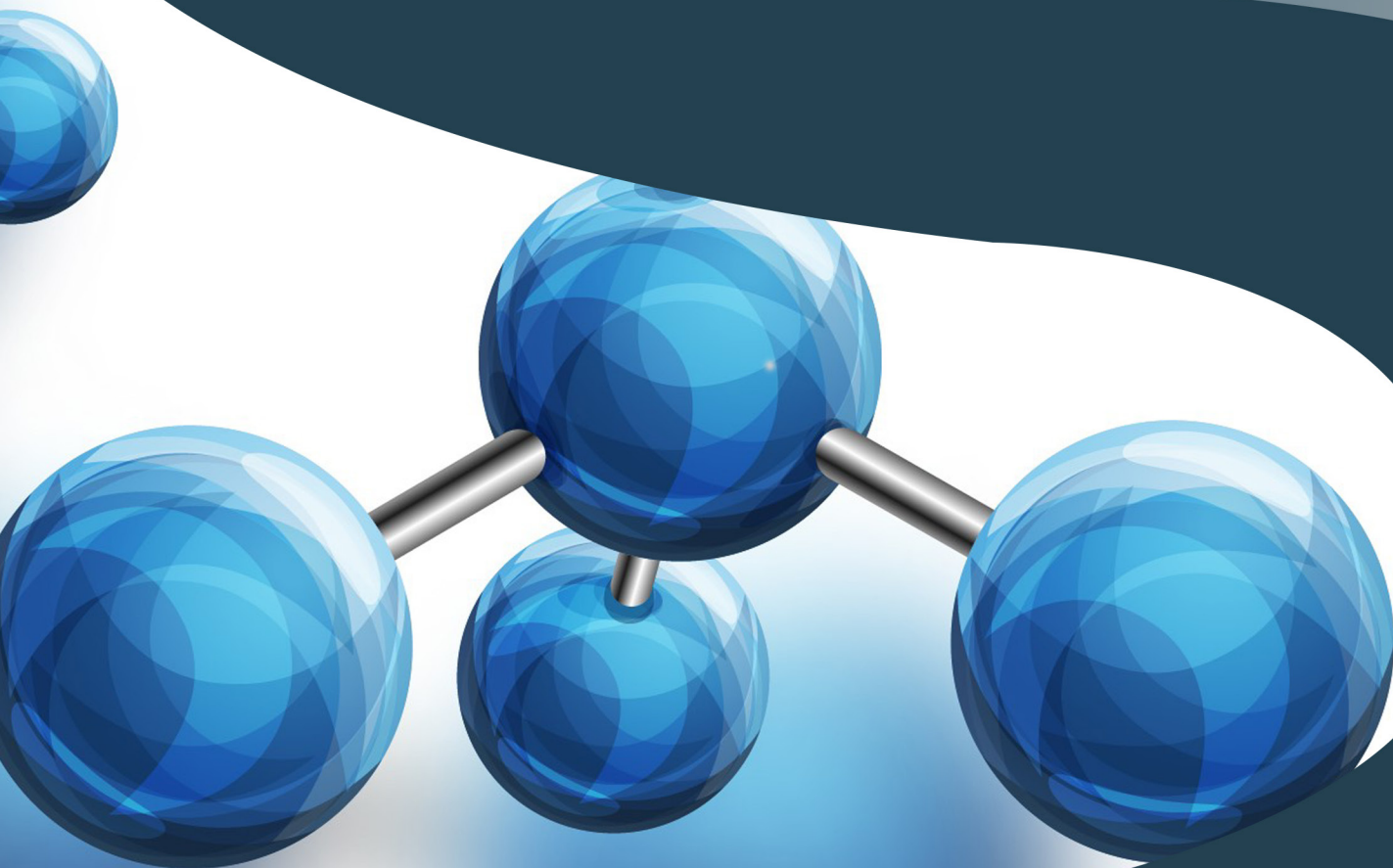


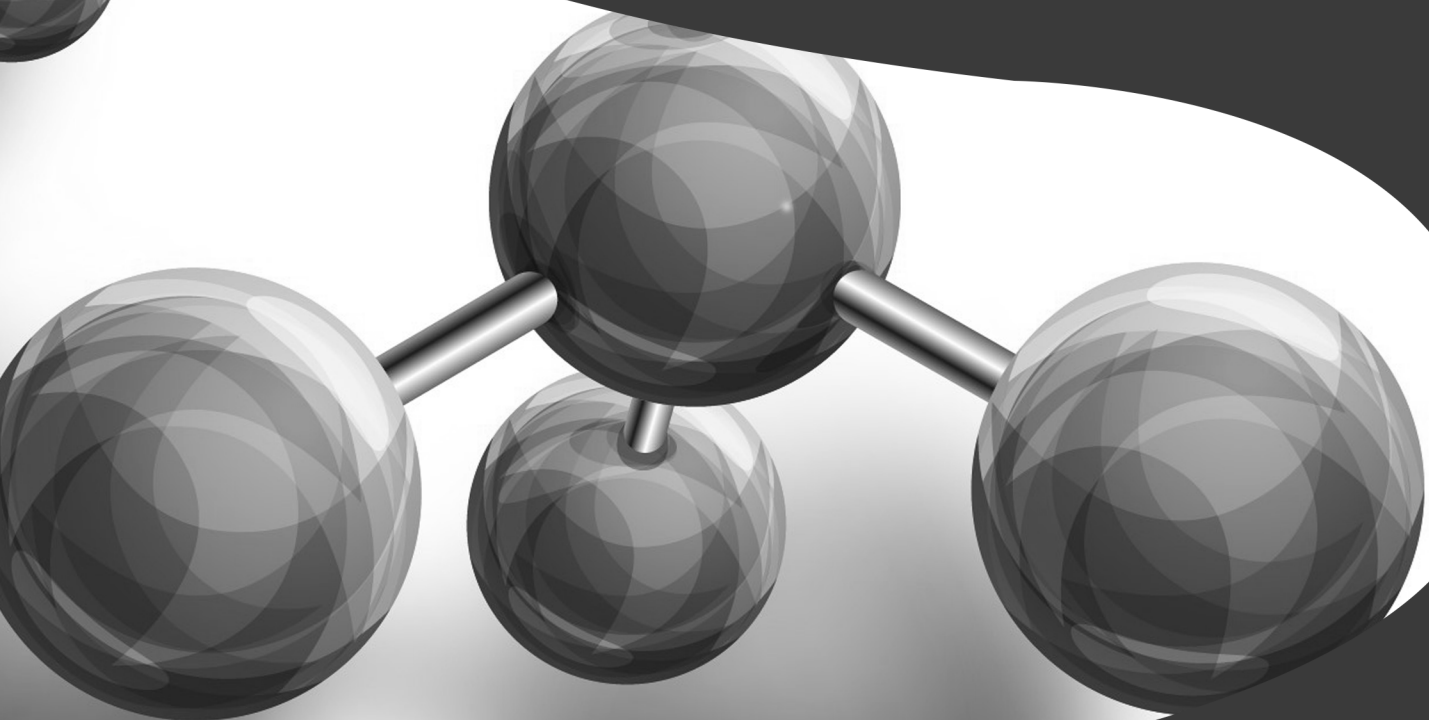
A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química

Juliano Carlo Rufino de Freitas
Ladjane Pereira da Silva Rufino de Freitas
(Organizadores)



A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química

Juliano Carlo Rufino de Freitas
Ladjane Pereira da Silva Rufino de Freitas
(Organizadores)



