3%  | -                | -               | 225°C |
| 7b       | 375°C | 50-225°C<br>5%  | 225-376°C<br>90% | 376-500°C<br>5%  | -                | -               | 225°C |
| 8a       | 312°C | 50-200°C<br>7%  | 200-375°C<br>89% | 375-550°C<br>4%  | -                | -               | 200°C |

|    |       |                |                  |                 |   |   |       |
|----|-------|----------------|------------------|-----------------|---|---|-------|
| 8b | 322°C | 50-200°C<br>7% | 200-375°C<br>87% | 375-550°C<br>6% | - | - | 200°C |
|----|-------|----------------|------------------|-----------------|---|---|-------|

Tabela 3. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos **4-8a-b**

DSC - PE: Pico Endotérmico;

TGA - %PM: Perda de Massa; R1: Primeira Região de Perda de Massa; R2: Segunda Região de Perda de Massa; R3: Terceira Região de Perda de Massa; TD: Temperatura de Decomposição Térmica.

## 4 | CONCLUSÃO

Os *zwitterions* (**4-5a-b**), foram sintetizados em bons rendimentos, podendo foi possível confirmar a formação dos produtos pelas análises de RMN e IV e ao comparar as análises termogravimétricas dos compostos (**4a,b**) com as análises dos reagentes 1,4-butanosultona e tributilamina. Os produtos **4a,b** foram obtidos na forma de um sólido branco com rendimento de 95% (**4a**) e 60% (**4b**). Os compostos **5a e 5b** foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela, apresentando rendimento de 54% e 71% respectivamente.

Os líquidos iônicos **6-8a-b** foram sintetizados a partir do zwitterion (**4,5a-b**), com ácido p-toluenossulfônico ( $C_7H_8O_3S$ ) (**6-7a-b**) ou ácido bromídrico (HBr) (**8a-b**) em diclorometano. Todos foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela e apresentaram bons rendimentos entre 83% a 89%.

Todas as sínteses propostas neste estudo apresentaram resultados satisfatórios que comprovaram a formação dos Líquidos Iônicos desejados.

## REFERÊNCIAS

- HITCE J, XU J, BROSSAT M, DUBLANCHET A, PHILIPPE M, DALKO-CSIBA M. UN Sustainable Development Goals: how can sustainable/green chemistry contribute? Green Chemistry as a source of sustainable innovations in the cosmetic industry. **Curr Opin Green Sustain Chem.** 2018.
- LENARDÃO EJ, FREITAG RA, DABDOUB MJ, BATISTA ACF, SILVEIRA C DA C. "Green Chemistry" – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quim Nova.**26,123-129, 2003.
- ANASTAS PT. Green Chemistry and the role of analytical methodology development. **Crit Rev Anal Chem.** 29, 167-175,1999.
- POLIAKOFF M, LICENCE P. Green chemistry. **Sustain Technol.** 450, 810-812, 2007.
- LINTHORST JA. AN OVERVIEW: origins and development of green chemistry. **Found Chem.**12, 55-68, 2010.

6. Medeiros GA, Gonçalves SB, Rodrigues DS. Enzimas e Líquidos Iônicos : Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo Enzimas em Líquidos Iônicos : Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo. **Rev Virtual Química**.5, 74-94, 2013.
7. XING H, WANG T, ZHOU Z, DAI Y. **Novel Brønsted-Acidic Ionic Liquids for Esterifications**. Ind. Eng. Chem. Res. 44, 4147-4150, 2005.
8. DUPONT D, RAIGUEL S, BINNEMANS K. Sulfonic acid functionalized ionic liquids for dissolution of metal oxides and solvent extraction of metal ions. **Chem Commun**. 51, 9006-9009, 2015.
9. MARCO BA DE, RECHELO BS, TÓTOLI EG, KOGAWA AC, REGINA H, SALGADO N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts : A review. **Saudi Pharm J**. 2018.
10. JUNGSTEDT L. O. C. *Direito Administrativo: Legislação*. 12. ed. Rio de Janeiro: Thex, 2002.
11. LI, XIA LI.; LING, QI LONG; LIU, ZU LIANG; XING, XIAO DONG; ZHU, XIAO QIN; MENG X. Reusable and Efficient Polystyrene-supported Acidic Ionic Liquid Catalyst for Mononitration of Aromatic Compounds. **Bull Korean Chem Soc**.33, 3373-3377, 2012.

## AMIDO DE BATATA DOCE HIDROLISADO COM ENZIMAS DO MALTE DE CEVADA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 06/10/2020

### **Renata Nascimento Caetano**

Universidade Estadual do Centro-Oeste,  
Departamento de Química  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/5221930421963850>

### **Felipe Staciaki da Luz**

Universidade Estadual do Centro-Oeste,  
Departamento de Química  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/7654110890574124>

### **Adrielle Ferreira Bueno**

Universidade Estadual do Centro-Oeste,  
Departamento de Química  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/1070648783153474>

### **Cintha Beatriz Fürstenberger**

Universidade Estadual do Centro-Oeste,  
Departamento de Biologia  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/1950137747785419>

### **Everson do Prado Banczek**

Universidade Estadual do Centro-Oeste,  
Departamento de Química  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/7523573139592166>

**RESUMO:** Neste trabalho, o amido de batata-doce foi utilizado para a produção de etanol através do processo de fermentação alcoólica pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a hidrólise deste amido foi realizada utilizando o malte de cevada como fonte de enzimas amilolíticas. O malte de cevada foi moído previamente e foram testadas as seguintes condições de hidrólise enzimática: inicialmente, foi fixada a concentração de amido de batata doce em 10% (m/V) e variadas as concentrações de malte pilsen em 5%, 10% e 15% (m/m) em relação ao amido. Em seguida, foi selecionada a melhor condição do malte pilsen, para variar a concentração do amido de batata-doce em 5% e 15% (m/V). Por fim, foi selecionada a melhor condição de amido e de malte pilsen, para realizar a hidrólise com o malte pale ale. As hidrólises tiveram o tempo de 2 horas a 60°C. Em seguida o mosto foi fermentado pela levedura na concentração de 1.g L<sup>-1</sup>. A variação na concentração de malte não foi um fator determinante no teor de etanol, sendo possível obter teor alcoólico sem diferença significativa para a menor concentração (5% m/m) e para a maior concentração de malte (15% m/m). A análise espectroscópica realizada na região do infravermelho confirmou a presença de etanol através das bandas de estiramento de O-H em 3351 cm<sup>-1</sup> e de alongamento C-O em 1048 cm<sup>-1</sup>.  
**PALAVRAS-CHAVE:** Hidrólise enzimática, fermentação alcoólica, amilase, destilação, infravermelho.

# SWEET POTATO STARCH HYDROLYZED WITH BARLEY MALT ENZYMES FOR ETHANOL PRODUCTION

**ABSTRACT:** In this work, the sweet potato starch was used for ethanol production through the process of alcoholic fermentation by the *Saccharomyces cerevisiae* yeast and the hydrolysis of this starch was carried through using barley malt as amylaceous enzyme source. Barley malt was ground previously and had been tested the following enzymatic hydrolysis conditions: initially, the sweet potato starch concentration was fixed in 10% (m/V) and varied the concentrations of pilsen malt in 5%, 10% and 15% (m/m) in relation to the starch. After that, it was selected the best condition of pilsen malt, to vary the concentration of the sweet potato starch in 5% and 15% (m/V). Finally, the best condition of starch and pilsen malt was selected, to carry through hydrolysis with pale ale malt. The hydrolysis had the time of 2 hours at 60°C. After that the must was fermented by the yeast in the concentration of 1.g L<sup>-1</sup>. The variation in the concentration of malt was not a determinative factor in the ethanol content, being possible to get alcoholic text without significant difference for the lesser concentration (5% m/m) and for the biggest concentration of malte (15% m/m). The spectroscopic analysis in the region of the infra-red ray confirmed the presence of ethanol through the bands of stretching of O-H in 3351 cm<sup>-1</sup> and allonge C-O in 1048 cm<sup>-1</sup>.

**KEYWORDS:** Enzymatic hydrolysis, alcoholic fermentation, amylase, distillation, infra-red.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis vêm sendo o foco de muitos estudos em todo o mundo, e o etanol é um dos que possui destaque, sendo usado em larga escala como combustível. A produção de etanol como um biocombustível enfrenta desafios, como a busca por matérias-primas que não disputam com a produção de alimentos e que apresentem baixo custo. Uma das alternativas do momento é a utilização do amido, obtido de fontes amiláceas como raízes e tubérculos (SILVA; 2012, RAMÍREZ; 2017).

No Brasil, devido a elevada variação territorial e diversificação climática, pode-se usufruir de diversas culturas com potencial para produção de etanol, entre elas a batata-doce (*Ipoema batatas*). A batata-doce conta com elevado teor de amido e também apresenta determinadas características agrônômicas, como resistência à seca, crescimento em solos pobres, ciclo curto de crescimento e baixa incidência de pragas e doença. Essas características tornam viável o uso de seu amido na utilização como biocombustível (PAVLAK *et al.*; 2011, SCHWEINBERGER; 2016)

O amido é um carboidrato encontrado na natureza como a reserva energética mais importante no reino vegetal. O amido é composto de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. Esses polissacarídeos que compõem o amido não são fermentescíveis, sendo necessária uma etapa de hidrólise para transformação em açúcares menores. A hidrólise enzimática apresenta vantagens sobre a hidrólise ácida devido a uma elevada seletividade, baixa demanda de energia, especificidade do substrato e não geração de produtos indesejáveis (SCHWEINBERGER; 2016, WANG *et al.*; 2017).

Previamente à hidrólise, o amido é submetido a um processo denominado gelatinização, onde é aquecido em água. Esse processo faz com que a ordem molecular do grânulo de amido colapse ao atingir determinada temperatura, fazendo com que os grânulos absorvam água e inchem, dessa forma “abrindo” o grânulo de amido, permitindo que as enzimas da hidrólise trabalhem com mais eficiência. As enzimas empregadas na hidrólise enzimática são basicamente as  $\alpha$  e  $\beta$ -amilases, oriundas de fontes como cereais e micro-organismos. Na produção de etanol como biocombustível, usualmente utiliza-se de enzimas comerciais, tornando o processo de elevado custo. Dessa forma, uma fonte de baixo custo torna-se uma possibilidade interessante no processo. Nesse contexto, o malte de cevada produz uma grande quantidade de enzimas amilolíticas que hidrolisam o amido, como  $\alpha$ -amilase,  $\beta$ -amilase,  $\alpha$ -glucosidase e dextrinase limite. Essas enzimas hidrolisam as ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6 no amido em açúcares fermentáveis, como glicose e maltose (CURVELO-SANTANA; 2010, STACIAKI *et al.*; 2020, EVANS *et al.*; 2010).

Neste trabalho, o malte de cevada foi utilizado como fonte de biocatalisadores para a hidrólise do amido de batata-doce para proporcionar a fermentação alcoólica pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Previamente a cada síntese, todas as vidrarias e aparatos foram esterilizados com etanol 70% e secos posteriormente, afim de evitar a contaminação por microrganismos que poderiam interferir na reação da hidrólise do amido e da fermentação.

### 2.1 Hidrólise enzimática e fermentação do mosto

A extração das enzimas foi realizada *in situ* simultaneamente à hidrólise do amido. Desta forma, o amido de batata doce foi exposto à uma gelatinização em água e em seguida o malte foi adicionado, iniciando-se à hidrólise. A hidrólise enzimática foi realizada a uma temperatura de 60°C pelo tempo de 2 horas, obtendo-se o mosto. Em todos os experimentos o pH foi ajustado para 5,0 com tampão fosfato, para a melhor atividade das enzimas. As concentrações de amido e malte foram variadas para a avaliação da influência no teor de etanol que seria obtido.

#### 2.1.1 Estudo da variação concentração de malte de cevada e de amido de batata-doce

Primeiramente, foi fixada a concentração de amido de batata-doce em 10% (m/V), variando as concentrações de malte pilsen em 5%, 10% e 15% (m/m) em relação ao amido. Em seguida, foi selecionada a melhor condição do malte pilsen, para variar a concentração do amido de batata doce em 5% e 15% (m/V). Por fim, foi selecionada a melhor condição de amido e de malte pilsen, para realizar a hidrólise com o malte pale ale.

### 2.1.2 Fermentação alcoólica

Os ensaios de fermentação alcoólica foram realizados com a levedura ale comercial *Saccharomyces cerevisiae* da marca Lallemand tipo Nottingham, adquirida do comércio local. Inicialmente as leveduras foram ativadas conforme instruções do fabricante, onde foram adicionadas a 20 mL de água e aquecidas na temperatura de 30 a 35°C pelo tempo de 20 min. O mosto preparado anteriormente foi transferido para um fermentador e a fermentação foi procedida na temperatura de 20°C, com o auxílio de um banho termostatizado, por 7 dias. A concentração da levedura foi de 1 g L<sup>-1</sup>. Todas as fermentações foram realizadas em duplicata. Ao final da fermentação, o teor de etanol e o °Brix foram medidos com auxílio de refratômetros específicos.

### 2.2 Determinação do grau de atenuação

O estudo do grau de atenuação foi realizado utilizando as condições que apresentaram maiores teores alcoólicos e maiores °brix. Foram feitas medidas do teor de etanol e de °brix a cada 12 horas no amido hidrolisado que estava em processo de fermentação por 7 dias, para construção do gráfico do grau de atenuação.

### 2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os produtos das fermentações com maiores teores de etanol foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho, para a análise de grupos funcionais e confirmação da presença de etanol.

As amostras foram submetidas à destilação simples e posteriormente destilação fracionada para purificação dos produtos obtidos. Durante a destilação fracionada, o teor de etanol foi medido a cada 1 mL de destilado obtido até a estabilização no teor de etanol. A coleta de amostra foi feita até a diminuição do teor de etanol e o restante foi descartado com a finalidade de promover uma maior separação entre água e etanol. Após a purificação, as amostras foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estudo do efeito da variação da concentração do malte pilsen e do amido de batata-doce

Os primeiros experimentos foram procedidos fixando a concentração de 10% (m/V) de amido de batata doce, variando as concentrações de malte pilsen em 5%, 10% e 15% (m/m) em relação ao amido. A partir dos resultados desses experimentos, foi selecionada a condição contendo 5% (m/m) de malte pilsen em relação ao amido, pois obteve-se 12% na média do teor de etanol. Selecionada essa condição, foram realizados os experimentos variando as concentrações de amido de batata doce em 5% e 15% (m/V), fixando a

concentração de malte pilsen em 5% (m/m) em relação ao amido. Todos os experimentos foram feitos em duplicata. Na tabela 1, encontram-se os resultados obtidos do °brix antes e após a fermentação, assim como o teor de etanol.

| Concentração de amido (% m/V) | Concentração de malte (% m/m) | °Brix antes da fermentação | °Brix após a fermentação | Teor de etanol (% m/m) |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| 10                            | 5                             | 7,5 ± 0,710                | 4,5 ± 0,707              | 12,0 ± 1,41            |
| 10                            | 10                            | 8,5 ± 0,000                | 4,4 ± 0,566              | 10,5 ± 0,707           |
| 10                            | 15                            | 9 ± 0,000                  | 4,5 ± 0,000              | 10,8 ± 0,354           |
| 5                             | 5                             | 5,0 ± 0,000                | 3,5 ± 0,000              | 8,0 ± 0,000            |
| 15                            | 5                             | 11,0 ± 0,000               | 5,5 ± 0,707              | 13 ± 1,41              |

Tabela 1. Resultados obtidos no estudo da variação da concentração de malte pilsen e de amido de batata-doce

Os resultados demonstram que houve redução do °Brix após a fermentação, indicando o consumo do substrato durante o processo de fermentação alcoólica. Essa diminuição no teor de sólidos solúveis era esperada, pois no processo fermentativo os microrganismos da levedura alimentam-se dos açúcares disponíveis no mosto, para conversão em etanol e outros compostos orgânicos. A figura 1 demonstra o gráfico de colunas com barras de erros do teor de etanol e a concentração de malte.

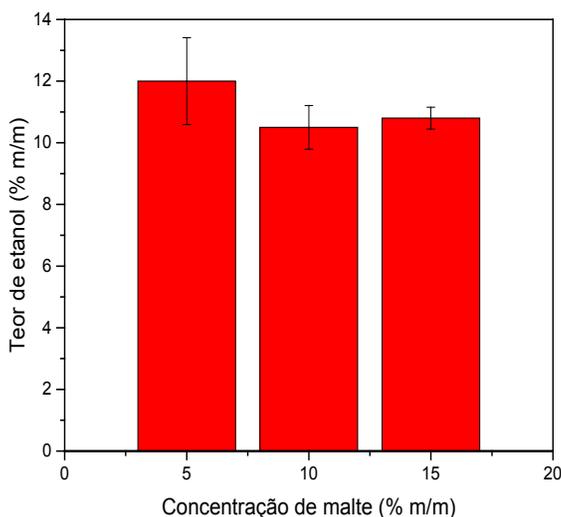


Figura 1 – Gráfico de colunas com barras de erros para o teor de etanol e a concentração de malte para os ensaios utilizando 10% (m/V) de amido.

A partir dos resultados da fixando a concentração de malte pilsen em 5% (m/m), observa-se que a melhor condição foi para o amido na concentração de 15% (m/V). Isso se deve ao fato de que a maior concentração de amido gera uma maior concentração de açúcares redutores após a hidrólise, e conseqüentemente, um teor de etanol mais elevado. A figura 2 demonstra o gráfico de colunas com barras de erros para o teor de etanol e a concentração de amido. Pode-se observar que para as concentrações de 10 e 15% (m/V) de amido, não há diferença significativa entre as concentrações.

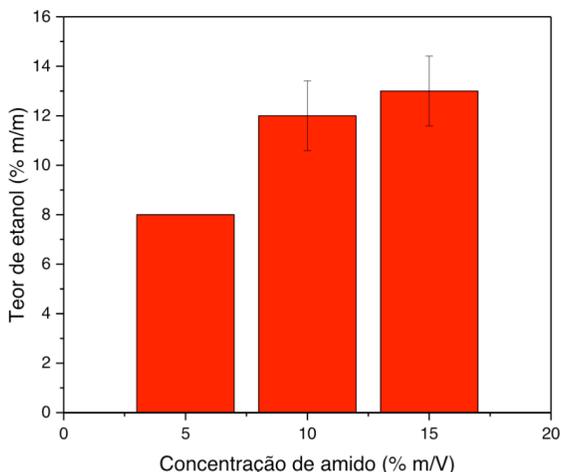


Figura 2 – Gráfico de colunas com barras de erros para o teor de etanol e a concentração de amido.

### 3.2 Experimentos utilizando o malte pale ale na hidrólise do amido de batata-doce

Após os experimentos utilizando malte pilsen serem desenvolvidos, foram selecionadas as condições de 10% (m/V) de amido e 5% (m/m) para aplicar ao experimento utilizando o malte pale ale. Na tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos nesses experimentos.

| Concentração de amido (% m/V) | Concentração de malte (% m/m) | °Brix antes da fermentação | °Brix após a fermentação | Teor de etanol (% m/m) |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| 10                            | 5                             | 8,5 ± 0,000                | 4,0 ± 0,000              | 9,0 ± 0,000            |

Tabela 2. Resultados obtidos utilizando o malte pale ale na hidrólise.

Na tabela 3, encontra-se a comparação das mesmas condições experimentais para os maltes pilsen e pale ale. Observa-se que o malte pilsen apresentou um maior teor de etanol em relação ao malte pale ale. Segundo o fabricante, o malte pilsen tem poder diastático de 245°WK, enquanto o malte pale ale é de 200°WK. O poder diastático avalia principalmente a atividade da enzima  $\beta$ -amilase, logo, seu poder de ação na degradação do amido em glicose e maltose, etc. Isso pode estar relacionado a uma maior quantidade de açúcares fermentescíveis, que estavam disponíveis no processo fermentativo, gerando um maior teor de etanol (AGRARIA, 2018).

| Malte    | °Brix antes da fermentação | °Brix após a fermentação | Teor de etanol (% m/m) |
|----------|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Pilsen   | 7,5 ± 0,710                | 4,5 ± 0,707              | 12,0 ± 1,41            |
| Pale Ale | 8,5 ± 0,000                | 4,0 ± 0,000              | 9,0 ± 0,000            |

Tabela 3. Comparação dos resultados usando os maltes pilsen e pale ale.

Na produção de etanol, existem diversos fatores que podem afetar a fermentação alcoólica, como a temperatura, pH, concentração do substrato, aeração/agitação, tempo, e esses fatores são a principal causa do rendimento da fermentação, isto é, porcentagem de açúcar que se transforma em álcool (DE SOUZA, MONTEIRO; 2011).

Os resultados demonstram que a concentração de malte não foi o fator determinante para maiores teores de etanol após a fermentação, mas sim a concentração de amido. O malte de cevada teve como principal função a sacarificação do amido em açúcares fermentescíveis, por meio da hidrólise enzimática, substituindo dessa forma a enzima comercial.

A hidrólise do amido, realizada pelas enzimas presentes no malte de cevada apresentaram condições ótimas de atividade nos experimentos, com pH em 5,0 e temperatura de 60°C. Dentre as enzimas que compõem o malte, a  $\beta$ -amilase é uma exoenzima na qual tem ação rigorosamente ordenada. Essa enzima ataca a amilose e a amilopectina a partir de extremidades não redutoras e na sequência hidrolisa toda a ligação  $\alpha$ -1,4 posterior, gerando maltose (um dissacarídeo fermentescível) e uma nova molécula de amido de peso molecular reduzido. A  $\beta$ -amilase é apta na conversão da amilose inteiramente à maltose. A outra enzima,  $\alpha$ -amilase, é uma endoenzima. Assim como a  $\beta$ -amilase, ataca somente as ligações  $\alpha$ -1,4, mas de maneira dispersa. Dessa forma, qualquer ligação  $\alpha$ -1,4 na molécula de amido (com exceção àquelas próximas a de uma ligação  $\alpha$ -1,6 em um ponto de ramificação) é capaz de sofrer hidrólise. Assim, a  $\alpha$ -amilase produz quantidades significativas de açúcares fermentescíveis como glicose, maltose e maltotriose, que tornam-se disponíveis para os microrganismos da levedura na fermentação alcoólica. A viscosidade do amido era reduzida com rapidez subsequentemente à adição do malte, devido sua

natureza randômica da hidrólise, diminuindo em pouco tempo a massa molecular média das cadeias de amilose e amilopectina (LIMA; 2019, ARAÚJO; 2012, SANTANA; 2007).

Os teores de etanol obtidos com os experimentos foram superiores aos obtidos em trabalhos que utilizam a enzima pura para a hidrólise do amido. SCHWEINBERGER (2016) desenvolveu ensaios utilizando amido granular vs batata-doce pré-aquecida, obtendo teores de etanol de 9,25% (v/v) com a batata-doce pré-aquecida e 6,13% (v/v) com a batata-doce crua. Foram obtidos resultados semelhantes aos de SANTANA (2007) utilizando diferentes tipos de maltes de grãos na hidrólise e fermentação do amido. Desse modo, o processo de hidrólise e fermentação do amido de batata-doce foi mais eficiente utilizando o malte de cevada como fonte enzimática, pois apresentou resultados com maiores níveis de etanol comparado a trabalhos que utilizam a enzima comercial.

### 3.3 Determinação do grau de atenuação

Nas figuras 3 e 4, encontram-se os resultados na determinação do grau de atenuação para as amostras contendo 10% e 15% (m/V) de amido e 5% (m/m) de malte pilsen. Observa-se que os teores de etanol atingiram seu máximo após 12 horas de fermentação, com moderado consumo do °Brix. Nessas 12 horas, os microrganismos adaptaram-se ao meio e iniciaram sua multiplicação, metabolizando os açúcares de forma anaeróbica. Após as 12 horas de fermentação, o °Brix passou a decrescer, indicando o consumo dos açúcares presentes no mosto. O teor de etanol também passou a diminuir após as 12 horas, e após 60 horas de fermentação, estabilizou-se. Pode-se considerar que a concentração de etanol é um fator estressante para a levedura, podendo se tornar tóxico para a célula, fazendo com que as enzimas da *Saccharomyces cerevisiae* sofram inativação ao serem submetidas a altas concentrações de etanol. O etanol inibe de forma não competitiva o transporte de maltose e glicose através da membrana plasmática da levedura. Portanto, o consumo de etanol pelos microrganismos podem interromper seu crescimento e reprodução, fazendo com que haja diminuição das leveduras ativas no meio fermentativo (STACIAKI *et al.*; 2020, DORTA; 2006).

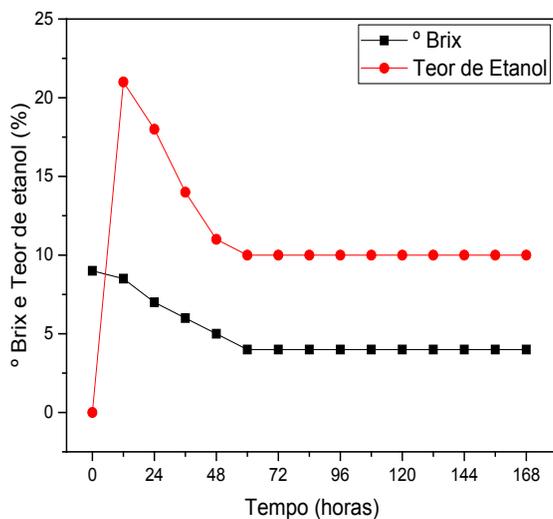


Figura 3 - Gráfico dos resultados do grau de atenuação para o experimento com 10% (m/V) de amido e 5% (m/m) de malte em relação ao amido.

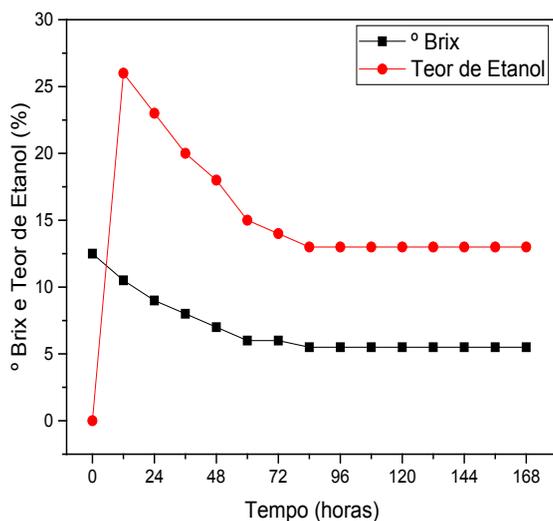


Figura 4 – Gráfico dos resultados do grau de atenuação para o experimento com 15% (m/V) de amido e 5% (m/m) de malte em relação ao amido.

### 3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi realizada nos produtos das fermentações dos ensaios com 10% (m/V) de amido, e 5% e 10% (m/m) de malte pilsen, assim como no ensaio com 15% (m/V) de amido e 5% (m/m) de malte pilsen. Na figura 5, ilustra-se bandas significativas que coincidem com as bandas de etanol 99%, comprovando a presença dos grupos funcionais de etanol que compõem as amostras. A banda em  $3351\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação O-H, e a banda em  $1048\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento angular da ligação C-O. Há também uma banda em  $1653\text{ cm}^{-1}$ , presente em todas as amostras das fermentações, correspondente ao estiramento C=O da carbonila, proveniente de outros compostos orgânicos que podem ter sido formados durante o processo fermentativo. As demais bandas que coincidem com o etanol 99% estão na tabela 4.

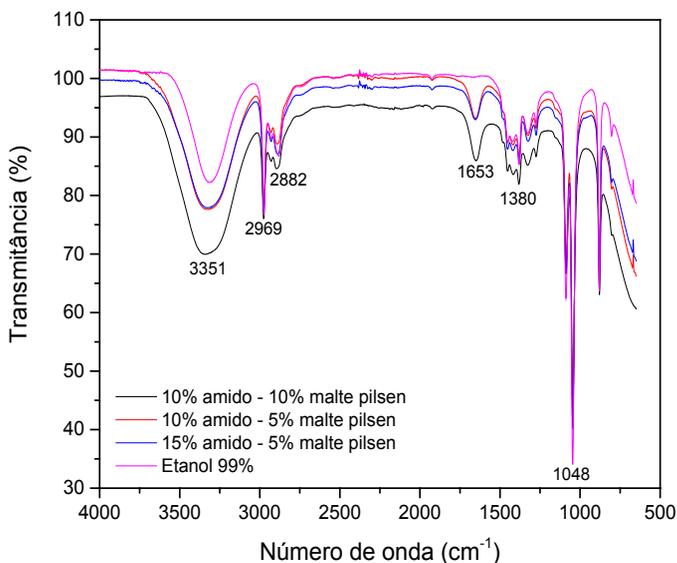


Figura 5. Espectros de infravermelho das amostras comparadas com etanol 99%.

| Número de onda esperado | Número de onda observado (cm <sup>-1</sup> ) | Banda                  |
|-------------------------|--|------------------------|
| 3400-3200               | 3351   | Estiramento O-H        |
| 3000-2850               | 2969   | Estiramento C-H        |
| 3000-2850               | 2882   | Estiramento C-H        |
| 1850-1650               | 1653   | Estiramento C=O        |
| 1450-1375               | 1380   | Deformação angular C-H |
| 1300-1000               | 1048   | Estiramento C-O        |

Tabela 4. Bandas dos espectros e seus respectivos números de onda (Pavia *et al.*; 2010).

## 4 | CONCLUSÕES

A utilização do malte de cevada no processo de hidrólise enzimática do amido de batata-doce apresentou ótimo desempenho. As enzimas presentes no malte de cevada são capazes de extrair e promover a quebra do amido em açúcares menores, fermentescíveis, que tornando-se disponíveis para os microrganismos da levedura na fermentação alcoólica. Os experimentos das hidrólises, em temperaturas de 60°C e pH em 5,0 apresentaram as condições necessárias para a atividade das enzimas amilolíticas. Os estudos de grau de atenuação das amostras demonstraram que em apenas 12 horas do início o teor de etanol atingiu seu valor máximo com baixo consumo de açúcar pelas leveduras. Os experimentos com as melhores respostas foram utilizando 10% (m/V) e 15% (m/V) de amido, ambos com 5% (m/m) de malte em relação ao amido, obtendo teores de 12% (m/m) e 13% (m/m) de etanol, respectivamente. A utilização do malte pale ale não demonstrou ser uma alternativa viável, pois o experimento apresentou menor teor de etanol comparado ao malte pilsen. A espectroscopia na região do infravermelho confirmou através das bandas de ligação O-H e C-O que os produtos sintetizados e purificados eram etanol, comparados à curva do etanol 99%.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, L. L. **Produção de álcool a partir de amido utilizando-se amilases recombinantes**. 2012, p. 24. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia – Programa Multi-institucional de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Amazonas. Manaus, AM.

CURVELO-SANTANA, J. C.; EHRHARDT, D. D.; TAMBOURGI, E. B. **Otimização da produção de álcool de mandioca**. 2010. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30, n. 3, p. 613–617.

DE SOUSA, J. L. U.; MONTEIRO, R. A. B. **Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol**. 2011, p. 101. *FAZU em Revista*, n. 8, Uberaba – MG.

DORTA, C. **Sinergismo entre sulfito, ácido láctico, pH, etanol na fermentação alcoólica de *Saccharomyces cerevisiae* PE-2 e M-26**. 2006, p. 12-13. Tese de Doutorado em Ciências Biológicas, Instituto de Biociências do Campus do Rio Claro – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, SP.

LIMA, R. C. F. **Produção da enzima  $\alpha$ -amilase por *Aspergillus niger* em fermentação no estado sólido utilizando bagaço de malte de cevada**. 2019, p. 22. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, ES.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Revista Química Nova**. 2010, p.1549, 1550, vol. 33, no. 7, São Paulo – SP.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. Cengage Learning, 4th ed. 2010.

PAVLAK, M. C. M.; LIMA, T. L. A.; CARREIRO, S. C.; PAULILLO, S. C. L. Estudo da fermentação do hidrolisado de batata-doce usando diferentes linhagens de *Saccharomyces cerevisiae*. **Revista Química Nova**. 2011, p. 82, vol. 34, no. Palmas – TO.

RAMÍREZ, M. X. D. **Seleção e identificação de leveduras para fermentação direta de amido de mandioca tipo industrial**. 2017, Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

ROVIERO, J. P. **Biomassa derivada de cana-de-açúcar e cana energia submetidas à hidrólise ácida e enzimática para produção de etanol**. 2017, p. 24, Tese de Doutorado - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

SANTANA, N. B. **Eficiência da hidrólise de amido de mandioca por diferentes fontes de enzimas e rendimento da fermentação alcoólica para produção de etanol**. 2007, p. 22, 23, 76. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

SCHWEINBERGER, C. M. **Inovação e otimização no processo de produção de etanol a partir de batata-doce**. 2016, p.13, 14. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

SILVA, E. Produção de etanol a partir de amido de milho hidrolisado com amilases do malte de cevada. *In*: STACIARI, F. L. *et al.* **Tópicos Multidisciplinares em Ciências Biológicas**. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020, cap. 14, p. 123-134.

SILVA, F. V. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico. **Revista Liberato**. 2012, p. 2, v. 13, n. 20, Novo Hamburgo.

WANG, D.; MA, X.; YAN, L.; CHANTAPAKUL, T.; WANG, W.; DING, T.; YE, X.; LIU, D. **Ultrasound assisted enzymatic hydrolysis of starch catalyzed by glucoamylase: Investigation on starch properties and degradation kinetics**. *Carbohydr. Polym.* v. 175, p. 47-54, 2017.

ZHANG, G.; LI, C.; The properties and genetics of barley malt starch degrading enzymes. *In*: EVANS, D. E.; LI, C.; EGLINTON, J. K.; **Genetics and improvement of barley malt quality**. Berlim, Alemanha: Springer-Verlag, 2010, cap. 6, p.143-189.

## EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE LIPASE DE GRÃOS DE SOJA

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 29/09/2020

### Isabela Cristina Damasceno

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de São Paulo  
São José dos Campos - São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/7628317703417493>

### Marcela Guariento Vasconcelos

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Rio de Janeiro  
São Gonçalo - Rio de Janeiro  
<http://lattes.cnpq.br/7442776367825877>

### Lívia Piccolo Ramos Rossi

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia Baiano  
Catu - Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/4289800455441549>

**RESUMO:** Lipases (EC 3.1.1.33 - triacilglicerol hidrolases) são enzimas da família das hidrolases, que apresentam uma gama de aplicações industriais. Sua função biológica consiste em realizar a catálise da reação de hidrólise de triglicerídeos, provenientes de distintas fontes de gordura, em diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos. Além de catalisar a reação de hidrólise, a lipase também é muito utilizada em reações de esterificação. Sua alta especificidade, estabilidade em solventes orgânicos entre outras características, tornam a lipase uma enzima muito visada e estudada. Elas podem ser obtidas de fontes microbianas, fontes

animais e vegetais, em que, dentre as fontes vegetais, a soja possui um destaque potencial no Brasil, já que é o maior produtor mundial, devido às características climáticas e território favorável para o cultivo deste grão. No presente trabalho, objetivou-se realizar a extração e quantificação de lipases de grão de soja, visando a seleção do método mais eficiente utilizando o ultrassom neste processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lipase, soja, extração, biocatálise.

### EXTRACTION AND QUANTIFICATION OF LIPASE FROM SOYBEANS

**ABSTRACT:** Lipases (EC 3.1.1.33 - Triacylglycerol hydrolases) are enzymes of the family of hydrolases, which have a range of industrial applications acting. Its biological function is catalyze the hydrolysis reaction of triglycerides, from different sources of fat, in diglycerides, monoglycerides and fatty acids. In addition to catalyzing the hydrolysis reaction, lipase is also widely used in esterification reactions. Its high specificity, stability in organic solvents among other characteristics, make lipase a very targeted enzyme and studies. They can be obtained from microbial sources, animal and vegetable sources, where, among the vegetable sources, soy has a potential highlight in Brazil due to the largest world producer. Brazil has a great climatic characteristics and favorable territory for cultivation of these grains. In the present work, the objective was to perform the extraction and quantification of soybean lipase, aiming to select the most efficient method using the ultrason.

**KEYWORDS:** Lipase, soybean, extraction, biocatalysis.

## 1 | INTRODUÇÃO

### 1.1 Lipase

Lipases (EC 3.1.1.33 - triacilglicerol hidrolases) são enzimas da família das hidrolases muito utilizadas na indústria alimentícia, farmacêutica, têxtil, no tratamento de efluentes e reutilização de resíduos agrícolas (VAZ; CHOUPINA, 2012). Sua principal aplicação está em realizar a catálise da reação de hidrólise de triglicerídeos, provenientes de distintas fontes de gordura, em diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos (BONFIM; PRADO; VASCONCELOS, 2017).

Em adição a sua singular função de hidrolisar ligações ésteres, as lipases também são muito utilizadas em reações de esterificação, amidação ou transesterificação, tanto em meio aquoso, como na presença de solventes orgânicos (Figura 1). Sua alta especificidade, estabilidade em solventes orgânicos entre outras características, tornam a lipase uma enzima muito visada e estudada (STERGIOU *et. al*, 2013).

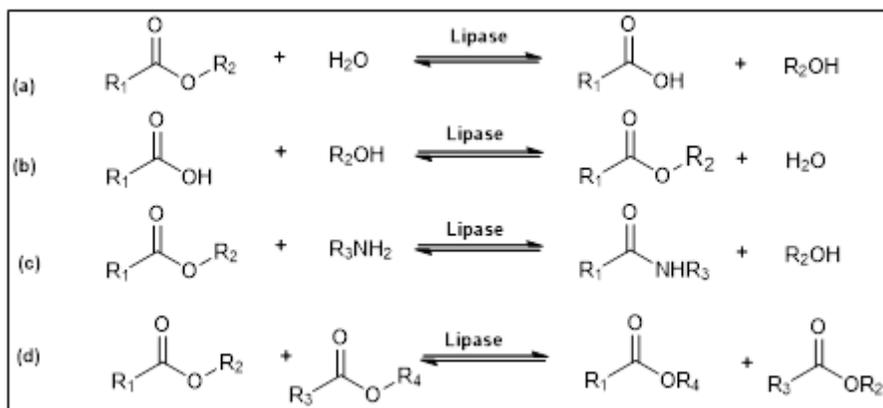


Figura 1: Reações catalisadas por lipases: a) hidrólise de éteres; b) esterificação; c) amidação; d) transesterificação.

Fonte: Autor

#### 1.1.1 Aspectos gerais

##### 1.1.1.1 Fontes de obtenção

As lipases são distribuídas entre os animais superiores, micro-organismos e vegetais, desempenhando um papel chave na reserva biológica de lipídeos. Elas são utilizadas como

enzimas digestivas para facilitar não só a transmissão, a partir de um organismo para outro, mas também a deposição e mobilização de gordura, que é usada como um reservatório de energia dentro do organismo. As lipases também estão envolvidas no metabolismo dos lipídeos intracelulares e, por conseguinte, são importantes para o funcionamento das membranas biológicas. Dentre os animais superiores, destacam-se as lipases lácteas e pancreáticas - extraídas de suínos, cabras, ovelhas e bezerros (SHARMA; CHISTI; BANERJEE, 2001). No reino vegetal, as principais lipases são extraídas principalmente da soja, centeio e algodão. Por sua vez, as lipases obtidas pela extração de micro-organismos são as mais utilizadas em virtude da grande variedade de fontes, fácil manipulação genética, ausência de flutuação sazonal, rápido cultivo dos micro-organismos, utilização de meios de baixo custo e, principalmente, pela sua maior estabilidade frente às obtidas de plantas e animais (BONFIM; PRADO; VASCONCELOS, 2017),(COSTA, 2009).

De acordo com Kapoor; Gupta, 2012, lipases são amplamente encontradas em plantas, animais e micro-organismos e são obtidas tanto por extração a partir de tecido animal ou vegetal, quanto pelo cultivo de micro-organismos, sendo que 45% das lipases isoladas provém de bactérias, 21% de fungos, 18% de animais, 11% de plantas e 3% de algas (SETH et al., 2014).

Em virtude da diversidade de tipos de lipases, obtidas pela extração de sementes, estas podem apresentar propriedades muito distintas entre si. Essas características enzimáticas podem ser afetadas por uma série de fatores, tais como: temperatura, pH, umidade, estabilidade frente a condições adversas como a presença de solventes orgânicos, sensibilidade a íons, dentre outros. Dessa forma, o conhecimento prévio das propriedades catalíticas das enzimas é de extrema importância, já que estas informações facilitam não só a compreensão do mecanismo, como a estabilidade durante a reação enzimática (LUZ, 2014).

#### *1.1.1.2 Efeito do pH e da temperatura*

Devido à natureza protéica, as enzimas são altamente sensíveis a variações de pH e temperatura. O efeito do pH sobre a enzima deve-se às variações no estado de ionização dos componentes do sistema a medida que o pH varia. De forma geral, as lipases são ativas na faixa de pH de 4-11, entretanto, apresentam pH ótimo entre 5-9 (LUZ, 2014), porém, algumas exceções podem ser encontradas. A lipase de *Pseudomonas fluorescens* SIK W1, por exemplo, apresenta um pH ótimo em torno de 4- 8 (CAINELLI et al., 2000).

Em relação à temperatura, a maioria das lipases apresenta atividade ótima na faixa de 30 a 40°C. Embora a estabilidade varie consideravelmente em função da origem e isoformas produzidas pela mesma cepa, a termoestabilidade é uma das características requeridas para as enzimas com potencial para aplicação industrial. Altas temperaturas podem provocar a desnaturação, ocasionando mudanças nas estruturas terciárias e

quaternárias da proteína, fazendo com que a enzima passe de uma conformação ativa, a uma conformação desprovida de atividade catalítica (KUHN, 2010).

### *1.1.1.3 Estabilidade em solventes orgânicos*

Por muitos anos a utilização de enzimas em meio aquoso foi extensivamente empregada em processos catalíticos, contudo seu uso tornou-se limitado pelo fato da baixa solubilidade dos substratos em água (LIU et al.,2006). O uso de solventes orgânicos em reações enzimáticas superou os problemas de solubilidade, além de conferir vantagens como: facilitar a recuperação do produto e suprimir reações indesejáveis que ocorrem em meios aquosos (CAINELLI et al.,2000).

Ao selecionar um biocatalisador para determinada reação enzimática, o tipo de solvente, a quantidade de água e a solubilidade dos substratos e produtos devem ser avaliados e otimizados. A quantidade de água pode ser o componente mais importante quando o biocatalisador é utilizado em meio orgânico (KLIBANOV, 1989). Uma quantidade mínima de água, que é dependente do tipo de solvente e das características do suporte utilizado, é absolutamente necessária para a solvatação da enzima ou dos substratos e produtos. Entretanto, o excesso de água pode favorecer a reação de hidrólise e não de esterificação. Cabe ressaltar que as enzimas necessitam de uma pequena quantidade de água para reter a sua integridade estrutural através da conformação tridimensional ativa, mesmo quando estão ligadas covalentemente a um suporte (CAINELLI et al.,2000).

As lipases também são muito utilizadas como catalisadores de reações estereosseletivas. O efeito do solvente sobre a enantiosseletividade das lipases vêm sendo objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. O solvente pode alterar a especificidade, quimiosseletividade, regioseletividade, seletividade pró-quiral e enantiosseletividade das lipases e outras hidrolases. O fato de que muitas enzimas mantêm atividade catalítica em solventes orgânicos não possui explicação simples. A hipótese correntemente aceita é de que, quando a enzima é colocada em um solvente orgânico anidro, esta é cineticamente congelada no estado nativo. Isto ocorre em parte devido à baixa constante dielétrica do meio, que produz uma maior efetividade nas forças eletrostáticas responsáveis pela manutenção da estrutura enzimática (CAINELLI et al.,2000).

De um modo geral, o parâmetro mais comum utilizado na correlação entre solvente e atividade da lipase é a hidrofobicidade do solvente, que pode ser definido pelo coeficiente de partição (relação das concentrações da substância no sistema octanol/água). No entanto, uma correlação mais específica pode ser descartada, já que o efeito do solvente é diferente para cada enzima.

## 1.2 Modelo cinético

Os estudos de raio-X mostraram que a estrutura tridimensional das lipases apresenta um padrão conformacional comum, caracterizado como conformação a/b hidrolase, composto de uma seqüência de ( $\alpha$ )-hélices e folhas b-pregueadas.

O sítio catalítico das lipases é composto por uma tríade catalítica (G-X1-S-X2-G), onde G= glicina; S= Serina; X1= histidina e X2= ácido glutâmico ou aspártico. O mecanismo catalítico de reações de hidrólise ou síntese de ésteres é composto por quatro etapas (Figura 2), sumarizadas a seguir:

Etapa 1: O grupo hidroxila da serina é ativado pela formação de uma ligação de hidrogênio com a histidina vizinha. Esta faz um ataque nucleofílico ao átomo de carbono da carbonila do primeiro substrato, um éster, quebrando a ligação  $\pi$  do grupo C=O e formando o complexo do primeiro intermediário tetraédrico (I.T.).

Etapa 2: O intermediário tetraédrico é desfeito, pela regeneração da ligação  $\pi$  (C=O) e conseqüente quebra da ligação éster. Ocorre, então, a liberação do primeiro produto, porção álcool, cujo oxigênio recebe um próton proveniente da histidina, que age como um ácido, formando assim o intermediário enzima “acilada”.

Etapa 3: Formação do intermediário covalente enzima “acilada”, onde o componente ácido do substrato encontra-se esterificado com o resíduo serina da enzima. O segundo substrato, molécula de água ou álcool, que se aproxima é ativado pelo resíduo histidina vizinho e o íon hidroxila resultante promove o ataque nucleofílico ao átomo de carbono da carbonila, formando o complexo do segundo intermediário tetraédrico.

Etapa 4: Regeneração da ligação  $\pi$  (C=O), desfazendo o complexo do segundo intermediário tetraédrico (I.T.). Ocorre a liberação do segundo produto, ácido carboxílico ou éster, e da enzima livre.

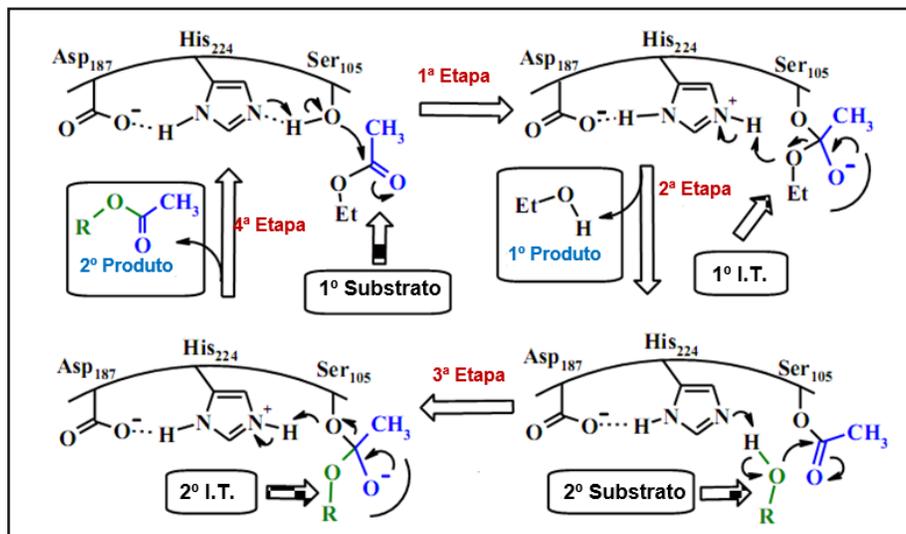


Figura 2: Mecanismo da reação de hidrólise de ligações éster catalisada por lipases.

Fonte: SIMAS, 2011.

O interesse na pesquisa de lipases tem aumentado nas últimas décadas, principalmente devido à sua capacidade de reconhecer uma ampla variedade de substratos, relativa estabilidade para condições extremas de temperatura e pH, uso de solventes orgânicos e quimio-/régio-/enantiosseletividades. Estas propriedades permitem, quase sempre, a catálise de reações com reduzida formação de subprodutos, redução dos custos de tratamento de resíduos e emprego de condições reacionais amenas de temperatura e pressão. (PEREIRA, ZANIN, CASTRO, 2003).

## 2 | JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O Brasil é um grande produtor agrícola e dentre as fontes vegetais a soja é uma alternativa em potencial para uso de relevância biotecnológica.

Com suas características climáticas e território favorável, além do emprego de tecnologia de ponta, o Brasil se destaca como maior produtor mundial de soja (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2020).

Em virtude do alto potencial do Brasil na produção de grãos, é de grande valor científico avaliar e estudar o que nossos recursos naturais podem nos proporcionar em relação ao conhecimento e saber.

### 3 | OBJETIVO

Este projeto teve como objetivo realizar o estudo de extração de lipases de grãos de soja utilizando o ultrassom e quantificar as atividades hidrolíticas das lipases extraídas.

### 4 | DESENVOLVIMENTO

Com o objetivo de selecionar as melhores condições de extração e atividades enzimáticas, algumas variáveis foram estudadas como solvente, tempo de extração e relação mássica de grão de soja/solvente.

Inicialmente os solventes testados neste trabalho foram o hexano e acetona. As razões de grão de soja/solvente foram 40g de grãos de soja triturados para 60mL, 90mL e 120mL de solvente. As extrações foram realizadas utilizando o ultrassom nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos.

#### 4.1 Procedimentos experimentais

##### 4.1.1 *Preparação dos grãos de soja*

Os grãos de soja utilizados no presente trabalho foram adquiridos comercialmente, da marca Viva Salute na forma *in natura* e à vácuo. Estes foram triturados por aproximadamente 10 minutos com o auxílio do mixer e triturador de alimentos Britânia 200W.

##### 4.1.2 *Processo de extração da enzima*

Em um Erlenmeyer, pesou-se a quantidade de grão de soja triturado, adicionou-se o volume do solvente desejado (acetona ou hexano) e submeteu-se a Ultrassom Ultracleaner 1600, Unique 135W a temperatura de 30°C. Passado o tempo, a mistura foi filtrada através de uma filtração simples, utilizando-se um funil de vidro e papel de filtro e o filtrado foi recolhido.

O processo de remoção do solvente residual foi realizado por meio de evaporação utilizando um evaporador rotatório a vácuo. Após a evaporação total do solvente o extrato bruto de lipase foi pesado e sua massa registrada.

##### 4.1.3 *Determinação da atividade hidrolítica*

###### 4.1.3.1 *A reação*

Em um erlenmeyer, adicionou-se 5g de azeite de oliva comercial, 2,5 mL de goma arábica a 7% (p/v), 3mL de solução tampão pH 7 e, por último, 1g de extrato bruto de lipase. A referente reação foi realizada na condição de 10% de extrato enzimático, na relação m/m, meio reacional/extrato enzimático.

A reação foi mantida a uma temperatura de 35°C por 30 minutos, com agitação magnética de 800 rpm. Após o término da reação, adicionou-se 20mL de uma mistura acetona:etanol, na proporção 1:1, objetivando-se a paralisação da reação.

Para a reação do branco, realizou-se o mesmo protocolo experimental, porém, sem a adição do extrato enzimático. Tais procedimentos foram realizados, de forma semelhante, por COSTA, 2009- adaptado, na reação de hidrólise catalisada por lipases extraídas de grãos de trigo.

#### 4.1.3.2 Titulação e cálculo da atividade hidrolítica

Realizou-se, tanto para o branco quanto para a reação, uma titulação com solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, padronizada com biftalato de potássio. O processo de titulação ocorreu até o titulado atingir pH 11.

Através da Fórmula 1, calculou-se o valor da atividade hidrolítica da reação analisada, na qual, cada unidade de atividade hidrolítica corresponde a um μmol de ácido liberado, por minuto (COSTA, 2009- adaptado).

$$\Delta H = \frac{(V_a - V_{br}) * C_{base} * 1000}{t * m}$$

Fórmula 1: Cálculo da atividade hidrolítica

Em que:

V<sub>a</sub> : Volume de base gasto na titulação do meio reacional (mL)

V<sub>br</sub> : Volume de base gasto na titulação do branco (mL)

C<sub>base</sub> : concentração real da base (mol/L)

t: Tempo (min)

m: massa de extrato enzimático (g)

ΔH : atividade hidrolítica (U/g)

## 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a extração e evaporação dos solventes utilizados (acetona e hexano) o extrato bruto de lipases foi quantificado e os resultados encontram-se nas tabelas 1 e 2 e nos gráficos 1 e 2.

| <b>HEXANO</b>       | <b>Massa em gramas de extrato bruto</b> |                   |                   |                   |
|---------------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Volume/Tempo</b> | <b>15 minutos</b>                       | <b>30 minutos</b> | <b>45 minutos</b> | <b>60 minutos</b> |
| 60mL                | 3,50                                    | 3,60              | 4,16              | 3,31              |
| 90mL                | 4,78                                    | 5,97              | 4,16              | 4,02              |
| 120mL               | 3,52                                    | 4,28              | 5,83              | 3,37              |

Tabela 1 - Massa (g) de extrato bruto de Lipase extraídos em hexano.

| <b>ACETONA</b>      | <b>Massa em gramas de extrato bruto</b> |                   |                   |                   |
|---------------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Volume/Tempo</b> | <b>15 minutos</b>                       | <b>30 minutos</b> | <b>45 minutos</b> | <b>60 minutos</b> |
| 60mL                | 3,60                                    | 4,00              | 4,31              | 4,23              |
| 90mL                | 2,83                                    | 4,78              | 5,97              | 6,49              |
| 120mL               | 3,72                                    | 5,05              | 7,81              | 5,15              |

Tabela 2 - Massa (g) de extrato bruto de Lipase extraídos em acetona.

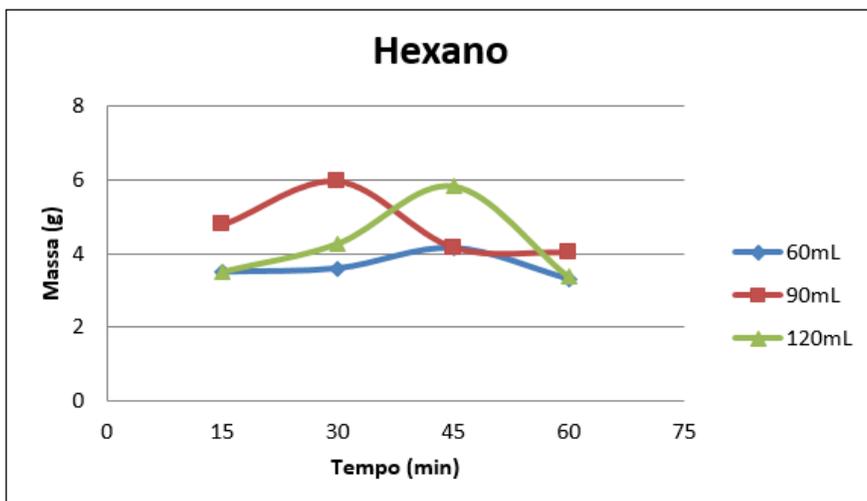


Gráfico 1 - Massa, em gramas, de lipase bruta extraída em hexano, sob ação de ultrassom, em diferentes tempos de extração e volume de solvente.

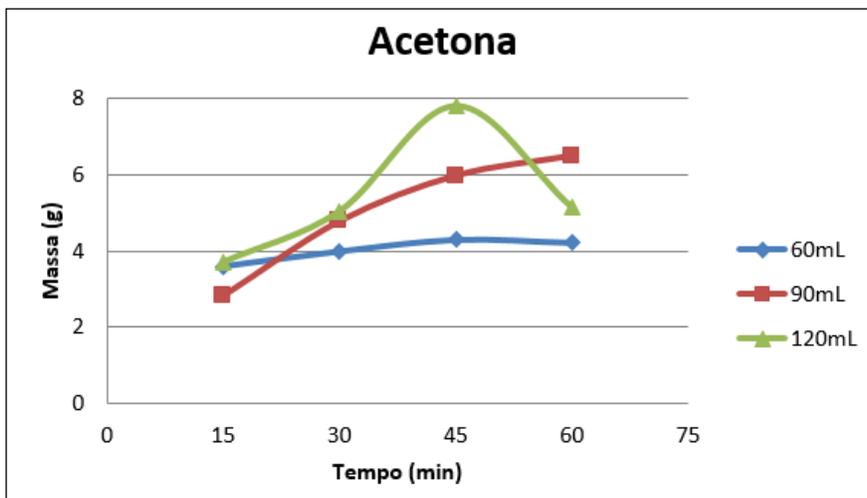


Gráfico 2 - Massa, em gramas, de lipase bruta extraída em acetona, sob ação de ultrassom, em diferentes tempos de extração e volume de solvente.

De acordo com os gráficos 1 e 2 pode-se observar que, de modo geral, a quantidade de extrato bruto obtido é diretamente proporcional ao volume de solvente utilizado. Quanto maior o volume de solvente utilizado, maior é a massa do extrato bruto obtido. Observa-se também que a massa do extrato bruto diminui ao longo do tempo, sugerindo uma degradação do mesmo com o passar do tempo da extração. Na extração realizada com a acetona (tabela 2) foi obtida uma maior massa de extrato bruto (7,81g) quando comparado com a extração utilizando hexano como solvente (5,97g). Os dados obtidos estão de acordo com COSTA, 2009, no qual mostra que a eficiência do solvente orgânico está relacionada a polaridade do solvente, sendo que, quanto maior a polaridade melhor é a capacidade de extrair a enzima.

O hexano, segundo PRADO, 2014, tem uma excelente eficiência quando se trata da extração do óleo da soja, devido suas características físico-químicas, sua apolaridade e imiscibilidade em água. Tais fatos justificam a massa de extrato bruto se assemelhar a massa obtida por acetona, contudo, pelo fato de ele extrair o óleo sem grandes impactos em outros componentes do grão, suas atividades enzimáticas são baixas, por se tratar de um extrato bruto composto em grande parte por óleo de soja.

Levando em consideração a extração com o solvente hexano o melhor custo benefício em relação a quantidade de extrato bruto obtido, foi utilizando a razão de 40g de soja triturada para 90mL de hexano. Em contrapartida, quando avaliamos o melhor custo benefício no processo de extração com a acetona, chegamos a conclusão que a razão de 40g de soja triturada para 120mL deste solvente foi o melhor.

Após escolha dos melhores resultados obtidos em relação a massa de extrato bruto e massa de grão de soja triturada/solvente os extratos foram analisados quanto às suas atividades hidrolíticas (AH) - tabela 3; gráficos 3 e 4.

| Solvente | Volume | Tempo    | 15 minutos | 30 minutos | 45 minutos | 60 minutos |
|----------|--------|----------|------------|------------|------------|------------|
| Hexano   | 90mL   | AH (U/g) | 45         | 66         | 55         | 40         |
|          |        | Masa(g)  | 4,78       | 5,97       | 4,16       | 4,02       |
| Acetona  | 120mL  | AH (U/g) | 46         | 40         | 112        | 14         |
|          |        | Masa(g)  | 3,72       | 5,05       | 7,81       | 5,15       |

Tabela 3 - Dados das atividades hidrolíticas dos extratos brutos nas condições selecionadas.

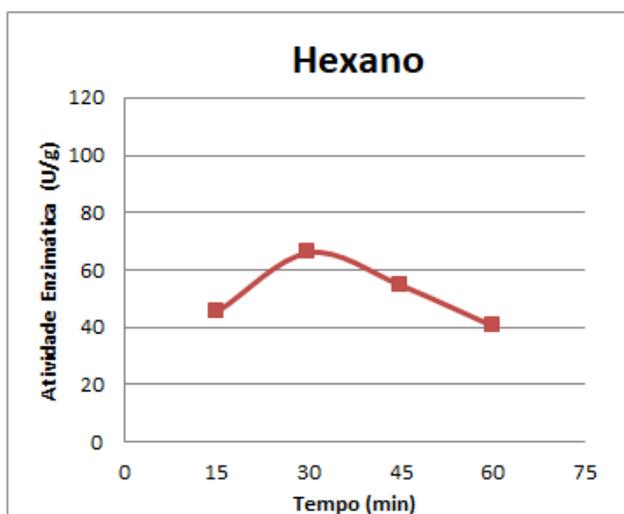


Gráfico 3 - Atividade hidrolítica da extração utilizando 40g de soja triturada para 90mL de hexano.

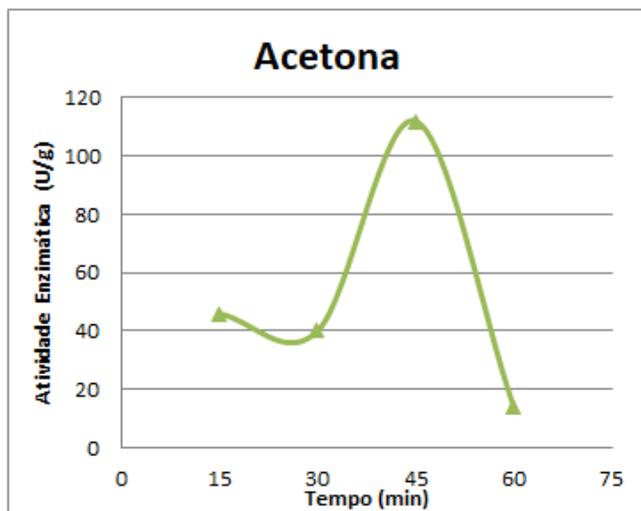


Gráfico 4 - Atividade hidrolítica da extração utilizando 40g de soja triturada para 120mL de acetona.

De acordo com os gráficos 3 e 4 pode-se observar que o extrato bruto obtido da extração com acetona apresentou uma atividade hidrolítica bem maior quando comparada com a extração realizada com hexano. A maior atividade hidrolítica do hexano foi de 66U/g no tempo de 30 minutos. Já na extração com acetona a maior atividade hidrolítica foi de 112U/g em 45 minutos.

Assim, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, estabeleceu-se o uso da acetona como melhor solvente para extração das lipases de grãos de soja na proporção massa de soja triturada/volume de solvente de 40g/120 mL, em um tempo de extração no ultrassom de 45 min, pois como mostram, os Gráficos 2 e 4, essa condição apresentou melhores resultados tanto em rendimento mássico quanto em atividade hidrolítica.

## 6 | CONCLUSÃO

O processo realizado neste presente trabalho mostra-se uma alternativa em potencial de extração de lipases a partir de grãos de soja, visto que o Brasil é o maior produtor mundial e com prospecção de aplicações em diversos processos biotecnológicos desde a produção de biodiesel até na obtenção de moléculas orgânicas quirais. Além disso, o procedimento utilizado também se enquadra dentro dos parâmetros da química verde, qualificando-o como uma via orgânica mais limpa o qual contribuirá para a sustentabilidade do setor.

## REFERÊNCIAS

BONFIM, L.B.; PRADO, E. S.C.; VASCONCELOS, M.G. **Extração e imobilização de lipases de grão de soja**. Anais de Evento. XI Jornada Interna de iniciação científica e tecnológica, Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, IFSP-São Gonçalo, 2017.

CAINELLI, G.; MATTEIS, V.; GALLETTI, P.; GIACOMINI, D.; ORIOLI, P. **Temperature and solvent effects on enzyme stereoselectivity: inversion temperature in kinetic resolutions with lipases**. Chem. Commun., 2351–2352, 2000.

COSTA, R. J. **Avaliação do processo de extração de lipases de semente de trigo**. Dissertação de mestrado, Erechim, Rio Grande do Sul:URI, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE. **Estimativa de agosto prevê safra recorde de 251,7 milhões de toneladas em 2020**. Disponível em:<<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/28839-estimativa-de-agosto-preve-safra-recorde-de-251-7-milhoes-de-toneladas-em-2020>>Acesso em 22/09/2020.

KAPOOR, M.; GUPTA, M. N. **Lipase promiscuity and its biochemical applications**. Process Biochemistry, v. 47, n. 4, p. 555–569, 2012.

KLIBANOV, A. **Enzymatic catalysis in anhydrous organic solvents**. Trends Biochem. Sci., 14, 141-144, 1989.

KUHN, G.O. **Comportamento da atividade de esterificação de lipases não comerciais em propano pressurizado**. Dissertação de mestrado, Erechim, Rio Grande do Sul:URI, 2010.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J.G.J. **Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification**. J. Mol. Catal. A: Chem., 245, 132-140, 2006.

LUZ, B.D.S. **Produção de lipases visando-se aplicações industriais empregando-se micro-organismos selecionados na bioprospecção realizada no parque estadual serra do ouro branco/mg**. Dissertação de mestrado, Ouro Branco, Minas Gerais: UFSJ, 2014.

PEREIRA, E. B. ZANIN, G. M. CASTRO, H. F. **Imobilização e propriedades catalíticas da lipase em quitosana para reações de hidrólise e esterificação**. Revista Brasileira de Engenharia Química, vol.20 no.4 São Paulo out./ dez. 2003.

PRADO, R. **Avaliação comparativa entre a extração do óleo de soja com hexano e com álcool anidro e as diferenças físico-químicas no farelo**. Trabalho de Conclusão de Curso, Ponta Grossa, Paraná: UTFP, 2014.

RICHETTI, A. **Esterificação enzimática de palmitato de 2-etilexila em sistema livre de solvente**. Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro:UFRJ, 2009.

SETH, S.; CHAKRAVORTY, D.; PATRA, S. **An insight into plant lipase research – challenges encountered**. Protein Expression & Purification, v. 95, p. 13-21, 2014.

SIMAS, A.B.C., SILVA, A.A.T., CUNHA, A.G., ASSUMPÇÃO, R.S., HOELZ, L.V.B., NEVES, B.C., GALVÃO, T.C., ALMEIDA, R.V., ALBUQUERQUE, M.G., FREIRE, D.M.G., ALENCASTRO, R.B. **Kinetic resolution of 1,2-O-isopropylidene-3,6-di-O-benzyl-myo-inositol by lipases: An experimental and theoretical study on the reaction of a key precursor of chiral inositols** J. Mol. Catal. B: Enzym. 70, p. 32–40, 2011

SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U.C. **Production, purification, characterization, and applications of lipases.** Biotechnology Advances, v.19 (8), p. 627-662, 2001

STERGIOU, P. T. FOUKIS, A. FILIPPOU, M. KOUKOURITAKI, M. PARAPOULI, M. THEODOROU, L. G. HATZILOUKAS, E. AFENDRA, A. PANDEY, A. PAPAMICHAEL, E. M. **Advances in lipase-catalyzed esterification reactions.** Biotechnology Advances, vol. 31, ed. 8, 1846–1859, (2013)

VAZ, M.; CHOUPINA, A. **Lipases: Biocatalizadores da Hidrólise de Triacilglicerois.** Revista eletrônica de biologia, v. 5, n. 3, p. 42 – 58, 2012.

## DETERMINAÇÃO DA CITOTOXIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Origanum vulgare*

Data de aceite: 01/11/2020

### **Daiane Einhardt Blank**

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa-Minas Gerais

### **Gabriela Hörnke Alves**

Universidade Federal de Pelotas – Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Pelotas-Rio Grande do Sul

### **Rogério Antonio Freitag**

Universidade Federal de Pelotas – Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Pelotas-Rio Grande do Sul

### **Silvia de Oliveira Hübner**

Universidade Federal de Pelotas – Pelotas, Departamento de veterinária, Pelotas-Rio Grande do Sul

### **Marlete Brum Cleff**

Universidade Federal de Pelotas – Pelotas, Departamento de veterinária, Pelotas-Rio Grande do Sul

**RESUMO:** A determinação da citotoxicidade do óleo essencial extraído de planta é fundamental para garantir a segurança na utilização. O presente estudo teve como objetivo identificar a composição química e determinar a toxicidade do óleo essencial de *Origanum vulgare* em diferentes linhagens celulares, Madin Darby bovine kidney (MDBK), Rabbit kidney (RK 13), Madin Darby canine kidney (MDCK) e Crandell feline kidney (CRFK), pelo método brometo de

3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazólio (MTT). A identificação química do óleo essencial foi realizada por cromatografia gasosa com ionização de chama (GC/FID). Os compostos encontrados no óleo essencial de orégano foram  $\alpha$ -terpineno,  $\gamma$ -terpineno, linalol, 4-terpineol e timol. A concentração máxima não tóxica do óleo essencial de *Origanum vulgare* frente as células RK 13 e MDCK foi de 0,013  $\mu\text{g/mL}$ , utilizando as células MDBK o resultado foi de 0,052  $\mu\text{g/mL}$  e nas CRFK foi de 0,023  $\mu\text{g/mL}$ . As análises demonstraram que a citotoxicidade foi dependente da linhagem celular.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Origanum vulgare*, citotoxicidade, óleo essencial.

### DETERMINATION OF THE CYTOTOXICITY OF THE ESSENTIAL OIL OF ORIGANUM VULGARE

**ABSTRACT:** The determination of the cytotoxicity of the essential oil extracted from the plant is essential to ensure safe use. The present study aimed to identify the chemical composition and determine the toxicity of the essential oil of *Origanum vulgare* in different cell lines, Madin Darby bovine kidney (MDBK), Rabbit kidney (RK 13), Madin Darby canine kidney (MDCK) and Crandell feline kidney (CRFK), by the 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium (MTT) bromide method. The chemical identification of the essential oil was performed by gas chromatography with flame ionization (GC / FID). The compounds found in oregano essential oil were  $\alpha$ -terpinene,  $\gamma$ -terpinene, linalool, 4-terpineol and thymol. The maximum non-toxic concentration of the essential

oil of *Origanum vulgare* against RK 13 and MDCK cells was 0.013  $\mu\text{g/mL}$ , using MDBK cells the result was 0.052  $\mu\text{g/mL}$  and in CRFK was 0.023  $\mu\text{g/mL}$ . The analyzes showed that the cytotoxicity was dependent on the cell line.

**KEYWORDS:** *Origanum vulgare*, cytotoxicity, essential oil.

## 1 | INTRODUÇÃO

*Origanum vulgare*, conhecido popularmente como orégano é uma planta perene pertencente a família Lamiaceae, sua altura varia entre 25 cm e 40 cm, sendo cultivada em solos calcários e secos. As folhas do orégano são verde-escuras que medem aproximadamente 1 a 5 cm (Lorenzi et al., 2006; Raven et al., 2007; Costa, 2009; Lukas et al., 2015). Na composição química do óleo essencial extraído das folhas de *Origanum vulgare* podem ser encontrados diversos compostos bioativos, sendo algumas responsáveis por atividades terapêuticas e ou tóxicas (Chun et al., 2005). O óleo essencial é um líquido com aroma característico formado por uma mistura complexa de compostos lipofílicos voláteis (Teixeira et al., 2013), presentes no tecidos vegetais, para proteção da planta contra ataques de patógenos e radiação ultra-violeta (Janczyk et al., 2009). Os constituintes majoritários do óleo essencial de *Origanum vulgare* são  $\alpha$ -terpineno,  $\gamma$ -terpineno, linalol, 4- terpineol e timol (Cleff, 2008). *Origanum vulgare* (orégano) tem sido utilizado na culinária como tempero e conservante de alimentos, devido a presença de compostos bioativos com ação antimicrobiana (Kalemba e Kunicka, 2003; Lorenzi; Matos, 2006; Bona et al., 2012). Vários estudos relatam na literatura a composição química e as atividades biológicas dos óleos essenciais de orégano, no entanto, pouco tem sido relatado com relação a citotoxicidade desse óleo essencial (Angioni, et al., 2004; Cleff, 2008). Estudo avaliou a citotoxicidade do óleo essencial de cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*) e seu composto majoritário eugenol e relatou a citotoxicidade do óleo essencial em baixas concentrações, mostrando a importância dos ensaios de citotoxicidade e dos cuidados na utilização (Prashar et al., 2006). A partir dos relatos na literatura sobre atividade biológica e citotoxicidade de óleos essenciais evidencia-se a necessidade de pesquisa e estudos em relação a citotoxicidade do óleo essencial de orégano. O objetivo deste estudo foi investigar a composição química e citotoxicidade do óleo essencial de *Origanum vulgare* em diferentes linhagens celulares.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Planta

As folhas de *Origanum vulgare* foram adquiridas comercialmente da Empresa Luar Sul Indústria e Comércio de Produtos Alimentícios – Santa Cruz do Sul/RS, com número de lote 001/2011.

## 2.2 Método de extração

Para a obtenção dos óleos essenciais 100 g das folhas secas foram submetidas à extração com arraste de vapor em aparelho Clevenger durante 4 horas, em triplicata. No óleo essencial extraído foi adicionado sulfato de sódio anidro concentrado sob  $N_2$  (ultra puro) e armazenado em frasco âmbar e mantido sob refrigeração até a realização da caracterização química.

## 2.3 Identificação química

A identificação química dos óleos essenciais obtidos foi pela técnica de cromatografia gasosa com equipamento CG/FID (Schimadzu, modelo 2010) equipado com coluna de sílica DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m), nas seguintes condições cromatográficas: temperatura inicial de 40 °C, aumentando na taxa de 10 °C  $min^{-1}$  até atingir 80 °C, depois a taxa foi de 2 °C  $min^{-1}$  até atingir 90 °C e finalmente 5 °C  $min^{-1}$  até 280 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 min;  $T_d = 300$  °C;  $T_{inj} = 300$  °C;  $T_{col} = 40$  °C; Split = 1:50. Foi preparada a solução do óleo essencial a 5000 mg  $L^{-1}$  em hexano e a solução de 40 mg  $L^{-1}$  de mix de padrões cromatográficos, dos quais foram injetadas 1  $\mu$ L. Os constituintes foram identificados por comparação entre o tempo de retenção dos padrões e das amostras.

## 2.4 Citotoxicidade

A triagem das concentrações com efeito citotóxico foi feita através do teste colorimétrico brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazólio (MTT). Para analisar a toxicidade as linhagens celulares Madin Darby bovine kidney (MDBK), Rabbit kidney (RK 13), Madin Darby canine kidney (MDCK) e Crandell feline kidney (CRFK) foram cultivadas em microplacas a 37 °C com 5% de  $CO_2$  durante 24 horas, em meio essencial mínimo de Eagle (E-MEM) contendo 10 % de soro fetal bovino. As monocamadas celulares foram tratadas com diferentes concentrações do óleo essencial de *Origanum vulgare*. Após 72 horas a viabilidade celular foi mensurada através do ensaio MTT (Mosmann, 1983), sendo as amostras lidas em espectrofotômetro a 540 nm. Células tratadas somente com E-MEM foram usadas como controles. Foram consideradas não tóxicas aquelas concentrações cuja viabilidade celular foi próxima a 100%, quando comparadas aos controles celulares não tratados, tanto mediante observação por microscopia quanto no ensaio com MTT.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados da identificação química do óleo essencial de *Origanum vulgare* podemos observar a presença de 21 compostos, sendo que 5 compostos são majoritários com predominância de terpenos. A concentração dos terpenos presentes nas amostras de óleo essencial de *Origanum vulgare* foi calculada em relação à área normalizada dos picos, cujos tempos de retenção eram iguais aos tempos dos padrões. De acordo com o cromatograma obtido da amostra do óleo essencial de orégano analisada, pode-se

constatar como compostos majoritários,  $\alpha$ -terpineno,  $\gamma$ -terpineno, linalol, 4-terpineol e timol. A Figura 1 apresenta os picos identificados em comparação com os padrões para a análise da composição química do óleo essencial de *Origanum vulgare*, sendo numerados de acordo com a Tabela 1, que apresenta os padrões terpênicos e os seus respectivos tempos de retenção utilizados para a identificação dos compostos bioativos.

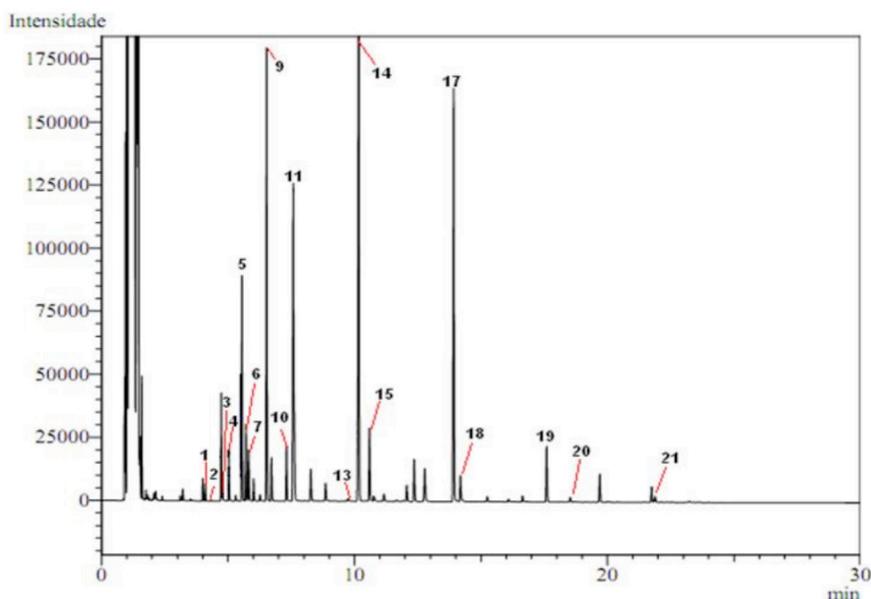


Figura 1. Cromatograma da amostra do óleo essencial de orégano obtidos via (GC/FID).

Resultados semelhantes do perfil cromatográfico do óleo essencial de *Origanum vulgare* foi relatado no trabalho de CLEFF, 2008. Foram observados como constituintes majoritários o 4-terpinenol,  $\alpha$ -terpineol, timol e carvacrol, assim como p-cimeno, 1,8 cineol, limoneno, carvacrol, timol (Baranauskienė et al., 2006). Em outro estudo foram identificados os compostos 4-terpinenol, linalol, limoneno,  $\alpha$ -terpineol em amostras de *Origanum majorana* L, e no *Origanum vulgare* L., timol, carvacrol, o-cimeno e  $\alpha$ -terpineol através da cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (Hussain et al., 2011). Concordando com os resultados obtidos no presente estudo. Relatos na literatura demonstraram que o carvacrol, encontrado no óleo essencial de *Origanum vulgare*, tem sido o constituinte responsável pela citotoxicidade (Jaafari et al., 2007; Alviano et al., 2009). O metabolismo secundário das plantas pode variar devido a fatores bióticos e abióticos, tais como, condições de cultivo, características de solo, ambiente, clima, época do ano, local e horário de coleta, método de secagem, estocagem e extração, dificultando a comparação de resultados de outras pesquisas (Simões et al., 2003; Gobbo-Neto; Lopes, 2008; Barreto et al., 2008; Windisch et al., 2008; Mâthé, 2009).

|    | <b>Composto</b>      | <b>Tempo de Retenção</b> |
|----|----------------------|--------------------------|
| 1  | a-pineno             | 4.119                    |
| 2  | Canfeno              | 4.330                    |
| 3  | b-pineno             | 4.813                    |
| 4  | Mirceno              | 5.035                    |
| 5  | a-terpineno          | 5.573                    |
| 6  | p-cimeno             | 5.709                    |
| 7  | Limoneno             | 5.816                    |
| 8  | 1,8-cineol           | 5.886                    |
| 9  | $\gamma$ -terpineno  | 6.544                    |
| 10 | Terpinoleno          | 7.308                    |
| 11 | Linalol              | 7.623                    |
| 12 | Cânfora              | 9.022                    |
| 13 | Borneol              | 9.774                    |
| 14 | 4-terpineol          | 10.140                   |
| 15 | $\alpha$ -terpineol  | 10.615                   |
| 16 | Acetato de bornyl    | 13.706                   |
| 17 | Timol                | 13.901                   |
| 18 | Carvacrol            | 14.177                   |
| 19 | Trans-cariofileno    | 17.627                   |
| 20 | $\alpha$ -humoleno   | 18.559                   |
| 21 | Óxido de cariofileno | 21.909                   |

Tabela 1. Relação dos padrões terpênicos e o tempo de retenção.

O óleo essencial causou um decréscimo na viabilidade celular, proporcional às concentrações testada. As concentrações não tóxicas detectadas nos ensaios para os óleos essenciais de *Origanum vulgare* foram 0,052  $\mu\text{g/mL}$  em MDBK, 0,013  $\mu\text{g/mL}$  em RK 13, 0,023  $\mu\text{g/mL}$  em CRFK, 0,013  $\mu\text{g/mL}$  em MDCK analisadas pelo ensaio MTT. Os resultados de citotoxicidade dos óleos essenciais podem estar relacionados a presença ou não de determinada substância química, ou um sinergismo entre as substâncias presentes no extrato, já que existiu uma variabilidade de compostos químicos nos extratos. Resultados semelhantes foram descritos em um estudo, onde 36,13% de viabilidade celular foi detectada com uso do óleo essencial de alecrim pertencente a família Lamiaceae na concentração de 0.0625% (v/v), em células SK-OV-3. Na concentração de 1% (v/v), a adição do óleo essencial resultou em viabilidade celular inferior a 11% (Wang et al., 2012). Outro estudo também realizou ensaio citotóxico com terpenos e com óleo essencial de *Eucalyptus benthamii*, de acordo com os resultados o  $\alpha$ -pineno não apresentou citotoxicidade a partir 192,42  $\mu\text{g/mL}$ ,  $\gamma$ -terpineno na concentração de 136,6  $\mu\text{g/mL}$ , 4-terpineol foi de 50,20  $\mu\text{g/mL}$  e com o óleo essencial foi de 54,96  $\mu\text{g/mL}$ , demonstrando o aumento do efeito biológico pelo sinergismo entre os componentes individuais da planta ministrados na mesma dose (Boscardin et al., 2012). Outra pesquisa utilizou compostos voláteis isolados para avaliação da citotoxicidade *in vitro* em diferentes linhagens celulares hepáticas, epiteliais, linfócitos e fibroblastos, demonstrou que o 4 terpineol,  $\alpha$ -terpineol, terpinoleno,  $\alpha$ -pineno e 1,8 cineol

foram os responsáveis pela citotoxicidade. Em um estudo realizado com as espécies de *Origanum manjerona* e *Origanum vulgare* em diferentes células humanas pôde-se verificar maior citotoxicidade do óleo essencial de *Origanum manjerona* composto por 4 terpenol, linalol, limoneno e  $\alpha$ -terpineol, na concentração de 70  $\mu\text{g/mL}$  na célula MCF-7, 85  $\mu\text{g/mL}$  na célula LNCaP, 300  $\mu\text{g/mL}$  na célula NIH-3T3 quando comparado ao de *Origanum vulgare*, composto por timol, carvacrol e  $\alpha$ -terpineol, na concentração de 100  $\mu\text{g/mL}$  na célula MCF-7, 90  $\mu\text{g/mL}$  na célula LNCaP, 320  $\mu\text{g/mL}$  na célula NIH-3T3 (Hussain et al., 2011). Em outros estudos de citotoxicidade, utilizando mesma metodologia do presente estudo, mas com óleos essenciais de *Thymus zygis* subsp. *Sylvestris*, também foi detectado relativamente alta toxicidade na concentração 0,08 a 0,16  $\mu\text{L/mL}$  (Gonçalves et al., 2010). Enquanto que um estudo com óleo essencial de *Thymus daenensis*, *Thymus vulgaris*, *Zataria multiflora* pertencentes a mesma família do *Origanum vulgare*, foram observadas toxicidade (200  $\mu\text{g/mL}$ ) para o óleo essencial (1000 $\mu\text{g/mL}$ ) (Saderi; Abbasi, 2011). Os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, que pode justificar a maior citotoxicidade dos óleos (Simões et al., 2003; Teixeira et al., 2013). As células MDBK, RK 13, MDCK e CRFK são amplamente utilizadas para isolamento e crescimento de diversos vírus. A partir da determinação da concentração não tóxica do óleo essencial de *Origanum vulgare* será possível a realização de estudos sobre atividades biológicas. A toxicidade do óleo essencial e de compostos ativos isolados depende da concentração utilizada, sendo muitas vezes produzidas reações tóxicas somente em altas concentrações (Bianchini et al., 2017).

## 4 | CONCLUSÃO

Os principais compostos nos óleos de *O. Vulgare*, foram  $\alpha$ -terpineno,  $\gamma$ -terpineno, linalol, 4- terpineol e timol. A citotoxicidade do óleo essencial pode estar relacionada com o sinergismo dos compostos bioativos presentes. Os resultados da citotoxicidade do óleo essencial depende da linhagem celular utilizada, sendo uma etapa importante, para utilização segura nas investigações das atividades biológicas.

## REFERÊNCIAS

Lorenzi H., Matos F.J.A. **Plantas Medicinais no Brasil: Nativas e Exóticas Cultivadas**. 1 ed. 2006. Raven, P.H.; Evert, R.F.; Eichhorn, S.E. **Biologia Vegetal**, 7 ed. 2007.

Chun, S.S.; Vatter, D.A.; Lin, Y.T.; Shett, K. **Phenolic antioxidants from clonal orégano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori***. Process Biochemistry, 2005, 40, 809–816.

Cleff, M.B. **Avaliação da Atividade Antifúngica do Óleo Essencial de *Origanum vulgare* L. Frente a Fungos de Importância em Veterinária com Ênfase em *Candida* SPP**. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.

Angioni, A.; Barra, A.; Cereti, E. **Chemical composition, plant genetic differences, antimicrobial and antifungal activity investigation of the essential oil of *Rosmarinus officinalis* L.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 11, n. 52, p. 3530-3535, 2004.

Costa, A.C. **Atividade antibacteriana dos óleos essenciais de *Origanum vulgare* L. e *Cinnamomum zeylanicum* B. contra bactérias multirresistentes.** Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 98p. 2009.

Lukas, B.; Schmiderer, C.; Novak, J. **Essential oil diversity of European *Origanum vulgare* L. (Lamiaceae).** Phytochemistry, 119, 32-40, 2015.

Janczyk, P.; Pieper, R.; Urubschurov, V. Research article: **investigations on the effects of dietary essential oils and different husbandry conditions on the gut ecology in piglets afterweaning.** International Journal of Microbiology, 2009.

Teixeira, B.; Marques, A.; Ramos, C.; Neng, N.R.; Nogueira, J.M.; Saraiva, J.A.; Nunes, M.L. **Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils.** Industrial Crops and Products, 43, 587-595, 2013.

Kalemba, D.; Kunicka, A. **Antibacterial and antifungal properties of essential oils.** Current Medicinal Chemistry. v. 10, n. 10, p. 813-829, 2003.

Bona, T.D.M.M.; Pickler, L.; Miglino, L.B.; Kuritza, L.N.; Vasconcelos, S.P.; Santin, E. **Óleo essencial de orégano, alecrim, canela e extrato de pimenta no controle de *Salmonella*, *Eimeria* e *Clostridium* em frangos de corte.** Pesquisa Veterinária Brasileira, 32(5), 411-418, 2012.

Bianchini, A.E.; Garlet, Q.I.; Da Cunha, J.A.; Bandeira Junior, G.; Brusque, I.C.M.; Salbego, J.; Heinzmann, B.M.; Baldisserotto, B. **Monoterpenoids (thymol, carvacrol and S-(+)-linalool) with anesthetic activity in silver catfish (*Rhamdia quelen*): evaluation of acetylcholinesterase and GABAergic activity.** Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 50(12), 2017.

Simões, C. M. O.; Schenkel, E.P.; Gosmann, G.; Mello, J.C.P.; Mentz, L.A.; Petrovick, P.R. Farmacognosia da planta ao medicamento. 5. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2003. p. 417.

Gonçalves, M.J., Cruz, M.T., Cavaleiro, C.; Lopes, M.C., Salgueiro, L. **Chemical, antifungal and cytotoxic evaluation of the essential oil of *Thymus zygis* subsp. *Sylvestris*.** Industrial Crops and Products, 2010, 32, 70–75.

Saderi, H.; Abbasi, M. **Evaluation of anti-adenovirus activity of some plants from Lamiaceae family grown in Iran in cell culture.** African Journal of Biotechnology, 2011, 10, 76, 17546-17550.

Boscardin, D.P.M.; Sartoratto, A.; Maia, B. H. L. DE N. S.; Paula, J.P.; Nakashima, T.; Farago, P.V.; Kanunfre, C.C. **In Vitro Cytotoxic Potential of Essential Oils of *Eucalyptus benthamii* and Its Related Terpenes on Tumor Cell Lines.** Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2012, 8.

Hussain, A. I.; Anwar, F.; Rasheed, S.; Nigam, P. S.; Janneh, O.; Sarker, S. D. **Composition, antioxidant and chemotherapeutic properties of the essential oils from two *Origanum* species growing in Pakistan.** Brazilian Journal of Pharmacognosy, 2011, 21(6): 943-952.

Barreto, M.S.R.; Menten, J.F.M.; Racanicci, A.M.C.; Pereira, P.W.Z.; Rizzo, P.V. **Plant extracts used as growth promoters in broilers.** Revista Brasileira de Ciência Avícola, 10(2), 109-115, 2008.

Máthé, A.K.O.S. **Essential oils—biochemistry, production and utilisation. Phytochemicals in Animal Nutrition.** Natural Concepts to Optimize Gut Health and Performance, 1-18, 2009.

Windisch, W.; Schedle, K.; Plitzner, C.; Kroismayr, A. **Use of phytochemical products as feed additives for swine and poultry.** Journal of Animal Science, 86, E140-E148, 2008.

Wang, W.; Li, N.; Luo, M.; Zu, Y.; Efferth, T.; **Antibacterial Activity and Anticancer Activity of Rosmarinus officinalis L. Essential Oil Compared to That of Its Main Components.** Molecules, 2012, 17, 2704-2713.

Gobbo-Neto, L.; Lopes, N.P. **Plantas medicinais: Fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários.** Química Nova, 2006, 30, 2, 374-381.

Baranauskiene, R.; Venskutonis, P.R.; Dewettinck, K.; Verhe, R. **Properties of oregano (Origanum vulgare L.), citronella (Cymbopogon nardus G.) and marjoram (Majorana hortensis L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices.** Food Research International, 2006, 39, 413–425.

Hussain, A. I.; Anwar, F.; Rasheed, S.; Nigam, P. S.; Janneh, O.; Sarker, S. D. **Composition, antioxidant and chemotherapeutic properties of the essential oils from two Origanum species growing in Pakistan.** Brazilian Journal of Pharmacognosy, 2011, 21(6): 943-952.

Jaafari, A. et al. **Chemical composition and antitumor activity of different wild varieties of Moroccan thyme.** Revista Brasileira de Farmacognosia, 2007, 17, 4, 477-491.

Alviano, D. S.; Alviano, C. S. **Plant Extracts: Search for New Alternatives to Treat Microbial Diseases.** Current Pharmaceutical Biotechnology, 2009, 10, 106-121.

Mosmann, T. **Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival.** Journal of Immunological Methods. 1983, 65, 55-63.

Prashar, A; Locke, I. C.; Evans, C. S. **Cytotoxicity of clove (Syzygium aromaticum) oil and its major components to human skin cells.** Cell Prolif., 2006, 39(4): 241-8.

# CAPÍTULO 16

## AVALIAÇÃO SAZONAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E INIBIÇÃO DE ACETILCOLINESTERASE DO ÓLEO ESSENCIAL DE *ALOYSIA GRATISSIMA*

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 03/09/2020

### **Adílio Macedo Santos**

Programa de Pós-graduação em Química – PGQUI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus Jequié.  
<http://lattes.cnpq.br/3042342259649782>

### **Adonias de Oliveira Teixeira**

Programa de Pós-graduação em Química – PGQUI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus Jequié.  
<http://lattes.cnpq.br/3042342259649782>

### **Vilisaimon da Silva de Jesus**

Programa de Pós-graduação em Química – PGQUI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus Jequié.  
<http://lattes.cnpq.br/3876468517506662>

### **Luan Souza Santos**

Bacharelado em Farmácia, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus Jequié.  
<http://lattes.cnpq.br/8871668985489454>

### **Moacy Selis Santos**

Bacharel em Farmácia, Colégio Estadual de Jequié – Cursos Técnicos em Saúde Bucal, Enfermagem e Análises Clínicas.  
<http://lattes.cnpq.br/9401657639471923>

### **Clayton Queiroz Alves**

Programa de Pós-graduação em Recursos Genéticos Vegetais, Universidade Estadual de Feira de Santana.  
<https://orcid.org/0000-0002-3242-3230>

### **Djalma Menezes de Oliveira**

Programa de Pós-graduação em Química – PGQUI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus Jequié.  
<https://orcid.org/0000-0002-7765-9853>

### **Rosane Moura Aguiar**

Programa de Pós-graduação em Química – PGQUI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus Jequié.  
<https://orcid.org/0000-0002-9803-8183>

**RESUMO:** *Aloysia gratissima* (Verbenaceae) conhecida na medicina popular como “Mimo do Brasil”, é amplamente empregada e pesquisada por atividades antivirais, antioxidante, antisséptica, em tratamentos de doenças respiratórias e digestivas, entre outras. Estudos apontam alto rendimento de óleo essencial, com grande diversidade de compostos e a existência de quimiotipos diferentes em suas espécies devido influências externas, tais como geográficas e climáticas. O presente trabalho visa determinar a composição do óleo essencial das partes aéreas de *A. gratissima*, observando a influência da sazonalidade em seu rendimento e composição, além de avaliar seu potencial em inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE). Os espécimes foram coletados no Poço Dantas, região do município de Jequié, na Bahia, num período entre outubro de 2015 e agosto de 2017 e tiveram identificação pelo HUESB. A extração dos óleos essenciais se deu por destilação de arraste à vapor com auxílio de aparelho tipo Clevenger. Os compostos foram identificados por meio de Cromatografia Gasosa acoplada a

Espectrômetro de Massa (CG-EM) por comparação dos índices de retenção com padrões de hidrocarbonetos e avaliação dos espectros de massas. O maior rendimento de óleo essencial ocorreu em agosto/2016 com 6,65% m/m. Foram identificados um total de 26 compostos, sendo em maior proporção monoterpenos. O constituinte majoritário  $\beta$ -pineno (33,86%). O óleo de outubro/2016 foi utilizado para avaliação de atividade inibidora da AChE, com composto majoritário acetato de pinocarvil (18,98%), apresentou atividade de 83,19% frente a 96,03% do padrão Eserina, apontando uma promissora fonte de óleo essencial, com perspectiva a futuro fármaco.

**PALAVRAS-CHAVE:** Monoterpeno, óleo essencial, *Aloysia gratissima*, acetilcolinesterase.

## SEASONAL EVALUATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND INHIBITION OF ACETYLCHOLINESTERASE OF ALOYSIA GRATISSIMA ESSENTIAL OIL

**ABSTRACT:** *Aloysia gratissima* (Verbenaceae) known in popular medicine as “Mimo do Brasil”, is widely used and researched for antiviral, antioxidant and antiseptic activities in the treatment of respiratory and digestive diseases, among others. Studies indicate high yield of essential oil, with great diversity of compounds and the existence of different chemotypes in their species due to external influences, such as geographic and climatic. The present work aims to determine the composition of the essential oil of the aerial parts of *A. gratissima*, observing the influence of seasonality on its yield and composition, in addition to evaluating its potential in inhibiting the enzyme acetylcholinesterase (AChE). The specimens were collected at Poço Dantas, a region in the municipality of Jequié, Bahia, between October 2015 and August 2017 and were identified by HUESB. The extraction of essential oils was carried out by steam distillation with the aid of a Clevenger type device. The compounds were identified by means of Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometer (CG-MS) by comparing the retention indices with hydrocarbon standards and evaluating the mass spectra. The highest yield of essential oil occurred in August / 2016 with 6.65% w / w. A total of 26 compounds were identified, with a greater proportion being monoterpene. The major constituent  $\beta$ -pinene (33.86%). The oil from October 2016 was used to evaluate AChE inhibitory activity, with a major compound of pinocarvil acetate (18.98%), presented an activity of 83.19% compared to 96.03% of the Eserina standard, indicating a promising source of essential oil, with a view to a future drug.

**KEYWORDS:** Monoterpeno, essential oil, *Aloysia gratissima*, acetylcholinesterase.

## 1 | INTRODUÇÃO

A utilização de produtos naturais é paralela a existência humana e segue em contínua expansão, estimulando a identificação e introdução de seus diversos componentes (MONTES et al., 2017). O aproveitamento de forma direta ou dos derivados dos produtos naturais promoveram e seguem apontando grandes descobertas, influenciando diversas áreas científicas da sociedade, como a química, farmácia e a medicina (CUNHA et al., 2016).

Estudos sobre os óleos essenciais de plantas do gênero *Aloysia* (família Verbenaceae) relatam a obtenção de alto percentual de rendimento do óleo, em relação a

massa vegetal. Um interessante aspecto químico desses óleos é a grande diversidade de compostos encontrados. Contudo, diferenças podem existir, mesmo em plantas que são morfológicamente idênticas, caracterizando a existência de quimiotipos, em decorrência da influência de condições climáticas ou geográficas. Estudos sobre as variações da composição química do óleo essencial, em virtude de fatores externos, pode determinar a época adequada para a extração, com maior rendimento do óleo e com maior percentual de um componente de interesse farmacológico (SOLER et al., 1986).

*Aloysia gratissima* é uma espécie aromática nativa do território brasileiro, conhecida na medicina popular, estudos quanto a seu potencial farmacológico apontam, atividades: antiedematogênica, antidepressiva, antioxidante, neuroprotetiva, entre outras (SOUZA et al., 2020). Estudos anteriores mostram que a composição química do óleo essencial de *A. gratissima* destaca-se pelo predomínio de terpenos, porém apresenta pelo menos, dois quimiotipos distintos. No Brasil é comum a variedade rica em isopinocanfona, limoneno e guaiol; no Uruguai tem-se sabineno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -bisaboleno e copaenol (SANTOS et al., 2009; SOLER et al., 1986; TROVATI et al., 2009; DE MORAES et al., 2012).

A atividade inibitória sobre a enzima acetilcolinesterase (AChE) é considerada como uma das estratégias farmacológicas, atualmente disponíveis, para retardar a progressão dos danos cognitivos associados à doença de Alzheimer (DA). Assim, estudos vêm sendo realizados visando a descoberta de novos compostos potencialmente úteis, capazes de amenizar o déficit colinérgico neural e proporcionar um aumento da disponibilidade de acetilcolina nas sinapses colinérgicas. (KONRATH, et al., 2013). Estudos sobre o potencial anticolinesterásico de produtos naturais vem sendo realizado, segundo o método de Ellman. Tal metodologia se baseia na avaliação espectrofotométrica da taxa de hidrólise da acetiltiocolina pela AChE, dando origem à tiocolina. Essa, posteriormente, reage com o ânion DTNB, dando origem ao 2-nitrobenzoato-5-mercaptopicolina e o ânion 5-tio-2nitrobenzoato, de coloração amarela, cuja formação é acompanhada pelo aumento da absorbância a 412 nm (ARAÚJO et. al., 2016) apresentado na **Figura 1**.

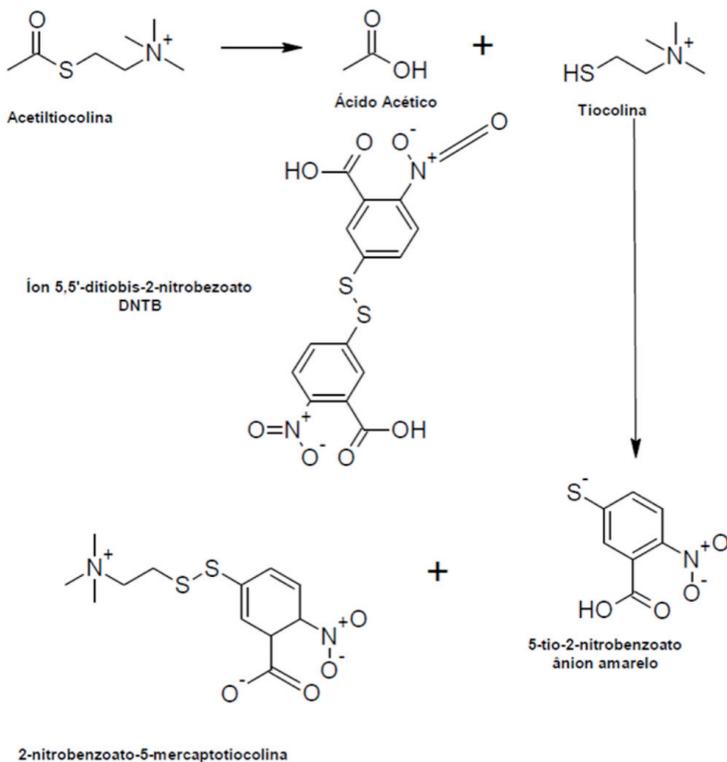


Figura 1: Formação do ânion amarelo do 5-tio-2-nitrobenzoato resultado da reação entre a tiocolina e o íon 5,5',-ditiobis-2-nitrobenzoato. (adaptado de Araújo et. al. 2016).

Fonte: Própria

Estudos realizados com o óleo essencial de *A. gratissima*, demonstrou efeito anestésico para a espécie de peixe *Paralichthys orbignyanus* e sobre o sistema nervoso central, sendo verificado a inibição da AChE no músculo, aumentando os níveis de acetilcolina. O fracionamento bio-guiado do óleo essencial, permitiu o isolamento de: E-(-)-pinocamona, (-)-óxido de cariofileno, (-)-guaíol e (+)-espatulenol. Tem-se assim, que óleos essenciais cujos constituintes majoritários, pertencem às classes mono e sesquiterpenos, apresentam atividade inibidora elevada para a enzima AChE. (BENOVIT et al., 2012; BENOVIT et al., 2015; SOUZA et al., 2010)

Diante do exposto, o presente trabalho objetivou o estudo da composição química do óleo essencial das partes aéreas de *A. gratissima* (Verbenaceae), cultivada no município de Jequié-BA, em função da sazonalidade, bem como avaliar seu potencial anticolinesterásico. Buscando informações sobre plantas de ocorrência na região do sudoeste da Bahia, como fontes de óleos essenciais bioativos.

## 2 | METODOLOGIA

As partes aéreas de *Aloysia gratissima* (Mill.), (*Verbanacea*) foram provenientes de cultivo no Poço Dantas, povoado pertencente ao município de Jequié, localizado no sudoeste da Bahia, no nordeste brasileiro. A espécie foi identificada junto ao Herbário da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – HUESB, com exsicata depositada de registro nº 11677. Foram realizadas oito (8) coletas em períodos compreendidos entre Outubro de 2015 à Agosto do ano de 2017.

A extração do óleo essencial se deu a partir de hidrodestilação com auxílio do aparelho tipo Clevenger, por 2 horas após a fervura, seguindo metodologia descrita na Farmacopéia Brasileira. O rendimento total da extração foi expresso em porcentagem na relação massa/massa (m/m) do óleo essencial e a massa seca do espécime utilizado para extração.

A caracterização dos compostos presentes nos óleos essenciais se deu através de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa, CG-EM, de marca Shimadzu, modelo QP2010, com as seguintes configurações experimentais: coluna capilar DB-5 de 30 m x 0,25 mm diâmetro interno, com 0,25 µm de espessura de filme composto de dimetilpolisiloxano (95%) e fenila (5%), tem hélio como gás de arraste, com um fluxo de 1,8 mL.min<sup>-1</sup>; temperatura do injetor de 220 °C; programa de aquecimento da coluna entre 40 °C a 240 °C, com razão de 3 °C.min<sup>-1</sup>. A temperatura da interface foi de 240 °C, fonte de íons, 220 °C (70 eV) e a faixa de varredura de massas de 40 a 400 u.m.a. A identificação foi realizada de acordo com a similaridade dos dados constantes a biblioteca NIST14, encontrada no equipamento utilizado. Além da comparação dos índices retenção dos constituintes presentes nos óleos essenciais, ao de uma série homologa de n-alcenos (C8-C24), analisada nas mesmas condições cromatográficas das amostras e nos modelos de fragmentação dos espectros de massas (ADAMS, 2007).

A avaliação da atividade anticolinesterásica foi realizada para a amostra de óleo essencial coletado no mês de outubro de 2016. Inicialmente foram adicionados 140 µL de tampão fosfato pH 7,5, 20 µL da enzima acetilcolinesterase (0,5 U/mL), 20 µL das amostras a serem testadas (1 mg/mL para o óleo essencial e 500 µmol para o padrão eserina – solução etanólica) nas cavidades de microplacas. Após esse processo, a placa passou pelo processo de incubação, em temperatura de 37±1 °C por 10 minutos. Em seguida adicionou-se 10 µL de ácido 5-5'-ditiobis-[2-nitrobenzóico] (10 mM) e 10 µL de iodeto de acetiltiocolina (15 mM).

A absorvância foi monitorada a cada 10 minutos, até atingir o tempo de 60 minutos, em λ = 405 nm em leitor de microplacas Multiskan™ GO 3.2. Dessa forma, a porcentagem de inibição foi calculada seguindo a equação:

$$\%IAChe = \frac{(\Delta Ab - \Delta Ai)}{\Delta Ab} \times 100$$

Na qual %IChE se trata da porcentagem de inibição da AChE,  $\Delta Ab$  é a diferença de absorvância do branco no tempo final e o no tempo inicial, enquanto que  $\Delta Ai$  é a diferença de absorvância do inibidor (padrão ou amostra) no tempo de final e no tempo inicial. Todo o teste foi realizado em triplicata.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento percentual de óleo essencial variou de acordo com o mês de coleta do espécime, como é apresentado na **Figura 2**. Observando os meses de coleta: outubro, novembro e abril são os meses mais quentes na região, com máximas de temperatura acima de 30°C e menor rendimento do OE, tendo o menor rendimento no mês de novembro de 2016, com 0,42% m/m. Maio, junho e agosto são os meses de temperaturas mais amenas, máximas abaixo de 30°C, propiciando uma maior extração de óleo essencial, com maior rendimento encontrado no mês de Agosto de 2016, em razão de 6,65%.

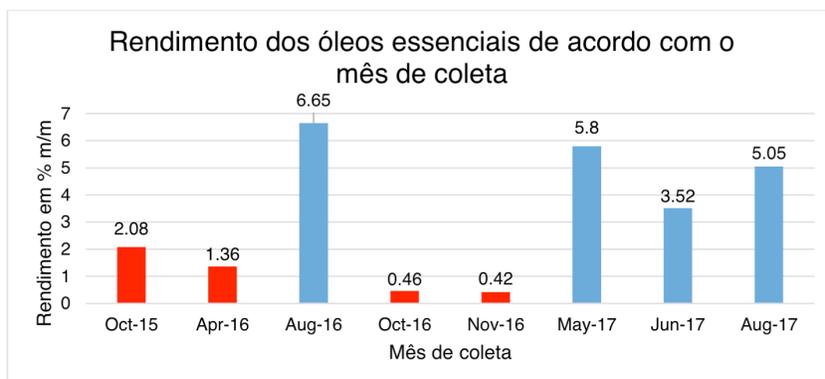


Figura 2: Rendimento dos OE's de *Aloysia gratissima* em porcentagem m/m.

De um modo geral a produção ou síntese de óleos voláteis, tende a aumentar em temperaturas mais elevadas, apesar do risco de grandes perdas por evaporação em dias muito quentes. Na região sudoeste da Bahia, nos dias mais quentes são perceptíveis as baixas umidades do ar, o que favorece a evaporação dos OE e baixos rendimentos nos meses de abril, outubro e novembro. Além do fato de que os meses de junho, agosto e setembro serem os meses de floração da planta e consequente aumento da produção OE para a atração de polinizadores.

Dos óleos essenciais estudados, foram identificados exclusivamente terpenos, representados por 26 compostos, agrupados em quatro classes: MH, MO, SH e SO. As porcentagens em área dos cromatogramas TIC foram calculadas para cada constituinte dos OE's, em geral, os monoterpenos foram os predominantes, sendo para os MH de 25,25% a

99,14% e para os MO 14,42% a 55,94%, enquanto para os sesquiterpenos, tem-se para os SH e SO, desde não observados a 19,23% e 20,11%, respectivamente, **figura 3**.

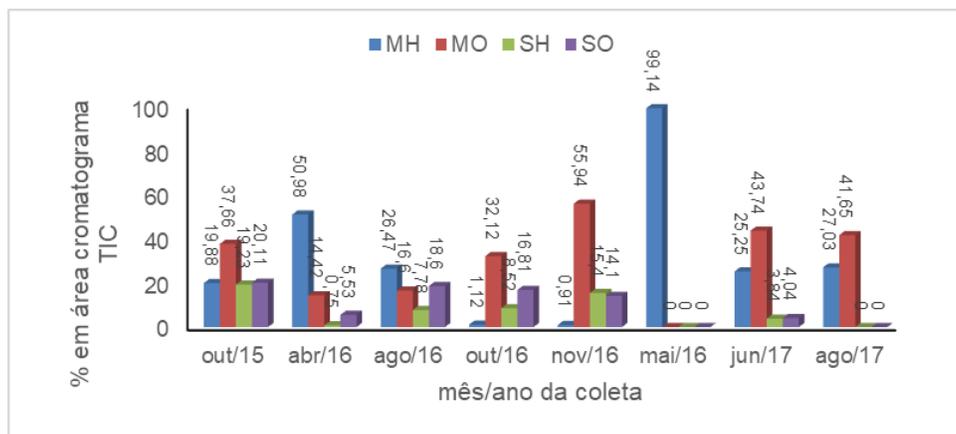


Figura 3: Percentuais das classes de terpenos obtidos do OE de *A. gratissima*.

Legenda: MH- Monoterpeno hidrocarbônico, MO – Monoterpeno oxigenado, SH – Sesquiterpeno hidrocarbônico, SO – Sesquiterpeno oxigenado.

Apesar do rendimento ser influenciado por fatores climáticos, não se observa variação na identidade dos constituintes dos OE's, mantendo a relação de maiores proporções em área. Dentre os majoritários, os percentuais mais elevados apresentaram-se em:  $\beta$ -pineno: abr/16 (33,86%); trans-pinocanfona: out/16 (19,48%), nov/16 (25,69%), jun/17(23,25%) e ago/17(25,03%); acetato de pinocarvil: out/16(18,98%) e nov/16 (21,94%); guaiol: ago/16 (10,68%) e out/16 (10,59%).

| Componentes majoritários       | Out/15 | Abr/16 | Ago/16 | Out/16 | Nov/16 | Mai/17 | Jun/17 | Ago/17 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\alpha$ -pineno               | 1,10   | 3,19   | 2,15   | -      | -      | 11,75  | 3,62   | 0,96   |
| $\beta$ -pineno                | 10,23  | 33,86  | 12,76  | -      | -      | -      | 7,05   | 13,08  |
| $\beta$ -mirceneno             | 3,14   | 5,19   | 4,70   | 0,14   | -      | -      | 6,09   | 4,32   |
| D-Limoneno                     | 4,08   | 5,79   | 5,08   | -      | -      | 4,79   | 6,23   | 6,96   |
| Trans-pinocanfona              | 19,48  | 7,88   | 5,50   | 8,41   | 25,69  | -      | 23,25  | 25,03  |
| Acetato de pinocarvil          | 12,16  | -      | 9,55   | 18,98  | 21,94  | -      | 11,31  | 6,76   |
| Guaiol                         | 9,49   | 4,38   | 10,68  | 10,59  | 7,72   | -      | 2,61   | -      |
| <i>Percentuais de terpenos</i> |        |        |        |        |        |        |        |        |
| MH                             | 19,88  | 50,98  | 26,47  | 1,12   | 0,91   | 99,14  | 25,50  | 27,03  |
| MO                             | 37,66  | 14,42  | 16,90  | 32,12  | 55,94  | NI     | 43,74  | 41,65  |

|                             |               |               |               |               |               |              |               |              |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| <i>Total monoterpenos</i>   | 57,54         | 65,40         | 43,37         | 33,24         | 56,85         | 99,14        | 39,24         | 68,68        |
| SH                          | 19,23         | 0,75          | 7,78          | 8,52          | 15,40         | NI           | 3,84          | NI           |
| SO                          | 20,11         | 5,53          | 18,60         | 16,81         | 14,10         | NI           | 4,04          | NI           |
| <i>Total sesquiterpenos</i> | 39,34         | 6,28          | 26,38         | 25,33         | 29,50         | NI           | 7,88          | NI           |
|                             | Out/15        | Abr/16        | Ago/16        | Out/16        | Nov/16        | Mai/17       | Jun/17        | Ago/17       |
| Rend. % (m/m)               | 2,08          | 1,36          | 6,65          | 0,46          | 0,42          | 5,80         | 3,52          | 5,05         |
| $\Delta T$ (°C)             | 19,59 - 32,66 | 20,32 - 32,11 | 17,35 - 28,19 | 19,93 - 31,67 | 20,30 - 31,64 | 19,29- 29,52 | 18,19 - 28,05 | 16,39- 27,88 |
| IP (mm)                     | 1,41          | 16,24         | 10,96         | 31,20         | 20,16         | 26,24        | 17,02         | 2,63         |

Tabela 1: Dados estatísticos de constituintes majoritários de *A. Gratissima*

Legenda: MH- Monoterpeno hidrocarbônico, MO – Monoterpeno oxigenado, SH – Sesquiterpeno hidrocarbônico, SO – Sesquiterpeno oxigenado. Rend. % - massa/massa;  $\Delta T$  (°C) – Temperatura (graus celsius), IP (mm) – índice pluviométrico (milímetros)

A distribuição de chuvas na região é muito irregular, podendo apresentar meses oficialmente considerados secos ou chuvosos com índices pluviométricos diferentes de um ano para outro. Quanto a composição química dos OE's tem-se que, em todas as coletas o percentual de monoterpenos se mantém predominante sobre a de sesquiterpenos. Observando os meses de outubro e novembro de 2016 tem-se a associação de máximas de temperatura elevadas com Média de Índice Pluviométrico (MIP) alto, resultando na redução dos percentuais de MH em relação ao MO. Ao longo do ano as temperaturas na região figuram entre 17°C e 32°C, raramente inferiores a 15°C. Quanto a MIP oscila em valores inferiores a 100mm/mensais. Devido a essas oscilações, outubro de 2016 apresentou alta temperatura, baixo MIP e baixo rendimento de sesquiterpenos.

Os compostos encontrados no OEAg apresentam uma biossíntese com intermediários interligados, justificando uma variação entre esses compostos ao longo do período de estudo. O GPP, por subsequentes, rotação da ligação C2-C3 e ionização resulta no cátion LPP, que apresenta características espaciais (configuração Z) favoráveis a ciclização molecular. Como consequente, além de formar o b-mirceno, pela perda de próton no C10, tem-se a ciclização do cátion  $\alpha$ -terpinílico, intermediário na biossíntese dos monoterpenos cíclicos. Sendo assim, a desprotonação do cátion  $\alpha$ -terpinílico leva a formação do limoneno. O cátion  $\alpha$ -terpinílico sofre ciclização eletrofílica gerando o cátion pinílico, cuja desprotonações em C4 ou em C10 geram  $\alpha$ -pineno e b-pineno, respectivamente. O b-pineno, sob ação enzimática do citocromo P-450, forma o pinocarveol, que por sua vez, ou sofre acilação enzimática levando ao acetato de pinocarvil ou disidrogenação oxidativa resultando na pinocarvona, seguido de hidrogenação para a conversão em pinocanfona (BARROS et al., 2009). Esse processo é exibido na **Figura 4**.

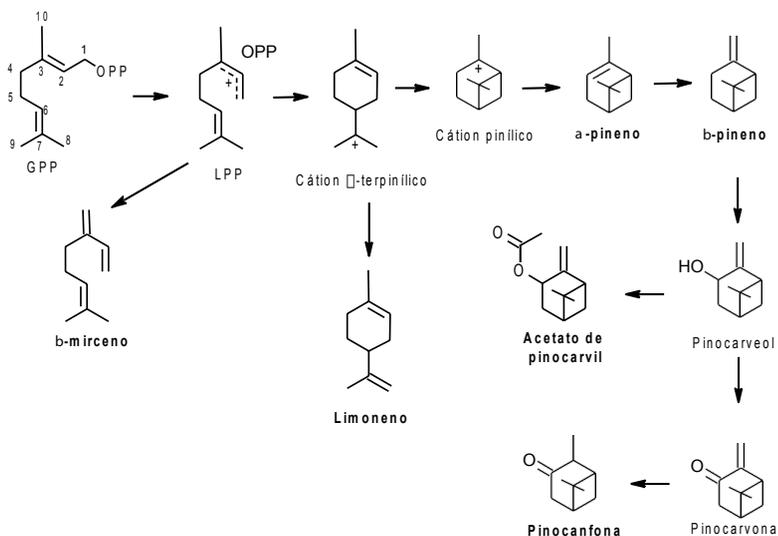


Figura 4: Possíveis rotas biossintéticas de monoterpenos e sesquiterpenos presentes em OEAg.