Atena
Editora

Ano 2020

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Geraldo Alves

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. 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.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
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
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloí Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
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 Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia
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
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
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. 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
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª 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. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
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
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Msc. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Msc. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Msc. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
 Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
 Prof. Msc. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
 Prof. Msc. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
 Prof^a Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
 Prof. Msc. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
 Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof^a Msc. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Prof^a Msc. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Prof^a Dr^a Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Msc. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Msc. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
 Prof. Msc. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof^a Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
 Prof^a Msc. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
C569	As ciências da vida frente ao contexto contemporâneo 3 [recurso eletrônico] / Organizadora Marilande Carvalho de Andrade Silva. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020. – (As Ciências da Vida Frente ao Contexto Contemporâneo; v. 3) Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-907-3 DOI 10.22533/at.ed.073201301 1. Ciência. 2. Ciências da vida – Pesquisa – Brasil. I. Silva, Marilande Carvalho de Andrade. II. Série. <div style="text-align: right;">CDD 570.9</div>
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
 Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Nessas últimas décadas as Pesquisas em Química têm apresentado grandes avanços com contribuições de estudos, tanto de natureza teórica como prática, conferindo especulações investigativas de aspectos, tanto fenomenológicos como metodológicos da ciência.

Além disso, as pesquisas, no campo da Química, têm contado com inúmeros programas de pesquisas em todo país permitindo uma abrangência de uma variedade de área, possibilitando assim, a contemplação de uma diversidade de debates que, por sua vez tem corroborado com a produção de produtos inovadores e de qualidade.

Devido a isso, verifica-se que os inúmeros trabalhos científicos, decorrentes desses debates, têm apresentado uma grande contribuição para o avanço da ciência, com uma extrema relevância, no que diz respeito, principalmente, a sua aplicabilidade para o desenvolvimento da sociedade.

O *e-Book* " A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química" é composto por uma criteriosa coletânea de trabalhos científicos organizados em 33 capítulos, elaborados por pesquisadores de diversas instituições que apresentam seus debates em temas diversificados e relevantes. Este *e-Book* foi cuidadosamente editado para atender os interesses de acadêmicos e estudantes tanto do ensino médio e graduação, como da pós-graduação, que procuram atualizar e aperfeiçoar sua visão na área. Nele, encontrarão experiências e relatos de pesquisas teóricas e práticas sobre as mais variadas áreas da química, além da prospecção de temas relevantes para o desenvolvimento social e cultural do país.

Esperamos que as experiências relatadas neste *e-Book* contribuam para o enriquecimento do conhecimento e desenvolvimento de novas pesquisas, uma vez que nesses relatos são fornecidos subsídios e reflexões que levam em consideração perspectivas de temas atuais.

Juliano Carlo Rufino de Freitas
Ladjane Pereira da Silva Rufino de Freitas

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: APLICAÇÕES E DESAFIOS

Laíse Nayra dos Santos Pereira
Pedro Vidinha
Edmilson Miranda de Moura
Marco Aurélio Suller Garcia

DOI 10.22533/at.ed.0732013011

CAPÍTULO 2 14

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS BASEADOS EM COLÁGENO HIDROLISADO EXTRAÍDOS DE ESCAMAS DE TILÁPIA CONTENDO HIDROXISALICILATO LAMELAR DE COBALTO(II) COMO CARGA

Kauani Caldato
Rafael Marangoni
Silvia Jaerger
Leandro Zatta

DOI 10.22533/at.ed.0732013012

CAPÍTULO 3 27

OPTIMIZATION OF ALKALINE, ACIDIC, IONIC LIQUID AND OXIDATIVE PRETREATMENTS FOR COCONUT WASTE CONVERSION INTO FERMENTABLE SUGARS

Polyana Moraes de Melo
Magale Karine Diel Rambo
Michele Cristiane Diel Rambo
Cláudio Carneiro Santana Junior
Mateus Rodrigues Brito
Yara Karla de Salles Nemet

DOI 10.22533/at.ed.0732013013

CAPÍTULO 4 43

DETECTION OF IN-SITU GENERATED GLYCEROL AT A LIQUID-LIQUID INTERFACE BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Etienne Sampaio Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.0732013014