Dos óleos essenciais de *A. gratissima* estudados, o selecionado para avaliação da atividade anticolinesterásia foi do mês de Outubro de 2016. De acordo com a análise do CG-EM, os constituintes majoritário são constituintes majoritários, os monoterpenos oxigenados acetato de pinocarvil (18,98%) e trans-pinocanfona (8,41%) e os sesquiterpenos oxigenados óxido de cariofileno (6,22%) e guaiol (10,68%). O percentual de inibição da enzima AChE, observado nesse estudo, foi de 83,19%, considerado significativo em comparação ao padrão (eserina) com 96,03% (**Figura 5**). O que se justifica por dados na literatura, onde tem-se a informação sobre a correlação entre a composição química do óleo essencial, rico em mono e sesquiterpenos, a elevação ação inibidora frente a enzima AChE (SAVELEV et al., 2003).

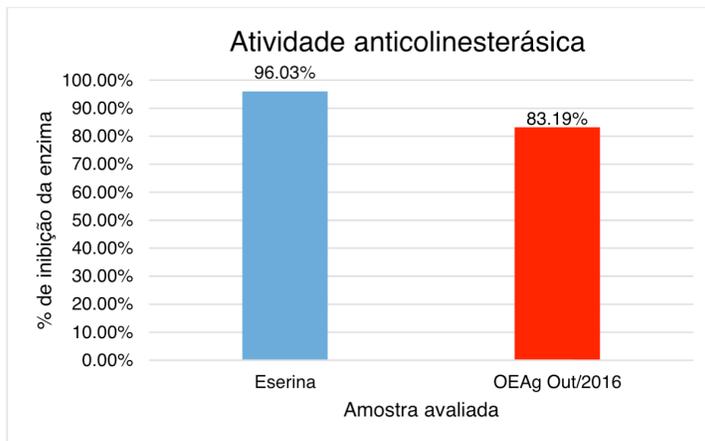


Figura 5: Gráfico de atividade anticolinesterásica para Eserina e óleo essencial de *Aloysia gratissima* expresso em porcentagem.

Para a OEAg out/16, a presença de vários outros sesquiterpenos:  $\alpha$ -borboneno (0,35%),  $\beta$ -elemeno (0,22%), humuleno (1,17%),  $\beta$ -copaeno (1,92%) e  $\gamma$ -elemeno (4,86%) e do sesquiterpeno oxigenado: guaiol (10,59%) contribuirão para o efeito inibitório observado. Fato corroborado em Savelev et. al. (2003), onde aborda o aumento da atividade inibidora, como reflexo da ação do sinergismo entre os constituintes do óleo essencial.

O efeito inibitório significativo observado para OEAg out/16 pode também ser justificado, pela presença dos monoterpenos hidrocarbonados como:  $\beta$ -pineno (0,91%),  $\beta$ -mirceno (0,14%) e D-limoneno (0,07%), observados em sua constituição e com observada ação inibidora. Tem-se o registro de trabalhos sobre a ação inibidora da AChE, por meio do método clássico colorimétrico que, amostras ricas em moléculas com ligações duplas conjugadas e monoterpenos hidrocarbonados têm-se um aumento o efeito inibitório (MIYAZAWA et al., 1997; YUNES & FILHO, 2014).

## 4 | CONCLUSÃO

A avaliação dos óleos essenciais de *Aloysia gratissima* propiciou a analisar as variações de seus teores de rendimento, em decorrência dos meses de coleta. Agosto de 2016 foi o mês de maior rendimento alcançado (6,65%), sendo esse o período de temperaturas mais amenas na região sudoeste da Bahia.

Os compostos identificados por CG-EM tiveram sua variação de acordo com o período de coleta, indicando a influência da sazonalidade sobre a composição química do OE. Sendo os monoterpenos, os compostos de predominantes. O composto de maior concentração, observado no período de análises, foi B-pineno (33,86% de área) no mês de abril, ano de 2016.

O óleo essencial do mês de outubro de 2016, rico em mono e sesquiterpenos, apresenta resultado muito significativo de inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), com 83,19% contra 96,03% do padrão Eserina. Tal fator, agrega uma informação importante na busca por OE promissores a fármacos com potencial anticolinesterásico.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais para: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB; à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB; ao Programa de Pós-Graduação em Química da UESB – PGQui; à Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS e ao Herbário da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – HUESB.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P.; **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**, 4<sup>th</sup> edition; Illinois: Allured Publishing Corporation, 2007, 700p.

ARAÚJO, Cleônia Roberta Melo; SANTOS, VL dos A.; GONSALVES, A. A. **Acetilcolinesterase-AChE: uma enzima de interesse farmacológico**. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 6, p. 1818-1834, 2016.

BARROS, Francisco Maikon Corrêa de et al. **Variabilidade sazonal e biossíntese de terpenóides presentes no óleo essencial de Lippia alba (Mill.) NE Brown (Verbenaceae)**. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 861-867, 2009.

BENOVIT, Simone C. et al. **Anesthetic activity and bio-guided fractionation of the essential oil of Aloysia gratissima (Gillies & Hook.) Tronc. in silver catfish Rhamdia quelen**. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 87, n. 3, p. 1675-1689, 2015.

BENOVIT, Simone Cristina et al. **Anesthesia and transport of Brazilian flounder, Paralichthys orbignyanus, with essential oils of Aloysia gratissima and Ocimum gratissimum**. *Journal of the World Aquaculture Society*, v. 43, n. 6, p. 896-900, 2012.

CUNHA, Amanda Lima et al. **Os metabólitos secundários e sua importância para o organismo**. *Diversitas Journal*, v. 1, n. 2, p. 175-181, 2016.

DE MORAIS, L. A. S.; CASTANHA, R. F.; CATINI, A. L. **Caracterização química do óleo essencial de alfazema do Brasil coletada em Paty do Alferes-Rio de Janeiro**. In: *Embrapa Meio Ambiente-Artigo em anais de congresso (ALICE)*. Horticultura Brasileira, Brasília, DF, v. 30, n. 2, p. S2183-S2188, 2012. CD-ROM. Suplemento. Edição dos Anais do 52º Congresso Brasileiro de Olericultura, Salvador, 2012., 2012.

KONRATH, Eduardo Luis et al. **Alkaloids as a source of potential anticholinesterase inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease**. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 65, n. 12, p. 1701-1725, 2013.

MIYAZAWA, Mitsuo; WATANABE, Hitomi; KAMEOKA, Hiromu. **Inhibition of acetylcholinesterase activity by monoterpenoids with ap-menthane skeleton**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, n. 3, p. 677-679, 1997.

MONTES, Roberta Alves et al. **Qualidade microbiológica de drogas vegetais utilizadas na fitoterapia popular.** *Rev Espacios.(Caracas)*, v. 38, n. 11, p. 12-20, 2017.

SANTOS, F. M.; PINTO, J. E. B. P.; ALVARENGA, A. A.; OLIVEIRA, A. A.; OLIVEIRA, L.P. **Produção de Mudas de *Aloysia gratissima* (Gillies & Hook) Tronc. Por meio da propagação sexuada e assexuada.** *Revis. Bras. De Pl. Med.*, Botucatu, v.11, n.2, p. 130-136, 2009.

SAVELEV, S. et al. **Synergistic and antagonistic interactions of anticholinesterase terpenoids in *Salvia lavandulaefolia* essential oil.** *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, v. 75, n. 3, p. 661-668, 2003.

SOLER, Eduardo; DELLACASSA, Eduardo; MOYNA, Patrick. **Composition of *Aloysia gratissima* leaf essential oil.** *Phytochemistry*, v. 25, n. 6, p. 1343-1345, 1986.

SOUZA, Amanda de et al. **Chemical composition and acetylcholinesterase inhibitory activity of essential oils of *Myrceugenia myrcioides* (Cambess.) O. Berg and *Eugenia riedeliana* O. Berg, Myrtaceae.** *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 20, n. 2, p. 175-179, 2010.

SOUZA, Maryelen A. et al. **Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Aloysia gratissima* leaves and evaluation of anti-inflammatory activity.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 159, p. 104753, 2020.

TROVATI, Graziella et al. **Essential oil composition of *Aloysia gratissima* from Brazil.** *Journal of Essential Oil Research*, v. 21, n. 4, p. 325-326, 2009.

YUNES, R.A.; FILHO, V.C. **Química de Produtos Naturais, Novosfármacos e a Moderna Farmacognosia**, 2nd ed.; Univale Editora: Itajaí, Brasil, 2009; pp. 219–256.

## OBTENÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSÊNCIAIS DE ESPÉCIES MEDICINAIS UTILIZADAS NA REGIÃO DE MARABÁ

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 29/09/2020

### **Aristides Anderson Pereira Reis**

Universidade Federal do Sul e Sudeste do  
Pará, Instituto de Geociências e Engenharias,  
Faculdade de Engenharia de Materiais  
Marabá, PA

<http://lattes.cnpq.br/4264313918095452>

### **Sebastião da Cruz Silva**

Universidade Federal do Sul e Sudeste do  
Pará, Instituto de Ciências Exatas, Faculdade  
de Química  
Marabá, PA

<http://lattes.cnpq.br/5097476970597467>

**RESUMO:** Os óleos essenciais constituem compostos voláteis contidos em vários órgãos das plantas e assim são denominados devido à composição lipofílica que são quimicamente diferentes da composição glicerídica dos verdadeiros óleos e gorduras. Os óleos essenciais estão associados a diversas funções necessárias à sobrevivência do vegetal em seu ecossistema, exercendo papel fundamental na defesa contra micro-organismos e predadores, e também na atração de insetos e outros agentes fecundadores, como antifúngicos. Alguns desses óleos são obtidos de espécies vegetais utilizadas na medicina popular ou pelos indígenas no combate de alguma enfermidade. Assim, este trabalho tem como objetivo extrair e realizar a análise química do óleo essencial de espécies

coletadas na região de Marabá. As extrações foram realizadas por hidrodestilação e a análise química foi feita por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM). As espécies analisadas foram *Alpinia zerumbet*, *Myrcia splendens*, *Aniba canelilla* e murumuré.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Alpinia*, *Aniba canelilla*, Óleos essenciais.

### EXTRACTION AND CHEMICAL ANALYSIS OF ESSENTIAL OILS FROM MEDICINE SPECIES USED IN MARABÁ REGION

**ABSTRACT:** Essential oils are volatile compounds present in several plants' organs and are dominated by lipophilic composition with different glycerides from real oils and fat. They are associated to various necessary functions for survival of the and its ecosystem, protecting from predators and microorganism, also they attract fertilising agents. Some of these oils are used in popular medicine and in native people to fight some deseases. This Works presents the extraction and chemical analysis of ossential oils from species collected from Marabá region. *Alpinia zerumbet*, *Myrcia splendens*, *Aniba canelilla* and murumuré essential oils were extracted by hydrodistillation and the chemical analysis was carried by GC/MS.

**KEYWORDS:** *Alpinia*, *Aniba canelilla*, Essential oils.

## 1 | INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade, os vegetais fizeram e fazem parte do dia-a-dia do ser humano. O homem faz utilização para os mais variados fins, como abrigo, medicamentos, aquecimento e alimentação. Os recursos vegetais são vastamente explorados pelos seres humanos há milênios. Historicamente, tem-se uma gama de confirmações a respeito da utilização das plantas pelo homem.

Os óleos essenciais são extraídos das plantas por técnica de arraste a vapor ou pela prensagem do pericarpo de frutos cítricos. As matérias-primas para produção dos óleos essenciais são folhas, casca, flores e frutos, com exemplos de eucaliptos, canela, laranja e rosas. Os óleos essenciais se aplicam na área de cosméticos, perfumaria e alimentos (BIZZO, HOVELL, REZENDE, 2009). Na área medicinal, esses óleos auxiliam nos tratamentos (FONSECA et al, 2015).

O Brasil é um país ricamente preenchido de plantas, sendo detento de boa parte da Floresta Amazônica. Dentre as regiões brasileiras, a região Norte é a que detém a maior variedade de espécies vegetais descobertas e (ainda) não descobertas. No estado do Pará, as plantas são definidas de acordo com o clima tropical – de duas estações: uma seca e uma chuvosa.

As plantas utilizadas no presente trabalho foram extraídas em Marabá (PA) e proximidades à cidade. Quatro plantas foram coletadas e seus óleos extraídos para análise do perfil químico de cada.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Coleta

A coleta foi realizada em diferentes localidades próximas à cidade de Marabá. A espécie *Alpinia* foi coletada no município de Jacundá, com suas folhas e flores identificadas e o óleo extraídos dessas partes do vegetal; uma massa de 85,8g foi utilizada para extração do óleo essencial.

As amostras *Myrcia splendens* e *Aniba canelilla* KUNTH também foram coletadas em Jacundá e identificadas pelo herbário do Museu Goeldi de Belém. A espécie de nome popular murumuré foi coletada na tribo Parkitejê.

### 2.2 Secagem e extração dos óleos essenciais

O material foi seco e triturado em liquidificador. A técnica de hidrodestilação foi utilizada para extração dos óleos essenciais. O processo de hidrodestilação ocorreu em sistema de vidro do tipo Clevenger durante 2 a 3 horas. Os óleos obtidos foram armazenados em eppendorf e mantidos em temperatura adequada para conservação.

## 2.3 Análise dos óleos essenciais por CG-MS

As análises dos óleos essenciais de *Alpinia* e *A. canelilla* KUNTH foram realizadas pelo grupo de Pesquisa de Produtos Naturais da Universidade Federal de Goiás (UFG), campus Catalão. A técnica empregada foi a de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa, através de um modelo da Shimadzu operando com modo de impacto eletrônico (70 eV) e com uma coluna capilar HP-5MS 5% *phenyl methyl Silox* (30m de comprimento x 0,25mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura do filme da fase estacionária). O gás He foi utilizado como gás de arraste a uma pressão de 8.2371 psi e velocidade de 36.623 cm/s. A temperatura foi programada para ser inicialmente 60°C, mantida por 10 minutos, com uma taxa de 5°C/minuto até atingir 150°C, esta mantida por 5 minutos. A taxa de 5°C/minuto foi mantida até alcançar uma temperatura de 280°C, mantida por 10 minutos.

Para a espécie *Myrcia* e a popular Murumuré, as análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas da Faculdade de Química, do Instituto de Ciências Exatas (UNIFESSPA). O equipamento foi um modelo da Shimadzu, operando no modo de impacto (70 eV), com coluna capilar RTx-5MS (30m de comprimento x 25mm de diâmetro x 25µm de espessura do filme da fase estacionária), utilizando gás He como gás de arraste. A temperatura inicial foi de 90°C, mantida por 10 minutos, aumentando a uma taxa de 5°C/minuto até 180°C. Essa temperatura foi mantida por 10 minutos, com um aumento de 10°C/minuto até 280°C, mantida por 10 minutos. As temperaturas do injetor e da interface do detector foram de 200°C e 250°C, respectivamente. O volume de injeção foi de 1,0µL com razão de *split* 10:1. A faixa de massas foi de *m/z* 50-500.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Rendimento

Foi analisado o rendimento de extração dos óleos essenciais a partir das matérias-primas utilizadas. Os volumes de óleo extraído foram: gênero *Alpinia*, 3,5mL (folhas) e 0,7 e 0,2mL do caule e das flores, respectivamente; espécie *Aniba canelilla* KUNTH, 2,4mL das folhas e 0,4mL da casca; espécie *Myrcia splendens*, 1,3mL das folhas; e Murumuré com 0,8mL das folhas. A **tabela 1** apresenta os resultados obtidos.

| Espécies                     | Rendimento (%) |        |        |
|------------------------------|----------------|--------|--------|
|                              | Folhas         | Caule  | Flores |
| <i>Alpinia</i>               | 0,6953         | 0,2860 | 0,2306 |
| <i>Aniba canelilla</i> KUNTH | 0,4084         | 0,2751 |        |
| <i>Myrcia splendens</i>      | 0,2077         |        |        |
| Murumuré                     | 0,4            |        |        |

Tabela 1 – Relação do rendimento em cada espécie analisada

### 3.2 Análise do Perfil Químico dos Óleos essenciais

A identificação dos componentes voláteis de cada material vegetal coletado foi feita por comparação computadorizada dos espectros de massa adquiridos com aqueles armazenados no banco de dados do sistema CG-MS (NIST107, NIST21, NIST08 e WILEY). A composição química dos voláteis também foi comparada com os dados encontrados na literatura.

Pela comparação dos espectros foi possível identificar 16 componentes totais do gênero *Alpinia sp.*, apesar que uma quantidade maior foi observada no CG-MS. Dos componentes totais identificados, 12 foram das folhas, 12 do caule e 7 foram da flor, tendo alguns voláteis comuns nas três partes vegetais analisadas, como o terpinen-4-ol, eucaliptol,  $\delta$ -terpineno,  $\alpha$ -terpineol e eucariofileno. O terpinen-4-ol foi o composto majoritário encontrado.

Componentes encontrados apenas em uma matéria-prima de cada parte vegetal também foram identificados. Nas folhas da *Alpinia*, identificou-se ao menos (+)-sabineno; no caule foi identificado o  $\delta$ -cadineno o hidreto de trans-sabineno apenas na flor. A **tabela 2** apresenta os demais componentes identificados.

| Composto               | Folha | Caule (casca) | Flor |
|------------------------|-------|---------------|------|
| $\beta$ -tujano        | +     | +             |      |
| (+) sabineno           | +     |               |      |
| $\beta$ -pineno        | +     | +             |      |
| $\alpha$ -terpineno    | +     | +             |      |
| Orto-cimeno            | +     | +             |      |
| Eucaliptol             | +     | +             | +    |
| Terpinoleno            | +     | +             |      |
| Terpinen-4-ol          | +     | +             | +    |
| $\gamma$ -terpineno    | +     | +             | +    |
| $\alpha$ -terpenol     | +     | +             | +    |
| Cariofileno            | +     | +             | +    |
| Óxido de cariofileno   | +     | +             |      |
| $\beta$ -felandreno    |       | +             | +    |
| (+) $\delta$ -cadineno |       | +             |      |
| $\beta$ -linalol       |       |               | +    |
| Trans-sabineno         |       |               | +    |

Tabela 2 – Componentes voláteis identificados no gênero *Alpinia*

A análise realizada nas matrizes (casca do caule e folhas) da espécie *Aniba canelilla* KUNTH, 9 voláteis foram identificados, tendo o 1-nitro-2-feniletano encontrado nas duas matrizes, o qual também foi o componente majoritário. Com base na composição química, observou-se uma maior concentração de voláteis presentes nas folhas, como mostra a **tabela 3**.

| Composto             | Caule (casca) | Folhas |
|----------------------|---------------|--------|
| (+) espatulenol      | +             |        |
| Óxido de cariofileno | +             |        |
| 1-nitro-2-feniletano | +             | +      |
| $\alpha$ -copaeno    | +             |        |
| Cariofileno          | +             |        |
| $\beta$ -seleneno    | +             |        |
| Eugenol              |               | +      |
| Metileugenol         |               | +      |
| $\alpha$ -seleneno   |               | +      |

Tabela 3 – Componentes voláteis identificados na espécie *Aniba canelilla* KUNTH

O perfil químico obtido da espécie *Aniba canelilla* KUNTH corrobora com os resultados encontrados por Taveira e colaboradores (2003). Além disso, de acordo com a literatura, a porcentagem de 1-nitro-2-feniletano em outras espécies do gênero, em comparação com outras espécies do gênero. O composto 1-nitro-2-feniletano é utilizado em ensaios cardiovasculares, possui efeito laxante e outras propriedades (LHALOU et al, 2005).

Da análise do perfil químico da espécie de nome Murumuré, oito compostos foram identificados:  $\beta$ -pineno, *camphene*, careno,  $\alpha$ -terpineno, cimeno, *thujene* e felandreno. A tribo indígena utiliza a planta como erva medicinal. Não foi possível identificar o gênero do vegetal, já que os moradores da tribo a conhecem somente por “Murumuré”, e não foi possível encontrar nenhum relato de espécies com essa nomenclatura quando realizado o levantamento bibliográfico.

Os ensaios para *Myrcia* requerem novas análises, utilizando outras condições de operação devido à separação inadequada dos voláteis.

## 4 | CONCLUSÃO

Com a coleta das matrizes vegetais das espécies, foi possível determinar o rendimento dos óleos essenciais de cada, a partir das flores, das folhas e dos caules.

As análises químicas por GC-MS dos óleos das espécies determinaram o perfil químico de acordo com os componentes identificados. Os compostos a amostra de

Murumuré são, em maioria, compostos terpênicos, o que possibilita a aplicação de suas propriedades farmacológicas. Vale notar que Murumuré é um vegetal com perspectivas interessantes de estudo, vista a falta de informação bibliográfica sobre a espécie por esse.

A amostra de *Myrcia* não apresentou padrões de separação adequados, o que dificultou a identificação

## REFERÊNCIAS

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. **Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas.** Química Nova, vol. 32, n. 3, p. 588-594. SP. 2009.

FONSECA, M. C. M.; LEHNER, M. S.; GONÇAVES, M. G.; PAULA JUNIOR, T. J.; SILVA, A. F.; BONFIM, F. G. P.; PRADO, A. L. **Potencial de óleos essenciais de plantas medicinais no controle de fitopatógenos.** Rev. Bras. Pl. Med., Campinas, vol. 17, n. 1, p. 45-50. 2015.

LHALOU, S.; MAGALHÃES, C. J. P. **Cardiovascular effects of the essential of *Aniba canelilla* bark in normotensive rats.** Journal of Cardiovascular Pharmacology, vol. 46 (1), p. 412-421. 2005.

TAVEIRA, F. S. N.; de LIMA, W. N.; ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G. S. **Seasonal essential oil of *Aniba canelilla*.** Biochemical Systematics and Ecology, vol. 31 (1), p. 69-75. 2003.

## INFLUÊNCIA DOS EXTRATOS BRUTOS DE AÇAÍ E PITANGA SOBRE A ATIVIDADE DE GLUTATIONA S-TRANSFERASE ESPECÍFICA CEREBRAL DE RATO

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 06/10/2020

### Taís da Silva Rosa

IFMT campus Alta Floresta, Departamento de  
Ensino  
Alta Floresta – MT  
<http://lattes.cnpq.br/2936828027418628>

### Felipe Boz Santos

IFMT campus Alta Floresta, Departamento de  
Ensino  
Alta Floresta – MT  
<http://lattes.cnpq.br/8276344117272767>

### Cristiane Martins Cardoso

Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro (UFRRJ), Departamento de Química,  
Seropédica – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/3610279707231709>

**RESUMO:** Existem diversas substâncias capazes de prejudicar o funcionamento do organismo diretamente ou induzindo a formação de outros compostos prejudiciais às células, e que por isso, precisam ser eliminadas. As células dispõem de mecanismos que levam à eliminação desses compostos tóxicos e que conferem proteção e manutenções das condições de equilíbrio. O processo de eliminação de compostos tóxicos ocorre principalmente com participação de enzimas de biotransformação como as pertencentes a família Glutathione S-transferase (GST). Compostos bioativos presentes em vegetais, principalmente frutas,

são constantemente relatados por possuírem compostos bioativos que podem agir diretamente na célula ou atuar influenciando positiva ou negativamente a atividade de enzimas de biotransformação. Neste trabalho, o objetivo foi determinar a capacidade de compostos presentes em extratos brutos de açaí e pitanga em alterar a atividade da enzima GST, em sua isoforma *mu*. Os resultados encontrados indicam que a isoforma *mu* da enzima GST está presente em fração citosólica cerebral de ratos e ainda que esta isoforma sofre alteração em sua atividade quando exposta aos compostos bioativos presentes nos extratos brutos de açaí e de pitanga, tendo sua atividade reduzida consideravelmente com o extrato de pitanga (65%) e também com o extrato de açaí (39%). A ação de compostos bioativos sobre a atividade de enzimas importantes como as de biotransformação, em processo de desintoxicação celular, mostra a relevância da relação entre a alimentação e a melhor utilização destes compostos com a prevenção de doenças, uso em fármacos, garantindo maior tempo de permanência celular, ou diversas outras possibilidades de aplicação. Para isso, são necessários mais estudos que permitam compreender os mecanismos bioquímicos de atuação destes compostos sobre a atividades destas enzimas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biotransformação, GST $\mu$ , atividade enzimática, Açaí, Pitanga.

## INFLUENCE OF THE CRUDE EXTRACTS OF AÇAÍ AND PITANGA ON THE ACTIVITY OF GLUTATIONA STRANSFERASE SPECIFIC RAT BRAIN

**ABSTRACT:** There are several substances capable of impairing the functioning of the body directly or inducing the formation of other compounds harmful to cells, and therefore need to be eliminated. The cells have mechanisms that lead to the elimination of these toxic compounds and that provide protection and maintenance of equilibrium conditions. The process of elimination of toxic compounds occurs mainly with the participation of biotransformation enzymes such as those belonging to the family Glutathione S- transferase (GST). Bioactive compounds present in vegetables, mainly fruits, are constantly reported because they have bioactive compounds that can act directly on the cell or act by positively or negatively influencing the activity of biotransformation enzymes. In this work, the objective was to determine the capacity of compounds present in crude extracts of acai and pitanga in altering the activity of the GST enzyme in its mu isoform. The results found indicate that the mu isoform of the GST enzyme is present in the cerebral cytosolic fraction of rats and also that this isoform changes in its activity when exposed to the bioactive compounds present in the crude extracts of açaí and pitanga, having its activity reduced considerably with pitanga extract (65%) and also with acai extract (39%). The action of bioactive compounds on the activity of important enzymes such as biotransformation, in the process of cellular detoxification, shows the relevance of the relationship between food and the best use of these compounds with disease prevention, use in drugs, ensuring longer cell permanence time, or several other application possibilities. For this, further studies are needed to understand the biochemical mechanisms of action of these compounds on the activities of these enzymes.

**KEYWORDS:** Biotransformation, GST $\mu$ , enzyme activity, Açaí, Pitanga.

### 1 | INTRODUÇÃO

Existem diversas substâncias endógenas ou exógenas – chamadas de compostos xenobióticos – que são capazes de prejudicar o funcionamento do organismo e, por isso, precisam ser eliminadas. Para tanto, as células dispõem de mecanismos diversos que permitem essa eliminação e conseqüente proteção e manutenção da homeostase.

A eliminação de substâncias prejudiciais ao organismo ocorre principalmente por ação enzimática. A exemplo temos as enzimas que pertencem a família Citocromo P450 (CYP) e a família Glutathione S-transferase (GST). Estas têm função de conversão de substâncias originalmente lipofílicas em metabólitos mais hidrofílicos, o que facilita sua excreção (Gandolfi e Sipes, 1991).

A enzima GST, que participa da segunda fase da eliminação de compostos xenobioticos (Huber e Rodriguez-Amaya, 2008), possui diversas isoformas distribuídas pelos diversos órgãos do corpo onde são encontradas. As isoenzimas de GST, que são principalmente expressas no cérebro, fígado mas também já foram encontradas em outros tecidos (Hayes & Pulford, 1995); compreendem alfa, mu, pi, teta, kappa, sigma, zeta, e ômega, sendo as isoformas pi e mu as mais abundantes (Rao et al., 2014).

Os genes GSTM1 de GST classe *mu* ocorrem devido a uma deleção no gene, o que resulta em proteína específica com perda completa da funcionalidade. Esses genótipos nulos (com total ausência de proteína) já foram associados com risco de alteração de uma variedade de condições, incluindo o câncer, doenças cardiovasculares, e doença respiratória (Karam *et al.*, 2012; Sireesha *et al.*, 2012).

Devido às várias patologias associadas às enzimas de biotransformação, incluindo a GST $\mu$  (Andreazza e Grazziotin-Soares, 2006), muitos esforços têm sido feitos com o objetivo de avaliar os efeitos anti-genotóxicos de diversos alimentos, bem como descobrir compostos extraídos desses alimentos com possíveis efeitos sobre essas enzimas.

O entendimento do mecanismo de ação desses compostos bioativos, principalmente sua capacidade de influenciar positiva ou negativamente a atividade de enzimas de biotransformação, pode ser útil na elucidação do surgimento de várias patologias e na descoberta de caminhos que levem a prevenção ou a tratamento de tais patologias.

A presença de compostos fenólicos, tais como flavonóides, ácidos fenólicos e antocianinas contribuem para os efeitos benéficos de vários alimentos reportados na literatura. Alimentos como a pitanga, que contém quercetina, kaempferol e miricetina (Consolini *et al.*, 1999; Huber *et al.*, 2008); e o açaí, que contém grande quantidade de polifenóis, mais notadamente antocianidinas e flavonóides - com destaque para a quercetina, a orientina e seus derivados e as proantocianidinas (Hreinrich *et al.*, 2011; Pacheco-Palencia *et al.*, 2008). Alguns desses compostos já foram citados na literatura como potenciais moduladores da atividade de GST não específica.

O objetivo deste trabalho foi verificar a presença da isoforma de GST específica *mu* na fração citosólica de cérebro de rato, bem como determinar os efeitos que os extratos brutos de açaí e pitanga promovem na atividade da enzima GST específica *mu* cerebral de rato

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

A atividade da GST $\mu$  foi determinada a partir do uso de substrato específico dicloronitrobenzeno (DCNB), tendo como controle o resultado da atividade da enzima sem adição dos extratos de frutas. A atividade da isoforma *mu* da enzima GST citosólica cerebral de rato foi realizada segundo protocolo descrito por Habig *et al.* (1974), utilizando DCNB (1,2-dicloro-4-nitrobenzeno) como substrato e a absorvância do produto da reação lida a 345 nm.

A fração enzimática foi obtida a partir de amostras de cérebro de ratos Wistar machos que foram descongeladas, pesadas e homogeneizadas em homogeneizador Potter-Elvehj utilizando tampão fosfato de potássio 0,1 M. Após centrifugado, o sobrenadante, fração citosólica, foi recolhido, aliquoteado e armazenado em freezer (aproximadamente -20°C) até

sua utilização nos ensaios de atividade enzimática, e concentração proteica determinada segundo método de Peterson, 1977.

Os compostos bioativos presentes na polpa “*in natura*” triturada de açaí (*Euterpe oleracea*) e de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) – obtidas comercialmente- foram extraídos com água destilada na proporção sob agitação à temperatura ambiente. A solução foi filtrada e os extratos brutos obtidos foram utilizados no estudo da influência sobre a atividade enzimática.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados indicam a presença da isoforma GST $\mu$  em cérebros de ratos e a modificação na atividade proporcionada pelo uso dos extratos brutos de açaí e pitanga.

O ensaio de atividade controle da GST $\mu$  cerebral realizado mostrou que a atividade específica alcançada foi de 28,42 mmol/min/mg. Os resultados encontrados indicam a presença da isoforma GST $\mu$  em cérebro de ratos e a influência proporcionada pelo uso dos extratos brutos de açaí e pitanga. O uso dos extratos promoveu uma redução na atividade da isoforma GST $\mu$  em aproximadamente 65% e 39%, respectivamente, indicando uma possível diminuição da proteção celular contra compostos xenobióticos, como alguns inseticidas que tem sua biotransformação relacionada com a atividade da isoforma GST $\mu$ .

Além dos pontos relacionados a proteção celular, a redução da atividade de enzimas como a GST classe  $\mu$  tem grande potencial de desenvolvimento em pesquisa, uma vez que essa redução diminui a eficácia desse sistema de eliminação de compostos xenobióticos da célula, mantendo-os ativos por mais tempo.

### 4 | CONCLUSÕES

A capacidade que substâncias oriundas de alimentos tem de regular ou influenciar a atividade de enzimas de desintoxicação sugere que essas enzimas podem representar um elo essencial entre a alimentação e a prevenção de doenças, exigindo para isso mais estudos e o melhor conhecimento da ação bioquímica desses compostos com atividade biológica. Aparentemente, os extratos brutos de açaí e pitanga apresentam essa capacidade, influenciando negativamente a atividade da enzima GST classe  $\mu$  de forma a permitir, por exemplo, que essa redução da atividade seja utilizada para permitir que compostos xenobióticos, como fármacos, possam permanecer mais tempo agindo a nível celular.

## REFERÊNCIAS

Andreazza, A. C.; Soares, D. G.; Kehl, L. F.; Borella, M. L. L.; Salvador, M. **Transtornos neuropsiquiátricos e estresse oxidativo**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/271644681>. Acesso em 05/10/2020

GANDOLFI, A. J. & SIPES, I. G. **Biotransformation of toxicants**. In: Casarett and Doull's. Toxicology: The Basic Science of Poisons (C. D., KLAASSEN, org), pp. 88 – 126, 4<sup>th</sup> edition, New York, McGraw-Hill, Inc, 1991.

HABIG, W. H.; PABST, M. J.; JAKOBY, W. B. **Glutathione s-Transferases. The first enzymatic in mercapturic acid formation**. The J. of Biol. Chemistry, v.249, n.22, p.7130-7139, 1974.

HAYES, J. D.; PULFORD, D. J. The Glutathione S-Transferase Supergene Family: Regulation of GST\* and the Contribution of the Isoenzymes to Cancer Chemoprotection and Drug Resistance. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 30(6):445-600, 1995.

HEINRICH, M.; DHANJI, T.; CASSELMAN, I. **Açaí (Euterpe oleracea Mart.) – A phytochemical and pharmacological assessment of the species' health claims**. Phytochemistry Letters 4, 10- 21, 2011.

HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **Flavonóis e flavonas: fontes brasileiras e fatores que influenciam a composição em Alimentos**. Alim. Nutr., v.19, n. 1, p. 97- 108, 2008.

KARAM, R. A.; PASHA, F.; EL-SHAL, A. S.; RAHMAN, H. M. A.; GAD, D. M. **Impact of glutathione-S-transferase gene polymorphisms on enzyme activity, lung function and bronchial asthma susceptibility in Egyptian children**. Gene, v. 497, n. 2, p. 314–319, 2012.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; MERTENS-TALCOTT, S.; TALCOTT, S. T. **Chemical Composition, Antioxidant Properties, and Thermal Stability of a Phytochemical Enriched Oil from *Ac,ai* (*Euterpe oleracea* Mart.)**. J. Agric. Food Chem. 56, 4631–4636, 2008.

PETERSON, G. L. **A simplification of the protein assay method of Lowry et al. which is more generally applicable**. Analytical Biochemistry, v. 83, n. 2, p. 346-356, 1977. Doi: 10.1016/0003-2697(77)90043-4. 1977.

RAO, D. K.; SHAIK, N. A.; IMRAN, A.; MURTHY, D. K.; GANTI, E.; CHINTA, C.; RAO, H.; SHAIK, N. S.; AL-AAMA, J. Y. **Variations in the GST activity are associated with single and combinations of GST genotypes in both male and female diabetic patients**. Mol Biol Rep 41:841–848. 2014. DOI 10.1007/s11033-013-2924-5

SIREESHA, R.; BHAGYA LAXMI, S. G.; MAMATA, M.; YADAGIRI REDDY, P.; UPENDER GOUD, P.; VENKATESHWAR RAO, P.; BHANUPRAKASH REDDY, G.; VISHNUPRIYA, S.; PADMA, T. **Total activity of glutathione-S-transferase (GST) and polymorphisms of *GSTM1* and *GSTT1* genes conferring risk for the development of age related cataracts**. Experimental Eye Research. Volume 98, Pages 67-74. 2012.

## SELETIVIDADE E SENSIBILIDADE EM ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS USANDO POLÍMEROS COM IMPRESSÃO MOLECULAR: O CASO DO DICLOFENACO

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 20/08/2020

### Priscila Cervini

Universidade de São Carlos, Instituto de  
Química de São Carlos  
São Carlos – São Paulo  
<http://orcid.org/0000-0002-8677-9937>

### Abigail Vasconcelos Pereira

Universidade de São Carlos, Instituto de  
Química de São Carlos  
São Carlos – São Paulo  
<http://orcid.org/0000-0003-0303-1612>

### Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Universidade de São Carlos, Instituto de  
Química de São Carlos  
São Carlos – São Paulo  
<http://orcid.org/0000-0002-5186-3039>

**RESUMO:** Polímeros com impressão molecular (MIPs) encontram ampla aplicação em química analítica, principalmente no preparo de amostras nas técnicas de separação, mas também podem ser úteis na confecção de eletrodos compósitos modificados, visando aumentar sua sensibilidade e seletividade. No presente caso, polímeros derivados de metacrilato contendo diclofenaco de sódio como molécula molde foram preparados e caracterizados quanto à morfologia e porosidade por microscopia eletrônica de varredura. Também foram preparados polímeros sem impressão molecular (NIPs) para comparação. Esses polímeros foram usados na confecção

de eletrodos compósitos à base de grafite e poliuretana contendo em sua composição 2,5% (modificador, *m/m*) de MIP e/ou NIP. Os eletrodos foram usados na determinação de diclofenaco de sódio contido em três formulações comerciais e urina sintética, usando voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica, sob condições otimizadas. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos por HPLC com 95% de confiança (*t*-Student). Os MIPs apresentaram sensibilidade duas vezes maior que o eletrodo não modificado e três vezes maior que o dispositivo contendo os NIPs. Com relação a estudos de seletividade, apesar das interferências não poderem ter sido totalmente eliminadas, devido à similaridade estrutural, os MIPs apresentaram discriminação molecular em relação ao analito, frente a dois potenciais interferentes, o ácido meclofenâmico e o ácido mefenâmico, com estrutura e grupos funcionais similares ao diclofenaco.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polímeros com impressão molecular, Eletrodos compósitos, Diclofenaco, Seletividade, Voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica.

### SELECTIVITY AND SENSIBILITY IN COMPOSITES ELECTRODES MODIFIED WITH MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS: THE CASE OF THE DICLOFENAC

**ABSTRACT:** Molecularly imprinted polymers (MIPs) are frequently used in analytical chemistry mainly regarding sample preparation in separation techniques, but are increasing interest in the confection of modified composite

electrodes looking for improved sensitivity and selectivity. Methacrylate polymers containing sodium diclofenac as a template molecule were prepared and characterized by scanning electron microscopy. Non-imprinted polymers were also prepared for comparison. Such polymers were used as modifiers in graphite-polyurethane composite electrodes containing 2.5% MIP and/or NIP (modifier, *m/m*). The resulting devices were used in the determination of sodium diclofenac in three commercial pharmaceutical samples and in synthetic urine, using differential pulse anodic stripping voltammetry, under optimized conditions. The results were in agreement with those from HPLC within 95% of confidence interval according the *t*-Student test. Electrodes containing MIP as modifier presented sensitivities twice larger than the unmodified ones and three times larger than those containing NIPs. Concerning selectivity, although interferences could not be completely avoided due to the structure similarity, MIPs presented molecular discrimination even regarding the meclofenamic and mefenamic acids two potential interferents with structures and functional groups similar to the analyte.

**KEYWORDS:** Molecularly imprinted polymers, Composite electrodes, Diclofenac, Selectivity, Differential pulse anodic stripping voltammetry.

## 1 | INTRODUÇÃO

Materiais de carbono têm sido usados na preparação de eletrodos desde o século dezanove, quando Leclanché propôs a substituição dos eletrodos de cobre por carbono nas baterias de Volta, em 1860.

Ainda no final daquele século, Acheson desenvolveu procedimentos para preparar grafite artificialmente, tornando seu custo mais acessível e possibilitando a produção de eletrodos usados como anodos em células cloro-soda, além de diversas outras aplicações para eletrodos à base de carbono. Esse evento também popularizou e permitiu o uso de materiais à base de carbono como eletrodos em técnicas eletroquímicas (KINOSHITA, 1988).

As formas mais comuns de carbono disponíveis para o uso em eletroanálise são o carbono vítreo, fibras de carbono, além de grafites pirolítico e policristalino (MCCREERY e CLINE, 1996). Mais recentemente, o diamante dopado com boro tem sido utilizado com sucesso na confecção de eletrodos para a determinação de compostos orgânicos, em uma ampla faixa voltamétrica (PECKOV, MUSILOV e BAREK, 2009). Outros novos materiais incluem nanotubos de carbono nanoestruturados e grafeno (TANAKA e IJIMA, 2014).

No entanto, o pó de grafite continua sendo a escolha mais popular para o uso na preparação de eletrodos compósitos. A literatura aponta que eletrodos compósitos foram primeiro introduzidos por Adams, em 1958 (ADAMS, 1958), quando esse autor usou pasta de carbono e bromofórmio em uma configuração de poça.

Posteriormente, os eletrodos compósitos foram definidos por Tallman e Petersen (1990, p. 499) como "...um material consistindo de pelo menos uma fase condutora misturada com pelo menos uma fase isolante." Nos dias de hoje, é considerado que a fase isolante atua também como um aglutinante, enquanto a fase condutora é na maioria das vezes, a grafite.

Há muitas vantagens na preparação e uso de eletrodos compósitos à base de grafite e polímeros, tais como, facilidade e custo relativamente baixo de preparação; possibilidade do uso em uma ampla faixa de potenciais, inclusive na região anódica de potencial em que o mercúrio é facilmente oxidado; baixa suscetibilidade à passivação; facilidade de limpeza mecânica e eletroquímica; resistência a solventes; estabilidade mecânica, que permite o uso em análises em fluxo; a possibilidade de modificação tanto da fase condutora quanto da fase isolante, opções para moldagem em uma variedade de formas geométricas e portabilidade, devido ao tamanho pequeno e baixo peso. Além disso, se os polímeros são recicláveis, os dispositivos podem ser compatíveis com os conceitos de química verde.

Várias estratégias diferentes de montagem podem ser usadas, dependendo do polímero usado na preparação do compósito. Os métodos mais comuns são termomoldagem, compressão mecânica de pós em comprimidos, polimerização *in situ* do monômero e grafite, derretimento do aglutinante seguido da mistura e resfriamento, e dissolução do polímero em um solvente apropriado com a adição do grafite e então evaporação do solvente.

Uma dificuldade encontrada foi que alguns desses aglutinantes utilizados na fabricação de eletrodo têm a característica indesejável de inchaço durante seu uso em meio aquoso, provocando problemas na resposta do eletrodo, devido à variação na área ativa do dispositivo. Para minimizar esse problema tem sido proposto o uso de polímeros de poliuretana derivados de óleo vegetal (MENDES, CLARO-NETO e CAVALHEIRO, 2002).

A ligação uretana foi descoberta por Wurtz em 1849 (WURTZ, 1849), enquanto a produção de polímeros de poliuretana foi proposta por Bayer em 1947 (WOODS, 1987). O desenvolvimento das poliuretanas derivadas do óleo de mamona vem desde a década de 1940, quando elas foram usadas como tintas e vernizes.

Com o advento de polióis tipo poliéter de baixo custo derivados de petróleo no fim da década de 1950, o uso de derivados químicos de óleos vegetais se tornou restrito às aplicações especiais (CLARO-NETO, 1997). Mais recentemente, esses materiais têm atraído novamente a atenção, devido à busca por materiais ambientalmente mais amigáveis. O uso de poliuretanas derivadas de óleo vegetal oferece muitas vantagens adicionais àquelas descritas acima para eletrodos compósitos a base de grafite e polímeros. Entre outros benefícios, elas oferecem menor risco ao meio ambiente, porque são matérias-primas naturais, de fontes renováveis; podem ser curadas à baixas temperaturas; por serem bicomponentes, facilitam a preparação e incorporação de modificadores; sua hidrofobicidade auxilia a evitar efeitos de inchaço, tornando-as fáceis de moldar nas formas necessárias e são quimicamente resistentes para uso em solventes não aquosos.

Em comum com as poliuretanas em geral, aquelas derivadas de óleos vegetais apresentam muitos grupos funcionais pendentes em sua estrutura, que podem ser úteis para interações com analitos orgânicos e inorgânicos, atraindo-os para a superfície do eletrodo em um tipo de pré-concentração (MENDES, CLARO-NETO e CAVALHEIRO, 2002).

## 21 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO ELETRODO COMPÓSITO À BASE DE GRAFITE E POLIURETANA

A preparação do compósito envolve a mistura mecânica de grafite e o polímero, nas proporções adequadas, em um almofariz de vidro. A duração desse procedimento é limitada pelo tempo de cura do polímero. No caso da poliuretana derivada do óleo vegetal, este tempo é em torno de 10 minutos, embora a cura completa ocorra somente após 24 horas, a 25 °C (MENDES, CLARO-NETO e CAVALHEIRO, 2002).

Após a mistura homogeneizada, essa pode ser transferida a uma prensa para extrudar tarugos; ou ser impressa sobre uma matriz, formando um filme; ou em outra forma desejada.

A poliuretana vegetal usada no presente estudo foi uma resina bicomponente, consistindo de um polioli e um pré-polímero (correspondente ao adesivo ou endurecedor, em termos comerciais). A mistura dos componentes permaneceu líquida até a cura, possibilitando que o compósito final fosse moldado, nesse caso, como tarugos. Depois da cura, eles foram cortados no tamanho desejado, anexados a um fio de cobre para contato elétrico, com epóxi de prata e, então, selados com resina epóxi dentro de um tubo de vidro. Finalmente, o excesso dessa resina foi removido da superfície do eletrodo por abrasão com lixa e polimento em um feltro contendo diferentes granulometrias de alumina, seguido por uma limpeza em ultrassom com água e isopropanol.

## 31 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO À BASE DE GRAFITE E POLIURETANA

Modificações podem ser feitas para conferir melhor desempenho ao eletrodo em termos de sensibilidade e seletividade, como proposto inicialmente por Kuwana e French (1964) para pastas de carbono. Esses dispositivos, que incluem um modificador na superfície ou no corpo do eletrodo são conhecidos como eletrodos modificados quimicamente (MURRAY, 1992). Os modificadores podem aumentar tanto a sensibilidade quanto a seletividade do eletrodo resultante, podendo ser útil na pré-concentração, extração, prevenção de adsorção e muitos outros procedimentos.

Na maioria das aplicações, a modificação é realizada na superfície do eletrodo, por deposição ou crescimento de filmes. A maior desvantagem dessa estratégia é que quando a superfície é renovada, a camada do modificador é perdida e uma nova modificação deve ser feita, o que pode levar a problemas de reprodutibilidade e aumento de custo e diminuição da frequência analítica (aumento no tempo de análise).

A natureza bicomponente da poliuretana possibilita realizar a modificação na etapa de homogeneização, incorporando o modificador junto com o grafite durante a preparação do compósito que será formado no corpo do eletrodo. Considerando que um material homogeneizado foi obtido, o processo de renovação resulta em uma nova superfície

modificada. O uso de uma composição otimizada leva à exposição de uma quantidade apropriada de modificador após preparação da superfície, por polimento.

## 4 | POLÍMEROS COM IMPRESSÃO MOLECULAR

A busca pela melhoria na seletividade em sensores analíticos passou por várias estratégias, incluindo a preparação de materiais inspirados pela formação de anticorpos, na qual um antígeno foi usado como molécula-molde para construir uma cadeia polipeptídica. O resultado foi uma estrutura capaz de realizar reconhecimento molecular (PAULING, 1940).

Tal conceito levou à preparação de polímeros com impressão molecular (MIP, do inglês, *molecularly imprinted polymers*), também chamados de materiais biomiméticos (MASQUÉ, MARCÉ e BORRULL, 1998; MAYES e MOSBACH, 1997). Esses materiais consistem de uma estrutura polimérica tridimensional rígida constituída ao redor de uma molécula-molde (também chamada de analito alvo), que poderia atuar de maneira similar ao anticorpo. Isso significa que o MIP poderia desempenhar seletivamente o reconhecimento molecular. A molécula-molde pode interagir com os grupos funcionais pendentes na matriz do polímero por meio de forças covalentes ou atrativas. Após polimerização, a molécula-molde pode ser removida por extração com solvente, gerando uma cavidade com seu tamanho e forma, em que outra molécula pode ser ligada durante a pré-concentração, resultando em uma interação seletiva do MIP com essa molécula.

A preparação de polímeros orgânicos impressos com moléculas-molde orgânicas foi descrita somente em 1972, por Wulff e Sarhan (1972) e Takagishi e Klotz (1972). No mesmo ano, esses últimos autores demonstraram que as ligações de moléculas pequenas em um polímero orgânico poderiam ser melhoradas introduzindo terminações hidrofóbicas e que o tipo de ligação era diferente daquelas de um polímero hidrofílico. Em 1981, Arshady e Mosbach (1981, p. 687) descreveram a preparação de um MIP baseado somente em interações não-covalentes.

Um dos aspectos mais interessantes da impressão molecular é a possibilidade de usar o material resultante na determinação de vários analitos representados por moléculas pequenas, tais como fármacos, pesticidas, aminoácidos, açúcares, entre outros. Entretanto, substâncias orgânicas maiores, tais como pesticidas e proteínas ainda são um desafio (HAUPT e MOSBACH, 2000), devido ao grande número de grupos funcionais, que tornam a impressão pouco seletiva.

A preparação de impressão molecular diretamente na superfície do substrato representa uma solução possível à acessibilidade e transferência de massa de biomoléculas maiores, oferecendo maior controle na orientação e densidade de sítios ativos. Embora isso resulte em uma detecção mais rápida e precisa do analito, ainda não fornece uma regra geral para o procedimento de impressão. Então, protocolos convencionais devem ser adaptados de acordo com a molécula-molde a ser usada.

## 51 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREPARAÇÃO E USO DE MIPS NA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS

A aplicabilidade dos MIPS em diferentes áreas da química analítica implica que o procedimento de preparação dos materiais deveria ser escolhido de acordo com a técnica e a molécula-molde. Portanto, a técnica de preparação de um MIP para extração de fase sólida (SPE) é diferente daquela de um MIP para uso como modificador de eletrodo.

A primeira abordagem na preparação do MIP é a escolha do monômero apropriado para a molécula a ser usada. A molécula deve conter grupos funcionais em sua estrutura que possam interagir fortemente com aquelas no monômero, para produzir espécies estáveis. A interação entre o monômero e a molécula pode ser covalente ou não covalente, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, iônica ou hidrofóbica (AL-KINDY e BADÍA, 2000). Certamente, aqueles preparados a partir de ligações covalentes apresentam mais sítios seletivos, devido à uniformidade resultante da ligação mais específica. Entretanto, este tipo de material é limitado pelas escolhas mais restritas das moléculas-molde. Por outro lado, MIPS resultantes de interações não covalentes entre a molécula-molde e monômeros frequentemente apresentam sítios com tamanhos de cavidades menos uniformes, mas podem ser usados para vários analitos (ANDERSSON, SELLERGREN e MOSBACH, 1984; D'SOUSA *et al.* 1999). Alternativamente, impressões covalentes e não covalentes podem ser combinadas durante a síntese. Tradicionalmente, MIPS são preparados pela polimerização em *bulk*, seguido de moagem e finalmente as partículas são classificadas por peneiramento. Entretanto, o uso de tal procedimento resulta em partículas cujas dimensões são dependentes do procedimento de moagem e podem resultar em formas irregulares e uma faixa de tamanhos que depende do conjunto de peneiramento.

Outro parâmetro importante a ser considerado na preparação de MIP é o solvente que, além de fornecer um meio em que tanto a molécula quanto o monômero sejam solúveis, também não pode interferir na interação entre eles (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Dependendo da estratégia empregada na preparação do sensor, ela pode envolver o uso de mediadores, tais como enzimas, para promover a transferência eletrônica ou para ser estritamente controlada pela molécula e o transdutor. No segundo caso, o MIP é usado como um suporte para selecionar o analito pela cavidade e não influencia na transferência eletrônica (BLANCO -LOPEZ *et al.* 2004; WARSINKE e NAGEL, 2006). A principal vantagem do uso do MIP como modificador de eletrodo na detecção voltamétrica ou amperométrica é a possibilidade de apresentar seletividade, incluindo enantiosseletividade, como descrito por Trojanowicz e Wcislo (2005).

Quanto à extração da molécula-molde, essa também depende da estratégia de preparação do sensor. Se o MIP é preparado e então incorporado no sensor, a molécula é geralmente extraída por refluxo em um solvente apropriado, sob condições otimizadas de

tempo, temperatura, pH, entre outros. Entretanto, quando o MIP é preparado diretamente na superfície do sensor, a molécula é geralmente removida pela lavagem do filme resultante, em um solvente apropriado, nas condições adequadas, que devem ser otimizadas para cada caso.

A montagem de filmes sobre as superfícies dos eletrodos é certamente a estratégia mais frequentemente usada para a preparação de eletrodos modificados com MIP. Essa montagem pode ser realizada por métodos tais como, preparação de filmes de sistemas sol-gel, eletropolimerização, gotejamento ou *spin coating*, e copolimerização de misturas contendo a molécula-molde e os monômeros. A modificação do corpo do eletrodo também já foi descrita, mas em uma quantidade menor de trabalhos (CERVINI e CAVALHEIRO, 2009; CLARINDO *et al.* 2020; PEREIRA, CERVINI e CAVALHEIRO, 2014). Esse processo está ilustrado na Figura 1, usando o analito diclofenaco como molécula-molde.

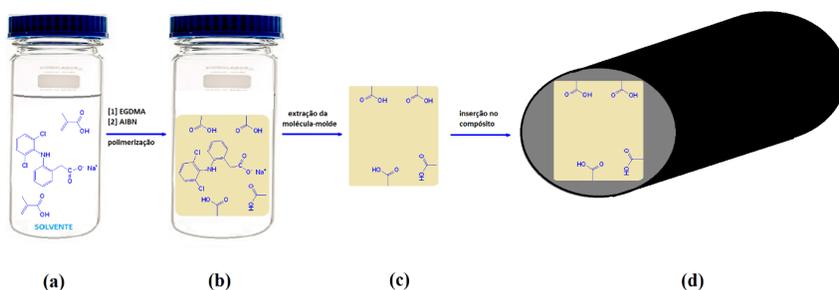


Figura 1 - Montagem do polímero com impressão molecular usado como modificador do eletrodo compósito. a) Mistura de solvente, monômero, agente de polimerização e molécula-molde, usando ácido metacrílico e diclofenaco como exemplo; b) polímero contendo diclofenaco como molécula-molde ligada aos grupos funcionais; c) polímero impresso após extração da molécula-molde, resultando em grupos funcionais pendentes e uma cavidade específica; d) polímero impresso com grupos pendentes e cavidade inserida no compósito de grafite poliuretana.

Dessa forma, grafite e poliuretana foram usados para preparar eletrodos compósitos modificados com MIP, utilizando diclofenaco (DCF) como molécula-molde, depois da otimização do tamanho das partículas e quantidade de MIP no compósito, visando avaliar o efeito da presença do modificador na seletividade e sensibilidade do dispositivo resultante.

Para a caracterização do sensor foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das partículas de MIP e NIP, que é o polímero sem impressão molecular, utilizado para comparação, as quais estão apresentadas nas Figuras 2.a,c, respectivamente.

Foi possível observar que as partículas de MIP apresentaram maior porosidade e distribuição irregular de tamanho (Figs. 2.a,c), em relação às partículas de NIP (Fig. 2.b,d), que mostraram um arranjo mais compacto e distribuição regular de tamanho.

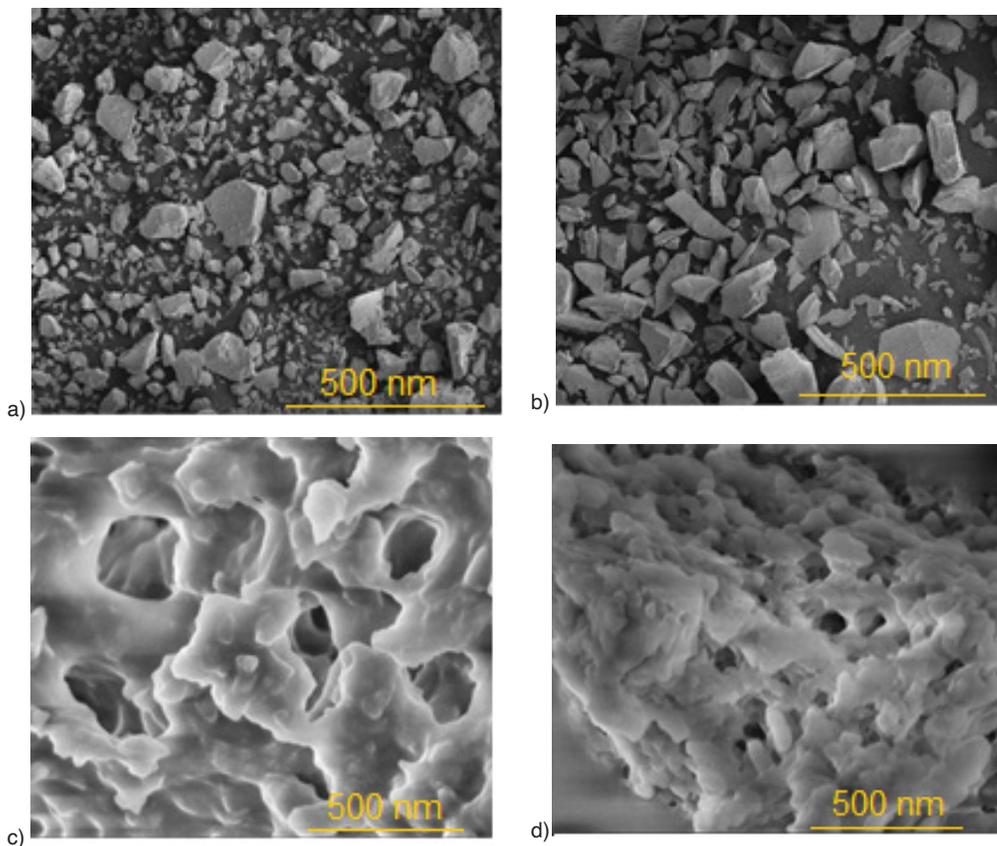


Figura 2 – Micrografias das partículas de MIP (a,c) e NIP (b,d).

Magnificações 250x (a,b) e 200.000x (c,d).

A aplicabilidade desses eletrodos compósitos de grafite e poliuretana modificados com MIP (EGPU-MIP) utilizando diclofenaco como molécula-molde foi demonstrada pela determinação de diclofenaco em amostras farmacêuticas e urina sintética. Os melhores resultados foram obtidos usando 2,5 % (*m/m*) de MIP em uma matriz com tamanho de partícula de 150  $\mu\text{m}$ . Um limite de detecção ao nível de  $\text{nmol L}^{-1}$  foi encontrado nas condições experimentais otimizadas.

Adicionalmente, houve um ganho de mais de 200 % na intensidade de corrente, quando comparada ao eletrodo compósito de grafite e poliuretana modificados com NIP (EGPU-NIP) e 100 % em relação ao EGPU sem modificação. Isso pode ser explicado pela capacidade de atração do analito pelas cavidades presentes no MIP, as quais não estão presentes no eletrodo EGPU não modificado. Já a presença das partículas de NIP, promove a substituição de sítios eletroativos na superfície do eletrodo, além de não favorecer a pré-concentração do analito, promovendo diminuição da corrente.