CAPÍTULO 5 56

DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE GRAFENO EM SUPORTE DE SÍLICA MESOCELULAR

Marielly Lemes Gonçalves
Cristiane de Araújo da Fonseca
Maria Clara Hortencio Clemente
Gesley Alex Veloso Martins

DOI 10.22533/at.ed.0732013015

CAPÍTULO 6 64

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HIS, TRY E TYR EM MONTMORILONITA SIMULANDO AMBIENTES PREBIÓTICOS

Adriana Clara da Silva
Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro

DOI 10.22533/at.ed.0732013016

CAPÍTULO 7 77

OBTENÇÃO CATALÍTICA DE 4-AMINOFENOL EM MCF IMPREGNADA COM OURO

Cristiane de Araujo da Fonseca
Marielly Lemes Gonçalves
Maria Clara Hortencio Clemente
Gesley Alex Veloso Martins

DOI 10.22533/at.ed.0732013017

CAPÍTULO 8 90

RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS COM CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM ÓXIDOS MISTOS DE LANTÂNIO E METAIS ALCALINOS TERROSOS

Lucas Alves da Silva
Thayná Nunes de Carvalho Fernandes
Sania Maria de Lima
Fernanda Amaral de Siqueira

DOI 10.22533/at.ed.0732013018

CAPÍTULO 9 100

RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA QUIMIOENZIMÁTICA DA (±)-1-FENILETILAMINA COM LÍQUIDOS IÔNICOS DE AMÔNIO E FOSFÔNIO COMO ADITIVOS

Fernanda Amaral de Siqueira
Luiz Sidney Longo Júnior
Renata Costa Zimpeck
Jacqueline Ribeiro do Nascimento
Ana Carolina Moralles Barbosa

DOI 10.22533/at.ed.0732013019

CAPÍTULO 10 110

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIÁCIDA DE PRODUTOS COMERCIAIS E NATURAIS

Juliano Carvalho Ramos
Giovani Pakuszewski
Luana da Silva Flores
Vitória Valentina Trachinski Carvalho
Samuel Henrique Kreis
Luan Mateus da Silva Pinto
Nathan Andryel Bollauf Antunes
Nicolle Spricigo
Sérgio Miguel Planinscheck

DOI 10.22533/at.ed.07320130110

CAPÍTULO 11 124

CHEMICAL DIFFERENTIATION AND EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT POTENTIAL OF ACAI WINE BY NMR AND CHEMOMETRIC TOOLS

Jaqueline de Araújo Bezerra
Lúcia Schuch Boeira
Paulo Henrique Bastos Freitas
Nicolle Ribeiro Uchoa
Josiana Moreira Mar
Andrezza da Silva Ramos
Marcos Batista Machado

DOI 10.22533/at.ed.07320130111

CAPÍTULO 12 135

METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA O DESCARTE DE RESÍDUOS DE COBRE E IODO

Gabriela Trotta Linhares
Bruna Layza Moura Vieira
Bruna Médice Chinelate
Tatiana Alves Toledo
Denise Barros de Almeida Barbosa

DOI 10.22533/at.ed.07320130112

CAPÍTULO 13 142

MÉTODO UTILIZANDO MICROEXTRAÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO PARA A PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE OSTRA E CAMARÃO

Rebeca Moraes Menezes
Rafael Vasconcelos Oliveira
Djalma Menezes de Oliveira
Uneliton Neves Silva
Valfredo Azevedo Lemos

DOI 10.22533/at.ed.07320130113

CAPÍTULO 14 154

USO DO CATALISADOR BIFUNCIONAL ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO SUPORTADO EM ÓXIDO DE CÉRIA-ZIRCÔNIA NA CONVERSÃO DE ETANOL A OLEFINA

Maria Clara Hortencio Clemente
Gesley Alex Veloso Martins
José Alves Dias
Sílvia Cláudia Loureiro Dias

DOI 10.22533/at.ed.07320130114

CAPÍTULO 15 169

USO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS ELETROQUÍMICA DIFERENCIAL ON-LINE (DEMS) NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL OBTIDO DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU SOBRE ELETROCATALISADORES DE PT/C E PT80SN20/C

Ziel Dos Santos Cardoso
Deracilde Santana da Silva Viégas
Cáritas de Jesus Silva Mendonça
Adeilton Pereira Maciel
Isaide de Araujo Rodrigues

DOI 10.22533/at.ed.07320130115

CAPÍTULO 16 183

EVALUACIÓN DE VINOS PERUANOS CON SIMPLES Y ECONÓMICAS NARICES ELECTRÓNICAS

Ana Lucía Paredes Doig
Mario Hurtado-Cotillo
Rosario Sun Kou
Elizabeth Doig Camino
Gino Picasso
Adolfo La Rosa-Toro Gómez

DOI 10.22533/at.ed.07320130116

CAPÍTULO 17 196

TRATAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS: IMPORTÂNCIA DE CONSCIENTIZAÇÃO DA COMUNIDADE ACADÊMICA SOBRE O DESCARTE RESPONSÁVEL

Karolynne Campos de Moraes
Rafaela Rocha de Paula
João Marcos Silva Rosendo dos Santos
Iago Santos Mesquita
Aline Maria dos Santos Teixeira

DOI 10.22533/at.ed.07320130117

CAPÍTULO 18 208

RELATO DE UMA OFICINA DE FOTOCATÁLISE COMO FORMA DE CONSCIENTIZAÇÃO AMBIENTAL E APROXIMAÇÃO ENTRE ENSINO SUPERIOR E EDUCAÇÃO BÁSICA

Lorena Mota Rebouças
Marluce Oliveira da Guarda Souza
Vanessa da Silva Reis
Abraão Felix da Penha

DOI 10.22533/at.ed.07320130118

CAPÍTULO 19 218

REALIZAÇÃO E EXECUÇÃO DE UM CURSO PARA CONSCIENTIZAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA COMO PRÁTICA DE ENSINO DE GRADUANDOS DO PIBID

Maria Lucia Teixeira Guerra de Mendonça
Rosana Petinatti da Cruz
Roberto Barbosa de Castilho
Victor de Souza Marques
Luiza Duarte Rodrigues da Costa
Stefanie Figueira Melo Marinho
Milena Belloni Cavalcante da Silva
Isabella Oliveira da Silva
Thayssa Ramos Quintiliano Lima
Juliana Petinatti Sarmento

DOI 10.22533/at.ed.07320130119

CAPÍTULO 20 221

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS NAS AULAS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA DA 2ª ETAPA DA EJA NO MUNICÍPIO DE CONCEIÇÃO DO ARAGUAIA – PA

Carlos Henrique Cordeiro Castro
Joseph Ranei Oliveira Pereira
Tatiani Da Luz Silva

DOI 10.22533/at.ed.07320130120

CAPÍTULO 21 234

DIAGNÓSTICO DE DISCENTES DO CURSO DE QUÍMICA A CERCA DO ENSINO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, COMO FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM SOCIO-AMBIENTAL (CTSA)

Micheline Soares Costa Oliveira
Michelle Maytre da Costa Mota
Cristiane Duarte Alexandrino Tavares

DOI 10.22533/at.ed.07320130121

CAPÍTULO 22 245

ENSINO DE QUÍMICA PARA CEGOS E A FORMAÇÃO DOS FUTUROS PROFESSORES: UM BREVE RELATO DE PESQUISA DESENVOLVIDA EM INSTITUTO FEDERAL