O resultado da aplicação desses sensores na determinação de diclofenaco em três formulações farmacêuticas comerciais e urina sintética (LAUBE, MOHR e HESSE, 2001) sob condições otimizadas, usando voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica (DPASV) é apresentado na Tabela 1. Tais condições foram velocidade de varredura 10 mV s<sup>-1</sup>, amplitude de pulso 50 mV, tempo de acumulação 300 s e potencial de acumulação 0,20 V, em ácido perclórico com 10 % de acetonitrila.

| Amostra             | Conteúdo por comprimido / mg |            |        | Erro relativo / % |                |                | Recuperações |
|---------------------|------------------------------|------------|--------|-------------------|----------------|----------------|--------------|
|                     | Rotulado                     | DPASV      | HPLC   | E <sub>1</sub>    | E <sub>2</sub> | E <sub>3</sub> |              |
| Biofenac®           | 50,0                         | 49 ± 5     | 48 ± 1 | -2,1              | -3,8           | 1,5            | 101 ± 3      |
| Diclofenaco Sódico® | 50,0                         | 47,2 ± 0,3 | 50 ± 2 | -5,7              | -1,3           | -4,6           | 102 ± 3      |
| Voltaren®           | 50,0                         | 50 ± 2     | 50 ± 1 | -0,5              | -0,6           | 0,1            | 102 ± 3      |
| Urina sintética     | -                            | -          | -      | -                 | -              | -              | 101 ± 2      |

Tabela 1 - Determinação de diclofenaco em formulações farmacêuticas e urina sintética em DPASV, usando o 2,5 EGPU-MIP

$$E_1 = \text{DPASV vs rotulado: } [(DPASV - \text{rotulado}) / \text{rotulado}] \times 100 \%$$

$$E_2 = \text{HPLC vs rotulado: } [(HPLC - \text{rotulado}) / \text{rotulado}] \times 100 \%$$

$$E_3 = \text{DPASV vs HPLC: } [(DPASV - HPLC) / HPLC] \times 100 \%$$

Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no nível de confiança de 95%, de acordo com o teste *t*-Student. Recuperações entre 101 e 102 % foram obtidas.

Também foi possível discriminar os sinais de moléculas estruturalmente similares, como o ácido meclofenâmico (AMCFN) e o ácido mefenâmico (AMFN), que contém grupos funcionais também presentes no diclofenaco, conforme apresentadas na Figura 3.

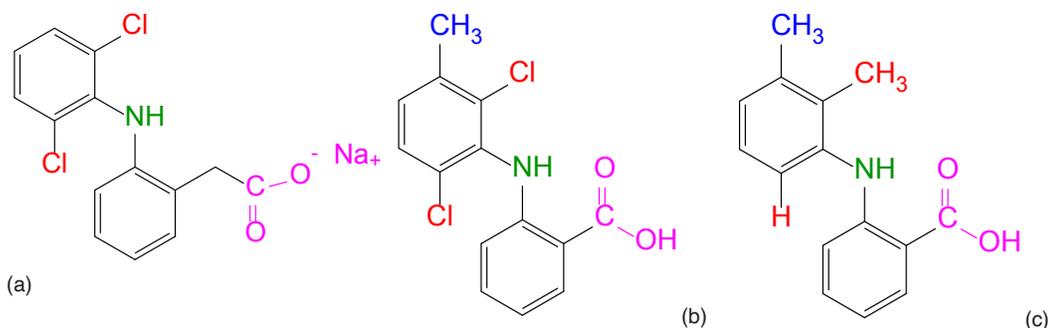


Figura 3 – Fórmula estrutural do (a) DCF, (b) AMCFN e (c) AMFN.

Quando  $150 \text{ nmol L}^{-1}$  de DCF foram determinados na presença de 75, 150 e 300  $\text{nmol L}^{-1}$  de AMCFN, ocorreram interferências em todos os casos, porém, em menor porcentagem, 13,3; 4,00 e 2,30 %, respectivamente, para o eletrodo 2,5 % EGPU-MIP, quando comparadas ao eletrodo 2,5 % EGPU-NIP, com interferências de 44,3; 28,0 e 6,40 %, respectivamente.

Estes resultados sugerem que, mesmo havendo interferência, o MIP forneceu um grau de discriminação maior entre o analito e o interferente quando comparado ao NIP, mesmo com a similaridade entre o DCF e o AMCFN. Portanto, o EGPU modificado com MIP tem sua seletividade aumentada em relação ao dispositivo modificado com NIP, o que demonstra que essa característica pode ser melhorada, nesse caso.

O mesmo procedimento foi realizado com o interferente AMFN. Nesse caso, apesar da maior interferência observada nos dois eletrodos, o dispositivo contendo MIP apresentou melhor desempenho em termos de seletividade, que aquele contendo o NIP. Os resultados de interferência foram -6,20; 77,6 e 323 %, respectivamente, para o eletrodo 2,5% EGPU-MIP e -22,8; 231 e 693 %, respectivamente, para o eletrodo 2,5% EGPU-NIP.

A interferência relativamente elevada foi atribuída à coincidência nos potenciais de pico de oxidação do analito e do interferente. Entretanto, a menor interferência no caso do MIP mostra que o modificador é capaz de promover a discriminação entre analito e interferente com maior eficácia que o NIP, apesar da semelhança estrutural das duas espécies.

Assim, fica demonstrado que não apenas o efeito conformacional apresenta um papel importante na seletividade, mas também a resposta voltamétrica referente aos processos de oxido-redução dos grupos funcionais presentes no interferente, podem afetar a seletividade.

## 6 | CONCLUSÕES

Foi possível preparar polímeros molecularmente impressos derivados do ácido metacrílico, com o diclofenaco como molécula-molde. A presença das cavidades referentes a esse composto resultou em partículas poliméricas menos uniformes em termos de tamanho e com poros maiores, quando comparado com o mesmo polímero sem a impressão molecular.

Os eletrodos confeccionados usando o polímero com impressão molecular apresentaram maior sensibilidade em relação ao eletrodo não modificado, usando DPASV e condições de composição eletródica e parâmetros experimentais devidamente otimizados.

Com relação à seletividade, talvez a característica mais marcante esperada dos eletrodos modificados com os MIPs seja a discriminação molecular, mesmo na presença de espécies com estrutura muito semelhante à do analito e com resposta voltamétrica em potencial semelhante. As interferências observadas no eletrodo contendo o MIP como

modificador foram significativamente menores que aquelas observadas no dispositivo contendo o NIP. Entretanto, uma vez que foram escolhidos interferentes com grande similaridade estrutural, essas interferências não foram completamente eliminadas.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, R. N. Carbon Paste Electrodes. **AnalChem**, v. 30, p. 1576-1576, 1958.

AL-KINDY, S.; BADÍA, R. Molecularly imprinted polymers and optical sensing applications. **CritRevAnalChem**, v. 30, n. 4, p. 291–309, Julho. 2000.

ANDERSSON, L.; SELLERGREN, B.; MOSBACH, K. Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers. **TetrahedronLett**, v. 25, n. 45, p. 5211–5214, 1984.

ARSHADY, R.; MOSBACH, M. Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization. **MacromolChemPhys**, v. 182, p. 687–692, Setembro. 1981.

BLANCO-LOPEZ, M. C.; GUTIERREZ-FERNANDEZ, S.; LOBO-CASTANON, M. J.; MIRANDA-ORDIERES, A. J.; TUNON-BLANCO, P. Electrochemical sensing with electrodes modified with molecularly imprinted polymer films. **AnalBioanalChem**, v. 378, n. 8, p. 1922–1928, Maio. 2004.

CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of the Analytical Potentialities of a Composite Electrode Modified with Molecularly Imprinted Polymers. **AnalLett**, v. 42, n. 13, p. 1940-1957, Setembro. 2009.

CLARINDO, J. E. S.; VIANA, R. B.; CERVINI, P.; SILVA, A. B. F.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of Tetracycline Using a Graphite-Polyurethane Composite Electrode Modified with a Molecularly Imprinted Polymer. **AnalLetters**, v. 53, n. 12, p. 1232-1255, Fevereiro. 2020.

CLARO-NETO, S. **Caracterizações físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 153p. Tese (Doutorado em Química (Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

D'SOUSA, S. M.; ALEXANDER, C.; CARR, S. W.; WALLER, A. M.; WHITCOMBE, M. J.; VULFSON, E. N. Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition. **Nature**, v. 398, n. 6728, p. 593–597, Abril. 1999.

HAUPT, K.; MOSBACH, K. Molecularly Imprinted polymers and their use in biomimetic sensors. **ChemRev**, v. 100, n. 7, p. 2495–2504, Junho. 2000.

KINOSHITA, K. **Carbon materials. Carbon-electrochemical and physicochemical properties**. 1 ed. New York: Wiley, 1988. p. 560.

KUWANA, T.; FRENCH, W. H. Electrooxidation or reduction of organic compounds into aqueous solutions using carbon paste electrodes. **AnalChem**, v. 36, n. 1, p. 241-242, Janeiro. 1964.

LAUBE, N.; MOHR, B.; HESSE, A. Laser-probe-based investigation of the evolution of particle size distributions of calcium oxalate particles formed in artificial urines, **JCrystGrowth**, v. 233, n. 1-2, p. 367–374, Novembro. 2001.

- MASQUÉ, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. **TrendsAnalChem**, v. 17, n. 6, p. 384–394, Junho-Julho. 1998.
- MAYES, A. G.; MOSBACH, K. Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry? **TrendsAnalChem**, v. 16, n. 6, p. 321–332, Junho-Julho. 1997.
- MCCREERY, R. L. CLINE, K. K. Carbon electrodes. *In* Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. **Laboratory Techniques in electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1996, p. 293-332.
- MENDES, R.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a new rigid carbon–castor oil polyurethane composite as an electrode material. **Talanta**, v. 57 n. 5, p. 909–917, Julho. 2002.
- MURRAY, R. W. **Techniques of Chemistry: Molecular Design of Electrode Surfaces**. 1 ed. New York: Wiley-Interscience, 1992, p. 448.
- PAULING, L. J. A theory of the structure and process of formation of antibodies. **JAmChemSoc**, v. 62, n. 10, p. 2643–2657, Outubro. 1940.
- PECKOV, K.; MUSILOV, J.; BAREK, J. Boron-Doped Diamond Film Electrodes - New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances. **CritRevAnalChem**, v. 39, n. 3, p. 148–172, Julho. 2009.
- TAKAGISHI, T.; KLOTZ, I. M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. **Biopolymers**, v. 11, n. 2, p. 483-491, Janeiro. 1972.
- TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite Electrodes for Electroanalysis: Principles and Application. **Electroanal**, v. 2, p. 499-510, Outubro. 1990.
- TANAKA, K.; IJIMA, S. **Carbon Nanotubes and Graphene**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, p. 458.
- TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) em técnicas de extração e separação. **QuimNova**, v. 28, n. 6, p. 1076–1086, Dezembro. 2005.
- TROJANOWICZ, M.; WCISLO, M. Electrochemical and piezoelectric enantioselective sensors and biosensors. **AnalLett**, v. 38, n. 4, p. 523–547, Março. 2005.
- PEREIRA, A. V.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Do voltammetry electrodes modified with MIPs really work? The role of large molecules: *folic acid* as a probe. **AnalLett**, v. 6, n. 17, p. 6658-6667, Julho. 2014.
- WARSINKE, A.; NAGEL, B. Towards separation-free electrochemical affinity sensors by using antibodies, aptamers and molecularly imprinted polymers—A review. **AnalLett**. v. 39, n. 13, p. 2507–2556, Fevereiro. 2007.
- WOODS, G. B. **The ICI Polyurethanes Book**. 1 ed. NewYork: John Willey, 1987, p. 344.

WULFF, G.; SARHAN, A. Über die Anwendung von enzymanalog gebauten Polymeren zur Racemattrennung. **AngewChem**, v. 84, n. 8, p. 364–8, Abril. 1972.

WURTZ, A. Justus Liebigs. **AnalChem**, v. 71, p. 326, 1849.

## PRODUÇÃO DE COMPÓSITO TRICOMPONENTE A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM E RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 28/09/2020

**Giovanna Coelho Bosso**

Escola Estadual Educador Pedro Cia  
Santo André – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/9172188466685333>

**RESUMO:** A produção nacional de amendoim atualmente está na casa de trezentas toneladas, sendo que, a porcentagem de casca na produção está na ordem de trinta por cento, o que poderiam ser aproveitados pela indústria, uma vez que possui alta carga de resíduos fibrosos. Da mesma forma, os resíduos de mármore e granitos gerados pelas marmorarias, são descartados sem nenhuma utilização. O objetivo deste trabalho é a produção de um compósito utilizando cascas de amendoim trituradas e resíduos de marmoraria com resina epóxi. O método de produção utilizado foi executado a partir do preparo das cascas de amendoim trituradas e do resíduo seco de mármore e granitos em pó triturado em uma fase resinosa. Para análise de controle de qualidade, foram estabelecidos critérios de resistência a agentes químicos e testes mecânicos. Os resultados demonstraram que a utilização de cascas de amendoim e pó de mármore e granitos com resina epóxi são viáveis como compósito, tornando-se assim, mais uma opção para o aproveitamento desses resíduos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reutilização, Partículas, Sólidas, Resina, Sustentabilidade.

### PRODUCTION OF TRICOMPONENT COMPOSITE FROM PEANUT SHELL AND ORNAMENTAL ROCK WASTE

**ABSTRACT:** The national production of peanuts is currently around three hundred tons, and the percentage of shell in production is in the order of thirty percent, which could be used by the industry, since it has a high load of fibrotic waste. Similarly, marble and granite waste generated by the marble is disposed of without any use. The aim of this work is the production of a composite using crushed peanut shells and marbling residues, with epoxy resin. The production method used was carried out from the preparation of ground peanut shells and the dry residue of crushed marbles and granites into a resin phase. For quality control analysis, chemical resistance criteria and mechanical test were established. The results demonstrated that the use of peanut shells and marble and granite powder as epoxy resin are viable as a composite, thus becoming another option for the utilization of these residues.

**KEYWORDS:** Reuse, Particles, Solid, Resin, Sustainability.

## 1 | INTRODUÇÃO

No âmbito da contemporaneidade, a consolidação do sistema capitalista, que defende o acúmulo de capital, mostra-se extremamente presente através da globalização, instigando a disparidade comercial entre as nações, que visam o fortalecimento de suas economias.

Dentro de tal aspecto, tanto o setor agrícola quanto o industrial, a partir de seus intensos ciclos produtivos, acabam por gerar uma série de resíduos em larga escala, que são comumente descartados de maneira incorreta, impossibilitando a reutilização de alguns destes na produção de materiais com caráter sustentável e causando impactos negativos ao meio ambiente.

Em vista deste fator, as crescentes indústrias brasileiras, que utilizam a madeira de reflorestamento do gênero *Pinus*, estão investindo em materiais lignocelulósicos residuais para a fabricação de painéis de partículas aglomeradas (GATANI et al. 2013).

Com relação aos resíduos agrícolas, o amendoim, que se trata de um grão da família leguminosa pertencente à espécie *Arachis Hypogaea L.* (GONÇALVES, 2004 apud NUNES, 2014), tem adquirido grande notoriedade no território nacional. Isto devido ao fato da cultura deste produto apresentar alta relevância no cenário econômico do Brasil, representando atualmente 150.000ha plantados no país, os quais cerca de 80% encontram-se no estado de São Paulo (CONAB, 2009 apud BARBIRATO, 2014).

A fração da casca de amendoim representa atualmente 30% da produção dos grãos “in natura”, evidenciando que a produção de amendoins com casca no Brasil, durante a safra de 2012, foi de aproximadamente 296 mil toneladas, este resíduo agroindustrial torna-se abundante e favorável ao desenvolvimento de produtos reciclados, como os painéis de partículas (GATANI et al. 2013).

Já no contexto dos processos fabris que são postos em prática dentro das indústrias, têm-se a formação de resíduos sólidos em quantidades alarmantes, sendo estes provenientes principalmente das indústrias de rochas ornamentais, que apresentam certo destaque nacional e se utilizam de materiais como o mármore, o granito, a gnaisse e a ardósia (ABIROCHAS, 2011 apud ALMEIDA, 2014). Entretanto, estes resíduos, por não possuírem um direcionamento definido, transformam-se em agentes prejudiciais à biosfera, contribuindo para o aumento de poluentes nesta.

No ano de 2007, segundo estudos de Destefani (2009) a respeito da produção de rochas ornamentais no Brasil, gerou-se cerca de 680 mil metros cúbicos de resíduos de rochas em volume, sendo esta quantidade equivalente a aproximadamente 1,8 milhões de toneladas resíduos.

Refletindo diante desta problemática de resíduos sólidos, o presente trabalho objetiva a produção de um novo compósito a partir da casca de amendoim triturada, em junção com subprodutos provenientes de rochas ornamentais e a resina epóxi, visando à formação de um material sustentável em que se aplica a reutilização destas partículas, a favor do meio ambiente.

O descarte incorreto de resíduos sólidos é um fator recorrente em diversos ramos da sociedade atual, mas que culminam em um mesmo problema, os malefícios causados ao meio ambiente. Partindo deste princípio e tendo em vista a Lei nº 12.305/10 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, em seu artigo 3º inciso XIV, que estabelece a

reciclagem como “processo de transformação dos resíduos sólidos que envolvem a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vista à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama) e se couber, do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (Suasa)” (BRASIL, 2010), o escopo deste trabalho é a produção de um compósito tricomponente de casca de amendoim, resíduos de rochas ornamentais e resina epóxi. Permitindo assim, o aproveitamento de resíduos sólidos em função do desenvolvimento sustentável.

## 1.1 Compósitos lignocelulósicos

Define-se por compósito, todos os materiais constituídos por meio da junção de duas ou mais matérias que, após serem homogeneizadas, passam a apresentar propriedades superiores as de seus constituintes separados (JÚNIOR, 2002 apud MESQUITA, 2013). A fabricação deste tipo de material vem crescendo, uma vez que suas aplicações vão desde materiais esportivos até a indústria aeroespacial, isto devido principalmente à possibilidade de agregar novas propriedades físicas e mecânicas a este, como o aumento da resistência associado à diminuição de sua densidade (LEÃO, 2008).

Neste contexto, os resíduos lignocelulósicos surgem como fibras naturais, que se destacam por seu baixo custo, leveza e tenacidade, além de poderem ser utilizados de maneira sustentável (LEÃO, 2008).

## 1.2 Casca de amendoim

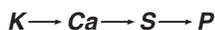
O amendoim é uma das principais leguminosas produzidas em território brasileiro, não somente por ser um alimento energético e proteico, mas também uma matéria-prima para a produção de óleo, com diversas possibilidades de utilização na indústria, inclusive como um potencial substituto do óleo diesel, possuindo grande relevância para os centros industriais (LIMA et al. 2010).

O subproduto gerado a partir dos processamentos agroindustriais do amendoim trata-se da casca deste, um material fibroso composto essencialmente de complexos orgânicos de carbono, os quais se destacam três componentes principais: a celulose, a hemicelulose e a lignina (GALEMBECK, 2009). Estes tornam a casca de amendoim favorável à produção de compósitos de partículas sólidas, pois fornecem a ela propriedades físico-mecânicas satisfatórias (BARBIRATO et al. 2014).

### 1.2.1 Análise quantitativa da casca de amendoim

De acordo com Bolonhezi et al. (2005) o fósforo é tido como o principal elemento produtivo da cultura de amendoim (*Arachis Hypogaea L.*), mesmo este sendo o macronutriente extraído em menor quantidade. Levando em consideração as análises estabelecidas por Lima (2010), destaca-se a existência de uma proporção entre os principais macronutrientes

que compõem as fibras do subproduto de amendoim, os quais se encontram na seguinte ordem:



K = Potássio; Ca = Cálcio; S = Enxofre; P = Fósforo;

### 1.3 Rochas ornamentais

Visando contribuir para o desenvolvimento sustentável por meio do aproveitamento de resíduos sólidos, o pó residual de marmoraria mostra-se como um componente pouco utilizado, porém de grande potencial na aplicação de compósitos, já que as rochas ornamentais são constituídas por diversos minerais que lhe agregam uma série de propriedades (OLIVEIRA, 2015).

As rochas ornamentais, tratam-se de materiais rochosos aplicados em suma por seu aspecto estético (ao qual se atribui valor), que são utilizados como componentes decorativos, e como material para construção (FRASCÁ, 2004 apud ALMEIDA, 2014). As características específicas como textura, cor e granulação, são aplicadas em construções, e em sua maioria direcionadas às áreas decorativas e que apresentam funcionalidade, sendo usadas na fabricação de uma série de produtos como: banheiras, esculturas, tampos, balcões, lápides, pilares, colunas, revestimentos internos e externos de paredes, pisos e escadas. Sob o quesito comercial, as rochas ornamentais e de revestimento são basicamente divididas em granitos e mármore. Os granitos, adequam-se as rochas silicáticas, e os mármore comportam as rochas carbonáticas, sendo estes os mais extraídos no território nacional (ALMEIDA, 2014).

#### 1.3.1 Granito

Os granitos são constituídos por cristais de feldspato, plagioclásio, quartzo e mica (biotita e/ou muscovita), que se tratam de minerais fundamentais para a definição de sua classe e nomenclatura, mas que não se encontram em grandes quantias. Além disto, as transformações de seus compostos mineralógicos são responsáveis pela gama de cores e texturas atribuídas a este tipo de rocha (OLIVEIRA, 2015).

#### 1.3.2 Mármore

Os mármore são compreendidos por serem rochas metamórficas formadas por calcita e/ou dolomita. Entretanto, dentro do aspecto comercial, englobam qualquer rocha carbonática, tanto originárias de um processo sedimentar (calcários e dolomitos), quanto metamórficos. Os elementos que constituem os mármore (calcita e dolomita) são responsáveis pela coloração branca concedida à rocha, porém, seu padrão cromático é definido pelos minerais e pelas impurezas que se associam aos compostos presentes nestes (OLIVEIRA, 2015).

## 1.4 Resinas Termofixas

As resinas termofixas são aquelas que, ao sofrer o efeito do calor, acabam se polimerizando, uma ocorrência irreversível, na qual esta não é capaz de retornar ao seu estado fluido novamente, porque durante o processo de cura (geralmente exotérmico), sofreu reações químicas irreversíveis, devido à formação de uma grande quantidade de ligações covalentes, que a deixaram rígida e insolúvel (HOLANDA, 2013).

Os polímeros termofixos apresentam resistência à deformação sob carregamento, elevada estabilidade dimensional, além de propriedades de isolamento térmico e elétrico (HOLANDA, 2013).

### 1.4.1 Resina Epóxi

A resina epóxi enquadra-se em um grupo constituído por átomos de oxigênio unidos por meio de uma ligação covalente simples a dois átomos de carbono. Entende-se por resina epoxídica (ou epóxi) polímeros que se caracterizam pela presença de ao menos dois anéis de três membros comumente conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi (HOLANDA, 2013).

A resina epóxi mais usada é o éter de diglicidil bisfenol A (DGEBA), que resulta em um polímero de cadeia longa composto de grupos epoxídicos em suas extremidades. Este polímero é utilizado em manutenção industrial e como adesivo, solda a frio, anticorrosivo e revestimento com resistência química. Já na construção civil estas resinas são aplicadas na reconstituição de concreto, adesão de concreto novo com velho, remenda de trincas e fissuras, junta de dilatação e rejunte piso industrial monolítico. Além disto, as resinas epóxi também são usadas como adesivos de metais e madeiras para colagem automotiva, lazer, e onde houver a necessidade de aplicação de um adesivo termofixo aderente, com elevada resistência química, térmica e mecânica (SILAEX, 2012).

## 1.5 Objetivos e relevância do trabalho

A casca de amendoim, por tratar-se de um resíduo fibroso de fácil obtenção, uma vez que é um resíduo abundante no Brasil, compondo 30% da produção de grãos (GATANI et al. 2013), assim como os resíduos provenientes das indústrias de rochas ornamentais, que geram anualmente cerca de 1,8 milhões de toneladas de partículas sólidas (DESTEFANI, 2009), o presente trabalho visa à formação de um novo compósito tricomponente a partir destes resíduos, em junção com a resina epóxi. A hipótese estabelecida por nós é de que tais subprodutos de processamentos agrícolas e industriais podem ser uma opção viável para o beneficiamento de novos compósitos, agregando valor a estes, e reduzindo os impactos ambientais diante do descarte incorreto destas partículas sólidas. O objetivo do presente projeto é converter resíduos sólidos, como a casca de amendoim e subprodutos de marmoraria em um compósito sustentável de baixo custo, reduzindo o descarte incorreto de resíduos sólidos prejudiciais à biosfera, favorecendo a sustentabilidade dentro da sociedade.

### 1.5.1 *Objetivos específicos*

- Incorporar a casca de amendoim triturada e o pó de mármore e granitos triturados em uma fase resinosa.
- Verificar o controle de qualidade do compósito, mediante critérios de resistência mecânica e de resistência a agentes químicos.

## 2 | METODOLOGIA

O projeto teve início no mês de agosto de 2019, com realização do curso sobre metodologia científica na plataforma APICE.

Em paralelo foi realizada a pesquisa teórica e a busca dos materiais mais adequados e de custo mais acessível para a realização do projeto. Foi definido que seria utilizada casca de amendoim e resíduos de rochas ornamentais para a produção do compósito. A única indefinição ficou por conta da resina. Então foi realizado teste com duas resinas. Primeiramente com Breu Colofônia (resina vegetal) e em uma segunda etapa, com a resina epóxi de baixa viscosidade com proteção UV.

### 2.1 Procedimento com Breu Colofônia

Primeira etapa: descascaram-se todos os amendoins utilizados (1kg), obtendo a casca fibrosa separada do grão, e com a utilização de um liquidificador, iniciou-se a trituração das cascas. Após o processo de moagem, o pó resultante foi passado por uma peneira, a fim de retirar todos os grânulos deste.



Figura 1 – Cascas de amendoim

Fonte: Própria autora.



Figura 2 – Trituração das cascas no liquidificador

Fonte: Própria autora.



Figura 3 – Pó das cascas de amendoim

Fonte: Própria autora.

Neste íterim, o resíduo seco de mármore e granitos em pó triturado, foi coletado em uma marmoraria.



Figura 4 – Pó proveniente do corte das rochas ornamentais

Fonte: Própria autora.

Segunda etapa: em um béquer com capacidade de 250 ml, pesou-se aproximadamente 50g de Breu Colofônia e levou-se ao aquecimento até fusão.



Figura 5 – Resina vegetal Breu Colofônia

Fonte: Própria autora.

Na sequência, foram adicionadas 5g de cascas de amendoim trituradas em junção com 5g do pó proveniente das rochas ornamentais, e homogeneizou-se a mistura, que foi transferida para uma forma, onde se aguardou o endurecimento da resina para a formação do compósito.



Figura 6 – Compósito feito com a resina vegetal

Fonte: Própria autora.

Devido ao resultado insatisfatório, o processo foi refeito, desta vez com a resina epóxi.

## 2.2 Procedimento com Resina Epóxi

Primeira etapa: em um béquer com capacidade de 100 ml, pesou-se primeiramente 30,1g do composto viscoso da resina epoxídica bicomponente, e logo após, tarando a balança, mediu-se aproximadamente 13.8g do componente líquido, o catalisador. Homogeneizou-se por completo a mistura, desfazendo-se de qualquer aspecto esbranquiçado.



Figura 7 – Pesagem da Resina Epóxi

Fonte: Própria autora.

Segunda etapa: pesou-se cerca de 2,5g do pó da casca de amendoim, e 2,5g do pó das rochas ornamentais, incorporando-os a fase resinosa, colocando tal mistura em um copo descartável, onde permaneceu por cerca de três dias, até solidificar-se por inteiro.

Passado o período descrito, o compósito foi desenformado, e apresentou um bom aspecto físico, sendo submetido a testes de resistência química e mecânica.



Figura 8 – Compósito feito com a resina sintética

Fonte: Própria autora.

### 2.3 Teste Químico

Visando verificar a resistência química do compósito produzido, dividiu-se a superfície deste em quatro partes, utilizando fita adesiva, e com o auxílio de uma pipeta Pasteur, colocou-se da direita para a esquerda respectivamente nos espaços demarcados pela fita, uma gota dos seguintes agentes químicos: vinagre, álcool e água sanitária.



Figura 9 – Teste químico

Fonte: Própria autora.

### 2.4 Teste Mecânico

Com o intuito de demonstrar a diferença entre a resistência dos compósitos, realizou-se um modesto teste mecânico, onde estes foram submetidos a certos impactos, ocasionados pelo uso de um martelo.

### 2.5 Fabricação do móvel

Primeira etapa: retirou-se o molde do tampo de uma pequena mesa de madeira, utilizando borracha de silicone. Em seguida, estabelecendo a proporção de 50g de catalisador para 100g de resina epóxi, em junção com 4,5g do pó das cascas de amendoim trituradas e 0,5g do pó proveniente das rochas ornamentais, produziu-se 630g desta mistura, que foi colocada no molde unido com vaselina sólida.

Segunda etapa: utilizando a mesma fórmula aplicada no tampo, foram produzidos 315g da mistura para a fabricação da base, que teve como molde um vaso de vidro.

Terceira etapa: a base foi fixada ao tampo com o auxílio da própria resina, e então esperou-se cerca de quatro dias para que a resina curasse por completo, finalizando o produto.



Figura 10 – Móvel finalizado

Fonte: Própria autora.

## 2.6 Cálculo dos custos

Os custos foram calculados tendo como base valores de setembro de 2019, e foram incluídos os valores da resina e da energia elétrica utilizada para triturar as cascas de amendoim. A tabela a seguir ilustra os valores obtidos.

| Matéria-prima                  | Custo por litro/kg (R\$) | Porcentagem utilizada (%) | Quantidade (gramas) | Custo total (R\$) |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|
| Resina Epóxi baixa viscosidade | 66,00                    | 75                        | 30                  | 1,485             |
| Resíduos de marmoraria         | 16,29                    | 6,25                      | 2,4                 | 0,00              |
| Cascas de amendoim             |                          | 6,25                      | 2,5                 | 0,00              |
| <b>Custo do produto</b>        |                          |                           |                     | <b>1,485</b>      |

Tabela 1 – Cálculo dos custos diretos da produção

Fonte: Própria autora.

Já os custos indiretos de produção, quais sejam, a energia elétrica empregada para a trituração das cascas de amendoim. Foi considerado o valor do quilowatt/hora praticado no Município de Santo André, que no mês de setembro de 2019 praticou a bandeira vermelha, além dos valores de:

0,86% equivalente a PIS/PASEP,  
 3,97% equivalente a COFINS,  
 0,37% equivalente à tarifa de uso e distribuição,  
 20,95% equivalente ao ICMS do uso do sistema,  
 20,64% equivalente ao ICMS da tarifa de energia, resultando num valor de 0,704 kWh.

Os valores em reais estão evidenciados na tabela a seguir.

|              | Custo por kWh (R\$) | Tempo de utilização (min) | Potência do equipamento (kW) | Valor total (kWh) | Valor total (R\$) |
|--------------|---------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Valor do kWh | 0,704               | 6 (0,1h)                  | 0,600                        | 6                 | 4,22              |

Tabela 2 – Valor da energia consumida em kWh

Fonte: Própria autora.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Partindo da problemática existente em relação ao descarte incorreto de resíduos sólidos por parte dos centros agrícolas e industriais nacionais, objetivou-se a criação de um compósito tricomponente com carácter sustentável, feito à base de casca de amendoim, resíduos de rochas ornamentais e resina epóxi, agregando valor aos resíduos de grande potencial que infelizmente são pouco utilizados pela indústria.

Durante a primeira tentativa de formação do compósito, utilizou-se a resina vegetal Breu Colofônia, proveniente de uma série de espécies de pinheiros. No entanto, os resultados obtidos acabaram não condizendo com as expectativas, já que o aspecto físico do compósito apresentou um baixo índice de resistência, uma vez que tornou-se quebradiço.

Em contrapartida, ao substituir a resina vegetal pela resina sintética epoxidica bicomponente, o material final apresentou uma melhor aparência, bem como resistência física maior em relação ao primeiro compósito produzido e resistência aos agentes químicos testados em sua superfície.



Figura 11 – Resultado do teste físico

Fonte: Própria autora.

| Agentes Químicos | Resultados               |
|------------------|--------------------------|
| Vinagre          | Sem alterações evidentes |
| Álcool           | Sem alterações evidentes |
| Água Sanitária   | Sem alterações evidentes |

Tabela 3 – Resultado das análises de resistência química

Fonte: Própria autora.

Mediante aos resultados favoráveis do compósito, este foi aplicado na produção do móvel, que evidenciou o potencial dos resíduos sólidos em questão, na fabricação de mobílias, reutilizando tais partículas sólidas a favor da sociedade, fator que conseqüentemente diminuiria a demanda do uso dos recursos florestais, reduzindo o desmatamento.

#### 4 | CONCLUSÕES

Por meio das formulações distintas e dos testes referentes a critérios de resistência química e mecânica, bem como o aspecto físico dos compósitos produzidos, pode-se concluir que os resíduos sólidos provenientes de ciclos produtivos tanto agrícolas, quanto industriais, ao serem combinados com a resina polimérica epóxi, tornam-se viáveis para a formação de compósitos, como o realizado no presente trabalho, a base de cascas de amendoim trituradas e resíduos secos de mármore e granitos, em prol do beneficiamento destas partículas sólidas, agregando valor a estas, e contribuindo para a redução do uso dos recursos florestais, fortalecendo o conceito de desenvolvimento sustentável dentro da comunidade.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T.; *et al.*, 2014. **Reaproveitamento de resíduo de pó de mármore e chamote na produção de material cerâmico para isolamento térmica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Centro de Ciência e Tecnologia – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

BARBIRATO, G.; *et al.*, **Painel aglomerado híbrido de casca de amendoim reforçado com partículas de madeira Itaúba**. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 24, n. 3, p. 685-697, jul.-set., 2014. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/6652/pdf>>. Acesso em: 20. out. 2019.

BOLONHEZI, D. et al. **Manejo cultural do amendoim**. In: **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. 451 p.

**BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm)>. Acesso em: 25 de set de 2019.

Central das essências; 2015. **Breu Colofônia**. Disponível em: <<http://www.centraldasessencias.com.br/wp-content/uploads/2015/05/BREU.pdf>>. Acesso em: 20. ago. 2019.

DESTEFANI, A. Z.; 2009. **Utilização do planejamento experimental na adição do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais para produção de blocos prensados de encaixe**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C.A.S.; SOUSA, R.A., **Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química**. Quím. Nova, Vol. 32, No. 3, 571-581, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a03v32n3.pdf>>. Acesso em: 21 out de 2019.

GATANI, M.P.; *et al.*, **Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim**. Revista Matéria, v.18, n.2, pp. 1286-1293, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rmat/v18n2/04.pdf>>. Acesso em: 25 de set de 2019.

HOLANDA, E.B.L.; 2013. **Morfologia e propriedades mecânicas da fibra de sisal unidirecional e em sobreposição de compósito de resina epóxi**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil.

LEÃO, M.A., 2008. **Fibras de Licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil.

LIMA, T.M.; et al., **028-Análise qualitativa das cascas do amendoim: uma alternativa de uso como fertilizante orgânico**. Resumos do III Seminário de Agroecologia de MS. Cadernos de Agroecologia, Vol 5 N.1, 2010. Disponível em: <<file:///C:/Users/Tabajara/Downloads/analise%20da%20casca%20do%20amendoim.pdf>>. Acesso em: 20 de out de 2019.

MESQUITA, R.G.A., 2013. **Inclusão de materiais lignocelulósicos na produção de compósitos plásticos**. Dissertação de Mestrado em Processamento e Utilização da Madeira. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia da Madeira – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, Brasil.

NUNES, A., 2014. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos**. Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga – BA, Brasil.

OLIVEIRA, L.S.; 2015. **Reaproveitamento de resíduos de marmoraria em compósitos cimentícios**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Programa de Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação – Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei – MG, Brasil.

SHACKELFORD, James F. **Ciências dos Materiais**. Editora Prentice Hall, São Paulo, 2008.

SILAEX. Silaex química Ltda. 2006 – Disponível em: <<http://www.silaex.com.br>>. Acessado em: 29 de ago de 2019.

## CELULOSE NANOFIBRILADA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS DICIANOVINIL: REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub>

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 04/08/2020

### **Robson Valentim Pereira**

Universidade Federal do Rio de Janeiro -  
Campus Macaé,  
Grupo de Eletroquímica e Polímeros Naturais  
(GEPN), Macaé - Rio de Janeiro.  
<http://lattes.cnpq.br/1675940843759718>

### **Thais Eugênio Gallina**

Universidade Federal do Rio de Janeiro-  
Campus Macaé,  
Grupo de Eletroquímica e Polímeros Naturais  
(GEPN), Macaé - Rio de Janeiro.  
<http://lattes.cnpq.br/3567259479160130>

### **Aparecido Junior de Menezes**

Universidade Federal de São Carlos-Campus  
de Sorocaba  
Centro de Ciências e Tecnologias para a  
Sustentabilidade (CCTS), Sorocaba - São  
Paulo.  
<http://lattes.cnpq.br/0484426340349483>

### **Kênia da Silva Freitas**

Universidade Federal do Rio de Janeiro-  
Campus Macaé,  
Grupo de Eletroquímica e Polímeros Naturais  
(GEPN), Macaé - Rio de Janeiro.  
<http://lattes.cnpq.br/6984890774462877>

**RESUMO:** A celulose tem sido considerada uma das fontes renováveis mais ilimitadas de biopolímero da terra. Ela tem atraído atenção devido as suas características físico-químicas

como biocompatibilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade, baixa densidade, alta resistência, estável a solventes orgânicos, além de possuir hidroxilas que permitem a sua modificação química, podendo melhorar a condutividade e a transferência de elétrons na matriz polimérica, que são características importantes para o uso em eletrocatalise. Neste trabalho a celulose nanofibrilada (CNFs) foi funcionalizada com grupos dicianovinílicos por meio de uma substituição nucleofílica vinílica (S<sub>N</sub>V) e utilizada como eletrocatalisador para o estudo da reação de redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>. A introdução de grupos dicianovinil na estrutura da nanocelulose melhorou a atividade eletrocatalítica quando comparada a nanocelulose pura, deslocando o início da reação de redução de CO<sub>2</sub> para valores mais positivos comparada a reação com argônio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanofibrilas de celulose, substituição nucleofílica vinílica, redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

### NANOFIBRILS CELLULOSE FUNCTIONALIZED WITH DICYANOVINYL GROUPS: ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO<sub>2</sub>

**ABSTRACT:** Cellulose has been considered one of the most unlimited renewable sources of biopolymer on Earth. It has attracted attention due to its physical-chemical characteristics such as biocompatibility, low toxicity, biodegradability, low density, high strength, stable to organic solvents, in addition to having hydroxyls that allow its chemical modification, which can improve conductivity and electron transfer in

the polymeric matrix, which are important characteristics for use in electrocatalysis. In this work, the nanofibrillated cellulose (CNFs) was functionalized with dicyanovinyl groups through a nucleophilic vinylic substitution ( $S_NV$ ) and used as an electrocatalyst for the study of the electrochemical  $CO_2$  reduction reaction. The dicyanovinyl groups introduction in the nanocellulose structure improved the electrocatalytic activity when compared to pure nanocellulose, shifting the onset of the  $CO_2$  reduction reaction to more positive values as compared to the reaction with argon.

**KEYWORDS:** Cellulose nanofiber, nucleophilic vinylic substitution, electrochemical  $CO_2$  reduction.

## 1 | INTRODUÇÃO

A celulose corresponde ao polímero natural mais abundante do planeta, sendo encontrada principalmente na parede celular de vegetais. Entretanto, esta biomolécula também é encontrada em outros seres vivos como bactérias, fungos e até em alguns tipos de mamíferos marinhos (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; ALAVI, 2019).

Este polímero natural é um dos constituintes dos carboidratos, sendo classificado como um homopolissacarídeo formado por unidades glicopirranose ligadas entre si por ligações 1,4- $\beta$ -glicosídicas (Figura 1). Cada uma destas cadeias individuais se aglomera em unidades maiores, chamadas de fibrilas ou microfibrilas que por sua vez se aglomeram e formam as fibras de celulose. Esta organização pode possuir regiões amorfas, onde as fibras tem uma organização não definida ou segmentos de alta organização com fibras dispostas paralelas umas às outras. Entretanto, o mais usual é encontrar trechos cristalinos e amorfos na estrutura polimérica. (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

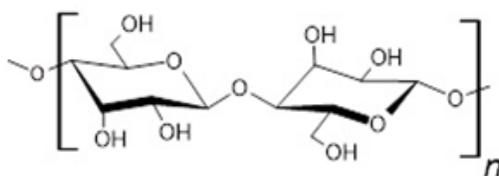


Figura 1. Estrutura do dímero de celulose presente na celulose.

O grau de polimerização (GP) da celulose varia em função da matéria prima usada para sua obtenção e do método usado para sua extração. Por exemplo, a polpa de madeira possui um GP entre 10.000 a 15.000 unidades glicosídicas, enquanto a celulose de origem bacteriana apresenta valores entre 2000 a 6000 (BLANCO *et al.*, 2018).

A obtenção de celulose na escala nanométrica pode ser feita empregando métodos químicos, físicos ou ambos. Dependendo da metodologia usada pode-se ter nanofibras de celulose usualmente obtida por métodos físicos (extrusão, por exemplo), ou nanocristais de

celulose obtidos em geral por métodos químicos (hidrólise, por exemplo). A diferença entre estes dois tipos de nanocelulose é que a primeira pode chegar a um comprimento de até 2  $\mu\text{m}$ , enquanto a última além de ser cristalina apresenta comprimento da ordem de 150 nm (ABITIBOL *et al.*, 2016; THOMPSON *et al.*, 2019).

Além das propriedades físico-químicas da celulose como baixo custo, biodegradável, renovável, baixa toxicidade, estabilidade a solventes orgânicos, a nanocelulose apresenta uma alta relação de área, sendo empregada na área de nanocompósitos (GAN *et al.*, 2020; MONDAL, 2018), hidrogéis e aerogéis (FRANCE; HOARE; CRANSTON, 2017; LONG; WENG; WANG, 2018), biomedicina (PATEL *et al.*, 2019; NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019), farmacêutica (AKHLAGHI; BERRY; TAM, 2013), ambiental (LIU *et al.*, 2015), eletroquímica. Nesta última destacam-se o uso em sensores (ZHANG *et al.*, 2018), transistores e células solares (CHENG *et al.*, 2018; HSU, ZHONG, 2019).

Neste trabalho, nanofibrila de celulose foi funcionalizada com grupos dicianovinil para o emprego da mesma na eletroredução de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sendo que o excesso deste gás causa graves problemas ambientais como o efeito estufa e conseqüentemente o aquecimento global (HU *et al.*, 2012, GOLDEMBERG, 2010).

A redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  é uma alternativa eficiente para diminuir a concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, pois ele pode ser reduzido a combustíveis renováveis (etanol, metano, metanol) visto que há demanda de fontes alternativas de energia (KARAMAD, *et al.* 2015; JHONG *et al.*, 2013).

## 2 | PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Funcionalização da nanocelulose

Em um balão, uma massa correspondente a 0,5g (3,1 mmol) em massa de uma dispersão aquosa de celulose nanofibrilada 3% m/v (Suzano Papel e Celulose) foi colocada sob agitação, sendo adicionado a esta com o auxílio de uma pipeta (gota a gota) uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio (Vetec, 97%) até pH 10. A mistura permaneceu sob agitação por 30 minutos. Na sequência 1,14g (9,3 mmol) do reagente etóximetileno-malononitrila (Sigma Aldrich, 98%) foram colocados para reagir em temperatura ambiente (Figura 2), variando o tempo de reação e mantendo a estequiometria de 1:3 molar (nanocelulose / malononitrila). Para a melhor condição experimental avaliou-se ainda o efeito da estequiometria e da temperatura na eficiência da reação.

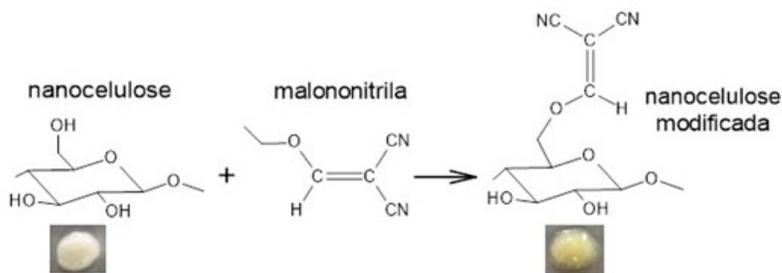


Figura 2. Reação de funcionalização da nanocelulose com o reagente etóximetileno-malononitrila.

Após o tempo de reação programado, o meio reacional foi colocado em um funil de vidro sinterizado nº 4 e lavado com acetona (Vetec, 99,5%), etanol (Vetec, 99,5%), metanol (Vetec, 99,8%), e água destilada até o pH neutro. Em seguida a amostra foi acondicionada em um frasco de vidro âmbar e armazenada em geladeira.

## 2.2 Análise elementar

O percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram determinados na amostra de nanocelulose pura e modificada por análise elementar usando o equipamento da Perkin Elmer, modelo 2400.

## 2.3 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) da nanocelulose modificada foi realizada em um aparelho TGDSC Netzsch, modelo STA 409 PC - Luxx, empregando cadinho de alumina, fluxo de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e intervalo de análise de 25 a  $720 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

## 2.4 Análise eletroquímica

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como referência. O eletrodo de trabalho era composto pelo catalisador (nanocelulose pura e modificada) depositado em uma camada ultrafina sob carbono pirolítico (com 3,0 mm de diâmetro e  $0,070 \text{ cm}^2$ ) de um eletrodo de disco rotatório (Rotating electrode, RDE). Uma suspensão aquosa de concentração 1% m/v de nanocelulose pura e modificada foi preparada por dispersão em ultrassom em metanol e uma alíquota de  $10 \mu\text{L}$  dessa suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico e, em seguida, o solvente foi evaporado em um dessecador. Depois disso, uma alíquota de  $10 \mu\text{L}$  de solução de náion foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação da camada de polímero no carbono pirolítico.

O comportamento eletroquímico da nanocelulose pura e modificada foram acompanhados através da técnica de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear, cujos potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato da Autolab. O eletrólito foi saturado com os gases puros argônio (Ar) e CO<sub>2</sub> dependendo do experimento e as curvas de polarização foram obtidas utilizando um RDE em um intervalo de potencial de -2,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análise elementar

A tabela 1 mostra os resultados da análise elementar (CHN) variando o tempo de reação para a funcionalização da nanocelulose com o reagente etóximetileno-malononitrila. Esta reação ocorre por meio de uma substituição nucleofílica vinílica (S<sub>N</sub>V) com a saída de grupo etóxi e inserção do grupo malononitrila na cadeia polimérica (SALON *et al.*, 2005).

| Amostra           | Tempo (h) | C (%) | H (%) | N (%) |
|-------------------|-----------|-------|-------|-------|
| Nanocelulose pura | -         | 40,55 | 6,13  | 0,017 |
| Reação 1          | 2         | 40,66 | 5,69  | 0,28  |
| Reação 2          | 4         | 41,23 | 6,07  | 0,81  |
| Reação 3          | 8         | 38,86 | 5,50  | 0,92  |
| Reação 4          | 24        | 39,39 | 6,13  | 0,76  |

Tabela 1. Análise elementar para diferentes tempos de reação entre nanocelulose e etóximetileno-malononitrila na proporção 1:3 molar.

De acordo com a tabela 1, a reação com um tempo de 8h (reação 3) foi a que apresentou um percentual de nitrogênio mais alto e, portanto, uma maior efetividade na funcionalização e incorporação do grupo malononitrila (dicianovinil) na cadeia de nanocelulose. O aumento do tempo reacional para 24h levou a uma diminuição no percentual de nitrogênio, provavelmente devido a degradação do composto. Para a melhor condição experimental (reação 3), investigou-se a influência da estequiometria e da temperatura no rendimento da reação. Neste caso usou-se as mesmas condições da reação 3 e estequiometria 1:2 mantendo a temperatura ambiente e em seguida, estequiometria 1:3 e temperatura de 70 °C. Para ambos os experimentos se observou uma diminuição no percentual de nitrogênio.

Uma maneira mais precisa para avaliar o rendimento da reação é calculando o grau de substituição (GS), que pode ser obtido pela equação 1.

$$GS = \frac{M_{glu} \cdot \%N}{100M_N - M_{mal} \cdot \%N} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, GS é o grau de substituição,  $M_{glu}$  é a massa molar do monômero de glicose (162g/mol),  $M_N$  a massa molar do átomo de nitrogênio,  $M_{mal}$  a massa molar do grupo malononitrila inserido na celulose (77g) e %N o percentual de nitrogênio determinado por análise elementar. Substituindo os valores de  $M_{glu}$ ,  $M_N$  e  $M_{mal}$  tem-se a equação 2 e o valor de GS pode ser calculado usando os valores percentuais de nitrogênio obtidos da análise elementar (Tabela 1).

$$GS = \frac{162 \cdot \%N}{1400 - 77 \cdot \%N} \quad \text{Equação 2}$$

Usando o valor do percentual de nitrogênio na equação 2, como esperado o maior valor de GS é 0,12 para a reação 3. Apesar deste valor não ser tão elevado, ele é próximo de valores encontrados na literatura para reações em que grupos amino são inseridos na cadeia de nanocelulose (FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011; AKHLAGHI *et al.*, 2015). Por exemplo, na reação de funcionalização de nanocristais de celulose com propargilamina, o percentual de nitrogênio encontrado foi de 0,79% (FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011). Em outro trabalho envolvendo reação de aminação de nanocelulose com o reagente 2-hidróxi-3-cloro-propilamina o percentual de nitrogênio encontrado foi de 0,9% e um grau de substituição de 0,11 (AKHLAGHI *et al.*, 2015).

### 3.2 Análise térmica

A análise termogravimétrica da nanocelulose pura e modificada, assim como as derivadas das curvas termogravimétricas (dTG) são apresentadas na Figura 3. O comportamento térmico de ambos os materiais apresentam um único evento de decomposição compreendido na faixa de 305 a 390 °C, sendo que a nanocelulose pura apresenta uma perda de massa mais acentuada ao final do processo (Fig. 3). O pico correspondente ao máximo de perda de massa para a nanocelulose funcionalizada ocorre em uma temperatura cerca de 20 °C mais baixa ( $T_{max} = 349,05$  °C) quando comparado com a nanocelulose ( $T_{max} = 369,34$  °C), como pode ser verificado na Figura 3. Além disso, a temperatura de início do processo de decomposição também ocorre em uma temperatura de cerca de 20 °C mais baixa ( $T_{inicial} = 306,21$  °C) quando comparado com a nanocelulose ( $T_{inicial} = 327,87$  °C).

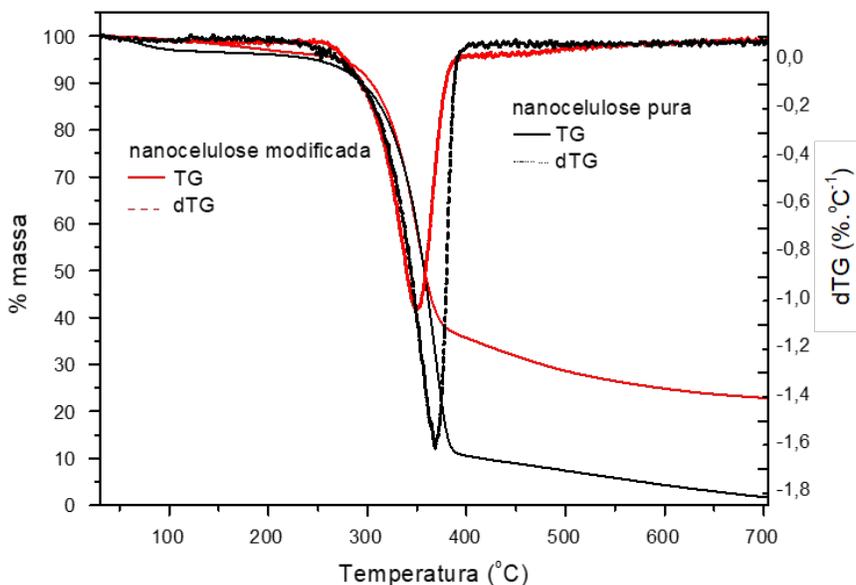


Figura 3. Curvas de TG e DTG para a celulose pura e modificada.

A diminuição na temperatura de decomposição da nanocelulose modificada pode estar ligada a diminuição da cristalinidade do material após a inserção do grupo dicianovinil. Uma menor resistência térmica da celulose foi reportada na literatura com a inserção de grupos carbamato, mostrando uma diminuição na estabilidade térmica do material quando comparado à celulose pura (VO *et al.*, 2010).

### 3.3 Análise eletroquímica

A Figura 4 apresenta os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores de nanocelulose com e sem a modificação de modo em uma velocidade de varredura de 5 mV/s com um potencial aplicado a faixa de -1,5 a 1,5 (vs Ag/AgCl). A inserção de grupos cianos aumentou a condutividade do eletrocatalisador, visualizado pelo aumento da área e de densidade de corrente.

Esse aumento na condutividade tem um efeito positivo quanto à utilização do eletrocatalisador como catodo da reação de redução de CO<sub>2</sub>.

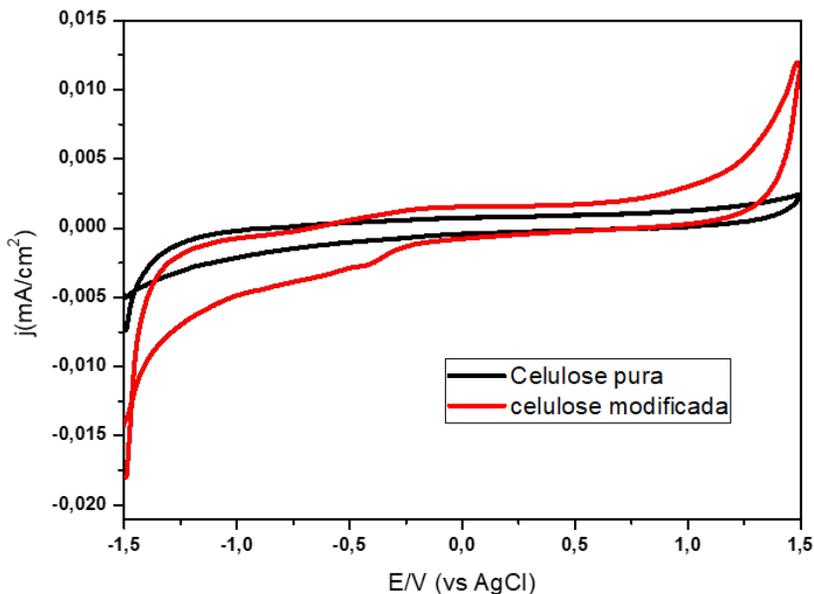


Figura 4. Voltametria cíclica da nanocelulose pura e modificada a uma velocidade de varredura de  $5\text{mV s}^{-1}$ , eletrólito:  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  saturado com Ar a  $25^\circ\text{C}$  Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.

A conversão do dióxido de carbono seja de forma térmica ou eletroquímica, tem uma energia muito alta devido ao fato da molécula de  $\text{CO}_2$  ser muito estável. No caso da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ , a energia vem da eletricidade. É possível reduzir o  $\text{CO}_2$  completamente através da aplicação de um maior potencial, no entanto, um catalisador adequado reduz significativamente o requisito de energia e também pode aumentar a seletividade dos produtos obtidos.

A Figura 5 apresenta os perfis voltamétricos da nanocelulose pura e modificada, em atmosfera de Ar e de  $\text{CO}_2$ . Observa-se que a modificação da celulose com grupos cianos provocou o aumento da densidade de corrente de redução do  $\text{CO}_2$ , o que indica uma maior taxa de conversão do  $\text{CO}_2$  nos produtos, como também um deslocamento do potencial de início da reação (*onset*) de redução de  $\text{CO}_2$  para valores mais positivos quando comparado ao comportamento na nanocelulose pura, possivelmente atribuída aos processos de adsorção/dessorção dos intermediários reacionais na interface polimérica do material, devido à presença do grupamento ciano.

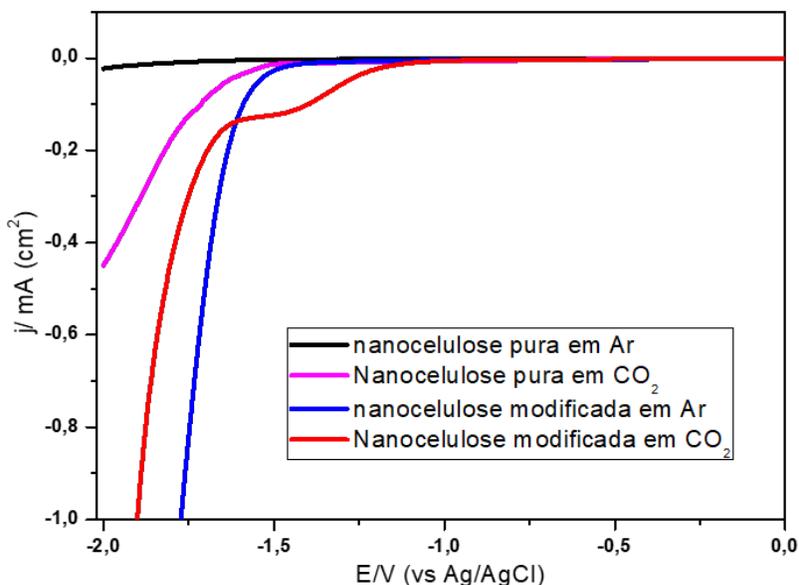


Figura 5. Curvas de polarização para os eletrodos contendo celulose pura e modificada a uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$  saturado com Ar e  $\text{CO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.

O emprego de nanocelulose modificada com grupo diciano melhorou a eficiência catalítica do electrocatalisador favorecendo a reação de redução de dióxido de carbono, provavelmente pela disponibilização de sítios ativos na sua estrutura fibrilar, em especial os grupos cianos na superfície.