Caroline Oliveira Santos
Ivan Pollarini Marques de Souza

DOI 10.22533/at.ed.07320130122

CAPÍTULO 23 258

ESTUDO SOBRE AS RELAÇÕES ENTRE AS FUNÇÕES PSICOLÓGICAS SUPERIORES E OS PROCESSOS DE ELABORAÇÃO DE CONCEITOS CIENTÍFICOS

Mayla Eduarda Rosa
Joana de Jesus de Andrade

DOI 10.22533/at.ed.07320130123

CAPÍTULO 24 266

A IMPORTÂNCIA DA DISCIPLINA AVALIAÇÃO DA APRENDIZAGEM NA FORMAÇÃO DOCENTE

Juracir Francisco de Brito
Angélica de Brito Sousa
Raimunda Alves Melo
Darlisson Slag Neri Silva
Samuel de Macêdo Rocha
Aurileide Maria Bispo Frazão Soares
Luciano Soares dos Santos
Jardel Meneses Rocha
Tiago Linus Silva Coelho

DOI 10.22533/at.ed.07320130124

CAPÍTULO 25 278

A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA COMUM COMO ATIVIDADE EXPERIMENTAL PARA O ENSINO DE QUÍMICA NA EDUCAÇÃO DE JOVENS E ADULTOS

Carlos César da Silva
Eulália Cristina Rodrigues Ficks

DOI 10.22533/at.ed.07320130125

CAPÍTULO 26 287

ANALISANDO NOSSA PRECIOSIDADE - ÁGUA

Carla Aparecido da Silva Lopes
Eliane Flora

DOI 10.22533/at.ed.07320130126

CAPÍTULO 27 291

A UTILIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NA EXTRAÇÃO DE PROTEÍNAS: UMA REVISÃO

Tiago Linus Silva Coelho
Jesus Antonio Duarte Gualterios
Darlisson Slag Neri Silva
Angélica de Brito Sousa
Fernando Pereira Lima

Juracir Francisco de Brito
Mikael Kélvyn de Albuquerque Mendes
Edivan Carvalho Vieira

DOI 10.22533/at.ed.07320130127

CAPÍTULO 28 301

ANÁLISE *IN SILICO* DE INIBIDORES DA ENZIMA 6-FOSFOGLUCONOLACTONASE DO PARASITA *Leishmania* SP. USANDO DOCKING MOLECULAR E SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

Alan Sena Pinheiro
Jorddy Neves da Cruz
Renato Araújo da Costa
Sebastião Gomes Silva
João Augusto Pereira da Rocha
Claudia Oliveira Sena
Jose de Arimateia Rodrigues do Rego
Isaque Gemaque de Medeiros
Fábio Alberto de Molfetta

DOI 10.22533/at.ed.07320130128

CAPÍTULO 29 313

ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E ANÁLISE DOS TEORES DE COMPOSTOS FENÓLICOS E FLAVONOÍDES DE AMOSTRAS DE PRÓPOLIS DO VALE DO IVAÍ, BRASIL

Adriana Regina Parmegiani de Oliveira
Camila Peitz
Ranieri Campos
Cristina Peitz de Lima

DOI 10.22533/at.ed.07320130129

CAPÍTULO 30 322

ATIVIDADE DE CATALASE DE UM NOVO MATERIAL BASEADO EM QUITOSANA E UM COMPLEXO DE COBRE (II)

Carla Nanci Maia Donola Pereira
Mariana Bengaly Marques
Felipe Pereira da Silva
Thais Petizero Dionízio
Thaís Delazare
Annelise Casellato

DOI 10.22533/at.ed.07320130130

CAPÍTULO 31 333

AVALIAÇÃO DA ATRATIVIDADE DE FÊMEAS DE *Ceratitis capitata* PARA COMPOSTOS VOLÁTEIS DO FRUTO HOSPEDEIRO *Averrhoa carambola* L.