## 4 | CONCLUSÃO

A inserção de grupos dicianovinil na cadeia polimérica da nanocelulose apresentou significativa atividade electrocatalítica para a redução de  $\text{CO}_2$  quando comparada a nanocelulose pura, deslocando o início da reação para potenciais mais positivos quando comparado a reação com Ar. O  $\text{CO}_2$  mostrou uma afinidade pelo polímero de celulose e é possível que a camada polimérica tenha uma ação inibidora na redução da água.

## REFERÊNCIAS

ABITBOL, T. *et al.* Nanocelulose, a tiny fiber with huge applications, **Curr. Opin. In Biotech.**, v. 39, 76-78, 2016.

ALAVI, M., Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications, **e-Polymers**, v.19, p. 103-119, 2019.

- AKHLAGHI, S. P., BERRY, R. C., TAM, K. C., Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications, **Cellulose**, v. 20, p. 1747-1764, 2013.
- AKHLAGHI, S. P. *et al.* Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization, **Carbohydr. Res.**, v. 409, p. 48-55, 2015.
- BLANCO, A. *et al.* Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC), **Hand. of Nanomater. for Ind. Applic.**, p. 74-126, 2018.
- CHENG, Q. *et al.* Construction of transparent cellulose-based nanocomposite papers and potential application in flexible solar cells, **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 6, p. 8040-8047, 2018.
- FILPPONEN, I., SADEGHIFAR, H., ARGYROPOULOS, D. S. Photoresponsive cellulose nanocrystals, **Nanomater. Nanotechnol.**, v. 1, p. 34-43, 2011.
- FRANCE, K. J., HOARE, T., CRANSTON, E. D., Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose, **Chem. Mater.**, v. 29, p. 4609-4631, 2017.
- GAN, P. G. *et al.* Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review, **J. Appl. Polym. Sci.**, 137, p. 48544-48558, 2020.
- GOLDEMBERG, J. **Energia e Desenvolvimento Sustentável**. São Paulo: Blucher, v. 4, 2010.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.
- HU, J. P., *et al.* Sensitivity analysis of greenhouse effect with the concentration changes of greenhouse gases. **J. of Eng. Thermophysics**, v. 33, p. 1380-1382, 2012.
- HSU, H. H.; ZHONG, W., Membranes for Free-Standing Supercapacitors Nanocellulose-Based Conductive: A Review. **Membranes**, v. 9, p. 1-21, 2019.
- JHONG, H. M.; MA S.; KENIS P. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. **Curr. Op. in Chem. Eng.**, v. 2, 2013.
- KARAMAD, M. *et al.* Mechanistic Pathway in the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on RuO<sub>2</sub>. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 4075-4081, 2015.
- LIU, L. *et al.* Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 3, p. 432-442, 2015.
- LONG, L. Y., WENG, Y. X., WANG, Y.Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications and prospects. **Polymers**, v. 10, p. 1-28, 2018.
- MONDAL, S. Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites. **Polymer-Plastics Techn. and Eng.**, v. 57, p. 1377-1391, 2018.

NGWABEBHOH F.A., YILDIZ, U. Nature-derived fibrous nanomaterial toward biomedicine and environmental remediation: Today's state and future prospects. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 136, p. 47878, 2019.

PATEL, D.K., DUTTAB, S. D., LIM, K. T. Nanocellulose-based polymer hybrids and their emerging applications in biomedical engineering and water purification. **RSC. Adv.** v 9, p. 19143-19162, 2019.

SALON, J. *et al.* Nucleophilic vinylic substitution (SNV) of activated alkoxymethylene derivatives with 6-aminoquinoxaline. **Eur. J. Org. Chem.**, p. 4870-4878, 2005.

THOMPSON, L. *et al.* Cellulose nanocrystals: Production, functionalization and advanced applications. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 58, p. 1-16, 2019.

VO, L.T. *et al.* Functionalisation of cellulosic substrates by a facile solventless method of introducing carbamate groups. **Carbohydr. Polym.**, v. 82, p. 1191-1197, 2010.

ZHANG, Y. *et al.* Electrochemical chiral sensor based on cellulose nanocrystals and multiwall carbon nanotubes for discrimination of tryptophan enantiomers. **Cellulose**, v. 25, p. 3861-3871, 2018.

# CAPÍTULO 22

## DETERMINAÇÃO BIOQUÍMICA, FÍSICO-QUÍMICA E MINERAL DE POLPA E CASCA DO FRUTO DE *Endopleura uchi*

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 29/09/2020

### **Charline Soares dos Santos Rolim**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade  
de Ciências Agrárias  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/9351005316950029>

### **Leonardo do Nascimento Rolim**

Centro Universitário FAMETRO, Setor de  
Ciências da Saúde  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/6611135747695362>

### **Régis Tribuzy de Oliveira**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade  
de Educação Física e Fisioterapia  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/0485698906189089>

### **Eyde Cristianne Saraiva-Bonato**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade  
de Ciências Agrárias  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/1692941005505058>

### **Maria das Graças Gomes Saraiva**

Fundação de Medicina Tropical Doutor Heitor  
Vieira Dourado  
Manaus – Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/2270257210616090>

### **Roseane Pinto Martins de Oliveira**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade  
de Ciências Agrárias  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/6866373355530243>

### **Cláudia Cândida Silva**

Universidade Estadual do Amazonas, Escola  
Superior de Tecnologia  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/6735185857453979>

### **Carlos Victor Lamarão**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade  
de Ciências Agrárias  
Manaus - Amazonas  
<http://lattes.cnpq.br/4615032888485093>

**RESUMO:** A Amazônia é o maior bioma brasileiro, sendo conhecida mundialmente em virtude de sua grande biodiversidade e por nela estar presente a Floresta Amazônica. Esse bioma apresenta uma grande heterogeneidade botânica, contendo espécies de interesse alimentício, medicinal e industrial. Dentre essas, encontra-se o *Endopleura uchi*, uma árvore brasileira, encontrada em estado silvestre em matas de terra firme, dispersa por toda a bacia amazônica. O objetivo desse estudo foi determinar a concentração de componentes químicos, nutricionais e bioquímicos presentes na polpa e casca do fruto de *Endopleura uchi*. Nesta pesquisa foram realizadas análises físico-químicas, bioquímicas e centesimais para a caracterização da polpa e casca do fruto. Os resultados mostraram-se excelentes para os parâmetros físico-químicos; centesimal (onde o fruto mostrou ser uma excelente fonte energética e de fibras); e em sua composição mineral, tendo destaque para os elementos potássio, silício, enxofre, cálcio e magnésio. Os dados sugerem que o fruto pode ser considerado fonte

de compostos bioativos, apresentando efeitos benéficos à saúde humana e com grande potencial para a indústria alimentícia e farmacêutica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Frutas amazônicas, alimento funcional, uxi amarelo.

## BIOCHEMICAL, PHYSICAL-CHEMICAL AND MINERAL DETERMINATION OF PULP AND FRUIT SHELL OF *Endopleura uchi*

**ABSTRACT:** The Amazon is the largest Brazilian biome, being known worldwide due to its great biodiversity and the presence of the Amazon Forest. This biome has a great botanical heterogeneity, containing species of food, medicinal and industrial interest. Among these, there is the *Endopleura uchi*, a Brazilian tree, found in the wild in dryland forests, dispersed throughout the Amazon basin. The objective of this study was to determine the concentration of chemical, nutritional and biochemical components present in the pulp and skin of the fruit of *Endopleura uchi*. In this research, physical-chemical, biochemical and centesimal analyzes were carried out to characterize the pulp and skin of the fruit. The results were excellent for the physical-chemical parameters; centesimal (where the fruit proved to be an excellent source of energy and fiber); and in its minerals composition, with emphasis on the elements potassium, silicon, sulfur, calcium and magnesium. The data suggest that the fruit can be considered a source of bioactive compounds, presenting beneficial effects to human health and with great potential for the food and pharmaceutical industry.

**KEYWORDS:** Amazonian fruits, functional food, uxi amarelo.

## 1 | INTRODUÇÃO

A região amazônica apresenta uma grande biodiversidade possuindo extensa variedade de fauna, flora e outras riquezas naturais que incluem reservas de minérios e de água doce. Dentre estes, encontra-se o uxi amarelo (*Endopleura uchi*), uma espécie de fruta nativa da Amazônia Brasileira, que está dispersa em todos os estados da região com maior distribuição e frequência nos estados do Pará e Amazonas, sendo de grande utilização pelos habitantes deste território (CARVALHO, MULLER, BENCHIMOL, 2007).

Os frutos de uxi podem ser considerados como drupa elipsóideia, possuem o epicarpo liso de coloração verde nos frutos jovens e amarelo nos frutos mais maduros, chegando a pesar de 50 a 70 g (CARVALHO, MULLER, BENCHIMOL, 2007). Os frutos são ricos em ácidos graxos, fibras, esteroides, sais minerais, vitaminas C e E (MAGALHÃES et al., 2007). O uxi é uma excelente fonte de calorias, cada 100 gramas de polpa contêm 284 calorias, 6 vezes mais que a laranja (CAVALCANTE, 1991).

O tronco do uxizeiro possui casca espessa e é amplamente comercializada em feiras e mercados, sendo popularmente utilizadas na forma de chá atuando como potente anti-inflamatório indicado no combate às inflamações uterinas, miomas e ovários policísticos (REVILLA, 2002), além de ser indicado para o tratamento de artrite, reumatismo, colesterol alto e diabetes (CORRÊA, 1984 apud POLITI, 2009; SHANLEY, GAIA, 1998). Luna et al. (2003) determinaram a presença de bergenina, um composto cuja ação anti-inflamatória é

conhecida, no extrato bruto do caule da *Endopleura uchi* (FAO, 1986; CAVALCANTI, 1991; MAXR et al., 2002; REVILLA, 2002).

As frutas são importantes fontes de elementos essenciais, tendo os minerais importante função no desenvolvimento e desempenho nas funções vitais do corpo humano, tornando-se uma ferramenta importante na dieta humana (HARDISSON et al., 2001). Analisar a presença destes tipos de compostos em frutas proporciona uma alternativa de utilização e desenvolvimento de produtos alimentícios com maior valor nutricional agregado fazendo uso de resíduos agroindustriais, como a casca deste fruto (BRAMONT et al., 2018).

Com base no apresentado, este trabalho objetivou determinar a concentração de componentes químicos, nutricionais e bioquímicos presentes na polpa e casca do fruto de *Endopleura uchi*.

## **2 | MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Amostra**

Os frutos verde-maduros foram comprados no município de Parintins – AM, sendo acondicionados em sacas de polietileno e transportados para o Laboratório de Tecnologia de Produtos Agrícolas da Universidade Federal do Amazonas em Manaus, onde foram realizadas as avaliações.

O material obtido foi selecionado, sanitizado, processado, seguindo assim para as avaliações bioquímicas, centesimal e minerais. O estudo foi realizado em triplicata.

### **2.2 Análise físico-química**

Para a determinação da acidez total titulável (ATT), foi pesado 10 g da amostra em frasco Erlenmeyer, adicionando 100 mL de água destilada, homogeneizando a amostra. Adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína a 1%. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N sob agitação constante, até o ponto de viragem, onde apresenta coloração rósea persistente por 30 segundos (IAL, 2008). Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido cítrico.

Para determinação de pH foram pesadas 10 g da amostra em bêquer e diluídas em 100 mL de água destilada. O conteúdo foi agitado até que as partículas ficassem uniformemente suspensas para leitura do pH, com auxílio do aparelho previamente calibrado, operando-se de acordo com as instruções do manual do fabricante (metodologia 017/IV) (IAL, 2008).

### **2.3 Análise da composição centesimal**

Foi realizada determinação do teor de umidade através de secagem em estufa a 105°C correspondente ao método nº 925.09 da AOAC (2005). Para determinação de cinzas as amostras foram carbonizadas até cessar a liberação de fumaça e, posteriormente, calcinadas em forno mufla a 550 °C até peso constante (método nº 923.03 da AOAC, 2005).

Para determinação de proteínas foi usado o método de Kjeldahl e após a digestão da amostra com a mistura digestora (sulfato de cobre e sulfato de potássio) e ácido sulfúrico foi realizada destilação e posterior titulação com solução de ácido clorídrico (protocolo nº 920.87 da AOAC, 2005). Os lipídios foram extraídos pelo uso de clorofórmio/metanol/água como solventes (protocolo nº 963.15 da AOAC, 2002).

A análise das fibras foi obtida por meio de digestão do material em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1,25% p/v por 30 minutos, seguida de NaOH 1,25% p/v por mais 30 minutos (AOAC, 2009). O conteúdo de carboidratos em geral é dado como carboidratos totais pela diferença (NIFEXT), ou seja, é o somatório das porcentagens de umidade, proteínas, gordura, cinzas e fibras subtraídas de 100.

Para o cálculo do valor energético, foi levado em consideração uma amostra de 100 g e que 1 caloria corresponde a 1 Kcal. Foram adotados os fatores de correção de carboidratos (4 Kcal/g), proteína (4 Kcal/g), e lipídio (9 Kcal/g). Multiplicaram-se os valores encontrados pelas porcentagens, obtendo assim o valor calórico de cada um dos componentes do alimento.

## 2.4 Análise dos teores de elementos minerais

Foram pesados em balança analítica aproximadamente 4,000 g de cera e 1,000 g da amostra em pó fino com granulometria uniforme (seca em estufa a 105 °C por 24 horas). Para cada amostra, com o auxílio de uma prensa de 10.000 Kgf, foram preparadas as pastilhas homogeneizadas (cera + amostra).

As amostras foram levadas para leitura no equipamento e dispostas em celas no carrossel para leitura. As leituras dos minerais foram realizadas através da Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva em um equipamento de espectroscopia de comprimento de onda sequencial de bancada (WDXRF) (modelo Rigaku Supermini200), com três repetições para casca e polpa separadamente (GORAIEB, 2009).

Os padrões para quantificação de referência geológicos tais como GBW 3125, 7105 e 7113 foram utilizados para calibração do equipamento. Através de softwares matemáticos relacionaram-se os picos de emissão com as respectivas concentrações de um determinado elemento (RIGAKU, 2008).

## 2.5 Análise estatística

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente ao acaso no esquema fatorial, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e foi aplicado o do teste de Tukey para comparação múltipla entre as médias, ao nível de significância de 5%, usando o software SisVar 5.3.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Obtenção da matéria-prima

Após a seleção e sanitização do material a ser analisado, o rendimento dos frutos e o total de perdas pode ser observado na tabela 1.

| Procedência | Peso Bruto (g) | Casca (g) | Polpa (g) | Semente (g) | Perdas (g) |
|-------------|----------------|-----------|-----------|-------------|------------|
| Parintins   | 4617,44        | 71,3      | 2392,35   | 1949,7      | 204,09     |

Tabela 1 - Rendimento do fruto de *E. uchi* procedente de Parintins.

Fonte: Autores, 2019.

Estudo realizado por Villachica (1996), partindo de massa similar de fruto deste trabalho, mostrou um rendimento da polpa de fruta (32,92%) menor que o valor determinado neste trabalho (51,81%). Contudo, Aragão (2013) obteve um rendimento ainda menor (20,42%) para polpa que o realizado neste estudo. Fatores sazonal e local de cultivo (terra e tratamento) podem levar a variações na composição entre frutos de diferentes fontes. Na literatura não foi encontrado dados completos de caracterização do rendimento de casca e semente do uxi, para uma correlação.

### 3.2 Caracterização físico-química

Nos ensaios da caracterização físico-química para determinação de acidez, os resultados estão apresentados na tabela 2.

| Amostra | Acidez Total Titulável (%) <sup>1*</sup> | pH          |
|---------|--|-------------|
| Polpa   | 0,13 ± 0,001                             | 4,9 ± 0,001 |
| Casca   | 0,13 ± 0,001                             | 5,0 ± 0,001 |

Tabela 2 - Caracterização físico-química para determinação de acidez do fruto de *E. uchi*.

<sup>1</sup>Dados apresentados como média ± desvio padrão de triplicata/amostra.

\*Valor expresso em porcentagem de ácido cítrico.

Fonte: Autores, 2019.

As médias de acidez total titulável e pH, tanto para polpa quanto para casca não apresentaram diferença estatística significativa pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ). Em estudos realizados por Aragão (2013) e Yuyama (2005), foram observados valores superiores de ATT, quando comparados a esta pesquisa, sendo 0,41% e 0,32%, respectivamente. Os

ácidos orgânicos presentes em alimentos influenciam o sabor, odor, cor, estabilidade e a manutenção de qualidade. A acidez titulável de frutas varia de 0,2 a 0,3% em frutas de baixa acidez. A acidez total em relação ao conteúdo de açúcar é útil na determinação da maturação da fruta. Esses valores fazem com que o fruto de uxi tenha sabor moderado e bem aceito para o consumo como fruta fresca (BLOCH et al., 2018).

Machado (2015), ao analisar diferentes estágios de maturação do fruto de uxi, encontrou valores de ATT para o fruto verde de  $0,13 \pm 0,031$ , para maturação intermediária de  $0,19 \pm 0,006$  e para o fruto maduro de  $0,20 \pm 0,012$ . Contudo, os valores encontrados neste estudo, tanto para polpa quanto para casca do fruto, são iguais aos achados para o fruto verde. Essa diferença pode ser explicada pelo tipo de solo, sazonalidade e local de coleta. Os frutos deste estudo foram coletados em Parintins – AM e os estudados por Machado (2015) são provenientes do município de São Sebastião da Boa Vista, Pará.

Em relação ao pH, *E. uchi* apresenta o valor da média em água destilada de 4,9 para polpa e de 5,0 para casca do fruto. Este achado corrobora com o encontrado no estudo de Bezerra et al. (2011), onde identificaram valor de pH para polpa de 4,84, valor este próximo ao encontrado por Aragão (2013) de 4,45. Assim como Machado (2015) encontrou valor médio de 5,28 para pH da polpa do fruto maduro. Assim, de acordo com Aragão (2013) os frutos com pH abaixo de 4,50 são classificados como muito ácidos. Segundo Wills et al. (2007), o teor de ácidos orgânicos reduz com a maturação dos frutos, no entanto os frutos do uxizeiro, assim como bananas, apresentam maior acidez nos estádios finais de maturação.

### 3.3 Composição centesimal

Os resultados obtidos na análise centesimal do fruto de uxi estão apresentados na tabela 3

| Análises                    | Polpa*              | Casca*              |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|
| Umidade <sup>1</sup>        | $41,67 \pm 0,28^a$  | $40,21 \pm 0,36^b$  |
| Cinzas <sup>1</sup>         | $1,22 \pm 0,12^a$   | $1,35 \pm 0,07^a$   |
| Extrato etéreo <sup>1</sup> | $22,89 \pm 4,08^a$  | $15,90 \pm 2,00^a$  |
| Proteínas <sup>1</sup>      | $1,49 \pm 0,45^a$   | $1,90 \pm 0,09^a$   |
| Fibra bruta <sup>1</sup>    | $24,82 \pm 1,18^a$  | $23,35 \pm 0,28^a$  |
| Carboidratos <sup>1</sup>   | $7,91 \pm 0,3^a$    | $17,29 \pm 0,23^a$  |
| Valor calórico              | 243,61 <sup>a</sup> | 219,86 <sup>a</sup> |

Tabela 3 - Características físico-químicas em percentual (g/100 g) de frutos de *E. uchi* provenientes do município de Parintins - AM e valor energético total (kcal/100 g).

<sup>1</sup>Dados apresentados como média  $\pm$  desvio padrão de triplicata/amostra.

\*Letras diferentes na linha indicam diferenças significativas pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Autores, 2019.

Comparando os resultados obtidos para polpa e casca, pode-se observar que há uma similaridade entre a maioria dos parâmetros. Os valores para teor de umidade obtidos neste estudo mostraram-se inferiores aos encontrados para polpa por Aragão (2013) ( $49,57 \pm 0,25$ ) e por Villachica (1996) (46,7). Contudo, o percentual de cinzas deste estudo foi superior ao analisado por Aragão (2013) ( $0,45 \pm 0,05$ ), e similares aos achados de Villachica (1996) (1,20). Curiosamente, a análise estatística pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ) revelou não haver diferença significativa entre os atributos observados, com exceção da umidade, onde foi apontada distinção entre polpa e casca.

Entretanto, valores deste estudo diferem entre si apenas para o extrato etéreo (onde a polpa apresenta maior valor) e para o valor percentual de carboidratos, em que a casca apresenta teor maior do que o encontrado na polpa. Devido ao elevado teor de fibras, estando muito próxima ao encontrado na polpa do fruto, a casca apresenta potencial como alimento funcional e pode ser utilizada em formulações para dietas.

A concentração de lipídios encontrada por Aragão (2013) foi de  $13,19 \pm 0,62$  para polpa de uxi, estando bem abaixo do valor encontrado nesta pesquisa. Embora este valor esteja próximo ao deste estudo para casca do fruto. Nas observações de Villachica (1996) e Cavalcante (1991), o mesmo valor percentual de extrato etéreo para polpa foi obtido, sendo ele de 20,2%.

O teor de proteína para a polpa e casca observados no presente estudo (1,49% e 1,90%, respectivamente) demonstrou que o uxi é um alimento proteicamente pobre, assim como o valor encontrado por Franco e Shibamoto (2000) para polpa (1,2%), mesmo tendo alcançado valores maiores que os observados por AGUIAR et al. (1980) (citados por SOUZA et al., 1996) também para polpa do fruto (2,2%). O uxi não apresenta quantidade proteica expressiva, quando correlacionados com o teor de outras espécies da Amazônia, como a castanha-do-Pará que apresenta em média 15,6% de proteína.

Em trabalhos com uxi, o teor de lipídeos variou de 10,1% (AGUIAR et al., 1980 citados por SOUZA et al., 1996) a 20,2% (FRANCO e SHIBAMOTO, 2000), enquanto que nos ensaios deste estudo com a polpa do fruto observou-se um teor de lipídeos de 22,89% e 15,90% de casca. O teor de carboidrato determinado neste estudo para a polpa do fruto foi inferior aos encontrados por Aragão (2013) (35,20), Villachica (1996) (30,60) e Cavalcante (1991) (12,9). Os carboidratos possuem grande importância para a dieta, pois são as principais fontes energéticas, formando a base da alimentação, abastecendo o sistema nervoso central e mantendo a homeostase do cérebro (FRANCO, 2008).

O conteúdo de fibra bruta determinado nos frutos deste estudo foram superiores aos encontrados por Aragão (2013), onde foi analisado para tucumã e uxi, obtendo valor percentual de 9,0% e 18,05%, respectivamente. Esses resultados apontam os frutos como importante fonte de fibra alimentar, quando comparados com outros alimentos. Considerando a recomendação de ingestão diária para um homem adulto desse macronutriente é de 20 g, o consumo de 100 g dos frutos supre a necessidade diária (SILVA; MENDEZ; DERIVI, 1998; TURANO et al., 2000).

O alto valor calórico encontrado neste estudo pode ser justificado pelo fato de o mesmo apresentar um alto valor percentual para extrato etéreo, estando acima ao achado por Aragão (2013) (193,06) e similar ao de Villachica (1996) (266,20). Estudos acerca das características da casca do fruto são escassos na literatura, sendo necessárias mais pesquisas que determinem a sua composição.

### 3.4 Composição mineral

Os alimentos naturais são as principais fontes de minerais para o organismo. Nestes alimentos, o mineral se apresenta na forma de um complexo orgânico natural que já pode ser utilizado pelo organismo. No entanto, os alimentos nem sempre são suficientes em qualidade e quantidade para satisfazer a necessidade de minerais do organismo humano, nesse caso, é preciso muitas vezes recorrer aos suplementos minerais. A tabela 4 apresenta a quantificação desses minerais no fruto de uxi. O composto obtido através da varredura foi  $C_6H_{10}O_5$ .

| Minerais | Polpa*                    | Casca*                     |
|----------|---------------------------|----------------------------|
| Mg       | 22,3 ± 0,012 <sup>a</sup> | 132,8 ± 0,024 <sup>b</sup> |
| Al       | 14,7 ± 0,003 <sup>a</sup> | 27,7 ± 0,005 <sup>b</sup>  |
| Si       | 46,5 ± 0,008 <sup>a</sup> | 348,5 ± 0,043 <sup>b</sup> |
| P        | 27 ± 0,001 <sup>a</sup>   | 46 ± 0,006 <sup>b</sup>    |
| S        | 65,3 ± 0,011 <sup>a</sup> | 222,1 ± 0,030 <sup>b</sup> |
| Cl       | 3,0 ± 0,001 <sup>a</sup>  | 18,5 ± 0,001 <sup>b</sup>  |
| K        | 380 ± 0,043 <sup>a</sup>  | 411,3 ± 0,053 <sup>a</sup> |
| Ca       | 40,7 ± 0,007 <sup>a</sup> | 214,6 ± 0,024 <sup>b</sup> |

Tabela 4 – Teores médios mineral de base seca de polpa e casca do fruto de *Endopleura uchi* coletados no município de Parintins – AM. Valores expressos em mg/100 g.

Cada valor foi obtido por meio da média ± desvio padrão de três repetições.

\*Letras diferentes na linha indicam diferenças significativas pelo teste Tukey (p<0,05).

Fonte: Autora, 2019.

Com exceção do potássio, todos os minerais apresentaram diferença estatística significativa entre os valores de casca e polpa. O teste Tukey (p<0,05) apontou similaridade entre os conteúdos de potássio presentes nas duas partes do fruto.

Pode-se observar que os valores para casca do fruto apresentam-se em quantidades superiores à polpa. Os minerais potássio, silício, enxofre, cálcio e magnésio apresentam-se em quantidades significativas na composição do uxi, sendo em maior concentração na casca do que na polpa do fruto, classificando-os como uma fonte rica desses minerais.

Este fato corrobora para a funcionalidade da casca como componente para uma dieta alimentar. Esses valores estão acima dos achados por Aragão (2013), que obteve um teor de magnésio de 20 mg e para cálcio de 110,0 mg referentes a polpa do fruto.

As concentrações de silício encontradas das partes aqui estudadas apresentam-se como resultados interessantes, uma vez que este elemento mineral contribui para a redução de doenças, como o cancro da haste, em várias culturas agrícolas, sugestionando-se dessa informação uma aplicação agrícola para estes materiais analisados. Sua ingestão diária sugerida varia entre os autores em uma faixa de 5 a 25 mg (FRANCO, 2008; MAHAN, ESCOTT-STUMP, RAYMOND, 2012).

O uxi apresentou disponibilidade de 40,7 mg/100 g para polpa e 214,6 mg/100 g para casca de cálcio, podendo ser considerado uma fonte alimentícia natural desse mineral. Desse modo, o consumo desse fruto pode contribuir para a reposição de cálcio no sistema fisiológico e reduzir o risco da osteoporose durante a menopausa (NIEVES et al., 1998).

Este tipo de análise é importante para o estabelecimento das recomendações de ingestão destes elementos em função das necessidades dos indivíduos.

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando a importância do papel nutricional dos frutos utilizados na Região Amazônica, os estudos realizados revelaram o fruto de *Endopleura uchi* como sendo um suplemento alimentar com potente valor nutricional com efeitos benéficos devido à presença de nutrientes essenciais na dieta.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal do Amazonas (UFAM), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Amazonas (FAPEAM) e ao Núcleo de Segurança de Alimentos e Nutricional (NUSAN) pelo apoio dado para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 16ª ed., Gaithersburg: Published by AOAC International. Washington DC, 2002.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 18ª ed., Gaithersburg: Published by AOAC International. Washington DC, 2005.

AOAC. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Crude Fiber Analysis in Feeds by Filter Bag Technique Ba 6a-05. 6 ed. Chicago: American Oil Chemists Society, 2009.

ARAGÃO, A. B. **Caracterização bioquímica e centesimal das espécies *Astrocaryum vulgare* Mart. (tucumã) e *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec. (uxi) nativas da região Amazônica**. [Dissertação] Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2013.

BEZERRA, S. A. S. et al. **Cadeia produtiva de duas espécies florestais de uso farmacológico: carapanaúba (*Aspidosperma* spp.) e uxi-amarelo (*Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec.)**. 2011. Disponível em: <[http://www.cnf.org.pe/secretaria\\_conflat/memorias/DOCUMENTO%20MESAS/MESA%204/Stiffanny%20Bezerra.pdf](http://www.cnf.org.pe/secretaria_conflat/memorias/DOCUMENTO%20MESAS/MESA%204/Stiffanny%20Bezerra.pdf)>. Acesso em: 07/08/2019.

BLOCH, A.; BARBOSA, E.; ARAÚJO, C.; FERREIRA, J.; SOUSA, N. **Bioquímica: reportagens, curiosidades e novidades**. 2018. Disponível em: <<http://bioquimicamm.blogspot.com/2008/10/acidez-em-alimentos-1.html>>. Acesso em: 04/12/2019.

BRAMONT, W. B.; LEAL, I. L.; UMSZA-GUEZ, M. A.; GUEDES, A. S.; ALVES, S. C. O.; REIS, J. H. O.; BARBOSA, J. D. V.; MACHADO, B. A. S. Comparação da composição centesimal, mineral e fitoquímica de polpas e cascas de dez diferentes frutas. **Rev. Virtual Quim.**, v. 10, n. 4, 2018.

CARVALHO, J. E. U.; MULLER, C. H.; BENCHIMOL, R. L. **Uzeiro: botânica, cultivo e utilização**. 1 ed. Belém, PA: 2007. 107 p.

CAVALCANTE, P. B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 279, 1991.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. 2. ed., Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 9ª ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2008.

FRANCO, M. R. B.; SHIBAMOTO, T. Volatile composition of some brazilian fruits: umbu-caja (*Spondias citherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), Araça-boi (*Eugenia stipitata*), and Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 1263-1265, 2000.

FAO. **Food and fruit-bearing forest species 3: examples from Latin America**. Rome: FAO, 1986.

GORAIEB, K. **Uso de Quimiometria aliada a Espectroscopia de Raios-X para caracterização de Al em aluminossilicatos e em sílicas modificadas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. [Tese] Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

HARDISSON, A. et al. Mineral composition of the banana (*Musa acuminata*) from the island of Tenerife. **Food Chemistry**, vol. 73, p. 153-161, 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4ª ed., São Paulo, 1020 pp. 2008.

LUNA, J. S.; SILVA, T. M.; BENTO, E. S.; SANT'ANA, A. E. G. **Isolamento e identificação estrutural dos constituintes químicos de *Endopleura uchi* (Humiriaceae)**. 2003. Disponível em: <<http://www.sbjq.org.br/ranteriores/23/resumos/0597-1/>>. Acesso em: 24/10/2019.

MACHADO, P. S. **Caracterização do uxi (*Endopleura uchi*) em três estádios de desenvolvimento**. [Dissertação] Lavras: UFLA, 2015.

- MAGALHÃES, L. A. M.; LIMA, M. P.; MARINHO, H. A.; FERREIRA, A. G. Identificação de bergenia e carotenóides no fruto de uchi (*Endopleura uchi*, Humiriaceae). **Acta Amazônica**, v. 37, n. 3, p. 447-450, 2007.
- MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S.; RAYMOND, J.L. **Krause Alimentos, Nutrição e Dietoterapia**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.
- MAXR, F.; ANDRADE, E.A.; ZOGHBI, M. G.B.; MAIA, J.S. Studies of edible Amazonian plants. Part 5: Chemicla characterisation of Amazonian *Endopleura uchi* fruits. **European Food Research and Technology**, v. 214, n. 4, p. 331-334, apr. 2002.
- NIEVES, J. W. et al. Calcion potentates the effect of estrogen and calcitonin on bone mass: review and analysis. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 67, p. 18-24, 1998.
- POLITI, F. A. S. **Estudos farmacognósticos e avaliação de atividades biológicas de extratos obtidos das cascas pulverizadas de *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec. (Humiriaceae)**. 2009. 144 f. [Dissertação] Mestrado em Ciências Farmacêuticas – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- REVILLA, J. **Apontamentos para a cosmética amazônica**. Manaus: SEBRAE-AM/INPA, 2002. 532p.
- RIGAKU. **CrystalClear**. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan, 2008.
- SHANLEY, P.; GAIA, G. A “fruta do pobre” se torna lucrativa: a *Endopleura uchi* Cuatrec. em áreas manejadas próximo a Belém. In: ALEXIADES, M. N.; SHANLEY, P. Produtos florestais, meios de subsistência e conservação: estudos de caso sobre sistemas de manejo de produtos florestais da madeira. Belém: CIFOR, 1998. v. 3, cap.11, p. 219-240.
- SILVA, M. B.; MENDEZ, M. H. M.; DERIVI, S. C. N. Efeito hipoglicêmico de alimentos ricos em fibras solúvel. Estudo com jiló (*Solanum gilo*, Raddi). **Alimentos e Nutrição**, v. 9, p. 53-64, 1998.
- SOUZA, A. G. C.; SOUSA, N. R.; SILVA, M. E. L.; NUNES, C. O. M.; CANTO, A. C.; CRUZ, L. A. A. **Fruteiras da Amazônia**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. 204p.
- TURANO, W. et al. Estimativa de recomendação diária de fibra alimentar total e de seus componentes na população adulta. **Alimentos e Nutrição**, v. 11, p. 35-49, 2000.
- VILLACHICA, H.; CARVALHO, J. E. U. de; MULLER, C.H.; DIAZ, S. C.; ALMANZA, M. **Frutales y hortalizas promisorios de la Amazonia**. Lima: **Tratado de Cooperacion Amazonica**. Secretaria Pro-Tempore, 1996. 367. (TCA-SPT. Publicaciones, 44).
- WILLS, R. B. H. et al. **Postharvest: an introduction to the physiological and handling of fruit and vegetables**. Wallingford: CABI, 2007. 163 p.
- YUYAMA, L. K. O. et al. Polpa e casca de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.): quais os constituintes nutricionais? **Nutrire**, v. 30, p. 225, 2005. Suplemento.

## DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE ALTERNATIVO CONSTITUÍDO DE MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS CARREADORAS DE NPK

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 27/07/2020

### Júnior Olair Chagas

<http://lattes.cnpq.br/6820007363922220>

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ

### Gilmare Antônia da Silva

<http://lattes.cnpq.br/9337191665465663>

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG

### Fabiana Aparecida Lobo

<http://lattes.cnpq.br/1558911369265865>

Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG

**RESUMO:** Micropartículas poliméricas são sistemas carreadores de substâncias ativas que têm a capacidade de alterar as propriedades físico-químicas dos princípios ativos a elas incorporados, levando a várias vantagens, como a minimização dos impactos ambientais gerados pelos métodos convencionais de fertilização na agricultura, dentre outras. Com isto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar um sistema de liberação controlada carreador dos nutrientes nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), constituído de micropartículas poliméricas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PLC) e poliglicerol (PLG), a fim de criar uma possível alternativa para o uso como fertilizante em produções agrícolas. Para isto, utilizou-se o método de emulsificação/difusão do solvente para síntese das micropartículas e

um extenso estudo de caracterização foi feito. Resultados deste processo mostraram partículas com diâmetros compreendidos entre 5  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$  e uma eficiência de encapsulamento de 94,23% para o nitrogênio; 99,80% para o fósforo e 65,00% para o potássio. O perfil de liberação das micropartículas foi modulado com base na lei de Fick, onde constatou-se a liberação através do processo de difusão, de forma mais lenta, quando em relação a estes nutrientes em solução pura. Estas observações fornecem evidências da capacidade das micropartículas sintetizadas em propiciar a liberação contínua e prolongada de NPK para o processo de fertilização de plantas. Além disso, este trabalho propõem uma alternativa de aplicação de um sub-produto (poliglicerol), que é obtido através do glicerol, onde este último é gerado abundantemente na produção de biodiesel e muitas vezes sem fontes de utilização frente ao montante gerado. Por fim, este trabalho tem alto destaque ambiental, tanto pela proposta de utilização do glicerol quanto pelo desenvolvimento de um novo fertilizante eficiente e menos poluente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Micropartículas poliméricas, Sistemas de liberação controlada, Fertilizantes, Poliglicerol.

### DEVELOPMENT OF ALTERNATIVE FERTILIZER CONTAINING POLYMERIC MICROPARTICLES CARRYING NPK

**ABSTRACT:** Polymeric microparticles are carrier systems of active substances that have the ability to alter the physicochemical properties of the active ingredients incorporated in them, leading to some advantages, in addition to providing the

minimization of environmental impacts generated by conventional fertilization methods. With this, this study aimed to develop and characterize a controlled carriers release of nitrogen nutrients systems, phosphorus and potassium (NPK), using polymeric microparticles of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PLC) and polyglycerol (PLG) in order to create a possible alternative to the use of fertilizers in agricultural production. For these purposes, use the solvent diffusion/dissolution method for microparticles and an extensive characterization study was done. Thus, the characterization results showed particles with diameters between 5 to 60  $\mu\text{m}$  and a encapsulation efficiency 94.23% for nitrogen; 99.80% for phosphorus and to 65.00% potassium. The release profile of the microparticles was modulated based on Fick's law where they are released by a diffusion process, and showed an expected behavior, ie slower and significant in relation to these nutrients in pure solution. These observations provide evidence of the capacity of concrete synthesized on microparticles provide continuous and sustained release of NPK process for fertilizing plants. Furthermore, this paper proposes an alternative application of a sub-product (polyglycerol), which was obtained through glycerol, where the latter is generated abundantly in the production of biodiesel and often without sources of use compared to the amount generated. Finally, this work has high environmental prominence, both for the proposal of using glycerol and for the development of a new efficient and less polluting fertilizer.

**KEYWORDS:** Polymeric microparticles, Controlled release systems, Fertilizers, Polyglycerol.

## 1 | INTRODUÇÃO

Fertilizantes ou adubos são compostos químicos inorgânicos ou orgânicos produzidos com a finalidade de restituir no solo, algum dos nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas (BRASIL, 2014). São aplicados na agricultura para aumentar rendimento de certa safra, o que contribui para a grande utilização dessas substâncias no setor agrário. No comércio mundial, existe uma extensa variedade de fertilizantes com propriedades distintas, e aqueles que possuem em sua formulação nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) ganham destaque (CARSON & OZORES-HAMPTON, 2013).

Os elementos NPK são essenciais para as plantas e participam de reações químicas indispensáveis no desenvolvimento proteico, na formação das estruturas celulares, na conversão de energia solar em energia química para o processo de fotossíntese, na manutenção dos níveis hídricos das plantas, dentre outros (CARSON & OZORES-HAMPTON, 2013).

No entanto, os fertilizantes tradicionais quando não aplicados de forma correta, ou usados em altas quantidades, podem ocasionar desequilíbrios no ecossistema e aumento do número das fontes de toxicidade aguda e carcinogênicas para os seres humanos (AZEEM, 2014). Desta forma, o uso adequado dos fertilizantes pode contribuir para a sustentabilidade econômica, ambiental e social do setor agrário.

Nos últimos anos, a tecnologia de liberação controlada/modificada emergiu como uma importante alternativa que propõe resolver problemas que acompanham o uso de algumas substâncias ativas de interesse como anestésicos, antibióticos, herbicidas, pesticidas, dentre outras (GRILLO, 2014; CHAGAS, 2020).

O termo sistema de liberação controlada microestruturado é utilizado para sistemas que apresentam partículas de tamanho entre  $1\ \mu\text{m}$  a  $1000\ \mu\text{m}$  e que possuem a capacidade de liberar de forma contínua e prolongada uma determinada substância ativa. E, devido a essa propriedade, estes sistemas apresentam algumas vantagens, as quais se destacam: a capacidade de reduzir a quantidade de substância química necessária na produção; diminuição do risco de contaminação; redução na quantidade de energia gasta, uma vez que se diminui o número de aplicações necessárias e; a principal função, a concentração da substância de interesse mantém-se elevada por um determinado período de tempo maior que os sistemas convencionais de aplicação (DE MELO, 2010; CHAGAS, 2020).

Vários são os materiais utilizados para a síntese das partículas destes sistemas. Os polímeros biodegradáveis são os mais usados para o preparo dos sistemas de liberação controlada (AZEEM, 2014). A poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PLC) é um polímero biodegradável, insolúvel em água, possui degradação lenta em meio aquoso e sem danos ambientais (SCHAFFAZICK, 2003). O poliglicerol (PLG), polímero biodegradável, é obtido a partir da polimerização da glicerina (MEMARIZADEH, 2014), que é gerada abundantemente durante a produção do biodiesel. Por esta razão, o desenvolvimento de processos que promovam um manejo dessa glicerina residual é de extremo interesse ambiental.

Desta forma, o objetivo deste estudo foi o desenvolvimento e caracterização de micropartículas poliméricas como sistemas carreadores de NPK, a fim de criar uma possível alternativa de fertilizantes em produções agrícolas. Faz parte também da proposta a adoção de novas formulações ambientalmente favoráveis para o agronegócio, por meio do manejo adequado de um resíduo industrial, como já citado, ainda sem aplicações importantes em processos industriais.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Preparo das micropartículas poliméricas

O preparo das micropartículas poliméricas foi realizado segundo o método de emulsificação/difusão do solvente que consiste no preparo de duas fases distintas (CHAGAS, 2020). Para este processo, inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) a 0,9% m/v, chamada de solução externa. Alíquotas de soluções estoque dos nutrientes nitrogênio, fósforo e potássio a  $100\ \text{mg L}^{-1}$  cada foram adicionadas a 100 mL de solução de PVA. Para o preparo da solução interna (solução orgânica) foram pesados 100 mg de PLC e 825 mg de PLG que foram solubilizados, sob agitação mecânica, com velocidade entre 5 e 6 rpm e à temperatura média de  $70\ ^\circ\text{C}$ , em uma mistura de água e clorofórmio na proporção 1:3. Em seguida, essa solução homogênea foi adicionada à solução de PVA, onde foi mantida sob agitação com velocidade entre 5 e 6 rpm e à temperatura de  $70\ ^\circ\text{C}$  por 4 h. A emulsão resultante foi mantida em capela por 24 h para a evaporação do solvente orgânico. No fim deste processo, completou-se o volume para 200

mL com água deionizada. Metade deste volume foi filtrado e o material retido foi seco em dessecador e analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica (TGA). A outra metade foi usada posteriormente para a quantificação dos nutrientes associados às micropartículas.

## **2.2 Análise da morfologia e caracterização das micropartículas**

As micropartículas que ficaram retidas no papel de filtro como descrito no item “2.1. Preparo das micropartículas poliméricas” foram armazenadas e mantidas em dessecador. Após a secagem completa, 10 mg deste material foram colocados sob uma fita de carbono. As amostras foram levadas a um metalizador para a deposição de ouro (100 nm a 200 nm) sob vácuo. Em seguida, a análise da morfologia das amostras por meio das partículas metalizadas foi feita utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol 1.200. As distribuições de tamanho foram medidas e expressas como média de três determinações.

As análises de infravermelho foram realizadas com a finalidade de caracterizar as micropartículas carreadoras de NPK desenvolvidas neste trabalho. Armazenou-se os polímeros PVA e PLC, as micropartículas controle (partículas sintetizadas sem a associação de NPK) e as micropartículas carreadoras de NPK em estufa por 15 min a 85 °C. Posteriormente, perto de 2,0 mg de cada polímero e micropartículas foram macerados, separadamente, com o auxílio de um gral e pistilo de quartzo. Em seguida, estas massas foram colocadas em prensa a 8 ton. Por fim, foi feita a análise por espectroscopia no infravermelho na faixa de varredura de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras por amostra.

As análises por TGA permitiram avaliar os perfis de liberação de água usando-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min para a PLC e PVA; para o PLG e micropartículas utilizou-se nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Massas de aproximadamente 10 mg foram uniformemente distribuídas em cadinhos de alumina para garantir uma camada homogênea e fina e foram submetidas às respectivas programações controladas de temperatura de 0 °C a 600 °C.

## **2.3 Metodologias analíticas para a quantificação de NPK associado e liberado das micropartículas poliméricas**

Para a quantificação dos nutrientes essenciais às plantas estudados neste trabalho, NPK, foram utilizados métodos específicos e já bem descritos na literatura para cada elemento químico, como descrito por Chagas, et al, 2020. O nitrogênio foi determinado pelo método Kjeldahl; o fósforo por espectroscopia UV-Vis e para o potássio a espectroscopia de absorção atômica por chama foi utilizada (CHAGAS, 2020). Assim, a percentagem de NPK associada às micropartículas (%EE) foi determinada da seguinte forma: amostras de 100 mL de suspensão de micropartículas contendo NPK foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul – filtração lenta (Marca 3552, Nalgon). Em seguida, a %EE foi determinada pela diferença entre a quantificação da concentração dos nutrientes no filtrado

e a concentração total (100%) dos mesmos, presentes na suspensão de micropartículas (Equação 1).

$$EE (\%) = \frac{(X_o - X_f)}{X_o} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

em que  $X_o$  é a concentração de nutriente quantificado na solução de micropartículas e  $X_f$  é a concentração de nutriente quantificado na solução filtrada de micropartículas.

## 2.4 Medidas de estabilidade química

A fim de verificar a estabilidade química das micropartículas aqui propostas, foram avaliados os valores de pH das suspensões micropartículas poliméricas contendo NPK em função do tempo, uma vez que a alteração deste parâmetro neste meio pode indicar degradação das partículas. As medidas dos valores de pH das suspensões de micropartículas foram realizadas durante um período de 90 dias, utilizando-se um potenciômetro pHmetro Thermo Scientific Orion Star A221. Foi realizada também a medida do tamanho e da %EE no mesmo período de tempo para avaliar a degradação das micropartículas.

## 2.5 Ensaio de liberação in vitro do NPK

A análise dos perfis de liberação do NPK livre e associado às micropartículas foi realizada nas condições Sink, usando o método modificado por Ramos Campos et al., 2015. Os ensaios foram realizados em sistemas de tubos, onde as formulações de micropartículas foram colocadas em contato com água deionizada, a fim de liberar os nutrientes a partir das estruturas sintetizadas. Foram preparados 400 mL de suspensão de micropartículas, onde distribuiu-se 10 mL desta mistura em tubos Falcon que foram fechados e agitados em agitador Orbit 1900 Heavy Duty Shaker a 150 rpm à temperatura ambiente. Utilizou-se os níveis de tempo 0 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 480 min, 960 min e 1440 min. No decorrer de cada período três tubos de ensaio foram removidos do agitador e centrifugados a fim de sedimentar as micropartículas. O sobrenadante foi filtrado através de papel de filtro quantitativo e, após, quantificado de acordo com o item “2.3. Metodologias analíticas para a quantificação de NPK associado e liberado das micropartículas poliméricas”. Assim, as concentrações dos nutrientes obtidas pela liberação das partículas com o decorrer do tempo foram convertidas em porcentagem de nutriente liberado em relação a concentração de nutriente presente nas micropartículas. Utilizou-se de padrão uma solução de nutrientes livres em solução e sem micropartículas.

## 2.6 Modelagem matemática

Para a análise do comportamento de liberação do NPK a partir das micropartículas poliméricas foram utilizados os modelos teóricos de Ordem Zero, Primeira Ordem, Higuchi e de Korsmeyer-Peppas descritos na literatura para liberação de fármacos de sistemas poliméricos (CHAGAS, 2020).

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Preparo, caracterização e estabilidade das micropartículas poliméricas

A análise morfológica das partículas por MEV demonstrou que as condições adotadas por este trabalho levaram a formação de micropartículas esféricas e pouco rugosas, com diâmetros entre  $5\ \mu\text{m}$  a  $60\ \mu\text{m}$ , conforme ilustra a Figura 1, o que as classifica como microesferas, uma vez que não se teve a presença de óleo na fase orgânica para a sua formação (SOUTO, 2012; CHAGAS, 2020).

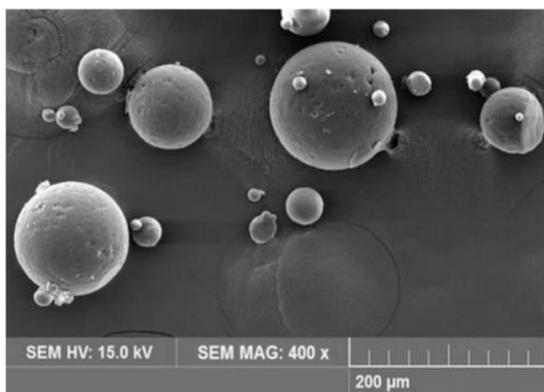


Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para micropartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e poliglicerol carreadoras dos nutrientes NPK (CHAGAS, 2020).

A condição de síntese do sistema aqui proposto proporcionou uma taxa de encapsulação de 94,23% de nitrogênio; 99,80% de fósforo e 65,00% de potássio. Esta condição foi otimizada utilizando-se planejamentos experimentais multivariados. Os valores da %EE mostraram-se satisfatórios e encontram-se nas médias mostradas na literatura para outros princípios ativos (CHAGAS, 2020).

A análise por espectroscopia no infravermelho fornece importantes informações estruturais, como por exemplo, a composição química e as estruturas configuracional e conformacional. A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho para o PLG, PVA, PLC e para as micropartículas deste trabalho. O espectro do PLC mostrou as principais bandas e picos de absorção:  $1150\ \text{cm}^{-1}$  a  $1200\ \text{cm}^{-1}$ , vibração simétrica O-C-O;  $1240\ \text{cm}^{-1}$ , vibração assimétrica C-O-C e  $1700\ \text{cm}^{-1}$  a  $1760\ \text{cm}^{-1}$ , vibração da carbonila. O PVA apresentou bandas em torno de:  $3440\ \text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo OH; em  $2900\ \text{cm}^{-1}$ , referente à vibração assimétrica do grupo OH; em  $1375\ \text{cm}^{-1}$ , referente ao acoplamento entre os grupos OH e em  $1420\ \text{cm}^{-1}$  correspondente à vibração do CH. O poliglicerol apresentou absorções características dos grupos do glicerol, bandas de estiramento OH

(em torno de  $3386\text{ cm}^{-1}$ ), de ligação C-O de álcool secundário simétrico (em torno de  $1215\text{ cm}^{-1}$ ) e de ligação C-O de álcool primário (em torno de  $1045\text{ cm}^{-1}$ ).

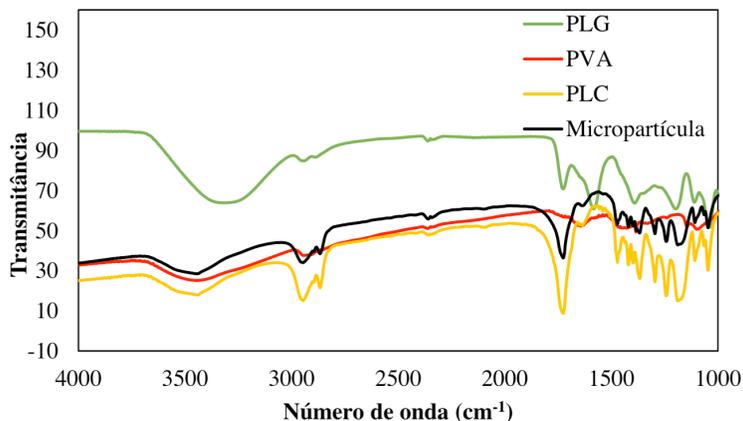


Figura 2 – Espectros de infravermelho de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PLC), poliglicerol (PLG), álcool polivinílico (PVA), e micropartículas de poliméricas carreadoras de NPK.

As micropartículas desenvolvidas neste trabalho apresentaram as bandas características do PLC (Figura 2), portanto, não houve interação química entre os polímeros utilizados e o poliglicerol, ou seja, as micropartículas carreadoras de NPK são constituídas apenas de PLC. No entanto, o poliglicerol possui grande importância na síntese proposta. Tal fato se dá pela relevância deste polímero no impedimento da difusão dos nutrientes NPK para a fase aquosa (álcool polivinílico - PVA) durante o procedimento de síntese e, assim, aumentando significativamente a %EE. O PLG possui características similares às da quitosana e, por esse motivo, pode ter revestido as micropartículas aqui desenvolvidas por meio das interações de hidrogênio das cadeias poliméricas, conforme descrito na literatura (GRILLO, 2014). Outra possível explicação é que o PLG pode ter funcionado como um tensoativo na fase interna, onde este preveniu a coalescência das gotículas poliméricas, melhorando o processo de síntese (SOUTO, 2012).

A Figura 3 apresenta as curvas obtidas por análise termogravimétrica para a PLC, PLG, PVA e as micropartículas sintetizadas neste trabalho.

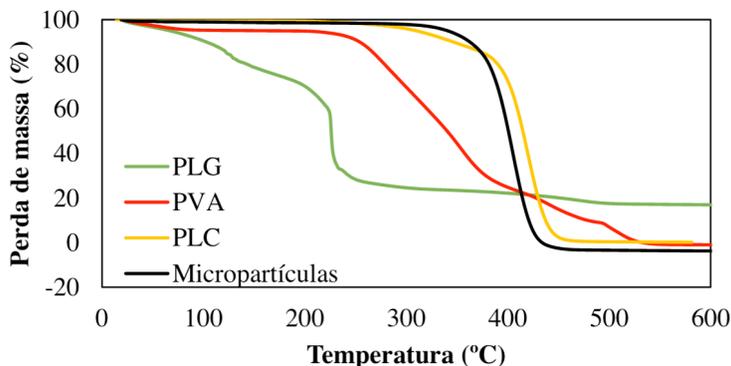


Figura 3 – Gráfico de análise termogravimétrica das massas poliméricas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PLC), poliglicerol (PLG), álcool polivinílico (PVA), e micropartículas poliméricas carreadoras de NPK.

Pela Figura 2 observa-se perdas de massa inicial contínuas ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de 0,28% para a PLC; 9,91% para o PLG; 4,78% para o PVA e 0,92% para as micropartículas poliméricas, que podem ser atribuídas à saída de água adsorvida (perda de umidade). O principal evento térmico, com taxa máxima de perda de massa próximo a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pode ser atribuído ao processo de decomposição do PLG. Percebe-se também que até a temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  praticamente 80% da massa total da amostra de PLG já foi consumida. Nota-se para a PLC (Figura 3) um processo de perda de massa com taxa máxima observada por volta de  $405\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o início da degradação em aproximadamente  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta perda é referente à degradação total da PLC, visto que a quantidade analisada foi em sua totalidade consumida. A curva termogravimétrica das micropartículas carreadoras de NPK mostrou um perfil de liberação de massa semelhante ao obtido para a PLC (Figura 3). Dessa forma, verificou-se que as micropartículas carreadoras aqui propostas possuem comportamento térmico similar à PLC e são constituídas apenas deste, confirmando o que foi observado nos espectros de infravermelho (Figura 2).

A fim de avaliar a estabilidade química das micropartículas poliméricas em função do tempo, o valor de pH da suspensão foi monitorado. Esta análise é importante para averiguar a estabilidade química deste polímero no decorrer de um período, pois a alteração do pH pode indicar sua degradação na solução (GRILLO, 2014; CHAGAS, 2020). O valor de pH inicial da formulação de micropartículas contendo NPK foi 2,18. Não se observou alteração deste parâmetro no decorrer de 60 dias, onde o pH se manteve na faixa de 2,20 a 2,50. Com isto, observou-se que as partículas desenvolvidas neste estudo possuem boa estabilidade química em relação ao pH.

A morfologia no decorrer de 60 dias e a taxa de encapsulação dos nutrientes nas micropartículas foram também avaliadas. O valor do tamanho médio inicial das micropartículas contendo NPK foi de  $8,00\text{ }\mu\text{m} \pm 0,15\text{ }\mu\text{m}$ . Já as %EE iniciais foram: 96,27%

$\pm 0,40\%$  para o N;  $96,58\% \pm 0,50\%$  para o P e  $59,62\% \pm 0,53\%$  para o K. No decorrer dos 60 dias, pôde-se observar que tanto o tamanho das micropartículas quanto a %EE para os três nutrientes tiveram uma diminuição, que pode ser considerada desprezível, sendo explicado pela liberação lenta dos nutrientes para a suspensão das micropartículas.

### 3.2 Liberação in vitro

A partir dos ensaios de liberação in vitro foi possível observar o resultado da associação de NPK com as micropartículas poliméricas no perfil de liberação destes nutrientes. Neste tipo de ensaio, os nutrientes foram colocados em contato direto com água deionizada (controle); o mesmo foi feito com as micropartículas carreadoras e, desta forma, foi possível observar o efeito da associação na velocidade de liberação dos nutrientes. A Figura 3 apresenta os perfis de liberação para o NPK livre e associado às micropartículas em função do tempo.

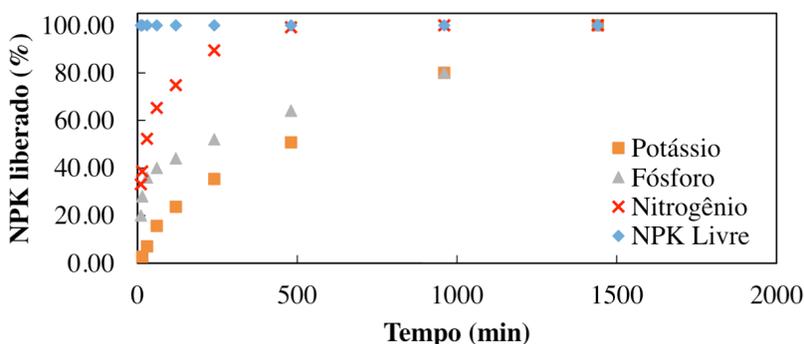


Figura 4 – Liberação cumulativa de NPK (%) livre e em suspensão de micropartículas poliméricas.

Pela análise dos perfis de liberação da Figura 4 observa-se que no decorrer do tempo entre 0 min e 800 min, aproximadamente, o fósforo e o potássio apresentaram lenta e contínua liberação em relação às soluções livres destes nutrientes. Para o nitrogênio observou-se que o tempo de liberação foi inferior, onde em aproximadamente 500 min obteve-se o seu máximo. Sendo assim, a associação de NPK com micropartículas modifica o perfil de liberação destes nutrientes quando comparados aos nutrientes livres. O comportamento de liberação do N pode ser explicado pela natureza química do nitrogênio e sua facilidade de interação com compostos orgânicos, polímeros biodegradáveis desse trabalho, que podem ter influenciado diretamente na sua liberação (CHAGAS, 2020).

### 3.3 Modelo matemático para a avaliação do mecanismo de liberação de NPK a partir das partículas poliméricas

Após a análise dos perfis de liberação (Figura 4) foram aplicados quatro modelos matemáticos descritos na literatura, Cinética de Ordem Zero, Cinética de Ordem Um, Higuchi, Korsmeyer-Peppas, a fim de obter informações sobre os possíveis mecanismos de liberação de N, P e K das microesferas poliméricas. Com isto, a Tabela 1 apresenta os parâmetros encontrados para os modelos matemáticos empregados.

| Modelo matemático | $k_N$                    | $r_N$  | $k_P$                    | $r_P$  | $k_K$                    | $r_K$  |
|-------------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|
| Ordem Zero        | 0,0395 min <sup>-1</sup> | 0,5649 | 0,0490 min <sup>-1</sup> | 0,9282 | 0,0661 min <sup>-1</sup> | 0,9602 |
| Primeira Ordem    | 1,0007 min <sup>-1</sup> | 0,4775 | 1,0009 min <sup>-1</sup> | 0,7612 | 1,0018 min <sup>-1</sup> | 0,6422 |
| Higuchi           | 1,8682 min <sup>-2</sup> | 0,7711 | 0,2776 min <sup>-2</sup> | 0,9808 | 2,8195 min <sup>-2</sup> | 0,9983 |
| Korsmeyer-Peppas  | 1,2534 min <sup>-1</sup> | 0,9201 | 1,3199 min <sup>-1</sup> | 0,9673 | 2,0846 min <sup>-1</sup> | 0,9660 |

Tabela 1 – Valores dos parâmetros obtidos dos modelos matemáticos empregados às curvas de liberação de N, P e K associados a micropartículas poliméricas.  $k$  = constante de liberação,  $r$  = coeficiente de correlação.

A investigação dos perfis de liberação por meio de modelos matemáticos a partir das micropartículas fornece informações importantes sobre os mecanismos envolvidos na liberação de princípios ativos de sistemas estruturados (CAMPOS, 2015). Estes incluem desorção da superfície, difusão através dos poros da matriz ou parede polimérica, desintegração e erosão (DE MELO, 2010; COSTA, 2002). Observando a Tabela 1, o modelo que melhor se ajustou (maior valor do coeficiente de correlação) ao perfil de liberação de N das partículas foi o modelo de Korsmeyer-Peppas e para o P e K foi o modelo de Higuchi.

Para o N, a inclinação  $n$  (coeficiente linear,  $b$ ) obtida pelo modelo Korsmeyer-Peppas foi determinada pelo gráfico do logaritmo natural da taxa de liberação em função do logaritmo natural do tempo. Neste contexto, a análise dos dados mostra que o valor do expoente de liberação,  $n = 0,49$ , indica que o nitrogênio é liberado através de difusão, baseado na lei de Fick (DE MELO, 2010).

Os resultados indicam que os nutrientes são liberados por difusão baseada na lei de Fick. Este é um processo pelo qual o princípio ativo é transportado de um local para outro, situado no interior do próprio sistema, e resulta de movimentos moleculares aleatórios, que ocorrem em pequenas distâncias. Assim, propõem-se que a liberação de N, P e K das partículas poliméricas ocorrem da seguinte forma: a água difunde-se para a matriz polimérica das partículas, os nutrientes se dissolvem e são finalmente difundidos para fora do polímero (SOUZA, 2007).

## 4 | CONCLUSÃO

Com este trabalho foi possível obter micropartículas poliméricas poliméricas carregadoras de NPK que podem funcionar como uma possível alternativa aos processos convencionais de fertilização para plantas e assim minimizar a problemática ambiental que estes métodos geram. Ainda, destaca-se que este trabalho conseguiu obter boas taxas de associação de princípios ativos a partículas. Além disso, foi possível obter micropartículas poliméricas contendo NPK que apresentam estabilidade química (baixa variação de pH) e baixa variação de tamanho durante um período de 90 dias. A análise do perfil de liberação indicou modificação no perfil de liberação, no qual o modelo de Higuchi foi o que possivelmente explica como os nutrientes P e K, e o N pelo de Korsmeyer-Peppas, são liberados das micropartículas poliméricas. Por esses modelos a saída ocorre por difusão, segundo a lei de Fick. Este estudo fornece subsídios para avaliações in vivo quanto ao uso da nova formulação de NPK em micropartículas e, especialmente, também indica perspectivas de possíveis estudos envolvendo a administração desta formulação no solo. Além disso, demonstra uma nova utilização da glicerina residual (na forma de poliglicerol), intensamente produzida nacionalmente na produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

AZEEM, B.; et al. **Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer.** Journal of Controlled Release, v. 181, p. 11-21, 2014.

BRASIL, Decreto Federal nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004. Retificação em 2014. **Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências.** 2004, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Rio de Janeiro. p. 35.

CAMPOS, E. V. R.; et al. **Polymeric and Solid Lipid Nanoparticles for Sustained Release of Carbendazim and Tebuconazole in Agricultural Applications.** Scientific Reports, p. 1-14, v. 5, 2015.

CARSON, L. C.; OZORES-HAMPTON, M. **Factors Affecting Nutrient Availability, Placement, Rate, and Application Timing of Controlled-release Fertilizers for Florida Vegetable Production Using Seepage Irrigation.** Horttechnology, v. 23, n. 5, p. 553-562, 2013.

CHAGAS, J. O., et al., **Polymeric microparticles for modified release of NPK in agricultural applications,** Arabian Journal of Chemistry, v. 13, n. 1, p. 2084-2095, 2020.

COSTA, P. J. C. **In vitro evaluation of the lyoequivalence of pharmaceutical formulations.** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 38, n. 2, p. 141-153, 2002.

DE MELO, N. F. S.; et al. **Development and characterization of poli (l-lactide) nanocapsules containing benzocaine.** Química Nova, v. 33, n. 1, p. 65-69, 2010.

GRILLO, R.; et al. **Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: An environmentally safer alternative for weed control.** Journal of Hazardous Materials, v. 278, p. 163-171, 2014.

MEMARIZADEH, N. et al. **Preparation, characterization and efficiency of nanoencapsulated imidacloprid under laboratory conditions**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 107, p. 77-83, 2014.

SCHAFFAZICK, S. R.; et al. **Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration**. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 726-737, 2003.

SOUTO, E. B.; SEVERINO, P.; SANTANA, M. H. A. **Preparação de nanopartículas poliméricas a partir de polímeros pré-formados: parte II**. *Polímeros*, v. 22, n. 1, p. 101-106, 2012.

SOUZA, J.; FREITAS, Z. M. F.; STORPIRTIS, S. **Modelos in vitro para determinação da absorção de fármacos e previsão da relação dissolução/absorção**. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 43, n. 4, p. 515-527, 2007.

## SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS: ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES VAPOCRÔMICAS

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 12/08/2020

### Eduardo Dias Albino

Centro Universitário da Fundação Educacional  
de Barretos  
Coordenação de Química Tecnológica  
Barretos – SP  
<http://lattes.cnpq.br/1055101744942902>

### Bruno Ribeiro Santos

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia Química  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/6370946403573292>

### Alessandra Stevanato

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina Departamento Acadêmico de  
Química  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/9881117368267928>

**RESUMO:** Neste trabalho descreve-se a síntese e a caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho de compostos de coordenação de cobre(II), utilizando ligantes pirazólico e dicarboxilatos, bem como o teste de propriedades vapocrômicas desses compostos. A síntese foi realizada pelo método da saturação, utilizando como precursor cloreto de cobre(II), pirazol, ácido succínico e fumarato de sódio. O teste de sensibilidade vapocrômica foi realizado com os solventes: acetato de etila, ácido acético,

ácido clorídrico, benzeno, etanol, hidróxido de amônio, pentano, tolueno e xileno por 30 minutos, a fim de confirmar a propriedade vapocrômica, seletividade e a eficiência dos mesmos frente aos vapores dos solventes testados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Amônia, Complexo de cobre(II), Sensores vapocrômicos.

### SYNTHESIS OF COPPER(II) COMPLEXES WITH DICARBOXYLATES LIGANDS: A STUDY OF THEIR VAPOCROMIC PROPERTIES

**ABSTRACT:** This paper describe the research and study by infrared spectroscopy of complexes of copper(II) using pirazole and dicarboxylates ligands, as well as a test of their vapocromic activity. The synthesis was made by the saturation methodology with the precursors of pirazole, succinate acid and sodium fumarate. The sensibility test was performed with the solvents ethyl acetate, acetic acid, hydrochloric acid, benzene, ethanol, ammonium hydroxide, pentane, toluene and xylene by 30 min, aiming to confirm the vapocromic activity and efficiency for the vapors tested.

**KEYWORDS:** Ammonia, Copper(II) complexes, Vapocromic sensors.

## 1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, os compostos de coordenação, também conhecidos como complexos, são considerados um dos mais proeminentes ramos de estudo da química medicinal, catalisadores, supramoléculas,

química hóspede-hospedeiro (host-guest), entre outros. Um composto de coordenação é constituído por um átomo ou íon central ligados a moléculas neutras ou íons, cujo número de oxidação excede o do átomo ou íon central (FARIAS, 2009).

Estudos envolvendo compostos de coordenação de cobre suscitam grande interesse na comunidade científica, tanto pelos aspectos de natureza acadêmica, como pelos interesses tecnológicos. Diversos fatores são responsáveis pela atratividade dos complexos de cobre, tais como sua alta disponibilidade, baixo preço e grande plasticidade de coordenação. No estado de oxidação (II), o íon metálico apresenta a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ , que permite transições internas geralmente na região do verde e azul do espectro eletromagnético. A camada d incompleta possibilita hibridização e, por isso, os complexos de cobre(II) apresentam geometrias bastante variadas (HATHAWAY, 1981), como mostra a Figura 1.

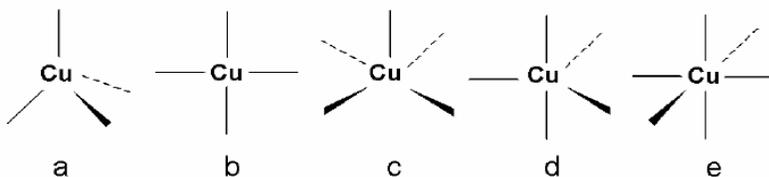


Figura 1. Geometrias ao redor do íon metálico cobre: a) tetraédrica; b) quadrado planar; c) pirâmide de base quadrada; d) bipirâmide trigonal; e) octaédrica.

Fonte: HATHAWAY, 1981.

Há um grande interesse atualmente na obtenção de polímeros de coordenação capazes de formarem sistemas supramoleculares, sendo estes constituídos de entidades organizadas resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas. Este interesse vem sendo pesquisado intensamente nos últimos anos, com especial interesse na elaboração de dispositivos moleculares tais como sensores e biossensores (CORREA, 2007; LEGENDRE, 2009).

Neste contexto, podemos citar a obtenção de estruturas supramoleculares, a partir de complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  contendo pseudohaletos que funcionam como building blocks. Isto decorre não somente dos vários modos de coordenação destes ligantes, que podem se coordenar em ponte ou de forma terminal, como pelas possibilidades de eles interagirem a partir de ligações de hidrogênio com outros átomos da molécula (TAKAHASHI, 2007).

A associação de duas ou mais espécies químicas, unidas por interações intermoleculares não covalentes (forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio) e/ou por ligações metal-ligante em compostos de coordenação resultam em sistemas altamente organizados e de elevada complexidade, esses compostos são denominados de supramoleculares (NETTO, 2008).

A importância das supramoléculas pode ser observada na criação de materiais vapocrômicos. Estes são compostos que podem apresentar uma mudança de cor acentuada, reversível ou não, na região do visível. Após sua interação com substâncias voláteis, como por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (COVs), muito estudados na área ambiental, esses compostos com características vapocrômicas podem ser utilizados como sensores em ambientes saturados.

Dentre os compostos vapocrômicos observados na literatura, pode-se citar os complexos  $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{bzimpy})]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{PF}_6^-$ ) que foram utilizados como sensores para compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são os primeiros exemplos de complexos de Pt(II) que exibem propriedades vapocrômicas. A Figura 2 apresenta a estrutura proposta para o complexo catiônico, bem como suas interações com vapores de metanol ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ) e acetonitrila ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ), acompanhadas pela mudança em sua cor, de amarelo para vermelho (GROVE,2004).

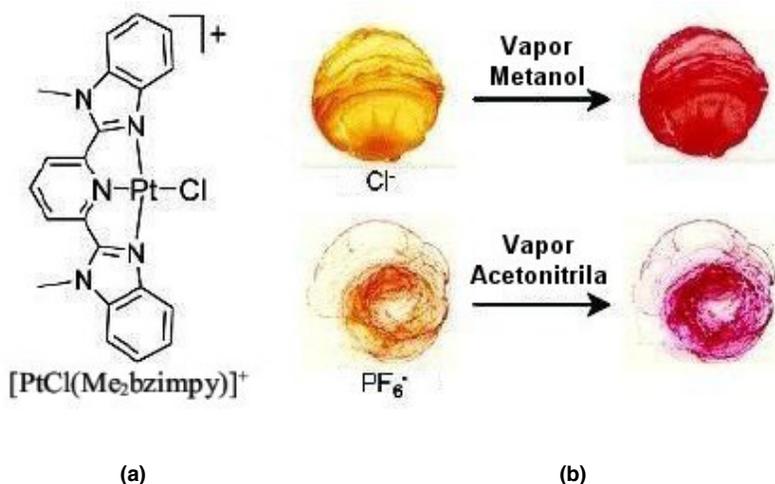


Figura 2. Estrutura proposta para o complexo catiônico  $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{bzimpy})]^+$  (a) e exposição destes complexos em vapor de metanol e acetonitrila (b).

Fonte: GROVE, 2004.

Acredita-se que a intercalação reversível destes compostos orgânicos voláteis (VOC's) nas cavidades dos complexos perturbe as interações  $\pi$ -stacking e dielétricas destes sistemas no estado sólido, sendo, portanto, responsável pela alteração de cor (GROVE, 2004). O fenômeno do vapocromismo em complexos também pode ocorrer por efeito de alteração na esfera de coordenação.

Estes materiais estão chamando a atenção de grande parte da comunidade científica pela possibilidade de empregá-los como sensores químicos (GROVE, 2004).

## 1.1 Investigação espectroscópica no IV dos carboxilatos

A compreensão dos aspectos básicos da química de carboxilatos metálicos envolve o conhecimento da natureza da ligação M-O ou RCOOM.

Devido a simetria dos íons  $\text{RCOO}^-$ , os diferentes modos de coordenação do mesmo não podem ser distinguidos com base apenas no número de vibrações ativas no infravermelho ou Raman dos complexos correspondentes, pois ânions carboxilatos ( $\text{RCOO}^-$ ) são ligantes versáteis, capazes de se ligar ao metal de forma monodentada, bidentada, quelato ou em ponte. Esses diversos modos de coordenação ao metal estão resumidos na Figura 3.

O íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{assim.}}$ ), observada entre  $1650$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , e a outra mais fraca referente ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sim.}}$ ), que é observada em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Para a interação iônica, a absorção ( $n\text{COO}^-$ ) do grupo RCOOM ocorre praticamente na mesma região do ânion  $\text{RCOO}^-$ , pois a possibilidade de ressonância é máxima, resultando em um caráter parcial da ligação dupla C-O.

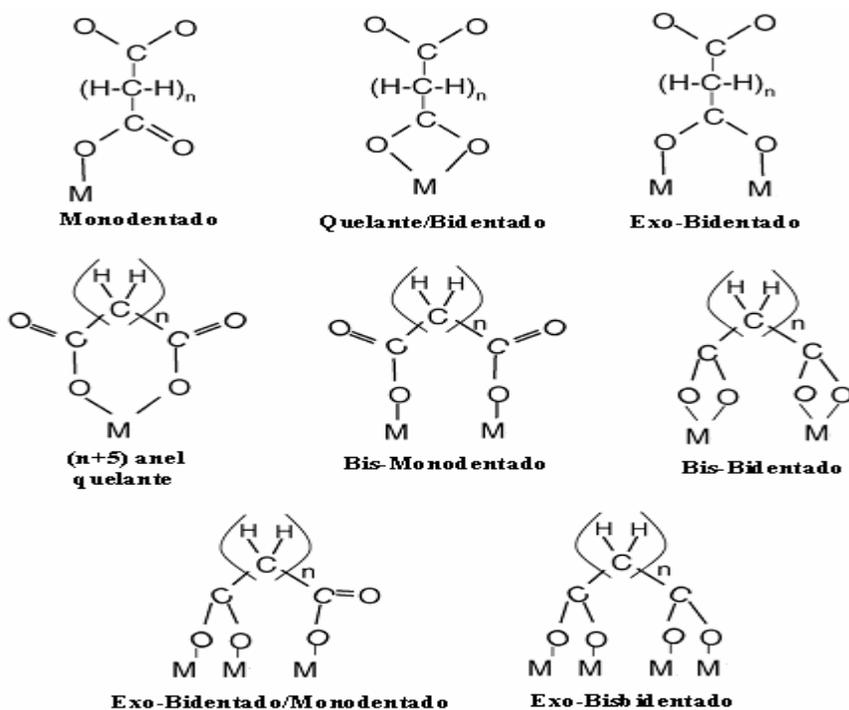


Figura 3. Alguns modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos.

Fonte: Fernandes, 2008.

Na interação monodentada, a ordem de ligação C-O é apreciavelmente afetada e uma configuração pseudoéster é obtida, RCOOM. Ocorre um acréscimo no valor da banda de estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$  COO), um decréscimo no valor da banda de estiramento simétrico ( $\nu_s$  COO) e conseqüentemente um acréscimo no  $\Delta\nu$   $(COO)_{as} - (COO)_s$ . Valores relativamente altos de  $\Delta\nu$  (acima de 200  $cm^{-1}$ ), normalmente são indicativos de coordenação monodentada, apesar de que alguns autores rejeitam esta generalização, já que baixos valores  $\Delta\nu$  não descartam a possibilidade de coordenação monodentada, assim como aparecem às vezes valores altos de  $\Delta\nu$  em compostos onde a coordenação não é monodentada (MEHROTRA E BOHRA, 1983). Alguns exemplos estão ilustrados na Tabela 1.

| <b>Carboxilatos Monodentados</b> | <b><math>\nu_{as}</math> COO (<math>cm^{-1}</math>)</b> | <b><math>\nu_s</math> COO (<math>cm^{-1}</math>)</b> | <b><math>\Delta\nu</math> (<math>cm^{-1}</math>)</b> |
|----------------------------------|---|--|--|
| $Ni(O_2CMe)_2(H_2O)_2Py_2$       | 1550  | 1412   | 138  |
| $Zn(O_2CMe)_2(SC(NH_2)_2)_2$     | 1557  | 1425   | 152  |
| <b>Carboxilatos Bidentados</b>   | <b><math>\nu_{as}</math> COO (<math>cm^{-1}</math>)</b> | <b><math>\nu_s</math> COO (<math>cm^{-1}</math>)</b> | <b><math>\Delta\nu</math> (<math>cm^{-1}</math>)</b> |
| $Sn(O_2CMe)_4$                   | 1635, 1575  | 1400, 1315   | 175, 320   |
|                                  | 1704, 1560  | 1440, 1262   | 120, 440   |

Tabela 1. Exemplos de complexos carboxilatos monodentados com  $\Delta\nu$  baixo e bidentado com  $\Delta\nu$  alto.

Fonte: Mehrotra e Bohra, 1983.

Este tipo de coordenação monodentada, geralmente aparece em compostos cujos metais pertencem ao grupo 4 da tabela periódica.

Nas formas de coordenação quelato ou em ponte, os carboxilatos metálicos não mostram muita alteração na ordem de ligação RCOO<sup>-</sup>, sugerindo valores de  $\Delta\nu$  próximos ao  $\Delta\nu$  encontrado para íons carboxilatos, isto é, valores de  $\Delta\nu$  relativamente baixos (MEHROTRA E BOHRA, 1983).

Sendo assim, espectros vibracionais na região do infravermelho são bastante úteis para o estudo destes compostos, porém, sempre aparecerão divergências entre os autores.

Através de estudos de espectroscopia no infravermelho de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios-X, Deacon e Phillips concluíram que: considerando-se o valor D como a diferença entre a freqüência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [ $\nu_{assim.}(COO^-) - \nu_{sim.}(COO^-)$ ], para a estrutura I, os valores de D são muito maiores do que o observado em compostos iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II, o valor de D é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos. De acordo

com alguns compostos estudados foram obtidos valores de D iguais a 164 (iônico), 228 (monodentado), 42 (bidentado), 169  $\text{cm}^{-1}$  (ligação em ponte).

## 1.2 Ligantes Pirazólicos

O pirazol é um composto que pode atuar como ligante nitrogenado na obtenção de compostos de coordenação. Os compostos pirazólicos despertam cada vez mais o interesse de pesquisadores devido ao seu grande potencial biológico como fármaco. Dentre suas principais atividades podemos citar antitumoral, anti-inflamatória e antibacteriana (MARRA, 2012).

O azóis são heterocíclicos aromáticos contendo um átomo de nitrogênio e outro heteroátomo disposto na posição 1,2 do anel de cinco membros. De maneira semelhante a piridina, o átomo de nitrogênio N-2 dos pirazóis apresenta um par de elétrons livre disponível para protonação e/ou coordenação (NETTO, 2008). Os pirazóis apresentam uma versatilidade de modos de coordenação, podem assim atuar como ligantes neutros monodentados (a), aniônicos monodentados (b), aniônicos exobidentados (c), aniônicos endobidentados (d) ou como ligante penta-hapto,  $\eta^5$  (e), como pode ser observado na Figura 4. Com relação ao modo bidentado dos pirazolatos, podem ocorrer duas possibilidades de coordenação. Quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato se ligam simultaneamente ao mesmo centro metálico, o modo de coordenação é denominado endobidentado. A segunda possibilidade de coordenação envolve o modo exobidentado, no qual o ânion pirazolato atua como ligante ponte entre dois centros metálicos (TAKAHASHI, 2007).

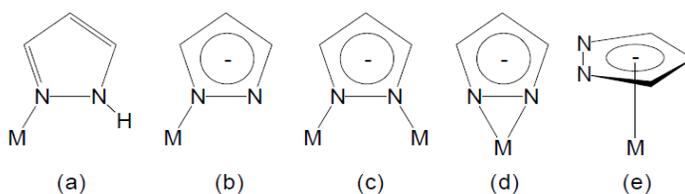


Figura 4. Modos de coordenação do pirazol: (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e)  $\eta^5$

Fonte: TROFIMENKO, 1986; SADIMEENKO, 1996.

Mediante ligações de hidrogênio, os próprios ligantes pirazólicos livre podem se auto-organizar no estado sólido, formando espécies supramoleculares do tipo dímeros, trímeros, tetrâmeros e cadeias infinitas conhecidas como catâmeros (NETTO, 2008).

Pelo fato dos pirazóis apresentarem dois átomos de nitrogênio diferentes, *N*-pirrólico e *N*-piridínico, tornam-os blocos de montagens promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas. Assim, podem ser construídas desde arquiteturas

discretas (como triângulos, quadrado moleculares, entre outros) e poliméricas mediante formação de ligações coordenadas até espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações. Possibilitando a construção de polímeros de coordenação não covalentes, devido à capacidade de grupos pirazolatos de atuarem como ligantes exobidentados entre dois centros metálicos adjacentes, um fator que dificulta a caracterização dos polímeros de coordenação pelas técnicas convencionais. A capacidade de ligantes nitrogenados como o pirazol de atuarem como pontes entre centros metálicos também tem sido explorada na obtenção de complexos (NETTO, 2008; FERREIRA, 2008).

Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar espécies supramoleculares de cobre(II) contendo o ligante nitrogenado pirazol e ligantes dicarboxilatos como fumarato e succinato. Utilizou-se o método de saturação para o teste de vapocromismo e a análise das espécies sintetizadas ocorreu por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

## 2 | PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{Fum})_2(\text{Pz})_2]$ (C1); fumarato = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ = Fum; Pz = pirazol

Em um erlenmeyer de 25 mL, uma massa de 0,5035 g (2,9500 mmol) de cloreto de cobre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), foi suspensa em 2 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 0,9445 g (5,9000 mmol) de fumarato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ) em 20 mL de água destilada e gotas de uma solução contendo 0,3982 g (5,8500 mmol) de pirazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) em 2 mL de acetato de etila ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por duas horas originando uma solução azul claro e o composto foi isolado a partir de uma filtração em placa sinterizada e sucessivas lavagens com água destilada. Decorrido 24 horas o complexo foi acondicionado em vidro relógio e guardado em um dessecador, após sua total secagem o complexo foi armazenado em ampolas de vidro.

### 2.2 Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{HPz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{Suc})_2(\text{Pz})_2]$ (C2); succinato = $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ = Suc; Pz = pirazol

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram adicionados 0,5298 g (3,1000 mmol) de cloreto de cobre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e 4 mL de álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), mantendo essa solução sob agitação magnética, adicionou-se uma solução contendo 0,6955 g (5,8900 mmol) de ácido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) em 8 mL de álcool etílico e após a adição desta, foram adicionados 0,4034 g (5,93 mmol) de pirazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) em 5 mL de álcool etílico. A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por duas horas originando uma solução verde. O composto foi isolado por filtração em placa sinterizada e em seguida foram feitas sucessivas lavagens com álcool etílico gelado. Decorrido 24 horas o complexo foi acondicionado em vidro relógio

e guardado em um dessecador, após sua total secagem o complexo foi armazenado em ampolas de vidro.

### 2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet Impact 400, no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilha em KBr.

### 2.4 Estudo do comportamento vapocrômico

Para se estudar o comportamento vapocrômico dos complexos sintetizados foi montado um sistema, como ilustrado na Figura 5, em que foi utilizado um pesa-filtro, foram adicionados separadamente 20 mL dos seguintes solventes: acetato de etila, ácido acético, ácido clorídrico, benzeno, etanol, hidróxido de amônio, etanol, pentano, tolueno e xileno, mantendo o mesmo fechado durante 30 minutos, com o intuito de saturar o ambiente com os vapores dos solventes supracitados. Após este período, foram introduzidas ao sistema as amostras dos complexos (C1) e (C2), que foram depositados sobre um vidro de relógio (suporte para amostra) e dispostos sobre o suporte. O sistema foi novamente tampado e as amostras foram expostas por 30 minutos.

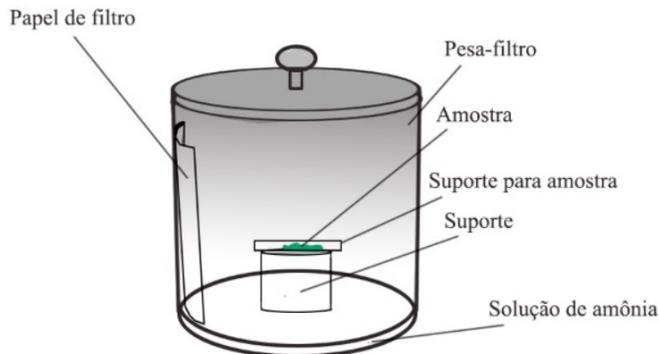


Figura 5. Sistema utilizado para realização dos testes vapocrômicos.

Fonte: Legendre, 2009.

## 3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

### 3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho possibilita a elucidação de estruturas de diversas classes de compostos, incluindo os compostos de coordenação. Esta técnica permite identificar grupos funcionais na molécula e o modo de coordenação

dos ligantes, além de, também detectar ligações de hidrogênio. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho para amostras no estado sólido, foi empregada neste trabalho. Os tipos de estiramentos e deformações estão ilustrados na Figura 6.

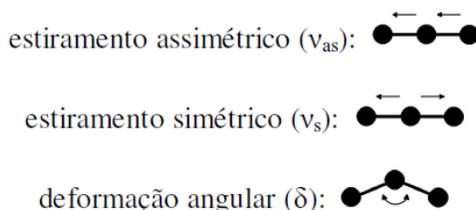


Figura 6. Estiramentos simétrico e assimétrico.

Fonte: Stevanato, 2009.

### 3.2 Investigação espectroscópica da coordenação do grupo fumarato

A coordenação do grupo fumarato ( $C_4H_2O_4$ )<sup>2-</sup> também caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ( $\nu_{as}COO^-$ ) e estiramento simétrico ( $\nu_sCOO^-$ ) nos espectros no IV (Figura 7).

O grupo fumarato é muito versátil do ponto de vista de coordenação, já que ele apresenta uma dupla ligação C=C, ainda que ela confira uma certa rigidez estrutural ao composto. No entanto, verifica-se uma tendência do ligante fumarato atuar como ponte entre centros metálicos.

O estiramento assimétrico que ocorre em uma faixa espectral de 1680 a 1590  $cm^{-1}$  e o estiramento simétrico entre 1400 a 1350  $cm^{-1}$  conferem uma coordenação em ponte do íon carboxilato e o centro metálico.

Em uma faixa espectral entre 1600 e 1585  $cm^{-1}$  para o estiramento assimétrico e 1440 a 1380  $cm^{-1}$  para o estiramento simétrico, conferem uma coordenação exo-bidentado e quelante.

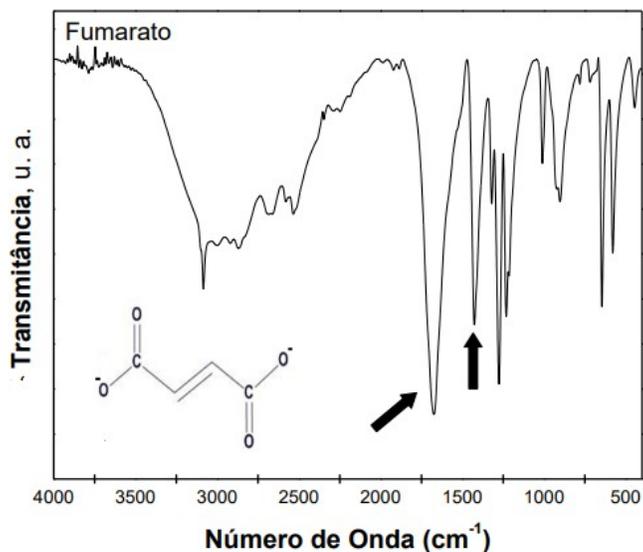


Figura 7. Espectro de absorção na região do IV do ligante livre fumarato.

Fonte: Próprio autor.

### 3.3 Investigação espectroscópica da coordenação do grupo succinato

As bandas atribuídas aos modos vibracionais  $\nu_{as}COO^-$  e  $\nu_sCOO^-$  do dicarboxilato succinato (Figura 8) estão na mesma região que as bandas características do anel da 4-apy, o que dificulta tanto a visualização quanto a atribuição dessas bandas. No entanto, considerando-se o valor D como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [ $\nu_{assim.}(COO^-) - \nu_{sim.}(COO^-)$ ], nesses compostos o valor de D obtido foi igual a  $171\text{ cm}^{-1}$ , valor inferior ao D do íon succinato ( $278\text{ cm}^{-1}$ ), que pode ser um indício de coordenação do ânion de modo quelante bidentado (MEHROTRA E BOHRA, 1983).

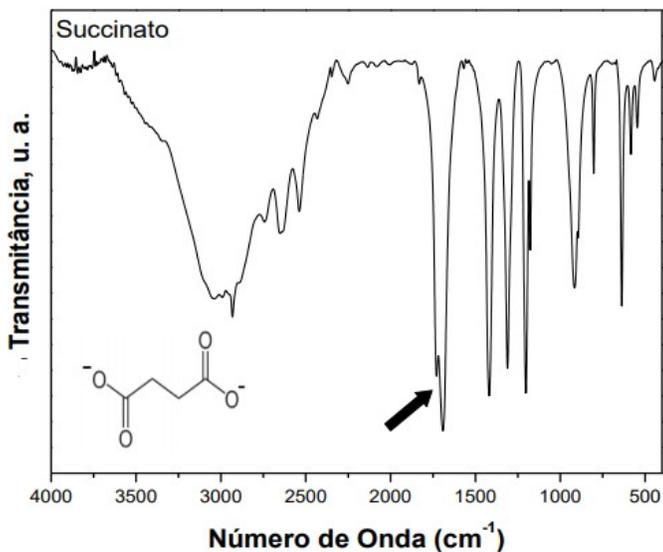


Figura 8. Espectro de absorção na região do IV do ligante livre succinato.

Fonte: Próprio autor.

### 3.4 Investigação espectroscópica da coordenação do pirazol

A análise dos espectros no IV do ligante piridínico livre (Figura 9) permitiu obter informações relevantes a respeito da coordenação dos ligantes ao centro metálico.

Os modos vibracionais  $\nu_{\text{NH}}$ , respiração do anel ( $\rho$ ) e  $\gamma_{\text{CH}}$  fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros no IV do ligante livre (Figura 9), o modo  $\nu_{\text{NH}}$  caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de 3500-2200  $\text{cm}^{-1}$  devido à existência de ligações de hidrogênio intermoleculares. Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada.

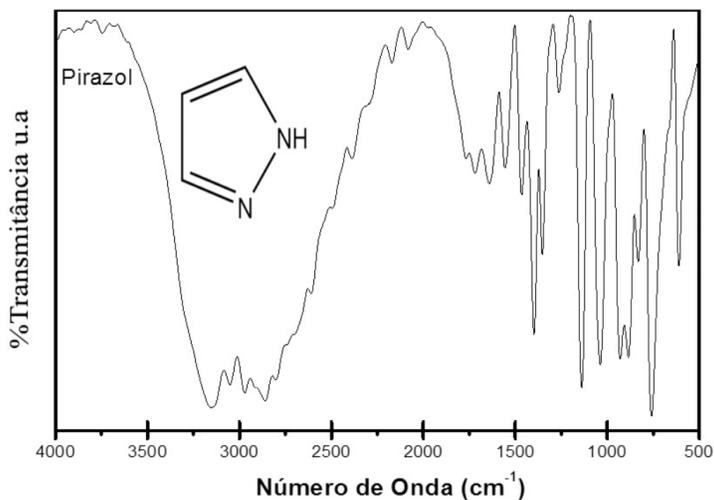


Figura 9. Espectro de absorção na região do IV do ligante livre pirazol.

Fonte: Próprio autor.

### 3.5 Investigação espectroscópica do composto $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{Fum})_2(\text{Pz})_2]$ (**C1**); fumarato = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 = \text{Fum}$ ; Pz = pirazol

Os modos vibracionais  $\nu\text{NH}$ , respiração do anel e  $\gamma\text{CH}$  fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros no IV do ligante livre (Figura 9), o modo  $\nu\text{NH}$  caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de  $3500\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  devido à existência de ligações de hidrogênio intermoleculares.

Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada. Dessa forma, no espectro no IV do composto (**C1**) (Figura 10) nota-se que as bandas  $\nu\text{NH}$  tornam-se muito mais finas ( $3320\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ ) comparativamente ao observado para o ligante livre. Simultaneamente, observa-se um deslocamento da banda de respiração do anel ( $\phi$ ) de  $1596\text{-}1533\text{ cm}^{-1}$  (pirazol livre) para  $1574 - 1516\text{ cm}^{-1}$ . Quando os pirazóis se desprotonam e assumem o modo de coordenação exobidentado, esta banda desloca-se para  $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com o desaparecimento da banda  $\nu\text{NH}$ . Entretanto, a presença de água tanto no composto como na pastilha de KBr pode mascarar as bandas  $\nu\text{NH}$  devido à intensa absorção  $\nu\text{OH}$  na região espectral de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso, o desaparecimento da banda  $\nu\text{NH}$  do espectro no IV do composto **C1** não foi observado devido à presença de água na pastilha de KBr. A presença do pirazol monodentado no composto **C1** é sugerida pelo aparecimento de 3 bandas  $\gamma\text{CH}$  em  $810, 7777, 688\text{ cm}^{-1}$ .

A coordenação do grupo fumarato também caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{asCOO}^-}$ ) em  $1549\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sCOO}^-}$ ) em  $1387\text{ cm}^{-1}$  nos espectros no IV. Já para o composto **C1** exposto ao vapor de  $\text{NH}_3$  apresenta os modos vibracionais estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{asCOO}^-}$ ) em  $1596\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sCOO}^-}$ ) em  $1382\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se verificar certa tendência do ligante fumarato atuar como ponte entre centros metálicos, através dos modos *bis-monodentado* e *exo-bidentado*. Analisando os espectros vibracionais do composto de partida **C1** e do composto **C1** exposto ao vapor de  $\text{NH}_3$ , observa-se a coordenação dos ligantes nitrogenados lineares e a presença do modo *bis-monodentado bridging* para o grupo fumarato, além de bandas intensas na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$  associadas ao modo vibracional  $\nu(\text{OH})$  da água.

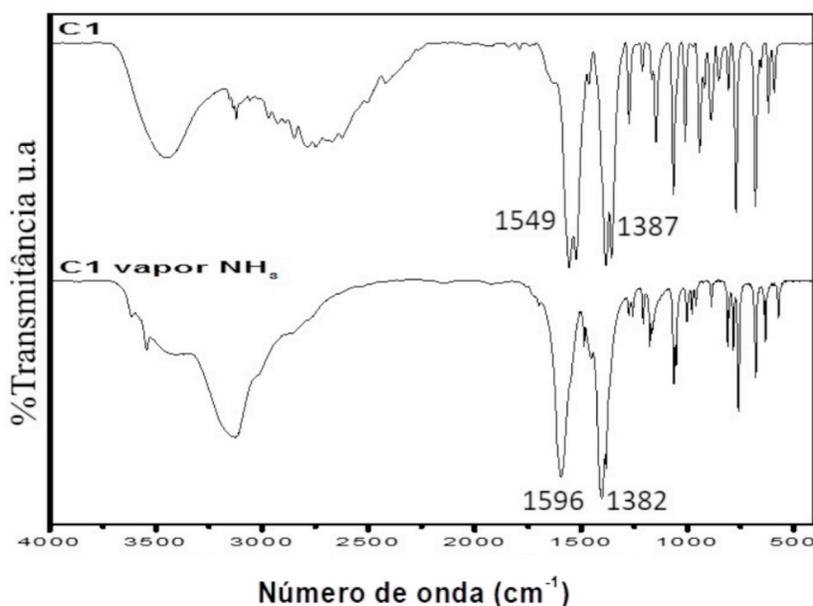


Figura 10. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida  $[\text{Cu}(\text{HPz})(\text{fum})]$  e do mesmo composto exposto ao vapor de  $\text{NH}_3$ .

Fonte: Próprio autor.

Na região de  $1649\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$  (ligante livre) atribuídas aos modos vibracionais do anel aromático observa-se um deslocamento dessas para regiões de frequências menores ( $1628\text{--}1206\text{ cm}^{-1}$ ) após a complexação, inferindo que houve a coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio do anel.

A Figura 11 ilustra o fenômeno de vopocromismo do complexo de cobre(II) (**C1**), de coloração azul ocorrendo uma alteração para coloração roxa, quando exposto a vapores de amônia.



Figura 11. Efeito do vapocromismo do composto **C1**. O composto inicial apresentou coloração azul e em contato com amônia sua coloração foi modificada para roxo.

Fonte: Próprio autor.

### 3.6 Investigação espectroscópica do composto $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{HPz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{Suc})_2(\text{Pz})_2]$ (**C2**); succinato = $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{Suc}$ ; Pz = pirazol

Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre succinato e para o complexo **C2** (Figuras 8 e 12, respectivamente), foram obtidos, e comparados entre si, sob o intuito de criar um banco de dados espectroscópicos de complexos de Cu(II).

A análise dos espectros no IV do ligante piridínico livre, do succinato e do composto **C2** permitiu obter informações relevantes a respeito da coordenação dos ligantes ao centro metálico. Na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  encontram-se bandas finas atribuídas aos modos vibracionais  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  e  $\nu\text{CH}$ , respectivamente, no entanto, estas bandas são difíceis de visualizar devido a uma sobreposição do  $\nu\text{OH}$  oriundo da molécula de água presente no KBr.

A formação de uma banda bastante larga e intensa é um indicio que ocorreu a formação de ligações de hidrogênio. Na região de  $1675\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  (ligante livre) atribuídas aos modos vibracionais do anel aromático observa-se um deslocamento dessas para regiões de frequências menores ( $1628\text{-}1207\text{ cm}^{-1}$ ) após a complexação o que indica que houve a coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio do anel. As bandas atribuídas aos modos vibracionais  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  e  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$  do carboxilato succinato são úteis para atribuir o modo de coordenação do dicarboxilato.

Considerando-se o valor  $\nu$  como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [ $\nu_{\text{assim.}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)$ ], nesses compostos o valor de  $\nu$  obtido foi igual a  $288\text{ cm}^{-1}$ , valor inferior ao  $\nu$  do íon succinato ( $278\text{ cm}^{-1}$ ), que pode ser um indicio de coordenação do ânion em ponte ao centro metálico.

Observando os espectros do composto **C2** e do composto exposto a vapores de  $\text{NH}_3$ , notou-se um alargamento da banda na região de  $3590\text{ a }2960\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a coordenação da amônia ao centro metálico.

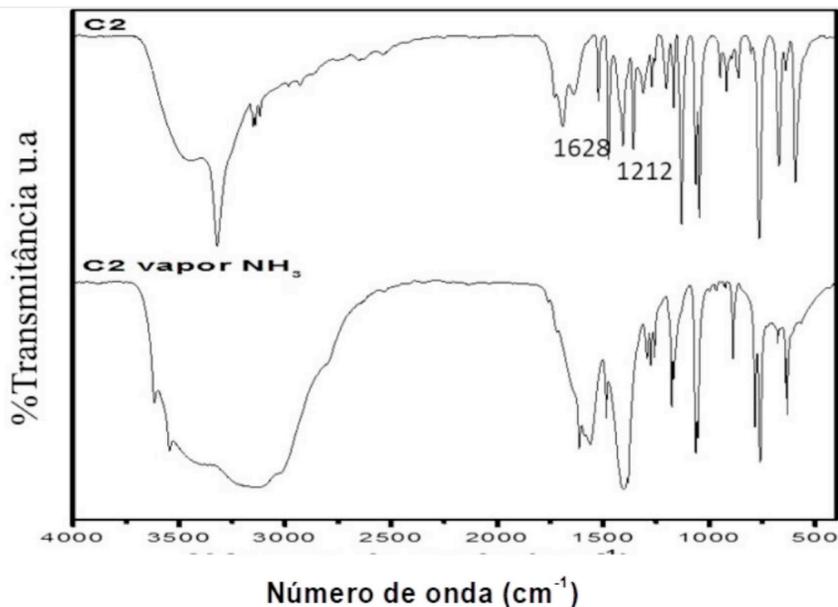


Figura 12. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida [Cu(HPz)(suc)] e do mesmo composto exposto ao vapor de NH<sub>3</sub>.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 ilustra o fenômeno de vapocromismo do complexo de cobre(II) (**C2**), de coloração verde, modificando-se para coloração roxa, quando exposto a vapores de amônia.

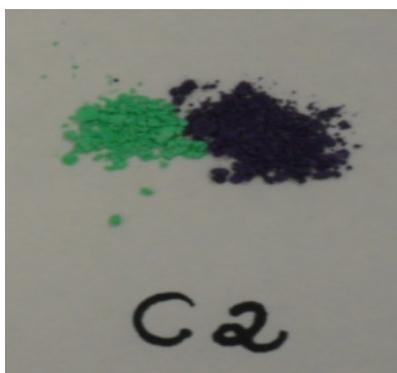


Figura 13. Efeito do vapocromismo do composto **C2**. O composto inicial apresentou coloração verde e em contato com amônia sua coloração foi modificada para roxo.

Fonte: Próprio autor.

Os compostos **C1** e **C2** foram expostos a vapores de solventes como acetato de etila, ácido acético, ácido clorídrico, benzeno, etanol, hidróxido de amônio, etanol, pentano, tolueno e xileno, não apresentando mudanças de cor em nenhum dos casos, o que sugere sua seletividade para aminas.

## 4 | CONCLUSÃO

Ao expor os complexos **C1** (azul) e **C2** (verde) a vapores de amônia, foram observadas alterações das respectivas cores para roxo, revelando o caráter vapocrômico das espécies.

Uma vez verificadas as mudanças de cores dos complexos precursores, utilizou-se uma massa da amostra para que o produto pudesse ser caracterizado adequadamente. A comparação entre os espectros dos precursores C1 e C2 e do composto contendo amônia evidenciam a coordenação da molécula de  $\text{NH}_3$  ao centro metálico. O surgimento de uma banda aguda e intensa em torno de  $3350\text{ cm}^{-1}$  confirmou a coordenação da amônia ao centro.

Mostrando que os complexos sintetizados podem ser utilizados como sensores químicos vapocrômicos quando expostos a vapores de amônia. O tempo de resposta dos sensores quando expostos à atmosfera de teste é imediato, confirmando a sua eficiência.

Constatou-se também a irreversibilidade do processo: quando o sólido é removido da atmosfera de teste, não há liberação das moléculas de amônia.

## REFERÊNCIAS

CORRÊA, J. R. A. **Polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados lineares. Caracterização estrutural e propriedades vapocrômicas.** 2007. 119 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227- 250, 1980.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades.** Campinas: Ed. Átomo, 2. ed., 2009.

FERNANDES, R. F. **Síntese e caracterização de estruturas supramoleculares organizadas a partir de sistemas de paládio(II)/ácidos dicarboxílicos/ligantes lineares nitrogenados.** 2008. 102 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

FERREIRA, J. P. A. **Estudos de halogenação de 5-estiril-3-(2-hidroxifenil)-1H-pirazóis.** 2008. 167 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade Química Orgânica e Produtos Naturais, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

GROVE, L. J.; RENNEKAMP, J. M.; JUDE, H.; CONNICK, W. B. A new class of platinum(II) vapochromic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 1594-1595, 2004.

HATHAWAY, B. J. **Copper**: coordination chemistry reviews, v. 35, p. 211-252, 1981.

LEGENDRE, A. O. **Novas espécies moleculares e supramoleculares de cobre (II) contendo aminas bidentadas: síntese, caracterização do comportamento vapocrômico**. 2009. 139 f. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

MARRA, R. K. F.; SILVA, T. B.; BORGES, J. C.; CASTRO, H. C.; OLIVEIRA, C. D.; SANTOS, M. S.; BERNARDINHO, A. M. R. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 35., 2012. **Águas de Lindóia. Síntese de bispirazóis-4-carbaldeídos a partir da reação de formação de Duff**. Niterói: **Sociedade Brasileira de Química**, 2012.

MEHROTRA, R. C.; BOHRA, R. **Metal carboxylates**. Academic Press, 1983.

NETTO, A. V. G., FREM, R. C. G. e MAURO, A. E. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**. v. 31, n. 5, p. 1208-1217, 2008.

SADIMEENKO, A. P.; BASSON, S. S. Organometallic complexes of heterocycles II: complexes of pyrazoles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 147, p. 247-297, 1996.

STEVANATO, A. **Investigação estrutural e efeitos imunológicos e tuberculostáticos de complexos de paládio (II)**. 2009. 177f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2009.

TAKAHASHI, P. M. **Síntese e caracterização de espécies supramoleculares de níquel (II) contendo pirazóis e pseudo-haletos com possíveis aplicações magnéticas**. 2007. 100 f. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

TROFIMENKO, S. The coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 115-210, 1986.

## NÍVEIS DE COBRE EM AMOSTRAS AMBIENTAIS DA REGIÃO CACAUEIRA NO SUL DA BAHIA POR USO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA

Data de aceite: 01/11/2020

### Mayara Costa dos Santos

Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz.

### Ívero Pita de Sá

Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz.

### Marina Santos de Jesus

Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz.

### Julia Carneiro Romero

Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz.

### Fábio Alan Carqueija Amorim

Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas e do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz.

**RESUMO:** Um novo método para extração e pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso, usando microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) seguido de quantificação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) foi desenvolvido. A extração foi efetuada utilizando 5,0 mL de solução-amostra, 2 - (2-tiazoliazó) - 5 - dimetilaminofenol (TAM) como agente complexante e uma mistura de tricloroetileno (solvente de extração) e metanol (solvente dispersor). As condições otimizadas

para os demais parâmetros foram: pH (7,5); concentração do TAM ( $0,0036 \text{ mol L}^{-1}$ ); volume do solvente dispersor (1,30 mL); volume do solvente extrator ( $50,0 \mu\text{L}$ ). O método demonstrou ser simples, rápido, com baixo consumo de reagentes, e foi aplicado para determinação de cobre em amostras de águas (estuarina, mineral, subterrânea, de rio, e de abastecimento público) com concentrações variando de 1,77 a  $8,14 \mu\text{g L}^{-1}$ , e também aplicado em amostras de folhas de plantas frutíferas da mata Atlântica: cacau (*Theobromacococa*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.), jambo (*Syzygium jambos*) e banana (*Musa sp*), com concentrações de 4,92  $\text{mg kg}^{-1}$ , 3,86  $\text{mg kg}^{-1}$ , 2,85  $\text{mg kg}^{-1}$ , 4,02  $\text{mg kg}^{-1}$  e 6,79  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cobre, Mata Atlântica, Região Cacaueira, Água, Folhas.

### COPPER LEVELS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES FROM THE COCOA REGION IN SOUTHERN BAHIA BY USING DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION

**ABSTRACT:** A new method for extraction and pre-concentration of ions  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous medium using dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) followed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) quantification. The extraction was performed using 5.0 mL of sample solution, 2- (2-tiazoliazó) -5-dimethylamino phenol (TAM) as a complexing agent and a mixture of trichloroethylene (extractor solvent) and methanol (disperser solvent). The optimized conditions for the following parameters were:

pH (7.5), concentration TAM ( $0.0036 \text{ mol L}^{-1}$ ) disperser solvent volume (1.30 mL) and the extractor solvent ( $50.0 \mu\text{L}$ ). The proposed method allows the determination of copper with a detection limit of  $0.77 \mu\text{g L}^{-1}$  and quantitation limit of  $2.57 \mu\text{g L}^{-1}$ . The precision, calculated as relative standard deviation ( $n = 11$ ), was of 7.1% and 6.9% for concentrations of  $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. The enrichment factor and the consumption rate were 0.030 and 166.6 mL, respectively. The accuracy was verified through the analysis of the certified reference materials 1515 NIST-apple leaves and NIST 1573a-tomato leaves, and by addition/recovery of analyte in real water samples. The method is simple, fast, with low reagent consumption, and was applied for determination of copper in water samples (estuarine, mineral, groundwater, drinking, and tap water) with concentrations in the range from 1.77 to  $8.14 \mu\text{g L}^{-1}$ , and also applied in samples of leaves of fruitful plants from tropical forest: cocoa (*Theobroma cocoa*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), jackfruit (*Artocarpus beterothyllus* Lam), iamb (*Syzygium jambos*) and banana (*Musa* sp), with concentrations of  $4.92 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $3.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $2.85 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $4.02 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $6.79 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectively.

**KEYWORDS:** Copper, Atlantic Forest, Cocoa Region, Water, Leaves.

## 1 | INTRODUÇÃO

Alguns elementos químicos são essenciais para a manutenção da vida, mas, dependendo da concentração destes podem tornar-se tóxicos para humanos, animais e plantas, tornando-se a determinação da quantidade cada vez mais importante. O cobre é um desses elementos que pode se tornar tóxico e é amplamente distribuída na natureza, tais como no solo, água e plantas [1]. Dependendo do tipo de planta e tratamento estabelecido para a água de consumo humano, alguns controles de vigilância estabelecem os limites toleráveis de cobre, em água e plantas entre  $5\text{-}13 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $5\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente [2]. No entanto, o seu montante tem crescido rapidamente devido a ações antrópicas, muitas vezes causadas pelas indústrias, mineração, lixo doméstico e na agricultura com a aplicação de fungicida a base de cobre, resultando em contaminação do meio ambiente. As doenças provindas do cobre devem-se ao fato da falta e do excesso no organismo conhecido como hipocupremia e hipercupremia, respectivamente. A falta de cobre no corpo humano pode provocar anemia, diarreia, defeitos na formação dos tecidos conectivos, problemas cardíacos e de circulação, além de anomalias ósseas.

Quando consumido em excesso pode ocasionar diversas reações em seres vivos, algumas das reações são problemas neurológicos, hepáticos, nos rins, psiquiátricos, hematológicos, infertilidade, musculoesqueléticos, perda da integridade celular devido a produção excessiva de oxirradicais [3], outra bastante conhecida é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação. Desta forma deve ser ingerido de 2,0 a 5,0 mg de cobre em uma dieta normal de uma pessoa, sendo que só faz necessário 0,9 mg e a parte que excede deve ser eliminado [4].

Em águas naturais, a maior fração do cobre é encontrada na forma complexada e em menor como íon livre. As concentrações em águas doces variam de 1,0 a  $20,0 \mu\text{g}$

L<sup>-1</sup>, em mar aberto encontra-se de 0,02-0,20  $\mu\text{g L}^{-1}$  e próximo a praias podem atingir 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Segundo o CONAMA a água é classificada a partir do tratamento que é aplicada para o consumo humano, podendo verificar os níveis máximos permitidos para água doce: classe I - após tratamento simplificado e classe - II após tratamento convencional é de 9,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; classe III - após tratamento convencional ou avançado é de 13,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; classe IV não destinada ao consumo humano. Já as águas salobras e salinas, é permitido um nível máximo de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a classe I, e de 7,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a classe II, e já não são mais destinadas ao consumo humano [5]. Na Tabela 1 são informados limites toleráveis de cobre em alguns alimentos e bebidas segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

| <b>Alimento</b>  | <b>Limite máximo (mg kg<sup>-1</sup>)</b> |
|--|---|
| Bebidas alcoólicas   | 5,0                                       |
| Compotas ou doce de frutas com caldas  | 10,0                                      |
| Doces em massa ou em pasta   | 10,0                                      |
| Doce de leite  | 10,0                                      |
| Culturas agrícolas em que agrotóxico a base de cobre tenham sido autorizado, exceto cacau e café | 10,0                                      |
| Cacau e café   | 30,0                                      |
| Sal  | 2,0                                       |
| Óleos e gorduras virgens   | 0,4                                       |

Tabela 1: Limites máximos tolerável de cobre em alimentos e bebidas [6].

O cobre por sua vez ocorre naturalmente em plantas, porém os seus níveis vêm aumentando muito devido a ações antrópicas muitas vezes causados pela aplicação excessiva de fungicidas cúpricos. Também faz necessário para um ótimo crescimento e desenvolvimento de plantas, no entanto em altas concentrações se torna tóxico as plantas e podem se estender ao homem que venha consumir os frutos. A falta de cobre afeta o crescimento reprodutivo (formação de grão, sementes e frutos) muito mais que o vegetativo. O cobre em concentrações elevadas torna-se tóxico causando danos ao tecido e ao alongamento das raízes, alteração na permeabilidade da membrana e inibição do transporte de elétrons fotossintéticos [7]. Na Tabela 2 são apresentados os teores considerados adequados de cobre em folhas de vegetais, segundo a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) [8].

| Folhas  | Limite máximo (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|--------------------------------------|
| Cacau   | 8 – 15                               |
| Banana  | 6 – 30                               |
| Goiaba  | 20 – 40                              |
| Maçã    | 6 – 50                               |
| Tomate  | 5 – 15                               |
| Acerola | 5 – 15                               |
| Melão   | 10 – 15                              |
| Morango | 5 – 20                               |
| Uva     | 18 – 22                              |
| Manga   | 10 – 50                              |

Tabela 2: Limites recomendados de cobre em folhas.

Durante o período dos anos de 1970 a 1980, a região do Sul da Bahia possuía como base agrícola a cultura do cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.), que produz o fruto do cacau, utilizado na fabricação de chocolates. Porém, devido a infestação do fungo patogênico (*Moniliophthora perniciosa*), fungicidas à base de cobre foram usados no controle dessa praga. Esses fungicidas são aplicados em folhas e frutos de diversas plantações, onde o cobre forma uma película protetora no fruto impedindo a ação do fungo. Com o uso excessivo, o cobre pode ser lixiviado para o solo e se acumular nas camadas superficiais onde as plantas podem absorver de forma excessiva esse elemento e pode haver lixiviação para os sistemas aquáticos subterrâneos e superficiais, favorecendo a um desequilíbrio ambiental. Não são encontrados trabalhos publicados nos últimos cinco anos sobre concentrações de cobre em água, solo ou vegetais na região Sul da Bahia, também conhecida como Região Cacaueira. Dessa forma, é oportuno o desenvolvimento de método analítico para determinação de cobre nas referidas amostras dessa região [9-10].

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Instrumentação, reagentes e soluções

Um espectrômetro de absorção atômica com chama VARIAN, com lâmpadas de cátodo oco operando no comprimento de onda 324,75 nm, foi utilizado para quantificação do cobre nas amostras.

Todas as soluções foram preparadas com água proveniente de um purificador de água, e as vidrarias foram previamente descontaminadas com solução de ácido nítrico a 10,0% v/v durante 12 horas. As soluções e os reagentes foram de grau analítico.

## 2.2 Amostragem e preparação de amostras

Os materiais de referência certificado (CRM) folhas de maçã (NIST 1515) e folhas de tomate (NIST 1573a), obtido a partir do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (Gaithersburg, MD) foi analisada para estudos de exatidão. Para a decomposição de material esta foi tratada com 0,1 g de cerca de 3,0 mL de solução de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), 2,0 mL de 30 % de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e manteve sistema de digestão. O aquecimento foi realizado em bloco digestor a 110 °C durante 3h. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, o pH da solução foi ajustado para próximo a seis com 10 % (m/v) de solução tampão de uma solução de hidróxido de sódio adequado. Após este passo, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 20,0 mL e o volume foi completado com água ultrapura.

As amostras de folhas de plantas frutíferas (jaca, cupuaçu, jambo, banana) foram coletadas em uma área de mata Atlântica no Campus da Universidade Estadual de Santa Cruz, cidade de Ilhéus, Bahia, Brasil. As folhas foram lavadas com água corrente e deionizada, secas em estufa a 60°C, trituradas, pesada 0,2 g e realizou-se o mesmo procedimento que os CRM quanto a digestão. As águas foram coletadas: mineral, água de abastecimento público e do bebedouro foram amostrada na Universidade Estadual de Santa Cruz, rio cachoeira e águas do estuário foram amostradas na região de Ilhéus, BA, Brasil. As amostras foram filtradas e adicionado 5,0 mL de tampão com pH 2,0 a fim de evitar a adsorção dos íons de cobre nas paredes dos frascos. Pelo menos uma solução em branco foi executada para cada amostra, a fim de avaliar a contaminação por cobre os reagentes utilizados.

## 2.3 Procedimento da microextração líquido-líquido dispersiva

Utilizou-se 5,0 mL de solução ou amostra com pH ajustado para 7,5 com solução tampão previamente preparada de acetato de amônia, sendo adicionado de 1,0 mL de solução de cloreto de sódio 3,0 % (m/v), e em seguida o reagente complexante TAM 0,0035 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, injetado com ajuda de uma seringa de vidro, a mistura de 1,30 mL de metanol (solvente dispersivo) e 50 µL de tricloroetileno (solvente extrator). Com a adição dos solventes ocorre a turvação da solução, neste momento os complexos Cu<sup>2+</sup>-TAM são extraídos em pequenas gotículas de tricloroetileno. Então, a solução foi centrifugada a 3000 rpm por 5,0 minutos e as gotículas dispersas de tricloroetileno ficaram depositadas no fundo do tubo. Cerca de 30 µL da fase rica foi utilizada para determinar a concentração do analito por espectrometria de absorção atômica com chama, todo o procedimento simplificado pode ser visualizado na Figura 9.

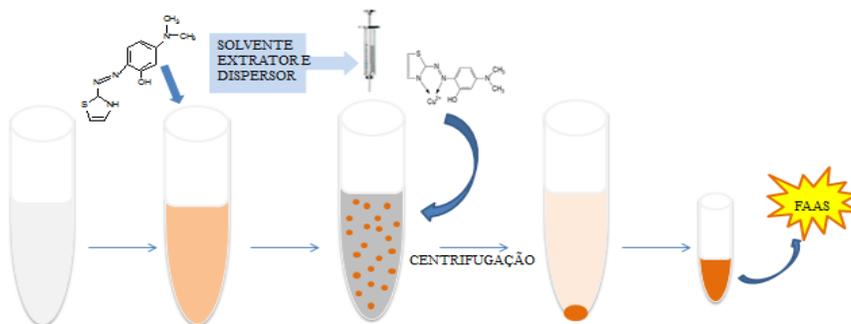


Figura 9: Diagrama simplificado do método de microextração líquido-líquido dispersiva.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Otimização do tipo de solvente extrator e dispersor

Neste trabalho, etanol, metanol e acetonitrila foram estudados como solventes dispersivos. Tricloroetileno e 1,2- dicloroetano foram estudados como solventes extratores. As condições das demais variáveis foram de 5,0 mL de uma solução amostra com concentração de  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre, pH 7,5, concentração do reagente  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , volume de solvente extrator e dispersivo de 1,30 e 50,0  $\mu\text{L}$ , respectivamente. Analisando os resultados, pode-se verificar que o uso de metanol e tricloroetileno como solvente dispersor e extrator, respectivamente, obtiveram os maiores sinais analíticos. Desta forma, estes solventes foram adotados no preparo da mistura ternária.

### 3.2 Matriz Doehlert para otimização multivariada

Uma segunda etapa de otimização foi realizada aplicando a metodologia de superfície de respostas, utilizando a matriz de Doehlert para quatro variáveis independentes (pH, concentração do complexante, volume solvente extrator e volume solvente dispersor), sendo estudadas em níveis diferentes. Essa metodologia foi empregada, pois permite que o planejamento seja realizado utilizando níveis diferenciados e uma quantidade menor de experimentos. Assim, utilizou-se o volume de solvente dispersor de 1,30 mL e não de 0,83 mL, pois em volumes pequenos a formação de gotículas não é efetiva e estável, o que resulta na diminuição da partição do solvente extrator e por consequência diminui a eficiência de extração.

### 3.3 Estudo da adição de eletrólitos

Nesse estudo foi adicionado uma solução de cloreto de sódio (NaCl) nas amostras, por favorecer o aumento da eficiência na transferência do analito para fase orgânica, processo esse conhecido como “*salting out*”. Por conta da diminuição da solubilidade do solvente extrator, conseqüentemente ocorre o aumento do volume da fase rica. Pode-se

observar um aumento do sinal analítico até uma concentração de 2,5 % (m/v) de NaCl, seguida de uma estabilização de ganho do sinal analítico. Assim, selecionou-se a adição de NaCl em concentração de 3,0 % (m/v) em todas as amostras e padrões.

### 3.4 Efeito de outros íons

Para verificar o efeito de outros cátions de metais de transição frente a seletividade da metodologia empregada, foi realizado o teste através de uma amostra sintética de 5,0 mL contendo  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre e adicionado os íons  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mo}^{2+}$ , com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada um, e em seguida foi submetido ao procedimento proposto otimizado, em quadruplicata. Os resultados obtidos mostraram que os íons não afetam significativamente na determinação de cobre pelo método proposto, visto que a influência sobre a alteração do sinal analítico com e sem os outros íons variou entre 94-109 %.

### 3.5 Características analíticas

Aplicando o método de DLLME, foi construída curva de calibração variando a concentração de cobre de 5 a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . A equação da reta obtida foi a seguinte:  $Y = 0,0091X - 0,0088$ , onde Y é o sinal analítico de absorvância, e X é a concentração de cobre em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O coeficiente de correlação desta curva foi de 0,9993 e a concentração característica de  $1,45 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O limite de detecção (LD) é a concentração mínima que um analito pode ser detectado por um método, é calculado com base em três vezes o desvio padrão do sinal obtido por 10 medições repetidas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração. O LD calculado para a medida utilizando o método proposto é de  $0,77 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O limite de quantificação (LQ) é o nível acima do qual os resultados podem ser obtidos com um grau específico de confiança, é calculado através de 10 vezes o desvio padrão do sinal do branco ( $n=10$ ) dividido pela inclinação da curva de calibração e define o limite inferior do intervalo. O LQ calculado para a medida utilizando o método proposto é de  $2,57 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Considerando as condições experimentais da amostra digerida, sendo 0,200 g de amostra e o volume final aferido para 20,0 mL, pode-se estimar um LD de  $0,077 \mu\text{g g}^{-1}$  e um LQ de  $0,257 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Para avaliar o desempenho do método de pré-concentração é feito o estudo do fator de pré-concentração. Ele pode ser calculado através da razão entre o volume da amostra e o volume da fase rica (extrato), ou através da razão entre os coeficientes angulares entre as curvas de calibração com e sem pré-concentração onde esses resultados são baseados no aumento da resposta e não no aumento verdadeiro da concentração. Assim, o fator de pré-concentração encontrado considerando a razão entre os volumes foi de 167.

Para o método proposto, a precisão foi expressa como repetibilidade dos resultados obtidos de dez determinações (RSD%, n=10) distintas, realizadas com concentrações de cobre em  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , obtendo-se 7,1 % e 6,9 %, respectivamente.

A exatidão de um método pode ser definida como a diferença entre o valor do analito determinado experimentalmente pelo o método e o valor de referência. Para a avaliação da exatidão foram utilizados materiais de referência certificados NIST 1515-Folha de maçã e NIST 1573a-Folha de tomate. Os resultados obtidos pelo método proposto e os valores certificados dos CRM's são apresentados na Tabela 3, juntamente com os resultados de outras amostras de folhas de árvores da região. A comparação estatística utilizando o teste *t Student* não mostrou diferença significativa entre os valores obtidos utilizando o procedimento desenvolvido e os valores certificados a um nível de 95% de confiança ( $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ ;  $t_{\text{calculado}} = 1,94$  para as folhas de maçã, e  $t_{\text{calculado}} = 2,21$  em folhas de tomate).

Para avaliar a exatidão do método proposto aplicado em amostras de águas, foi aplicado o teste de adição e recuperação de analito em amostras reais. Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que o procedimento não foi afetado pela composição da matriz e pode ser aplicado satisfatoriamente para a determinação de cobre em amostras de água com diferentes características.

| Amostras de folhas             | Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) |
|--------------------------------|---|--|
| Maçã, NIST 1515                | $6,72 \pm 0,96$                           | $5,64 \pm 0,24$                            |
| Tomate, NIST 1573 <sup>a</sup> | $4,30 \pm 0,32$                           | $4,70 \pm 0,14$                            |
| Cacau                          | $4,92 \pm 0,40$                           | -----                                      |
| Jaca                           | $2,85 \pm 0,14$                           | -----                                      |
| Cupuaçu                        | $3,86 \pm 0,78$                           | -----                                      |
| Jambo                          | $4,02 \pm 0,67$                           | -----                                      |
| Banana                         | $6,79 \pm 0,81$                           | -----                                      |

Tabela 3: Aplicação do método proposto na determinação de cobre em amostras de folhas vegetais (n=3).

As concentrações de cobre encontradas nas amostras de folhas estão próximas da faixa de concentração recomendada pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Já para as amostras de águas, todas as concentrações encontram-se abaixo dos valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

| Amostra de água                  | Adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Recuperação (%) |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Mineral engarrafada              | 0                                   | 3,82 $\pm$ 0,19                     | -               |
|                                  | 10                                  | 13,40 $\pm$ 0,29                    | 95,6            |
| Abastecimento/torneira           | 0                                   | 8,14 $\pm$ 0,44                     | -               |
|                                  | 10                                  | 18,50 $\pm$ 1,59                    | 103,4           |
| Estuarina 1 (Praia do Cristo)    | 0                                   | 1,77 $\pm$ 0,35                     | -               |
|                                  | 10                                  | 11,22 $\pm$ 0,27                    | 94,5            |
| Estuarina 2 (Sapetinga)          | 0                                   | 1,81 $\pm$ 0,12                     | -               |
|                                  | 10                                  | 10,91 $\pm$ 0,05                    | 91,0            |
| Estuarina 3 (Banco da Vitória)   | 0                                   | 3,63 $\pm$ 0,4                      | -               |
| Rio Cachoeira                    | 0                                   | 2,59 $\pm$ 0,06                     | -               |
| Bebedouro (UESC)                 | 0                                   | 2,93 $\pm$ 0,19                     | -               |
| Fonte natural (Banco da Vitória) | 0                                   | 3,36 $\pm$ 0,56                     | -               |

Tabela 4: Resultados obtidos na determinação de cobre em amostra de água (n=3).

## 4 | CONCLUSÃO

O método proposto de DLLME combinado com FAAS foi aplicado com sucesso para a determinação de cobre em amostras de água e de folhas de plantas frutíferas, apresentando vantagens como simplicidade, baixo custo, pouca geração de resíduos, elevado fator de enriquecimento, baixos níveis de limites de quantificação, boa precisão, exatidão satisfatória, obteve-se um bom índice de consumo de 30,0  $\mu\text{L}$  e um fator de enriquecimento de 166,6.

Este método pode também ser aplicado para a determinação de cobre na análise de rotina e pode ser adaptado para a extração de outros elementos de pré-concentração em amostras de águas, folhas, frutos, bebidas alcoólicas, solo, dentre outros tipos de amostras.

Mesmo com o uso de fungicidas a base de cobre por muitos anos na região a concentração de cobre nas diversas amostras analisadas não foi significativamente diferente de valores encontrados na literatura e, para águas, foram menores que os estabelecidos pela legislação brasileira.

## REFERÊNCIAS

- SALABRE, B. **Analysis of trace elements and their physico-chemical forms in natural waters.** *Mikrochimica Acta*, v.11, p.29-37, 1991.
- SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Embrapa Informação Tecnológica, Brasília-Brasil, 2009.

3. SIMPSON, J. A.; CHEESEMAN, K. H.; SMITH, S. E.; DEAN, R. D. **Free-radical generation by copper ions and hydrogen peroxide stimulation by hepes buffer.** *Biochemica Journal.* v.254, p.519-523, 1988.
4. VAITSMAM, D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. **Para que serve os elementos químicos.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
5. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Portaria nº357, 18 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 07 de maio de 2020.
6. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº55, de 18 de novembro de 2011. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 18 de maio de 2020.
7. CHAVES, L. H. G.; MESQUITA, E. F.; ARAUJO, D. L.; et al. **Crescimento, distribuição e acúmulo de cobre e zinco em plantas de pinhão-manso.** *Revista Ciência Agronômica,* v.41, p. 167-176, 2010.
8. SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** 2ª ed. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2009.
9. ROCHA, L. B. **A região cacaueteira da Bahia – dos coronéis à vassoura-de-bruxa: saga, percepção.** Editora da UESC, Ilhéus, 2008.
10. SILVA, E. G. P. **Determinação de cobre, manganês e zinco em amostras de chocolate em pó utilizando amostragem de suspensão e detecção por espectrometria de absorção atômica com chama multielementar sequencial.** Universidade Federal da Bahia. Dissertação de mestrado, Salvador-Ba, 2006.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE ESCÓRIA DE ACIARIA

Data de aceite: 01/11/2020

Data de Submissão: 08/09/2020

### Josiele Vieira Fontes

Universidade Federal do Pará, Faculdade de  
Química  
Belém-Pará  
<http://lattes.cnpq.br/7109768833880211>

### Liliane Nogueira Silva

Universidade Federal do Pará, Instituto de  
Geologia  
Belém-Pará  
<http://lattes.cnpq.br/2703145884332107>

### José Augusto Martins Corrêa

Universidade Federal do Pará, Instituto de  
Geologia  
Belém-Pará  
<http://lattes.cnpq.br/6527800269860568>

**RESUMO:** O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese e a caracterização de Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) a partir de rejeito proveniente da produção de aço (Escória de Aciaria). O HDL foi sintetizada pelo método de co-precipitação, em pH 11 e submetida à tratamento hidrotérmico de 80 °C por 14 dias. A caracterização das amostras foi realizada por meio das técnicas de DRX, DTA-TGA e MEV. A análise de DRX da amostra HDL apontou a formação da fase Piroaurita ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) com parâmetros de célula unitária  $a=b=3,096 \text{ \AA}$ ,  $c=23,046 \text{ \AA}$ ,  $V=195,35 \text{ \AA}^3$  e  $d=7,682 \text{ \AA}$  e a presença da fase

acessória Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). A análise térmica apresentou quatro picos endotérmicos (75.60°C, 210.63°C, 345.86°C, 388,6°C) e o MEV exibiu lamelas hexagonais demonstrando a formação de material de alta cristalinidade.

**PALAVRAS-CHAVES:** HDLs, Escória de Aciaria, Síntese

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FROM ACRYLIC SLAG

**ABSTRACT:** The present work had as main objective the synthesis and characterization of Layered Double Hydroxides (LDHs) from tailings from steel production (Acrylic Slag). LDHs was synthesized by the co-precipitation method, at pH 11 and subjected to a hydrothermal treatment of 80 °C for 14 days. The characterization of the samples was performed using the XRD, DTA-TGA and SEM techniques. The XRD analysis of the HDL sample indicated the formation of the Piroaurite phase ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) with unit cell parameters  $a=b= 3.096 \text{ \AA}$ ,  $c=23.046\text{\AA}$ ,  $V=195.35 \text{ \AA}^3$  and  $d=7.682 \text{ \AA}$  and a presence of the accessory phase Brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). The thermal analysis showed four endothermic peaks (75.60°C, 210.63°C, 345.86°C, 388.6°C) and the SEM showed hexagonal lamellae demonstrating the formation of high crystallinity material.

**KEYWORDS:** LDHs, Acrylic Slag, Synthesis.

## 1 | INTRODUÇÃO

Simultaneamente à expansão do setor siderúrgico, encontra-se o aumento da geração de escórias. A escória de aciaria (EA) é um subproduto gerado durante a produção do aço, podendo ser oriunda de diferentes processos. A produção brasileira de aço bruto em 2019 alcançou a cifra de 32,2 milhões de toneladas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2019). Considerando que para cada tonelada de aço produzido são gerados cerca de 150 kg de escória de aciaria, ou seja, 15% do total produzido, somente no ano de 2019 foram produzidos aproximadamente 4,8 milhões de toneladas deste resíduo (LAREX, 2014).

Um fator que justifica a necessidade de pesquisas e desenvolvimento de novos materiais com a utilização de resíduos, seja industrial, agrícola ou urbano, é o fato de muitos deles necessitarem de disposição controlada para não poluir o meio ambiente (ARAÚJO, 2008), sendo que a ausência de manutenções e drenagem nas barragens, são responsáveis por mudanças no ângulo de disposição dos rejeitos ocasionando rompimentos, como o da barragem de Fundão em Mariana (MG), em 2015 e de Brumadinho (MG) em 2019, que ocasionou a desestruturação química do solo, soterrou a vegetação, assoreou rios, entre outros prejuízos ambientais e sócio-econômicos (KAWA, 2015).

O uso de EA como material de partida para síntese de HDL mostra-se viável devido a presença de óxidos de metais tri e divalentes na sua composição (REBELO, 2012), sendo constituído majoritariamente de CaO (23-46%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14-22%). Seguidas por SiO<sub>2</sub> (11-15%), MgO (5-13%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,8-4%). (ARCELLORMITTAL, 2015).

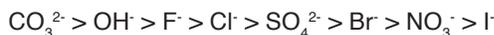
Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas, pertencem ao grupo de compostos não silicados, nomeados como compostos do tipo hidrotalcita (mineral mais conhecido do grupo). Eles possuem fórmula estrutural:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ , onde M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> são os cátions di e trivalentes (HALAJNIA et al., 2012). A razão molar (M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>) pode variar de 1 a 8, porém estudos relatam que a razão molar ideal nos precipitados produzidos tende a três (VACCARI, 1998).

Dentre os mais variados métodos de síntese, o mais utilizado é o método de síntese direta conhecido como coprecipitação e consiste na adição de solução contendo sais dos cátions di e trivalentes, sobre a solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado (BRATERMAN et al., 2004).

A síntese de HDL a partir de rejeito é encontrada na literatura em dois momentos. Cunha (2011) dissolveu Lama Vermelha (proveniente da produção de bauxita da empresa Alunorte no estado do Pará) em HCl e sintetizou pelo método da coprecipitação [com soluções de NaOH e MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e razão (M<sup>2+</sup> / M<sup>3+</sup>) de 4 a 1,5] HDL do tipo Hidrotalcita. Enquanto Rebelo (2012), utilizou Escória de Alto Forno, em uma razão (M<sup>2+</sup>/ M<sup>3+</sup>) de 3,5 para sintetizar HDL do tipo Piroaurita.

A capacidade de estabilização da estrutura lamelar está intimamente ligada à formação do HDL, ou seja, quanto mais estável o ânion mais facilmente se formará o

composto. Os ânions foram então classificados em ordem decrescente de estabilidade (MYIATA, 1980 apud CARMONA, 2015):



Estes compostos possuem uma excelente habilidade de incorporar ânions orgânicos e inorgânicos por apresentarem lamelas positivamente carregadas, ligações interlamelares relativamente fracas e propriedades de troca iônica (GOH et al., 2008). São amplamente empregados como: trocadores aniônicos, catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores, adsorventes e aplicações medicinais (CUNHA et al., 2009), devido a elevada capacidade de modificação da sua composição, gerando diferentes afinidades químicas nas camadas interlamelares (REIS, 2004).

Para minimizar impactos ambientais, além de custos de disposição, o uso da Escória de Aciaria como material de partida para sínteses de Hidróxidos Duplos Lamelares, mostra-se uma alternativa viável de reutilização.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Materiais de partida

Para a síntese de HDL utilizou-se uma amostra de escória de aciaria cedida por uma empresa siderúrgica de Marabá. Os demais reagentes que foram utilizados durante o desenvolvimento do trabalho são:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , NaOH e HCl todos apresentam pureza analítica.

### 2.2 Preparação da escória

A escória de aciaria foi britada duas vezes em um britador de mandíbula. Posteriormente, colocou-se no pulverizador Shatterbox (40 segs.) até obtenção de um pó. Ao fim do processo, este foi homogeneizada pelo método de quarteamento e em seguida novamente pulverizado em almofariz e pistilo, e por último peneirado (peneira de 80 mesh).

#### 2.2.1 Composição Mineralógica da EA

A EA em pó teve a sua mineralogia determinada por Difractometria de raios X (DRX). As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral, no difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD, com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta) da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico e ânodo de Cu ( $K_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv. Os registros foram obtidos no intervalo de 5 a  $75^\circ 2\theta$ . A aquisição de dados foi realizada com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore, também da PANalytical.

### 2.2.2 Composição Química da EA

A EA foi lixiviada com ácido clorídrico (HCl) concentrado, aquecido em banho de areia. Pesou-se aproximadamente 25 g em becker de teflon, onde foi adicionado 100 ml de HCl concentrado. Posteriormente, o becker foi aquecido em banho de areia até a evaporação total do ácido, sendo este processo repetido três vezes mais. Adicionou-se 50 ml de solução 1:1 de H<sub>2</sub>O/HCl, sendo filtrada ao final, onde o sobrenadante foi transferido para um balão de 250 ml (solução mãe).

A análise de Ferro total (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi realizada pelo método colorimétrico da ortofenantrolina (Espectrofotômetro) em comprimento de onda de 540nm, enquanto que para a análise do Fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) utilizou o método do azul de molibdênio, comprimento de onda 470nm. O Alumínio total (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), entretanto, foi determinado por titrimetria com EDTA.

## 2.3 Síntese de HDL

As sínteses foram realizadas pelo método de coprecipitação a pH variável (FEITKNECHT,1938 apud CREPALDI & VALIM,1998). Onde se gotejou em um período de 3 horas, 30 mL de NaOH 5M em uma solução de metais bi e trivalentes composta por 50 mL de solução-mãe da Escória e 7,18 g de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, em uma razão Mg/Fe = 2 ,sob agitação constante, onde o pH final teve valor 11. Ao final do gotejamento a suspensão foi transferida para um frasco de polipropileno, e submetida a banho hidrotérmico de 80 °C durante 14 dias. Logo após, foram filtradas e lavadas com água deionizada até pH ~7 e pulverizadas.

### 2.3.1 Caracterização dos HDLS sintetizados

#### 2.3.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

As análises por difratometria de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral, no difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD, com Goniômetro PW 3050/60 (Θ/Θ) da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico e ânodo de Cu (K<sub>1</sub>= 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv. Os registros foram obtidos no intervalo de 5 a 75 °2Θ. A aquisição de dados foi realizada com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore, também da PANalytical.

#### 2.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias para análise da morfologia do produto das sínteses foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, por meio do microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-1430. As amostras receberam uma cobertura de ouro por sputtering, fornecida pelo metalizador EMITEC - K550X, sob vácuo de 3x10<sup>-1</sup> bar e corrente de 27 mA. As condições de análises para imagens de elétrons secundários (ES) foram: corrente do feixe de elétrons de 90 μA, voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm.

### 2.3.1.3 Análise Térmica

As análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas (DTA-TGA) foram efetuadas em equipamento modelo DTG-60AH, da SHIMADZU, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em cadinho de alumina e fluxo de nitrogênio de 50 ml.min<sup>-1</sup>.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Caracterização da escória de aciaria

#### 3.1.1 DRX

A composição mineralógica da escória de aciaria pode ser observada no difratograma abaixo (Figura 1). Foram identificadas quatro fases cristalinas: bredigita ( $\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{SiO}_4$ ), gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), wuestita ( $\text{FeO}$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Os picos principais da wuestita, gehlenita e bredigita são em sua maioria simétricos, estreitos e de média a alta intensidade. Já os picos da magnetita são largos, simétricos e possuem baixa intensidade.

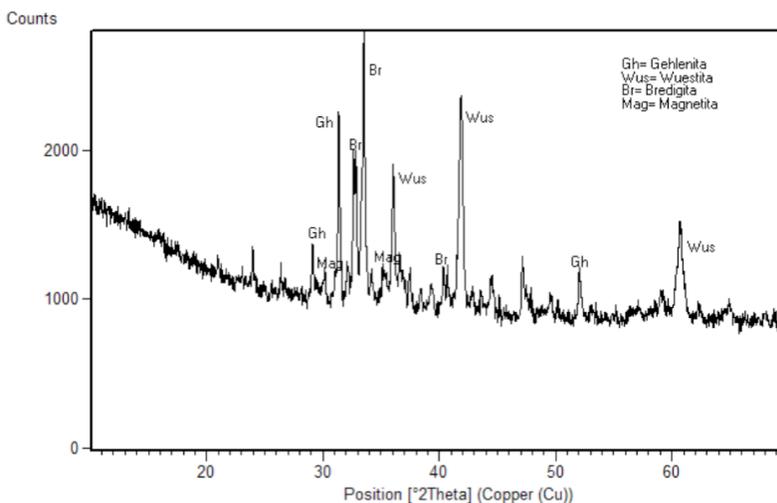


Figura 1: DRX da Escória de Aciaria.

#### 3.1.2 Análise Química

A solução mãe utilizada para a realização das sínteses de HDL possui a seguinte composição química (Tabela 2):

| Composto             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Quantidade (%-Massa) | 0,5                           | 5,8                            | 28,2                           |

Tabela 2: Composição Química da Escória de Aciaria. Valores em %p/p

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO HDL

### 3.2.1 DRX

A análise dos dados para a amostra HDL (Figura 2) indicou a formação da Piroaurita ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) caracterizada pela presença dos picos [(003), (006), (012), (018),(015), (113), (1010), (110)] (ICDD 00-024-1110) além da fase Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) confirmada pelos picos [(100), (102)] (ICDD 01-076-0667).

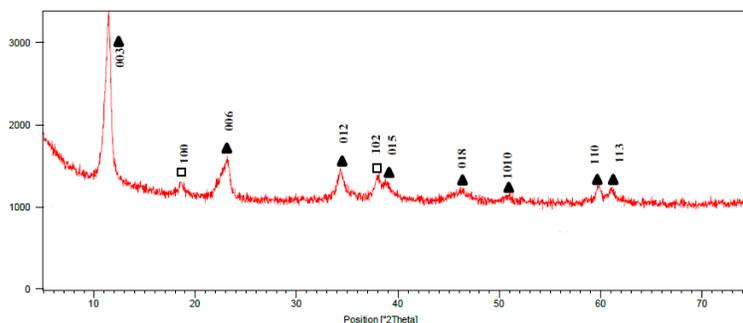


Figura 2: DRX da amostra de HDL.

Legenda: ▲ = Piroaurita ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ICDD 00-024-1110; □ = Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ );

O espaçamento basal calculado da fase Piroaurita foi 7,682 Å, obtido por meio do pico de maior intensidade, correspondente ao plano de reflexão (003). Esse valor corresponde ao íon  $(\text{CO}_3)^{2-}$  intercalado no espaço interlamelar e pode variar entre 7.6 a 7.8 Å dependendo do grau de hidratação (ROY et al, 1992). Os valores *a*, *b*, *c* e volume da célula unitária (Tabela 2) foram calculados segundo as equações proposta por Debye-Scherrer. A amostra HDL exibiu boa cristalinidade, indicada pela intensidade e largura à meia altura do pico de índice (003), estando de acordo com os valores de referência.

| $(\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ |                      |                       |
|--|----------------------|-----------------------|
| $a=b$ (Å)  | $c$ (Å)              | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
| 3,096±0,01   | 23,046±0,1           | 195,35±0,03           |
| 3,1095 <sup>a</sup>  | 23,4120 <sup>a</sup> | 196,04                |

<sup>a</sup>ICDD ficha PDF 00-024-1110

Tabela 2: Parâmetros de célula unitária para a fase identificada pela análise de DRX

### 3.2.2 Análise Térmica

A curva termodiferencial da amostra HDL (Figura 3), apresenta quatro picos principais, todos de carácter endotérmico. O primeiro pico em 75,60°C corresponde a perda da água adsorvida, já o segundo pico endotérmico a 210,63°C corresponde a perda de água interlamelar. O terceiro pico que ocorre a 345,86°C corresponde a decomposição dos íons carbonatos. O quarto pico, a 388,60 °C, está relacionado à decomposição das hidroxilas. A curva TGA mostra uma perda de massa total do HDL de 35,17%.

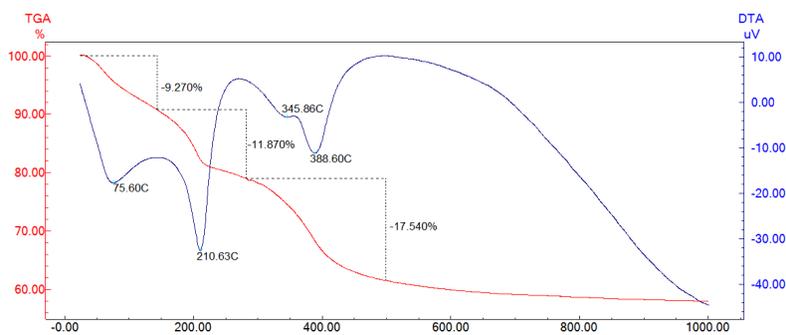


Figura 3 - Curva DTA-TGA da amostra HDL

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostram que os compostos sintetizados apresentam dimensões nanométricas. Em geral, são cristalitos bem desenvolvidos compostos de lamelas hexagonais, formando aglomerados muito similares a texturas observadas nos argilominerais (Figura 4).

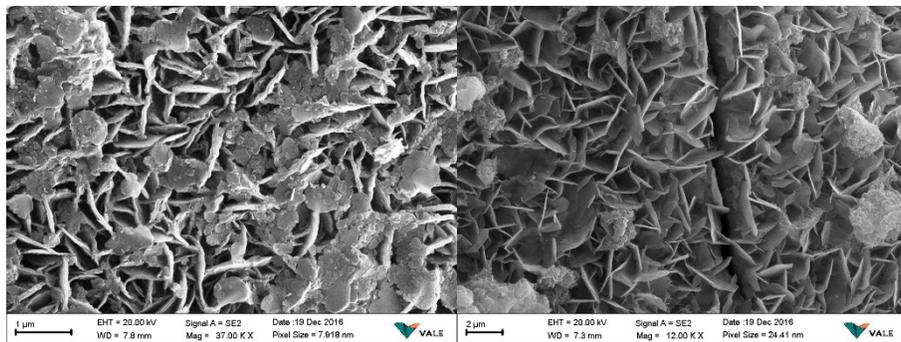


Figura 4: MEV da amostra HDL.

## 4 I CONCLUSÃO

A amostra HDL foi sintetizada a partir do rejeito Escória de Aciaria pelo método da co-precipitação, em pH constante(11) e tratamento hidrotérmico de 80°C durante 14 dias. A análise de DRX da amostra HDL apontou a formação da fase Piroaurita ( $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) com a observação de picos intensos e bem definidos e a presença da fase acessória Brucita ( $Mg(OH)_2$ ). Os parâmetros de célula unitária  $a=b=3,096 \text{ \AA}$ ,  $c=23,046 \text{ \AA}$ ,  $V=195,35 \text{ \AA}^3$  e  $d=7,682 \text{ \AA}$  apresentaram similaridade com o mineral de referência. Os resultados da Análise Térmica ( 4 picos endotérmicos com perda de massa de 35,17%) e MEV (lamelas hexagonais) corroboram para a conclusão que além de ser viável a síntese de HDLs a partir da EA, ela se efetua com materiais de alta cristalinidade, demonstrando que esta pode ser uma alternativa factível quanto aos rejeitos provenientes de produção de minérios, principalmente o minério de ferro.

## REFERÊNCIAS

ACELORMITTAL. [tubarao.arcelormittal.com](http://tubarao.arcelormittal.com). Acesso em 20.01.2017 às 12:00 hrs.

ARAÚJO, R. M.; **Ativação Química e Térmica de Escória de Aciaria Elétrica**. Curitiba: UTFPR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e dos Materiais. 108 p. 2008 (Dissertação de Mestrado).

BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F.; **Handbook of Layered Materials**, ed. S.M. Auerbach, K. A. Carrado and P.K. Dutta, Marcel Dekker, 2004, pp. 373–474.

CARMONA, K.M.; **Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) a partir do Rejeito do Minério de cobre da Mina do Sossego**. Belém. Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. 67p. (Dissertação de Mestrado) 2015.

CREPALDI, E. L. & VALIM, J. B. 1997. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. Revista Química Nova, v. 21, nº 3, 300-311.

CUNHA, M. V. P.O ; CORRÊA, J. A. M. 2011. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha**. Revista Cerâmica, v. 57.

GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z.; 2008. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review**. Water Research 42, 1343–1368.

HALAJNIA, A. et. al; 2012. **The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution**. Applied Clay Science 70, 28–36.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/noticia/producao-brasileira-de-aco-bruto-tem-queda-de-90-em-2019/>. Acesso em 04.09.2020 às 12:30 hrs.

KAWA, Prof Luciane. **Técnicas para a disposição de rejeitos de minério de ferro**. 2015. Disponível em :<http://professoralucianekawa.blogspot.com.br/2015/11/tecnicas-paradisposicao-de-rejeitos-de.html>. Acesso em: 05.01.2017 às 20:45 hrs.

LAREX- **Laboratório de reciclagem, tratamento de resíduos e metalurgia extrativa**. Poli-USP, 2014

REBELO, M. M.; CUNHA, M. V. P. O.; CÔRREA; J. A. M. 2012. **Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno**. Revista Química Nova, v. 35, nº 5, 883-888.

REIS, M. J. **Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou macromoléculas intercaladas**. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Química. 2009. (Tese de Doutorado).

ROY, A; FORANO, C; EL MALKI, K; BESSE, J.P. **Synthesis of Microporous Materials Volume II, Expanded Clays and Other Microporous Solids**, M.L. Ocelli and H.E. Robson, Ed; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992; Chapter 7.

VACCARI, A. 1998. **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays**. A catalysis today. n41, pg 53.

## LINEARIZAÇÃO DA CURVA DE ESFRIAMENTO DA GLICERINA

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 06/10/2020

### Vinícius Canal de Carvalho

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Matemática, Coordenadoria do Curso de Licenciatura em Matemática  
Viçosa - MG  
<http://lattes.cnpq.br/7983177040026529>

### Roberto Vargas de Oliveira

Instituto Federal do Espírito Santo (Campus Alegre), Diretoria de Ensino, Coordenadoria do Curso  
Alegre-ES  
<http://lattes.cnpq.br/0525914677117159>

### Abiney Lemos Cardoso

Instituto Federal do Espírito Santo (Campus Ibatiba), Diretoria de Ensino, Coordenadoria do Curso  
Ibatiba-ES  
<http://lattes.cnpq.br/7521871136636541>

**RESUMO:** A representação gráfica de dados originais obtidos a partir de experimentos realizados é muito utilizada em ciências. No entanto, a maioria desses experimentos não apresenta comportamento linear. Nesse sentido, a linearização pode significar uma simplificação no processo de análise do referido experimento. Para verificar o processo de linearização, foi conduzido um experimento de resfriamento da glicerina. A amostra de glicerina foi introduzida em um tubo de ensaio e aquecida a 110°C sob

a monitoração de um termopar imerso neste tubo. Atingida esta temperatura monitorou-se o resfriamento da glicerina em função do tempo, que foi registrado para cada redução de 5°C na temperatura da glicerina. Esse registro ocorreu até atingir-se uma temperatura de 5°C acima da temperatura ambiente. Após a coleta dos dados construiu-se o gráfico de  $T(^{\circ}\text{C})$  em função  $t(\text{s})$  e de  $\Delta T (^{\circ}\text{C})$  em função do  $t(\text{s})$ , justificou-se a linearização utilizando-se de um processo algébrico relativamente simples e, constatou-se a linearização como um procedimento útil para simplificar o estudo dos fenômenos físicos de resfriamento de glicerina.

**PALAVRAS-CHAVE:** Modelagem matemática, esfriamento da glicerina, linearização.

### LINEARIZATION OF THE GLYCERIN COOLING CURVE

**ABSTRACT:** The graphic representation of original data obtained from experiments carried out is widely used in science. However, most of these experiments do not exhibit linear behavior. In this sense, linearization can mean a simplification in the analysis process of the referred experiment. To verify the linearization process, a glycerin cooling experiment was conducted. The glycerin sample was introduced into a test tube and heated to 110°C under the monitoring of a thermocouple immersed in this tube. When this temperature was reached, the cooling of glycerin was monitored as a function of time, which was recorded for each reduction of 5°C in the temperature of glycerin. This registration occurred until a temperature of 5°C

above the ambient temperature was reached. After data collection, the graphs of  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) as a function of  $t$  (s) and  $\Delta T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) as a function of  $t$  (s) were constructed, linearization was justified using a relatively simple algebraic process and, linearization was found to be a useful procedure to simplify the study of the physical phenomena of glycerin cooling.

**KEYWORDS:** Mathematical modeling, cooling of glycerin, linearization.

## 1 | INTRODUÇÃO

Tanto na física como na química é comum a representação gráfica de seus dados originais obtidos a partir dos experimentos realizados. Quando se faz a modelagem matemática para uma maior compreensão do fenômeno nota-se que muito destes têm comportamento não linear assumindo formas quadráticas, polinomiais, exponenciais, logarítmicos ou outras. É de senso, em algumas situações, que a linearização de um modelo não linear poder significar uma simplificação no processo de análise do referido experimento sem perda de suas propriedades principais. O que se pretende é realizar o esfriamento da glicerina experimentalmente, aplicar o modelo teórico indicado para este experimento (A Lei de Esfriamento de Newton), conforme cita Sartorelli *et al* (1998), e realizar o processo de linearização desta curva analisando os parâmetros obtidos.

## 2 | METODOLOGIA

O arranjo experimental consiste de um tubo de ensaio com certa quantidade de glicerina no qual está imerso um termopar. O tubo de ensaio é colocado dentro de um cilindro com fluxo de ar comprimido. As medidas deverão ser realizadas por, no mínimo, dois alunos para haver controle tanto da temperatura como do tempo para cada leitura.

Antes de iniciar o aquecimento mede-se a altura  $h$  da glicerina no tubo de ensaio e lê-se a temperatura do reservatório ( $T_R$ ) com o termopar imerso no tubo de ar comprimido. Insere-se o tubo de ensaio contendo a glicerina em um banho de glicerina que é levado à chapa aquecedora onde o processo de aquecimento inicia-se. Interrompe-se o aquecimento quando a temperatura atingir  $112^{\circ}\text{C}$  e introduz-se o tubo de ensaio no cilindro com ar comprimido. O cuidado para não encostar o tubo de ensaio no fundo e nas laterais do cilindro deve ser observado. Quando o termopar indicar  $110^{\circ}\text{C}$  inicia-se a coleta de dados disparando o cronômetro. Para uma coleta de dados eficiente um dos dois alunos faz a leitura da temperatura de resfriamento e dá um aviso ao companheiro a cada decréscimo de  $5^{\circ}\text{C}$ . O companheiro anota o tempo lido no cronômetro. A tomada de dados deve prosseguir até que a glicerina atinja aproximadamente  $5^{\circ}\text{C}$  acima da temperatura ambiente.

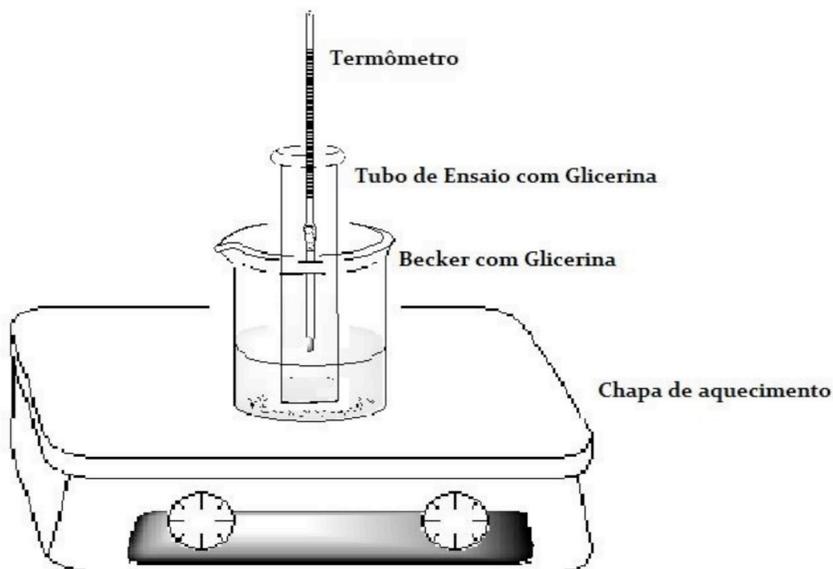


Fig.1: Aparato experimental para a aplicação da Lei de Newton (Fonte: Sartorelli, J.C, 1998)

Registra-se os dados coletados de temperatura da glicerina e tempo medido na tabela abaixo. Acrescenta-se uma coluna  $\Delta T$  que representa a diferença entre a temperatura da glicerina e a temperatura do reservatório bem como outra coluna constando o logaritmo desta variação de temperatura.

| Temperatura (°C) | $\Delta T$ | Tempo (s) | Log ( $\Delta T$ ) |
|------------------|------------|-----------|--------------------|
| 110              | 89,000     | 0         | 1,949              |
| 105              | 87,429     | 6         | 1,942              |
| 100              | 86,398     | 10        | 1,937              |
| 95               | 83,872     | 20        | 1,924              |
| 90               | 80,220     | 35        | 1,904              |
| 85               | 72,307     | 70        | 1,859              |
| 80               | 65,174     | 105       | 1,814              |
| 75               | 57,880     | 145       | 1,763              |
| 70               | 52,950     | 175       | 1,724              |
| 65               | 40,852     | 190       | 1,611              |
| 60               | 36,125     | 220       | 1,558              |
| 55               | 30,663     | 260       | 1,487              |
| 50               | 26,027     | 300       | 1,415              |
| 45               | 22,092     | 340       | 1,344              |
| 40               | 17,276     | 400       | 1,237              |

|    |        |     |       |
|----|--------|-----|-------|
| 35 | 11,467 | 500 | 1,059 |
| 30 | 7,611  | 600 | 0,881 |
| 25 | 2,732  | 850 | 0,436 |

Tabela 1: Dados do esfriamento da glicerina

Após feita a anotação dos dados obtidos experimentalmente calculam-se os valores referentes  $\Delta T$  através da fórmula:

$$\Delta T = (T_o - T_R) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

onde  $T_o$  é a temperatura inicial,  $T_R$  temperatura do reservatório,  $t$  é o tempo de esfriamento e  $\tau$  é uma constante que leva em consideração a capacidade térmica, geometria do reservatório e da condutibilidade térmica. Lembrando que, segundo Sartorelli *et al* (1998), para este experimento  $\tau = 337$  s para  $t < 190$ s e  $\tau = 244$ s para  $t > 190$ s. Em seguida efetuamos os cálculos de  $\Delta T$ . Com os valores encontrados, constrói-se um gráfico do tipo  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\times t$ (s) em papel milimetrado e  $\Delta T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\times t$ (s) em papel monolog.

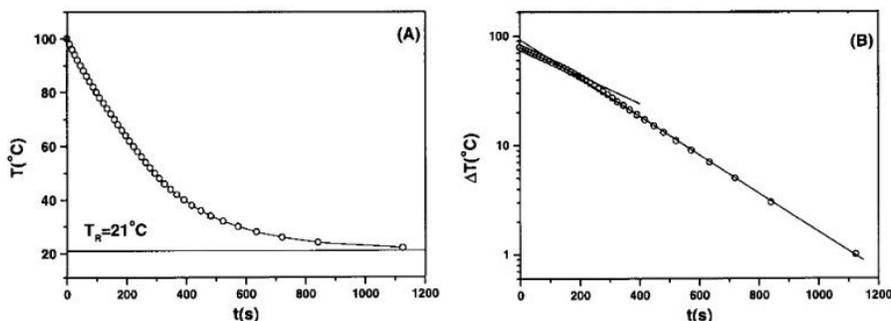


Fig. 2: Dados experimentais obtidos por um aluno no esfriamento da glicerina. Em (A) tem-se a temperatura em função do tempo. A linha contínua é apenas para auxiliar a visualização. Em (B) temos  $\Delta T$ , obtido pelo cálculo usando a equação 1, em função do tempo e onde  $T_R=21^{\circ}\text{C}$  é a temperatura ambiente. As linhas contínuas são ajustes da equação 1 aos dados experimentais.

### 3 | DISCUSSÃO

Após processo de linearização do modelo a equação fica da seguinte forma:

$$\log \Delta T = \log(T_o - T_R) - \frac{\log e}{\tau} t \quad (2)$$

Onde  $\log(T_o - T_R)$  é o coeficiente linear e  $-\frac{\log e}{\tau}$ , o coeficiente angular da curva linearizada.

Considerando o resultado comparativo entre os gráficos do modelo não linear e o linearizado, bem como a técnica matemática na utilizada na linearização, pontuam-se os seguintes aspectos:

1. Análise gráfica em papel milimetrado a fim de constatar que o esfriamento não é linear com o tempo;
2. Observação gráfica no papel monolog, da linearização constatando geometricamente os coeficientes angular e linear;
3. Obtenção da relação funcional para como consequência do processo de linearização da curva de esfriamento da glicerina por meio da substituição de variáveis e implementação de propriedades matemáticas.

A linearização da curva parte do saber qual é o modelo matemático que representa os dados originais e que se pretende linearizar. Conhecida esta equação, a técnica consiste no emprego de propriedades matemáticas e na substituição de variáveis a fim de se obter a equação de uma reta (Haar & Bindilati. 2003)

## 4 | CONCLUSÃO

O processo de linearização facilita a percepção das leis físicas envolvidas no experimento que gerou os dados. Além disso, a análise de um experimento representado por uma reta é mais simples do que a análise representada por uma curva exponencial, por exemplo.

## REFERÊNCIAS

HAAR, E., BINDILATI, V. **Notas de aula da disciplina Física Geral e Experimental para Engenharia I**. São Paulo, 2003. Instituto de Física, Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://macbeth.if.usp.br/~gusev/Graficos.pdf> acesso em 2016.

SARTORELLI, J.C., HOSOUME, Y., YOSHIMURA, E.M. **A Lei de Esfriamento de Newton: Introdução às Medidas em Física – Parte II** Rev. Bras. de Ens. de Física vol. 21. São Paulo, 1999.p. 116-121.

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 16/10/2020

### Leila Cottet

Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC - Departamento de Química.  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/7434501249236233>

### Luís Otávio de Brito Benetoli

Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC - Departamento de Química.  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/0122388956231008>

### Nito Angelo Debacher

Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC - Departamento de Química.  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/6587836674089838>

**RESUMO:** Este capítulo apresenta uma breve descrição do plasma, o quarto estado da matéria e suas principais características físico-químicas. Classificamos o plasma com base na sua origem e nas principais reações de ionização envolvidas em sua formação e nas diferentes possibilidades de aplicação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Plasma, plasma frio, plasma termico, química do plasma.

### PLASMA AND ITS CHARACTERISTICS

**ABSTRACT:** This chapter presents a brief description of the plasma, the fourth state of matter and its main physical and chemical characteristics. We classify plasma based on its origin and the main ionization reactions involved in its formation and the different application possibilities.

**KEYWORDS:** Plasma, non-thermal plasma, thermal plasma, plasma chemistry.

## 1 | INTRODUÇÃO

Técnicas químicas que utilizam plasma são excelentes ferramentas para a aceleração de processos químicos, apresentam sistemas compactos, podem produzir em larga escala e favorecem a redução do consumo energético, além de visarem um desenvolvimento sustentável e ambiental, considerando o conceito de química verde.

Sistemas de plasma térmico são amplamente utilizados na indústria metalúrgica em solda e corte, e mais recentemente no tratamento de resíduos domésticos, degradação de poluentes e produção de nanoestruturas. Um exemplo é a degradação de gases de efeito estufa, como o metano com alta eficiência e representa um ganho ambiental que compensa o custo energético do sistema. A degradação de metano também fornece produtos com alto valor agregado como o negro de carbono e o gás hidrogênio favorecendo sua aplicação industrial.

Os sistemas de plasma frio têm um custo energético menor em relação ao plasma térmico e possuem aplicações diversas, desde a área da saúde, em modificação de superfícies, degradação de poluentes, esterilização, entre várias outras. O plasma frio utilizado para tratamentos de materiais tem se destacado principalmente na área de tratamento de superfícies e tem sido aplicado no desenvolvimento de novas soluções para as áreas tecnológicas, industriais e científicas (NÓBREGA, ROHANI, FULCHERI, 2019), (SIKARWAR, et al, 2020).

Este capítulo apresenta uma breve descrição do plasma, o quarto estado da matéria e suas principais características físicas e químicas. Classificamos o plasma com base na sua origem e nas principais reações de ionização envolvidas em sua formação e nas diferentes possibilidades de aplicação.

## 2 | O QUE É PLASMA?

O plasma é um gás ionizado, formado por uma mistura de íons, elétrons, espécies neutras, fótons e espécies excitadas geradas por ionização através de descargas elétricas entre dois eletrodos (KALIA, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014). A principal diferença entre um gás e o plasma é o fato do plasma ser condutor de eletricidade devido à presença de cargas elétricas livres (elétrons e íons) entre seus constituintes, o que faz o plasma ser eletricamente condutor e responder fortemente a campos eletromagnéticos (FRIDMAN, 2008), (TENDERO, et al, 2006).

O plasma pode ser gerado por fenômenos naturais como em descargas elétricas produzidas por tempestades ou nas ionizações produzidas pelo sol, chamadas de ventos solares, ou ainda gerado artificialmente através de fontes de energia específicas. (FELIPINI, 2005). Exemplos de plasmas naturais são: aurora boreal, centro do sol, corona solar, ionosfera terrestre, vento solar, entre outros. Os plasmas produzidos em laboratório são subdivididos em: plasma físico, utilizado em fusão termonuclear, e plasmas térmico e frio, que serão descritos neste trabalho (FELIPINI, 2005).

Para produzir uma descarga de plasma em laboratório é possível montar um sistema básico em que dois eletrodos são colocados em um reator de vidro contendo diversos gases ou vácuo, então uma fonte de alimentação é ligada aos eletrodos e uma tensão é aplicada entre eles. Uma voltagem mínima é aplicada e ocorre uma aceleração de partículas carregadas que dão origem ao plasma (descarga de plasma) (FRIDMAN, 2008).

As diferenças básicas entre o plasma térmico e o frio são a temperatura, e seus graus de liberdade. A temperatura é determinada pelas energias médias das espécies presentes (neutras ou carregadas) e seus graus de liberdade possíveis são rotação, translação, vibração e outros relacionados à excitação eletrônica (FRIDMAN, 2008). Os elétrons e partículas pesadas têm diferentes valores de temperatura devido ao efeito Joule e a processos colisionais. Estas diferenças normalmente são proporcionais à relação  $E/P$ , entre o campo elétrico ( $E$ ) e a pressão ( $P$ ). (FRIDMAN, 2008), (EMMERT, et al, 2013).

A relação E/P pode ser usada para diferenciar plasma frio de plasma térmico. Para isso, consideramos o conceito de equilíbrio termodinâmico local (ETL), ou seja, se os valores da relação E/P forem pequenos e as temperaturas dos elétrons e das partículas são aproximadas, temos o que é chamado de equilíbrio termodinâmico local – ETL (FRIDMAN, 2008). Quando o plasma está em ETL, temos o plasma térmico. Quando as espécies quimicamente ativas não estão em ETL, normalmente com a temperatura dos elétrons com valores maiores que das partículas pesadas, o plasma é denominado como plasma frio e sua temperatura é basicamente determinada pela temperatura dos elétrons. Consequentemente, este tipo de plasma não é tão sensível a processos térmicos e de temperaturas dos gases (FRIDMAN, 2008), (BOULOS, 2011), (EMMERT, et al, 2013).

O plasma também pode ser caracterizado por seu grau de ionização. Quando o gás está completamente ionizado temos o plasma térmico, e quando apenas uma fração do gás está ionizada e a concentração dos elétrons é muito pequena para aquecer o gás temos o plasma frio (RADACSI, et al, 2013).

Outra característica que pode ser utilizada para diferenciar o plasma térmico do frio é o tipo de descarga elétrica, os principais tipos são: descarga de arco, descarga corona, descarga por radiofrequência ou micro-ondas, descarga de barreira dielétrica, entre outras. O tipo de descarga muda as propriedades físico-químicas e, consequentemente, as aplicações de cada plasma (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013), (SALLEM, et al, 2020), (SIKARWAR, et al, 2020).

A tabela 1 mostra características básicas que diferenciam o plasma térmico do plasma frio.

|                               | <b>Plasma térmico</b>   | <b>Plasma frio</b>   |
|-------------------------------|---|--|
| <b>ETL</b>                    | ETL   | Não ETL  |
| <b>Temperatura do elétron</b> | $T_{\text{elétron}} = T_{\text{partículas pesadas}}$  | $T_{\text{elétron}} \gg T_{\text{partículas pesadas}}$   |
| <b>Ionização</b>              | Parcialmente ionizado   | Fração do gás ionizado   |
| <b>Pressão</b>                | Pressão elevada (mínimo 1 atm)  | Pressão atmosférica ou baixa   |
| <b>Densidade</b>              | Alta densidade de elétrons  | Baixa densidade de elétrons  |
| <b>Corrente</b>               | Elevadas (maior que 1 A)  | Baixas   |
| <b>Tensão</b>                 | Dezenas de volts  | Altas  |
| <b>Aplicações</b>             | Síntese de nanoestruturas, degradação de gases, decomposição térmica, tratamento de resíduos, reações de síntese, entre outras. | Ativação e tratamento de superfícies, tratamento de resíduos, deposição de filmes, entre outras. |

Tabela 1. Diferenças entre plasma térmico e frio.

FONTE: (FRIDMAN, 2008), (BÁRDOS, BARÁNKOVÁ, 2010), (JIANG, et al, 2014).

A aplicação de plasma em processos tecnológicos apresenta vantagens em relação a processos químicos tradicionais, pois a temperatura de seus componentes e a densidade de energia é muito superior, além das vantagens em relação a maior concentração de espécies quimicamente ativas e de maior energia (KALIA, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014), (SALLEM, et al, 2020). Sendo assim, a utilização de plasma intensifica processos químicos tradicionais e aumenta a eficiência destes, além de favorecer reações que em processos tradicionais poderiam não ocorrer (FRIDMAN, 2008), (KALIA, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014), (SIKARWAR, et al, 2020).

Para exemplificar as aplicações de plasma, uma revisão básica de estudos experimentais e teóricos é dada a seguir: síntese de nanoestruturas, (KIM, et al, 2012); (SHARIAT, et al, 2013); (SARAVANAN, et al, 2013); degradação de gases; (XU, et al, 2013); (TANG, et al, 2013); decomposição térmica, (ZHAO, et al, 2013); (GANDHI, et al, 2013), (SALLEM, et al, 2020); ativação e tratamento de superfícies; (KALIA, et al, 2013); (LIU, et al, 2013); tratamento de resíduos; (DURMES, et al, 2013); (JIANG, et al, 2014), deposição de filmes; (MERCHE, VANDENCASTEELE, RENIERS, 2012); tratamentos na área médica; (SCHLEGEL, et al, 2013); (WOEDTKE, et al, 2013), catalisadores (DEBEK, et al, 2019).

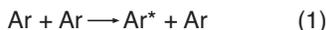
## 2.1 Produção do plasma e suas reações químicas

Durante a aplicação de uma descarga elétrica em meio gasoso, alguns processos básicos ocorrem no gás utilizado para gerar o plasma. Estes processos são ionização e recombinação, excitação e relaxação (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013).

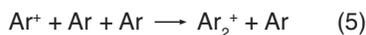
O grau de ionização é a medida da proporção de átomos que perderam ou ganharam elétrons, e no plasma esse fator é desencadeado por colisões que podem ser elásticas ou inelásticas (mecânica Newtoniana) e que ocorrem em reações em cadeia (TENDERO, 2006) (ISTADI, 2006). Em colisões elásticas há um leve aumento da energia cinética das espécies neutras, mas a energia interna não é modificada. Em colisões inelásticas as espécies neutras recebem uma quantidade alta de energia eletrônica, o suficiente para alterar sua estrutura eletrônica formando espécies excitadas ou íons (TENDERO, 2006). Quando uma espécie excitada se liga novamente a um átomo, formando um átomo neutro, ocorre a emissão de um fóton. As espécies metaestáveis colidem com as outras espécies e moléculas, rompendo e formando ligações químicas, o que produz um processo de reação em cadeia (ISTADI, 2006).

O grau de ionização do gás utilizado pode variar muito, e mesmo um gás com pequenas frações ionizadas (ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  para gases parcialmente ionizados) poderá apresentar características de plasma, ou seja, resposta a campos magnéticos e alta condutividade elétrica (BOGAERTS, et al, 2002). Diversos gases podem ser utilizados para a obtenção do plasma e, de acordo com cada gás e seus processos de ionização, é possível fazer uma previsão de quais serão as espécies presentes no meio reacional durante a descarga elétrica (FRIDMAN, 2008).

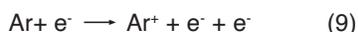
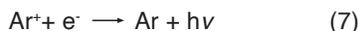
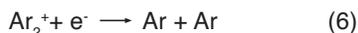
Um dos gases mais utilizados em sistemas de plasma é o Argônio, pois é um gás inerte e monoatômico, apresentando um menor custo energético para sua ionização (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993). As reações básicas de ionização do Argônio são mostradas a seguir: Ar\* (argônio excitado), Ar\*\* (argônio metaestável), Ar<sup>+</sup> (íon atômico) e Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> (íon molecular). As espécies Ar<sup>+</sup> são obtidas através de dois processos, sendo a ionização térmica (Equações 1 e 2) seguida pela ionização por impacto de elétrons (Equações 3 e 4) via intermediários excitados (Ar\*) ou metaestáveis (Ar\*\*) (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993).



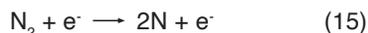
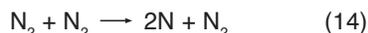
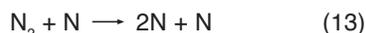
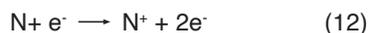
As espécies Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> são obtidas através de processos de conversão com três corpos de reação (Equação 5). (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993).



Outras reações possíveis são: recombinação dissociativa (Equação 6), recombinação radioativa (Equação 7), recombinação com três corpos de reação (Equação 8), ionização por impacto de elétrons (Equação 9) e colisões metaestáveis (Equações 10 e 11) (BEUTE, CHANG, KANEDA, 1993).



Outro gás utilizado para a produção de plasma é o Nitrogênio. As reações básicas no meio reacional são mostradas a seguir (ANDRE, 1997), (LAUX, et al, 2012):



Onde a equação 12 representa a ionização por impacto de elétrons, as equações 13 e 14 são as moléculas atômicas neutras e as moléculas por impacto, e a equação 15 representa o impacto de elétrons e a reação de dissociação (ANDRE, 1997), (LAUX, et al, 2012).

Assim, de modo geral, a energia adicionada ao sistema a partir da descarga elétrica é responsável pela geração de espécies quimicamente ativas que são responsáveis pelas principais modificações que ocorrem durante o tratamento por plasma. A partir das equações básicas, podemos olhar mais detalhadamente cada meio reacional e cada sistema utilizado neste trabalho.

### 3 | PLASMA TÉRMICO

O plasma térmico é gerado por descargas elétricas em meio gasoso e as reações que ocorrem no meio reacional são as mesmas que ocorrem em sistemas reacionais tradicionais. Porém, estas reações são muito intensificadas por causa das elevadas temperaturas e do grande número de espécies altamente energéticas presentes no meio (CHAUBEY, et al, 2013), (AHMED, et al, 2009), (SALLEM, et al, 2020), (SIKARWAR, et al, 2020).

Nos últimos anos, essa tecnologia tem sido estudada porque apresenta vantagens como o auxílio no controle ambiental, flexibilidade no controle de parâmetros como a temperatura, potência e, principalmente, a produção de materiais estáveis ambientalmente que podem ser utilizados como materiais com valor agregado (AHMED, et al, 2009). Outras vantagens são o baixo tempo de resposta, alta eficiência de conversão e a possibilidade de utilizar diferentes gases de partida, como por exemplo, o dióxido de metano e o metano (CHAUBEY, et al, 2013).

Assim, processos por plasma térmico são viáveis economicamente e apresentam aplicações tecnológicas e industriais em diversas áreas, como por exemplo, metalomecânica, cerâmica, química, aeroespacial, eletrônica e de transporte (XU, et al, 2013). Uma aplicação do plasma térmico que será abordada neste trabalho será a degradação de metano por plasma térmico para a geração de hidrogênio e negro de carbono.

#### 3.1 Reforma de gases por plasma térmico

Um dos problemas recentes enfrentados pela humanidade é a poluição do meio ambiente, gerada principalmente pela atividade antropogênica e industrial (CHAUBEY, et al, 2013). A queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural) e a grande produção de resíduos são umas das principais causas do aumento do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) na atmosfera terrestre, sendo estes os principais gases precursores do efeito estufa (FARRELL, CULLING, LEIFER, 2013), (SALLEM, et al, 2020).

Pesquisas estão sendo realizadas, focadas principalmente em encontrar uma tecnologia que possibilite a reforma desses gases de uma maneira efetiva e não agressiva

ao meio ambiente (REDDY, KIM, SONG, 2013). Entre a variedade de métodos, a tecnologia de plasma térmico tornou-se popular industrialmente, devido à sua elevada eficiência e por ser considerada um processo ambientalmente limpo (GUO, KIM, 2008). Existem inúmeros exemplos de aplicações da tecnologia de plasma para a degradação de compostos, abaixo são expostos alguns exemplos da literatura.

Cubas e colaboradores estudaram a eficiência de degradação de tetracloreto de carbono por plasma térmico e caracterizaram os produtos formados. Os resultados mostraram que os principais produtos da degradação do  $\text{CCl}_4$  por plasma foram o carbono sólido e o gás cloro, e que o aumento da eficiência de degradação ocorre com o aumento da potência aplicada à tocha de plasma (CUBAS, et al, 2005).

Yan Xu e colaboradores estudaram a reforma de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  por plasma térmico com a presença de catalisadores para a produção de nanoestruturas. Os resultados mostraram porcentagens de degradação de 62% para o dióxido de carbono e 77% para o metano. Os resultados apresentados estão muito próximos às exigências industriais em relação à reforma a vapor (XU, et al, 2013).

Ahmed e colaboradores publicaram uma revisão sobre a decomposição de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio e carbono, e avaliaram as tecnologias para a decomposição, descarbonização, desidrogenação e pirólise de hidrocarbonetos pelos métodos de plasma e catálise. Os resultados mostraram que métodos por plasma são uma alternativa mais atraente que a catálise, pois não utilizam catalisadores e aceleram reações químicas, além de apresentarem bons resultados de degradação (AHMED, et al, 2009).

No caso específico da pirólise do metano por plasma térmico que foi estudado neste trabalho, entre os produtos formados destacam-se o hidrogênio, que pode ser utilizado como combustível, e o negro de carbono, utilizado como material de reforço e estabilidade térmica em plásticos, cimento, pneus, borrachas, entre outros (XU, et al, 2013), (YAN, et al, 2012).

## 4 | PLASMA FRIO

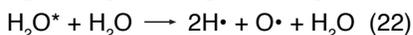
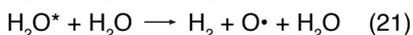
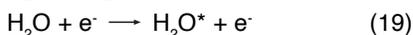
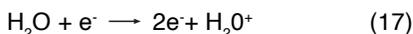
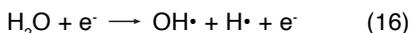
O plasma frio é uma tecnologia emergente que tem demonstrado capacidade de acelerar reações químicas, apresentando eficiência energética e podendo ser utilizado em ambas as fases, aquosa, gasosa e sólida. Assim, pode ser eficaz em uma ampla gama de aplicações tecnológicas (STARIKOVSKIY, et al, 2013), (JIANG, et al, 2014).

O tratamento por plasma frio envolve basicamente a introdução de energia química ou elétrica em uma zona de reação, para gerar espécies altamente reativas. Os processos presentes nesta zona de reação são chamados de processos oxidativos avançados e geram espécies oxidantes (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013), (JIANG, et al, 2014), (SALLEM, et al, 2020).

## 4.1 A química do plasma frio

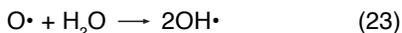
Durante tratamentos por plasma frio podem ocorrer algumas colisões na interface gás-líquido, onde elétrons energéticos podem colidir com moléculas básicas presentes no meio ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , entre outros), produzindo elétrons secundários, fótons, íons e radicais (BENETOLI, et al, 2012), (JIANG, et al, 2014). Também são geradas espécies fortemente oxidantes como:  $OH\cdot$ ,  $O\cdot$ ,  $O_3\cdot$ , que podem se diluir na fase líquida e iniciar reações químicas e fenômenos físicos, tais como a formação de espécies moleculares, radicais e a geração de luz ultravioleta (UV) (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012).

Algumas reações descrevem as principais espécies presentes no meio reacional aquoso, são elas:

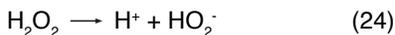


Onde as equações 16,17,18 e 19 são, respectivamente, dissociação, ionização, excitação vibracional/rotacional. As equações 20 a 22 mostram o relaxamento do estado energético de moléculas de água depois do estado de excitação, que também formam alguns radicais ativos (JIANG, et al, 2014), (WANG, ZHOU, JIN, 2012).

Na presença de  $O_2$  no meio reacional ocorre a formação da espécie  $OH\cdot$ , mostrada pela equação química 23:

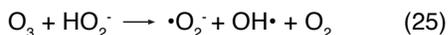


Outra espécie que pode ser formada é o ozônio ( $O_3$ ), equação 24, que é uma molécula instável e decompõe-se instantaneamente através de um mecanismo de cadeia cíclica (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012).



Em caso de tratamento de compostos orgânicos o  $O_3$  presente no meio pode atuar fortemente na oxidação destes compostos e inclusive favorecer a adição de ligações múltiplas carbono-carbono (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012).

A presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) no meio favorece a formação de  $\text{OH}\cdot$ , de acordo com a equação 25 (JIANG, et al, 2014), (JIANG, et al, 2012):



Os radicais hidrogênio ( $\text{H}\cdot$ ) formados diretamente pela colisão de elétrons com moléculas de água ou pela hidratação com elétrons ácidos desempenham um papel importante no tratamento por plasma frio. Estas espécies são redutores fortes e têm afinidade eletrônica com outras espécies, o que favorece dois tipos de reações: a adição de hidrogênio em ligações insaturadas e em compostos saturados (JIANG, et al, 2014), (LUKES, LOCKE, BRISSET, 2012).

A produção de espécies redutoras ou oxidantes durante o tratamento por plasma frio é dependente da quantidade de energia adicionada ao sistema e da atmosfera que induz a descarga elétrica ( $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{AR}$ ); outras variáveis que influenciam no processo são o pH, condutividade e temperatura da fase aquosa (BENETOLI, et al, 2011), (YASMIN, LUO, DANIEL, 2006), (NÓBREGA, ROHANI, FULCHERI, 2019).

Radicais hidroxila são espécies importantes em tratamentos por plasma, especialmente quando o tratamento é realizado em compostos orgânicos presentes no meio reacional (meio líquido), o que gera três mecanismos básicos de reação, que são a abstração de hidrogênio, a adição eletrofílica à ligação insaturada e a transferência de elétrons (JIANG, et al, 2014). Em hidrocarbonetos saturados alifáticos, a abstração de hidrogênio é o principal mecanismo; já em hidrocarbonetos aromáticos, os grupos hidroxilas podem ser inseridos pela abstração de hidrogênio a um C- $\gamma$  ou a ligações insaturadas C-C (JIANG, et al, 2014).

Outros dois fatores que podem interferir no tratamento por plasma são a emissão de luz UV e as ondas de choque. A emissão de luz UV ocorre como resultado do relaxamento de espécies excitadas presentes no meio, que foram formadas por colisão entre elétrons e moléculas neutras (JOSHI, THAGARD, 2013), (JIANG, et al, 2014). Estas emissões podem favorecer a dissociação de peróxido de hidrogênio e ozônio, favorecendo a formação de radicais hidroxila, que podem por sua vez intensificar o tratamento químico de uma amostra presente no meio e diminuir o gasto energético (JIANG, et al, 2014). As ondas de choque que são obtidas a partir da aplicação de uma descarga elétrica diretamente no meio líquido podem induzir a pirólise e reações químicas em massa de líquidos indiretos, através da cavitação eletro-hidráulica. Por exemplo, podem ser produzidos mais radicais hidroxila e peróxido de hidrogênio via dissociação de água ou por ondas de choque (SUNKA, 2008), (JIANG, et al, 2014).

Reações químicas e fatores energéticos envolvidos no tratamento por plasma frio dependem diretamente de fatores como a quantidade de energia depositada no sistema, geometria do reator, tipo da descarga, entre outros (STARIKOVSKIY, ALEKSANDROV, 2013).

Exemplos de aplicações científicas e técnicas por plasma frio são: tratamento de compostos orgânicos, tratamento de alimentos, degradação de compostos, reaproveitamento de resíduos, tratamento de água, entre outros (NÓBREGA, ROHANI, FULCHERI, 2019), (PUTINIK, et al, 2019), (SALLEM, et al, 2020), (SIKARWAR, et al, 2020), (ZEGHIOUD, et al, 2020).

## 5 I CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta uma descrição básica a respeito do plasma, suas características físico-químicas e reações de ionização envolvidas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e do CNPq. Gostaríamos também de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

## REFERÊNCIAS

AHMED, S.; AITANI, A.; RAHMAN, F.; AL-DAWOOD, ALI.; AL-MUHAISH, F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. **Applied Catalysis A: General**, v.359, p.1-24, 2009.

ANDRE, P. Numerical Method and Composition at and out of Chemical Equilibrium in a Multi-temperature Plasma. Application to a Pure Nitrogen Plasma. **Contributions to Plasma Physics**.v.37, p.23-40, 1997.

BENETOLI, L.O. de B.; “Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso”. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC, 2011.

BENETOLI, L. O. de.; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.237-238, p.55-62, 2012.

BEUTE, T.G; CHANG, J.S; KANEDA, T. Modelling of Argon Thermal Plasma by a Chemical Kinetic Model at the Atmospheric Gas Pressure. **Journal Applied Physics Letters**, v.41, p.21-30, 1993.

BOGAERTES, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. van der. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, v.609-658, 2002.

BOULOS, M. I.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. Thermal Plasma. **New York: Plenum press**, v.1, 1994.

CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O.O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.23, p. 443-462, 2013.

CUBAS, A.L.V.; CARASECK, E.; DEBACHER, N.A.; SOUZA, I.G. Development of a DC-Plasma torch constructed with graphite electrodes and an integrated nebulization system for decomposition of  $\text{CCl}_4$ . **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.16, No.3B, p.531-534, 2005.

DEBEK, R.; AZZOLINA, F.J.; TRAVERT, A.; MAUGÉ, F. A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide – looking for an efficient catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.116, p.109427, 2019.

DURMES, J.V.; DEWULF, J.; LEYS, C.; LANGENHOVE, H.V. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.78, p.324-333, 2008.

EMMERT, S.; BREHMER, F.; HANBLE, H.; HELMKE, A.; MERTENS, N.; AHMED, R.; SIMON, D.; WANDKE, D.; MAUS-FRIEDRICHS, W.; DASCHLEIN, G.; SCHON, M. P.; VIOL, W. Atmospheric pressure plasma in dermatology: Ulcus treatment and much more. **Clinical Plasma Medicine**, v.1, p.24-29, 2013.

FARRELL, P.; CULLING, D.; LEIFER, I. Transcontinental methane measurements: Part 1. A mobile surface platform for source investigations. **Atmospheric Environment**, v.74, p.422-431, 2013.

FELIPINI, C.L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. **Revista Integração**, v.41, p.147-151, 2005.

FRIDMAN, A. Cambridge University Press, New York, 2008.

GANDHI, M.S.; MOK, Y.S.; LEE, S.B.; PARK, H. Effect of various parameters for butane decomposition under ambient temperature in a dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p.786-794, 2013.

GUO, X-F.; KIM, G-J. Ultrafine carbon black produced by pyrolysis of polyethylene using a novel DC-thermal plasma process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.69, p.1224-1227, 2008.

ISTADI, N.A.S.A. Co-generation of synthesis gas and C2C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: **A review**. **Fuel**, v.85, p.577-592, 2006.

JIANG, B.; ZHENG, J.; LIU, Q.; WU, M. Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. **Chemical Engineering Journal**, v.204-206, p.32-39, 2012.

JIANG, B.; ZHENG, J.; QIU, S.; WU, M.; ZHANG, Q.; YAN, Z.; XUE, Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v.236, p.348-368, 2014.

JOSHI, R.P.; THAGARD, S.M. Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications. **Plasma Chemistry Plasma Process**, v.33, p.17-49, 2013.

KALIA, S.; THAKUR, K.; CELLI, A.; KIECHEL, M.A.; SCHAUER, C.L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.97-112, 2013.

KIM, D-W.; KIM, T-H.; CHOI, S.; KIM, K-S.; PARK, D-W. Preparation of silica coated iron oxide nanoparticles using non-transferred arc plasma. **Advanced Powder Technology**, v.23, p.701-707, 2012.

LAUX, C.O.; PIERROT, L.; GESSMAN, R.J. State-to-state modeling of a recombining nitrogen plasma experiment. **Chemical Physics**, v.398, p.46-55, 2012.

LIU, Z.; CHEN, P.; ZHANG, X.; YU, Q.; MA, K.; DING, Z. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Applied Surface Science**, v.283, p.38-45, 2013.

LUKES, P.; LOCKE, B.R.; BRISSET, J.L.; PARVALESCU, V.I.; MAGURAEANU, M. Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas-Liquid Environments. **Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids**, p.243-308, 2012.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v.520, p.4219-4236, 2012.

NÓBREGA, P.H.A.; ROHANI, V.; FULCHERI, L. Non-thermal plasma treatment of volatile organic compounds: A predictive model based on experimental data analysis. **Chemical Engineering Journal**, v.364, p.37-44, 2019.

PUTINIK, P.; KRESOJA, Z.; BOSILJKOV, T.; et al. Comparing the effects of thermal and non-thermal technologies on pomegranate juice quality: A review. **Food chemistry**, v.279, p.150-161, 2019.

RADACSI, N.; Van der HEIJDEN, A.E.D.M.; STANKIEWICZ, A.I.; ter HORST, J.H. Nanoparticle generation by intensified solution crystallization using cold plasma. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.71, p.51-58, 2013.

REDDY, P.V.L.; KIM, K-H.; SONG, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH<sub>4</sub> to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.24, p.578-585, 2013.

SALEEM, F.; HARRIS, J.; ZHANG, K.; HARVEY, A. Non-thermal plasma as a promising route for the removal of tar from the product gas of biomass gasification – A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p.122761, 2020.

SARAVANAN, P.; HSU, J-H.; SIVAPRAHASAM, D.; KAMAT, S.V. Structural and magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured compacts processed by spark plasma sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 346, p.175-177, 2013.

SCHLEGEL, J.; KORITZER, J.; BOXHAMMER, V. Plasma in Cancer Treatment, **Clinical Plasma Medicine**, v.1, p.2-7, 2013.

SHARIAT, M.; HOSSEINI, S.I.; SHOKRI, B.; NEYTS, E.C. Plasma enhanced growth of single walled carbon nanotubes at low temperature: A reactive molecular dynamic simulation. **Carbon**, v.65, p.269-276, 2013.

SIKARWAR, V.S.; HRABOVSKY, M.; OOST, G.V.; POHORELY, M.; JEREMIAS, M. Progress in waste utilization via thermal plasma. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.81, p.100873, 2020.

STARIKOVSKIY, A.; ALEKSANDROV, N. Plasma-assisted ignition and combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, p.61-110, 2013.

SUNKA, P.; BABICKY, V.; CLUPEK, M.; LUKES, P.; SIMEK, M.; LOCKE, B.R. Potential applications of pulse electrical discharges in water. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.36, p.1146-1147, 2008.

TANG, L.; HUANG, H.; HAO, H.; ZHAO, K. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal. **Journal of Electrostatics**, v.71, p.839-847, 2013.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.2-30, 2006.

WANG, X.; ZHOU, M.; JIN, X. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v.83, p.501-512, 2012.

WOEDTKE, Th.V.; REUTER, S.; MASUR, K.; WELTMAN, K-D. Plasma for medicine. **Physics Reports**, v.530, p.291-320, 2013.

XU, Y.; WEI, Q.; LONG, H.; ZHANG, X.; SHANG, S.; DAI, X.; YIN, Y. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> by synergies of binode thermal plasma and catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.1384-1390, 2013.

YAN, B.; CHENG, Y.; JIN, Y.; GUO, C.Y. Analysis of particle heating and devolatilization rapid coal pyrolysis in thermal plasma reactor. **Fuel Processing Technology**, v.100, p. 1-10, 2012.

YASMIN, A.; LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Processing of Expanded Graphite Reinforced Polymer Nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.66, p.1182-1189, 2006.

ZHAO, L.; WANG, Y.; LI, X.; WANG, A.; SONG, C.; HU, Y. Hydrogen production via decomposition of hydrogen sulfide by synergy of non-thermal plasma and semiconductor catalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.14415-14423, 2013.

ZEGHIOUD, H.; NGUYEN-TRI, P.; KHEZAMI, L.; AMRANE, A.; ASSADI, A.A. Review on discharge plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. **Engineering**, v.38, p.101664, 2020.

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 16/10/2020

### Leila Cottet

Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC - Departamento de Química.  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/7434501249236233>

### Luís Otávio de Brito Benetoli

Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC - Departamento de Química.  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/0122388956231008>

### Nito Angelo Debacher

Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC - Departamento de Química.  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/6587836674089838>

**RESUMO:** Este capítulo apresenta uma revisão a respeito dos nanotubos de carbono. São descritas suas propriedades, estruturas e funcionalizações. Após são apresentados métodos de obtenção e crescimento. Por fim, métodos de produção são descritos e comparados, considerando fatores como temperatura e pressão, vantagens e desvantagens de aplicação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotubos de carbono, métodos de crescimento, métodos de produção.

### CARBON NANOTUBES – AN OVERVIEW

**ABSTRACT:** This chapter presents a review of carbon nanotubes properties, structures, and functionalization. The production and growing methods have also reported, considering the advantages and disadvantages of each application.

**KEYWORDS:** Carbon nanotubes, growth methods, production methods.

## 1 | INTRODUÇÃO

A ciência atual tem como foco questões como a água, desenvolvimento de novos materiais, aproveitamento de resíduos urbanos, fontes alternativas de energia e o meio ambiente. O desenvolvimento sustentável e a conservação ambiental, aplicados a projetos científicos-tecnológicos, se tornaram temas de interesse mundial nos últimos anos.

A nanotecnologia alia estes conceitos, sobretudo as questões relacionadas ao desenvolvimento de novos produtos e as potencialidades de aplicação. Os nanotubos de carbono, por exemplo, permitem propor novas soluções para diferentes e importantes setores de produção, como o energético, o automobilístico, o esportivo, o farmacológico e o têxtil, entre outros (RASHEED, et al, 2020), (QIAN, ZHANG, ZHANG, 2020), (KIRAN, et al, 2020), (FIYADH, et al, 2019), (HAN, et al, 2019).

Neste trabalho uma breve descrição é feita a respeito de nanotubos de carbono, suas estruturas, propriedades e possíveis funcionalizações. Aspectos a respeito dos crescimentos das estruturas e métodos de produção também são abordados. Por fim, são apresentados comparativos a respeito das técnicas de produção de nanotubos de carbono.

## 2 | ESTRUTURA, PROPRIEDADES E FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (CNT) foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima, e são materiais com características extraordinárias em relação às suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (YING, et al, 2011). Os CNTs são constituídos basicamente por uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro de escala nanométrica com cavidade interna oca, definidos como nanotubos de parede simples (SWCNTs– *single-walled carbon*), cujas paredes são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais (ZARBIN, 2007), (YING, et al, 2011). Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de carbono ( $sp^2$ ), cujo empilhamento resulta na estrutura do grafite (ZARBIN, 2013).

Os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs – *multi-walled carbon nanotubes*) são constituídos por várias camadas concêntricas de nanotubos de carbono de parede simples, e, assim, os SWCNTs são muito mais finos que os MWCNTs. A figura 1 mostra exemplos da estrutura de SWCNTs e de MWCNTs (DRESSELHAUS, 2005), (ZARBIN, 2007), (YING, et al, 2011).

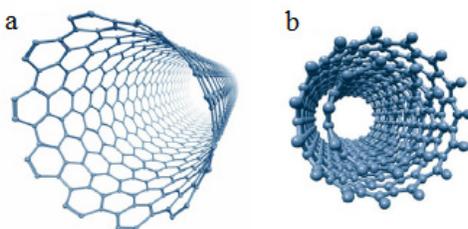


Figura 1. Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: (a) parede simples (SWCNTs); (b) parede dupla (MWCNTs). Imagem adaptada de: (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013).

Em SWCNTs, a maneira como a folha de grafeno se enrola, de acordo com o sistema de coordenadas, pode apresentar três diferentes estruturas quirais: *armchair*, *zig zag* ou *chiral*, conforme figura 2 (JÓRIO, et al, 2011).

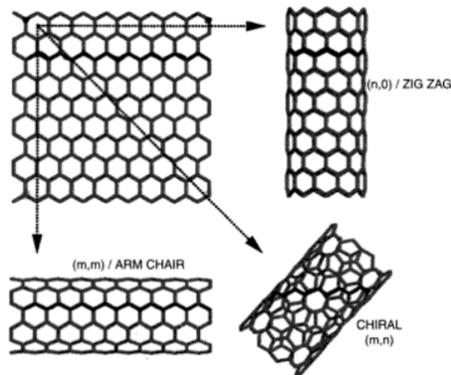


Figura 2. Modelo de conformação de CNTs a partir de uma folha de grafeno (DORF, 2006).

A estrutura de CNTs é determinada unicamente pelo vetor *chiral* (*ch*) que abrange a circunferência do cilindro e mostra a posição relativa do grafeno na rede hexagonal (JÓRIO, et al, 2011). O vetor *chiral* pode ser escrito na forma:

$$ch = na_1 + ma_2$$

Onde *n* e *m* são valores inteiros e  $a_1$  e  $a_2$  são vetores delimitados às células unitárias do grafeno (JÓRIO, et al, 2011). Se  $n=m$  temos o chamado *armchair*, se  $m=0$  *zig zag* e se  $n \neq m \neq 0$  temos o *chiral*.

A figura 2 mostra os modelos de conformação dos CNTs que são chamados de quiralidade e têm influência direta em suas propriedades eletrônicas, pois a maneira como a camada de grafite foi enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). Os SWCNTs do tipo *armchair* são metálicos e os *zig zag* podem ser metálicos ou semicondutores. Os MWCNTs sempre apresentam condutividade metálica (DORF, 2006), (STONER, GLASS, 2014).

Os CNTs também apresentam propriedades óticas únicas que são dependentes da quiralidade e do diâmetro dos nanotubos. Outra característica destes compostos é a condutividade térmica que é uma das mais altas conhecidas, excedendo bastante a observada para o diamante (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013), (STONER, GLASS, 2014).

A resistência e flexibilidade da ligação entre carbonos com hibridização  $sp^2$  ( $Csp^2-Csp^2$ ) é a mais forte existente na natureza, o que proporciona uma resistência elevada. Mesmo quando os CNTs apresentam defeitos, ainda se espera que sua resistência seja dez vezes superior às fibras de carbono (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). A flexibilidade dos CNTs raramente é encontrada em qualquer material: eles podem ser dobrados, tensionados e flexionados sem que haja destruição de sua estrutura, podendo depois retornar à sua forma original (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013).

Os CNTs e estruturas de carbono em geral são naturalmente hidrofóbicos e normalmente são misturados com agentes tensoativos ou quimicamente tratados para apresentarem características hidrofílicas (NAQVI, et al, 2020), (COTTET, et al, 2014) (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013).

Avanços em tratamentos superficiais por plasma têm conseguido funcionalizar o CNT por meio de adição de grupamentos oxigenados (carbonila, carboxila, hidroxila) ligados covalentemente à superfície, o que pode dar caráter hidrofílico estável a esses compostos (VANDSBURGER, et al, 2009), (HORDY, COULOMBE, MEUNIER, 2013), (NAQVI, et al, 2020).

A estrutura dos CNTs nem sempre é perfeita, normalmente podendo ocorrer problemas durante a formação que deixam as ligações incompletas, ou seja, as extremidades podem ficar abertas ou com defeitos (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). Alguns defeitos comuns presentes na estrutura são a presença de heteroátomos, pentágonos, heptágonos e átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , além de possíveis grupos funcionais inseridos. Esses defeitos na estrutura acabam se tornando pontos de reatividade e podem levar a uma série de possíveis modificações químicas, favorecendo a inserção de novas funcionalidades ao material (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013), (VERMA, BALOMAJUMDER, 2020).

Abaixo são comentados alguns trabalhos sobre a funcionalização de CNTs:

Pasieka e colaboradores realizaram um estudo para investigar as diferentes taxas de crescimento de hidratos de  $CH_4$  na presença de MWCNTs (hidrofóbicos) sem funcionalização e MWCNTs (hidrofílicos) funcionalizados por plasma em diferentes concentrações. A adição de MWCNTs funcionalizados para apresentar características hidrofílicas se mostrou eficiente e melhorou o processo de produção industrial (PASIEKA, COULOMBE, SERVIO, 2013).

Mishra e Islam realizaram um estudo sistemático para entender as funcionalizações ou degradações que ocorrem na superfície de MWCNTs tratados por plasma de oxigênio e para explicar porque o material final pode apresentar características hidrofílicas. Diversas análises químicas foram realizadas para estudar a morfologia e a energia superficial dos MWCNTs. Os resultados mostraram que, com o aumento do tempo de tratamento por plasma, a inserção de grupamentos com oxigênio na superfície aumenta e o material tende a ficar mais hidrofílico. Também aumenta o número de defeitos na superfície e ocorrem modificações nas propriedades estruturais, porém sem danificar a integridade dos MWCNTs (MISHRA, ISLAM, 2013).

Djokic e colaboradores trataram MWCNTs utilizando fotocatalisadores de alto desempenho a partir da hidrólise de  $TiO_2$  com o objetivo de funcionalizar a superfície dos MWCNTs com grupos  $TiO_2$  e oxigênio, em diferentes concentrações. Depois testaram os MWCNTs modificados em reações de fotodegradação do corante têxtil Orange 16. Os resultados mostraram que o material modificado intensificou a fotodegradação em relação ao material inicial, isso pode ter ocorrido devido às propriedades de transferências de elétrons mais efetivas com os oxigênios inseridos na superfície (DJOKIC, et al, 2014).

Assim, para a produção de CNTs com características distintas ou com funcionalizações em sua superfície são necessários estudos sobre métodos de obtenção, mecanismos de crescimento ou reestruturação, assim como o uso de diferentes catalisadores ou tratamentos superficiais.

### 31 MÉTODOS DE OBTENÇÃO E CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os métodos de produção de CNTs, assim como os estudos relacionados às diferentes formas de obtenção e crescimento dos mesmos são assuntos de grande interesse da comunidade científica, pois apesar da nanotecnologia já ser utilizada a mais de uma década, ainda não existem métodos determinados para produzir materiais com características específicas, como tamanho, quiralidade, pureza, diâmetro, entre outros (HOFMANN, et al, 2007), (LIN, LIN, 2013). É fundamental compreender os mecanismos de obtenção e crescimento de CNTs para que estes parâmetros sejam determinados (HOFMANN, et al, 2007).

Métodos tradicionais de obtenção de CNTs normalmente utilizam catalisadores metálicos, os principais são o ferro, níquel e cobalto, mas outros metais de transição podem ser aplicados (LIN, LIN, 2013). Normalmente, o metal catalisador é depositado sobre um suporte ou substrato ou pode ser inserido no meio reacional na forma de vapor (ZHANG, 2004). O uso de um catalisador específico possibilita um maior controle do processo de crescimento das amostras (NIYOGI, 2002).

A primeira parte do processo de nucleação catalítica é a supersaturação do metal com nanopartículas de carbono. A partir deste contato é formada uma rede cilíndrica grafitica com comprimento na ordem de micrômetros e diâmetro na ordem de nanômetros, ou seja, os CNTs crescem a partir da superfície dos catalisadores (NIYOGI, 2002). Em SWCNTs, o diâmetro e quiralidade dos tubos são definidos pelo tipo de catalisador, já em MWCNTs estes fatores dependem do tipo de catalisador, do número de paredes e do empilhamento de camadas de grafeno (HOFMANN, et al, 2007). Outros fatores podem interferir diretamente no tamanho dos CNTs, tais como a pressão do gás, temperatura dentro do reator e fluxo de gás, entre outros (ZHANG, 2004).

Alguns modelos de nucleação catalítica são bem aceitos no meio científico, um deles sugere que o crescimento do CNT é alimentado exclusivamente através da interface das partículas do catalisador e que o CNT cresce tangencialmente ao *cluster* do catalisador (HOFMANN, et al, 2007), (STONER, BROWN, GLASS, 2014). A partir da nucleação catalítica o processo global de crescimento depende do arranjo do catalisador e do crescimento dos CNT a partir de cada partícula (HOFMANN, et al, 2007).

A figura 3 mostra imagens de microscopias TEM com resultados experimentais do crescimento de CNTs a partir de um catalisador e um esquema que ilustra os dados experimentais.

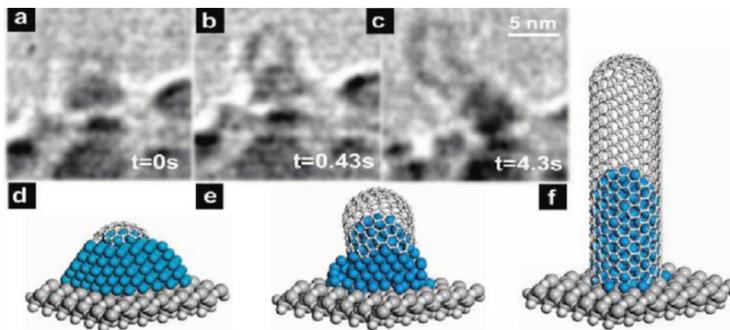


Figura 3. Sequência de imagens de TEM de crescimento de CNT a partir de nucleação catalítica. (a-c) Tempo indicado e respectivas fotos de formação; (d-f) modelo esquemático do crescimento de SWCNT em relação ao tempo de formação. (Método de produção por CVD, registrado em  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar, catalisador níquel e com  $C_2H_2$  a  $615^\circ C$ ). Figura de: (HOFFMAN, et al, 2007).

Na figura 3 (a-c) é possível observar as microscopias TEM in-situ mostrando a formação de um CNT a partir da superfície do catalisador com o passar do tempo. Na figura 3 (d-f), um modelo esquemático mostra que inicialmente ocorre uma nucleação de carbono na superfície do catalisador, depois começa a ocorrer uma supersaturação de partículas de carbono até o limite onde a estrutura começa a crescer tangencialmente ao catalisador, formando um tubo (HOFMANN, et al, 2007).

Na figura 4, imagens de microscopias TEM mostram os resultados de um experimento com o passar do tempo e o comportamento do catalisador durante a obtenção e crescimento de um CNT.

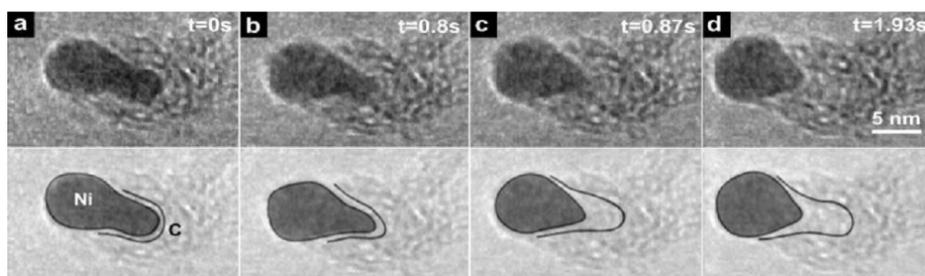


Figura 4. Sequência de imagens de microscopias TEM mostrando o comportamento do catalisador durante o crescimento do CNT. (Camadas cultivadas in situ a  $700^\circ C$ , com degradação de  $C_2H_2$  por plasma CVD, catalisador níquel). Figura de: (HOFMANN, et al, 2007).

As imagens da figura 6 mostram que inicialmente a partícula do catalisador se alonga, até que se contrai novamente na forma redonda. Essa sequência se repete, camadas de CNT são formadas e o catalisador forma uma ponta de onde a estrutura do CNT cresce. Ou seja, os SWCNTs são formados a partir da superfície do catalisador, por isso têm pequenos diâmetros de largura que são coerentes com o tamanho da partícula de catalisador (RUMMELI, et al, 2007), (HOFMANN, et al, 2007).

A figura 5 mostra outro tipo de formação de CNTs onde as camadas de carbono se empilham a partir da superfície das partículas do catalisador.

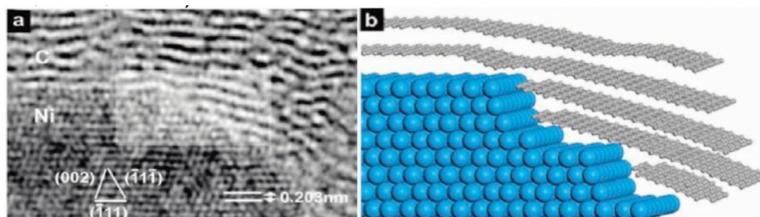


Figura 5. Imagem de TEM mostrando a interface do catalisador de níquel com o carbono. (a) Imagem de TEM mostrando os planos de carbono sendo formados a partir do catalisador; (b) modelo esquemático dos planos de carbono (Camadas in situ a 700 °C, com degradação de  $C_2H_2$  por plasma CVD). Figura de: (HOFMANN, et al, 2007).

A figura 5 mostra um modelo onde a estrutura do catalisador pode orientar monocamadas de carbono fazendo com que elas fiquem sobrepostas. O crescimento de camadas de carbono ordenadas ocorre por difusão de átomos de carbono, mesmo que elas estejam longe do catalisador. Este processo de formação pode levar a estruturas como *nanohorns*, que são CNTs com pontas fechadas ou mesmo aos MWCNTs.

Outra estrutura que pode ser formada a partir do alinhamento de camadas de carbono são os SWCNTs do tipo bambu (LIU, et al, 2014), (CHEN, et al, 2013), (HOFMANN, et al, 2007).

Na figura 6 temos um exemplo de imagem de SWCNT do tipo bambu.

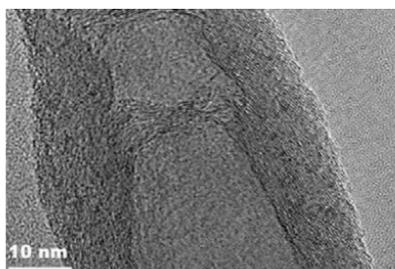


Figura 6. Imagem de TEM mostrando CNT do tipo bambu e sua seção interna. Figura de: (LIN, LIN, 2013).

Durante a formação de um SWCNT do tipo bambu a partícula do catalisador é alongada e seguida de uma contração abrupta, o que deixa para trás uma camada de carbono com conformação definida, criando assim seções dentro do tubo, como se fossem compartimentos (LIU, et al, 2014), (CHEN, et al, 2013), (HOFMANN, et al, 2007). Normalmente estes compartimentos têm uma distância regular entre eles, que está ligada ao tipo de catalisador utilizado (LIU, et al, 2014), (CHEN, et al, 2013), (HOFMANN, et al, 2007). O ponto onde ocorre a contração pode ser atribuído ao ponto onde o aumento da energia da superfície do catalisador não pode mais ser compensado pela estabilidade de energia da ligação na estrutura de grafite (HOFMANN, et al, 2007).

Essas contrações do catalisador e a formação de seções também podem ocorrer em MWCNT e podem ser uma das causas responsáveis pelo encapsulamento de nanopartículas de catalisador nas estruturas carbonosas (HOFMANN, et al, 2007).

Na figura 7 podem ser observadas microscopias TEM de CNT com catalisadores em sua estrutura.

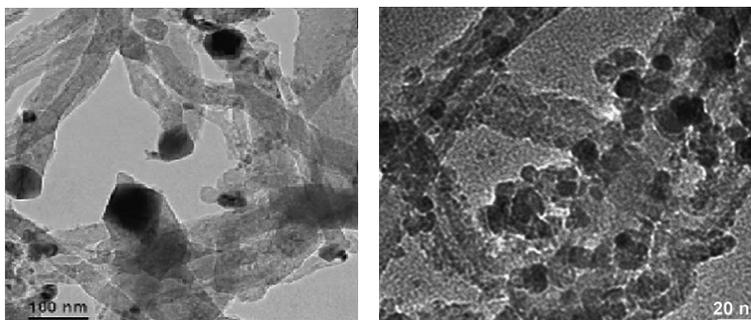


Figura 7. Imagem de TEM mostrando nanopartículas de catalisadores encrustados na estrutura dos CNTs. Figuras de: (AHMED, et al, 2009), (DJOKIC, et al, 2014).

A incorporação destas nanopartículas metálicas nas estruturas carbonosas é um problema encontrado em vários processos de produção, o que torna o produto impuro, inviabilizando o uso em aplicações específicas ou encarecendo o processo de produção ao considerar a necessidade de etapas posteriores de purificação (HOFMANN, et al, 2007), (LEE, et al, 2013), (ZHONG, et al, 2014). Outra consequência da contração do catalisador pode ser a ramificação do CNT em um sentido diferente do crescimento normal, formando CNTs com ramificações (HOFMANN, et al, 2007).

Quanto à formação de estruturas desordenadas ou com defeitos, os fatores responsáveis podem ser uma taxa muito rápida de chegada de partículas de carbono ou um meio reacional não favorável em relação à temperatura ou a outros fatores experimentais (HOFMANN, et al, 2007).

Existem formas alternativas para a obtenção e crescimento de CNT sem o uso de catalisadores. Alguns deles são os métodos que utilizam pontos quânticos, a produção em meio líquido a partir da degradação do carbono dos eletrodos, por irradiação de calor e a partir da formação de agregados, entre outros (LIU, et al, 2014), (LEE, et al, 2013), (ZHONG, et al, 2014), (ISHIGAMI, et al, 2000), (JIN, 2008).

No trabalho de Liu e colaboradores foi realizada a produção de CNTs sobre uma superfície com pontos quânticos de grafeno e a decomposição de acetileno por CVD. Os nanotubos apresentaram diâmetro entre 10 nm e 30 nm. O objetivo do trabalho foi obter os CNTs a partir de um mecanismo de crescimento contínuo e diferente dos métodos tradicionais, sem a utilização de catalisadores. Os resultados de Raman indicaram CNTs com baixa cristalinidade, assim o método precisa ser otimizado (LIU, et al, 2014).

Endo e Kroto propuseram um método de obtenção onde o crescimento dos CNTs ocorre sem catalisador, a partir de dímeros de carbono que podem ser incorporados à estrutura do CNT. Fullerenos também podem ser formados por método similar a partir de uma fase de vapor (ENDO, KROTO, 1992).

Diversos métodos de obtenção e crescimento vêm sendo pesquisados, porém a produção em larga escala, a necessidade de etapas de purificação e os custos de produção ainda são um problema. Alguns métodos de produção têm sido mais utilizados industrialmente e serão mostrados abaixo.

## 4 | MÉTODOS DE PRODUÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Nanoestruturas de carbono, como os CNTs, têm sido amplamente estudadas devido ao potencial de aplicação em materiais que agregam propriedades como resistência mecânica, condutividade térmica e condutividade elétrica em estruturas nanométricas (HERRERA-HERRERA, et al, 2012), (YING, et al, 2011). As aplicações são variadas, como por exemplo: sensores químicos, células a combustível, transistores de efeito de campo, interconectores elétricos, reforçadores mecânicos e biosensores, entre inúmeras outras (SIRIVIRIYANUN, IMAE, NAGATANI, 2013), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012), (WANG, et al, 2020), (RASHEED, et al, 2020), (QIAN, ZHANG, ZHANG, 2020).

No entanto, para que tais aplicações possam ser utilizadas industrialmente são necessários métodos de produção que utilizem uma tecnologia de baixo custo e que possibilitem não só a produção em larga escala, mas a produção de CNTs puros em relação aos reagentes utilizados para a sua produção e com alta proporção de formação (HERRERA-HERRERA, et al, 2012).

Processos para a produção de CNTs normalmente utilizam técnicas de plasma, como método de descarga em arco, ablação por laser e deposição química a vapor (YING, et al, 2011), (KATSUDE, FUKUDA, MAEKAWAA, 2013). A tabela 1 apresenta detalhes sobre os principais métodos utilizados para a produção de CNTs por plasma.

| Métodos             | Descarga em arco  | Ablação a laser  | Deposição química a vapor   |
|---------------------|---|--|---|
| <b>Descrição</b>    | Evaporação de grafite na presença de um gás inerte, CNTs formados nos eletrodos durante o tratamento. | Vaporização do grafite por laser, CNTs formados em um substrato. | Decomposição de hidrocarbonetos e utilização de catalisadores metálicos.                  |
| <b>Temperatura</b>  | > 3000 °C   | > 3000 °C  | > 1200 °C   |
| <b>Pressão</b>      | 50-7000 Torr geralmente sobre vácuo   | 200-750 Torr geralmente sobre vácuo                              | 760-7600 Torr   |
| <b>Vantagens</b>    | Boa qualidade   | Boa qualidade e formação de SWCNTs                               | Facilidade de produção industrial   |
| <b>Desvantagens</b> | Dificuldade de produção em escala industrial, alto custo.   | Dificuldade de produção em escala industrial, alto custo.        | CNT de alta pureza em relação às outras técnicas, porém com maiores defeitos estruturais. |

Tabela 1. Detalhes da produção de CNTs por métodos de plasma térmico.

Quadro adaptado de: (SEE, HARRIS, 2007), porém com dados atualizados baseados em (YING, et al, 2011).

Estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens em relação à produção industrial. As desvantagens estão relacionadas a problemas como custos operacionais, dificuldade de produção em escala industrial e produção de CNTs com defeitos estruturais ou com a presença de metais catalisadores em sua estrutura, com a necessidade de tratamento posterior para purificação, o que aumenta o custo de produção (YING, et al, 2011).

Atualmente, a deposição química a vapor (do inglês: carbon vapor deposition, CVD) é a técnica mais utilizada industrialmente, porém apresenta alguns problemas em relação aos custos operacionais e a pureza dos CNTs produzidos. A seguir são descritos exemplos de trabalhos encontrados na literatura.

Lee e colaboradores utilizaram plasma por CVD com baixa temperatura e gás CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> para fabricar CNTs. Uma camada do catalisador, no caso o níquel, foi depositada sobre um substrato de silício e de titânio revestido. As características estruturais de superfície foram estudadas em diferentes pressões de trabalho. Os resultados mostraram que foram produzidos CNTs de diâmetro médio entre 40 e 60 nm e de comprimento médio de 1 μm, e que a variação da pressão interfere na hidrofobicidade dos CNTs. Partículas de níquel estão presentes no produto final (LEE, et al, 2013).

Zhong e colaboradores demonstraram o crescimento direto e alinhado de CNTs por CVD. O catalisador utilizado foi desenvolvido com a pulverização de partículas de Fe/Ti/Fe em um substrato de Ti/SiO<sub>2</sub>. Uma subcamada de ferro como catalisador adicional desempenhou o papel de alinhar os CNTs. Análises de espectroscopia de massas

mostraram que a subcamada de ferro volta à superfície do substrato, minimizando a espessura da camada de catalisador na superfície dos CNTs e possibilitando que eles se alinhem (ZHONG, et al, 2014).

A partir do exposto pode se perceber que ainda há muito a ser melhorado em relação à produção de CNTs, principalmente em relação à adição de partículas metálicas como catalisadores e sua posterior separação. O custo operacional em larga escala também se torna um problema.

Assim, novas técnicas de produção têm interesse científico e tecnológico implícito, especialmente ao produzirem CNTs puros em relação a catalisadores e com características diferenciadas, como por exemplo, características hidrofílicas ou com funcionalizações (WANG, et al, 2020), (NAQVI, et al, 2020). Essas modificações possibilitariam novas aplicações científicas, tecnológicas, comerciais e industriais.

## 5 | CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma descrição básica a respeito de nanotubos de carbono, suas estruturas e propriedades. O texto também mostra exemplos de funcionalizações destas estruturas. Aspectos a respeito do crescimento destas estruturas e sobre os principais métodos de produção também foram abordados. Por fim, um comparativo a respeito das técnicas de produção de nanotubos de carbono mostra as vantagens e desvantagens da utilização de cada técnica. Ampla bibliografia foi adicionada para dar base aos temas apresentados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e do CNPq. Gostaríamos também de agradecer ao Departamento de pós graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

## REFERÊNCIAS

AHMED, S.; AITANI, A.; RAHMAN, F.; AL-DAWOOD, ALI.; AL-MUHAISH, F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. **Applied Catalysis A: General**, v.359, p.1-24, 2009.

CHEN, G.; NEUPANE, S.; LI, W.; CHEN, L.; ZHANG, J. An increase in the field emission from vertically aligned multiwalled carbon nanotubes caused by NH<sub>3</sub> plasma treatment. **Carbon**, v.52, p.468-475, 2013.

COTTET, L.; BALDISSARELLI, V. Z.; BENETOLI, L. O. de B.; DEBACHER, N. A. Produção de hidrogênio e negro de carbono a partir da degradação de metano por plasma térmico. **Semina – Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.35, p.103-109, 2014.

DJOKIC, V.R.; MARINKOVIC, A.D.; ERSEN, O.; USKOKOVIC, P.S.; PETROVIC, R.D.; RADMILOVIC, V.R.; JANACKOVIC, D.T. The dependence of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes. **Ceramics International**, v.40. p.4009-4018, 2014.

DORF, R.C. Sensors, Nanoscience, Biomedical Engineerin, and Instruments: Sensors Nanoscience Biomedical Engineering. New Yourk: CRC Press, 2006. 392 p.

DRESSELHAUS, M.S.E.A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. **Physics Reports**, v.409, p. 47-99, 2005.

ENDO, M.; KROTO, H.W. Formation of Carbon Nanofibers. **Journal of Physics and Chemistry**. v.96, p.6941-6944, 1992.

FIYADH, S.S.; ALSAADI, M.A.; JAAFAR, W.Z.; ALOMAR, M.K. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v.230, p.783-793, 2019.

HAN, T.; NAG, A.; MUKHOPADHYAY, S.C.; XU, Y. Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review. **Sensors and actuators A: Physical**, v.291, p.107-143, 2019.

HERRERA-HERRERA, A.V.; GONZÁLEZ-CURBELO, M.Á.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M.Á. Carbon nanotubes applications in separation science: A review. **Analytica Chimica Acta**, v.734, p.1-30, 2012.

ISHIGAMI, M.; CUMINGS, J.; ZETTL, A.; CHEN, S. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v.319, p.457-459, 2000.

HOFMANN, S.; SHARMA, R.; DUCATI, C.; DU, G.; MATTEVI, C.; CEPEK, C.; CANTORO, M.; PISANA, S.; PARVEZ, A.; CERVANTES-SODI, F.; FERRARI, A. C.; DUNIN-BORKOWSKI, R. D.; LIZZIT, S.; PETACCIA, L.; GOLDONI, A.; ROBERTSON, J. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. **Nano Letters**, v.7, p.602-608, 2007.

HORDY, N., COULOMBE, S., MEUNIER, J.L., Plasma functionalization of carbon nanotubes for the synthesis of stable aqueous nanofluids and poly(vinylalcohol) nanocomposites. **Plasma Processes Polym**, v.10, p.110-118, 2013.

JIN, C.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. How Does A Carbon Nanotube Grow? An In Situ Investigation on the Cap Evolution. **ACS Nano**, v.2, p.1275-1279, 2008.

JORIO, A.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 354p.

KATSUBE, Y.; FUKUDA, T.; MAEKAWA, T. Synthesis of magnetic carbon nanotubes: Functionalisation of carbon nanotubes with nickel/sulphur nanoparticles via self-assembly in near-critical acetone. **Journal of Supercritical Fluids**, v.83, p.1-5, 2013.

KIRAN, A.R.; KUMARI, K.; KRISHNAMURTHY, P.T. Carbon nanotubes in drug delivery: Focus on anticancer therapies. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v.59, p.101892, 2020.

LEE, J.-H.; LEE, S.H.; KIM, D.; PARK, Y.S. The structural and surface properties of carbon nanotube synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition method for superhydrophobic coating. **Thin Solid Films**, v.546, p.94-97, 2013.

LIU, Y.; XU, M.; ZHU, X.; XIE, M.; SU, Y.; HU, N.; YANG, Z.; ZHANG, Y. Synthesis of carbon nanotubes on graphene quantum dot surface by catalyst free chemical vapor deposition. **Carbon**, v.68, p.399-405, 2014.

LIN, Y.-C.; LIN, J.-H. Purity-controllable growth of bamboo-like multi-walled carbon nanotubes over copper-based catalysts. **Catalysis Communications**, v.34, p.41-44, 2013.

MISHRA, P.; ISLAM, H.S.S. Surface modification of MWCNTs by O<sub>2</sub> plasma treatment and its exposure time dependent analysis by SEM, TEM and vibrational spectroscopy. **Superlattices and Microstructures**, v.64, p.399-407, 2013.

NAQVI, S.T.R.; RASHEED, T.; HUSSAIN, D.; HAQ, M.N.; MAJEED, S.; SHAFI, S.; AHMED, N.; NAWAZ, R. Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v.297, p.111919, 2020.

NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v.35, p.1105-1113, 2002.

PASIEKA, J.; COULOMBE, S.; SERVIO, P. Investigating the effects of hydrophobic and hydrophilic multi-wall carbon nanotubes on methane hydrate growth kinetics. **Chemical Engineering Science**, v.104, p.998-1002, 2013.

QIAN, L.; XIE, Y.; ZHANG, S.; ZHANG, J. Band Engineering of carbon nanotubes for device applications. **Matter**, v.3, i.3, p.664-695, 2020.

RASHEED, T.; HASSAN, A.A.; KAUSAR, F.; SHER, F.; BILAL, M.; IGBAL, H.M.N. Carbon nanotubes assisted analytical detection – sensing/delivery cues for environmental and biomedical monitoring. **Trends in Analytical Chemistry**, v.23, p.116066, 2020.

RUMMELI, M. H.; KRAMBERGER, C.; SCHAFFEL, F.; BOROWIAK-PALEN, E.; GEMMING, T.; RELLINGHAUS, B.; JOST, O.; LOFFLER, M.; AYALA, P.; PICHLER, T.; KALENCZUK, R. J. Catalyst size dependencies for carbon nanotube synthesis. **Physica Status Solidi**, v.244, p.3911-3915, 2007.

SEE, C. H.; A. T. HARRIS. A review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, n.4, p.997-1012, 2007.

SIRIVIRIYANUN, A.; IMAE, T.; NAGATANI, N. Electrochemical biosensors for biocontaminant detection consisting of carbon nanotubes, platinum nanoparticles, dendrimers, and enzymes. **Analytical Biochemistry**, v.443, p.169-171, 2013.

STONER, B.R.; BROWN, B.; GLASS, J.T. Selected topics on the synthesis, properties and applications of multiwalled carbon nanotubes. **Diamond & Related Materials**, v.42, p.49-57, 2014.

VANDENBROUCKE, A.M.; MORENT, R.; GEYTER, N.D.; LEYS, C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. **Journal of Hazardous Materials**, v.195, p.30-54, 2011.

VERMA, B.; BALOMAJUMDER, C. Surface modification of one-dimensional carbon nanotube: a review for the management of heavy metals in wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v.17, p.100569, 2020.

YING, L.S.; SALLEH, M.A.B.M.; YUSOFF, H.B.M. RASHID, S.B.A.; RAZAK, J.B.A. Continuous production of carbon nanotubes – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.17, p.367-376, 2011.

WANG, J.; SHEN, B.; LAN, M.; KANG, D.; WUN, C. Carbon nanotubes production from catalytic pyrolysis of waste plastics: The influence of catalyst and reaction pressure. **Catalysis Today**, v.351, p.50-57, 2020.

ZHANG, M., YUDASAKA, M.; IJIMA, S. Production of Large-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes by Adding Fe to a NiCo Catalyst in Laser Ablation. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p.12757-12762, 2004.

ZARBIN A.J.G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, v.30, n.6, 1469-1479, 2007.

ZARBIN, A.J.G.; OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v.36, p.1533-1539, 2013.

ZHONG, G.; XIE, R.; YANG, J.; ROBERTSON, J. Single-step CVD growth of high-density carbon nanotube forests on metallic Ti coatings through catalyst engineering. **Carbon**, v.67, p.680-687, 2014.

## **SOBRE A ORGANIZADORA**

**ÉRICA DE MELO AZEVEDO** - Possui Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2019), Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2012) e complementação pedagógica para exercício da docência na Faculdade Souza Marques (2015). É docente efetiva do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro Campus Duque de Caxias (IFRJ CDuC) e ministra aulas de Química Geral e Inorgânica para turmas do Ensino Médio/Técnico e Graduação e aulas de análise térmica aplicada à alimentos para turmas da Pós-Graduação. Atualmente é vice-coordenadora de Extensão do IFRJ DuC. Coordena e colabora com projetos de pesquisa no IFRJ e colabora em projetos de pesquisa financiados pelo CNPq e desenvolvidos na Escola de Química da UFRJ na área de Tecnologia Química, análise térmica e tratamento térmico de resíduos. Orientou e participou de bancas de trabalhos de conclusão de curso nos temas citados. Têm atuado como membro de comissões julgadoras de editais de fomento à pesquisa e bolsas de iniciação científica do CNPq no âmbito do IFRJ. Publicou artigos em revistas nacionais e internacionais na área de Análise Térmica e na área de Ensino a Distância. Desde 2016 é revisora do renomado periódico Journal of Thermal Analysis (JTAC). Atuou como organizadora de e-books e autora de capítulos de livros publicados na área de Química e Engenharia Química pela Atena Editora.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Acetilcolinesterase 180, 181, 182, 184, 190

Adsorção 80, 82, 83, 84, 86, 87, 90, 91, 94, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 128, 206, 238, 286

Alcanosulfonatos 135

Aloysia gratissima 180, 181, 182, 184, 185, 189, 190, 191

Alpinia 192, 193, 194, 195

Amilase 146, 148, 152, 157

Aniba canelilla 192, 193, 194, 196, 197

Aprendizagem Contextualizada 1

Aprendizagem Significativa 3, 6, 7, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 48

### C

Carvão Ativado 83, 86, 126, 128, 129, 132, 133, 134

Casca de Laranja 126, 129, 134

Compósito Tricomponente 216, 218, 220, 227

### D

Degradação 80, 84, 94, 95, 100, 101, 105, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 152, 167, 235, 255, 257, 260, 306, 307, 308, 309, 311, 312, 315, 324, 325, 327, 329

Determinação Bioquímica 242

### E

Eletrodos Compósitos 203, 204, 205, 209, 210

Endopleura uchi 242, 243, 244, 249, 250, 251, 252

Ensino de Química 1, 4, 6, 7, 33, 42, 47, 49, 51, 55, 56, 59, 62, 69, 70

Escória de Aciaria 292, 293, 294, 296, 297, 299

Extração 136, 148, 158, 160, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 174, 175, 180, 182, 184, 185, 193, 194, 206, 207, 208, 209, 214, 232, 282, 287, 290

Extrato de Açaí 198

Extrato de Pitanga 198

### F

Fármacos Residuais 105, 106

Fermentação Alcoólica 146, 148, 149, 150, 152, 156, 157

Ferramenta de Ensino 17, 18, 21, 32

Fertilizantes 253, 254, 255, 263, 290, 291

Fotocatálise 80, 83, 84, 85, 86, 88, 89, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 119, 120

## **G**

Glutathione S-Transferase 198

## **H**

Hidrólise Enzimática 146, 147, 148, 152, 156, 157

Hidróxidos Duplos Lamelares 292, 293, 294, 299, 300

## **J**

Jogo Didático 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 28, 29, 32, 60, 61, 63, 64, 68, 69, 70, 71

## **L**

Ligação Química 26, 35, 36, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48

Lipase 158, 159, 160, 161, 164, 166, 167, 170, 171

Líquidos Iônicos 135, 136, 137, 144, 145

Livro Didático 6, 8, 35, 36, 38, 42, 43, 45, 46, 48, 54, 58, 77, 78

## **M**

Microextração Líquido-Líquido Dispersiva 282, 286, 287

Micropoluentes 106, 108, 113

Modelagem Matemática 257, 301, 302

## **N**

Nanofibrilas de Celulose 231

Nanotubos de Carbono 204, 319, 320, 323, 327, 329

Níveis de Cobre 282

## **O**

Óleo Essencial 134, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 192, 193

## **P**

Plasma 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 322, 324, 325, 327, 328, 329, 330, 331

Polímeros com Impressão Molecular 203, 207

## **Q**

Química Ambiental 9, 10, 16

Química do Chocolate 1, 5, 6

Química do Plasma 306, 313

## **R**

Redução Eletroquímica de CO<sub>2</sub> 231, 233

Resíduos da Agroindústria 80, 83

Rodamina B 94, 100

## **S**

Sensores Vapocrômicos 265

Sistema de Liberação Controlada 253, 255

Sustentabilidade 82, 169, 216, 220, 231, 254

## **T**

Teobromina 1, 2, 3, 4, 5, 6

Tratamento de Água 126, 128, 129, 133, 134, 315

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)   
[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)   
[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)   
[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 

# O CONHECIMENTO CIENTÍFICO NA QUÍMICA 2

  
Ano 2020

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)   
[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)   
[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)   
[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 

# O CONHECIMENTO CIENTÍFICO NA QUÍMICA 2