Camila Pereira de Lima Chicuta
Nathaly Costa de Aquino
Raphael de Farias Tavares
Luana Lima Ferreira
Jéssica de Lima Santos
Andreza Heloiza da Silva Gonçalves
Ruth Rufino do Nascimento

DOI 10.22533/at.ed.07320130131

CAPÍTULO 32	344
AVALIAÇÃO DO POTENCIAL MOLUSCÍCIDA DOS EXTRATOS POLARES DE <i>Strongylodon macrobotrys</i> (LEGUMINOSAE) E <i>Bidens Pilosa</i> (ASTERACEAE) SOBRE <i>Achatina fulica</i> , 1822 (MOLLUSCA, ACHATINIDAE)	
Lúcia Pinheiro Santos Pimenta	
Bruna Aparecida de Souza	
Alan Rodrigues Teixeira Machado	
DOI 10.22533/at.ed.07320130132	
CAPÍTULO 33	356
ESTUDO COMPARATIVO DO FEROMÔNIO SEXUAL DE DUAS POPULAÇÕES SUL AMERICANAS DE <i>Anastrepha obliqua</i>	
Claudinete dos Santos Silva	
Regivaldo dos Santos Melo	
Rafael Augusto Nobrega Tavares	
Nathaly Costa de Aquino	
Raphael de Farias Tavares	
Lucie Vanícková	
Adriana de Lima Mendonça	
Nelson Augusto Canal Daza	
Ruth Rufino do Nascimento	
DOI 10.22533/at.ed.07320130133	
SOBRE OS ORGANIZADORES.....	364
ÍNDICE REMISSIVO	365

CAPÍTULO 1

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: APLICAÇÕES E DESAFIOS

Data de aceite: 16/12/2019

Data de submissão: 14/10/2019

Laíse Nayra dos Santos Pereira

Universidade Federal do Piauí, Campus
Universitário, Ministro Petrônio Portela, Ininga,
CEP 64049-550, Teresina, PI, Brasil. Instituto
Federal do Maranhão, Campus São Raimundo
das Mangabeiras, Rodovia BR-230, Km 319, CEP
65840-000, São Raimundo das Mangabeiras, MA,
Brasil

<https://orcid.org/0000-0003-4173-5487>

Pedro Vidinha

Departamento de Química Fundamental,
Instituto de Química, Universidade de São
Paulo, Avenida Professor Lineu Prestes, 748,
CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brasil
<https://orcid.org/0000-0002-3907-4969>

Edmilson Miranda de Moura

Universidade Federal do Piauí, Departamento
de Química, Campus Universitário, Ministro
Petrônio Portela, Ininga, CEP 64049-550,
Teresina, PI, Brasil
<https://orcid.org/0000-0002-1527-5037>

Marco Aurélio Suller Garcia

Departamento de Química Fundamental, Instituto
de Química, Universidade de São Paulo, Avenida
Professor Lineu Prestes, 748, CEP 05508-000,
São Paulo, SP, Brasil. Departamento de Química,
Universidade Federal do Maranhão, Avenida dos
Portugueses, 1966, CEP 65.080-805, São Luís,
MA, Brasil.
<https://orcid.org/0000-0003-3290-9297>

RESUMO: Nesse capítulo, reportamos uma breve revisão sobre os usos e desafios encontrados em aplicações de nanopartículas magnéticas. Enfatizamos suas principais potencialidades em diversos campos da biomedicina, catálise, reação de Fenton, produção de hidrogênio e purificação de águas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas Magnéticas; Catálise; Biomedicina; Produção de hidrogênio; Purificação de águas.

MAGNETIC NANOPARTICLES: APPLICATIONS AND CHALLENGES

ABSTRACT: In this chapter, we report a brief review of the uses and challenges met in magnetic nanoparticle applications. We emphasize its main potentialities in diverse fields of biomedicine, catalysis, Fenton reaction, hydrogen production, and water purification.

KEYWORDS: Magnetic nanoparticles; Catalysis; Biomedicine; Hydrogen production; Waters Purifying.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, muitos sistemas nanoparticulados estão sendo utilizados; dentre eles, os baseados em nanopartículas magnéticas (MNPs) assumem papel importante em virtude de suas propriedades

químicas, elétricas, ópticas e, sobretudo, propriedades magnéticas (ZHU, K. et al, 2018). As máximas magnetizações das MNPs dependem principalmente de tamanho e forma. Para pequenas nanopartículas magnéticas, a formação de paredes de domínios magnéticos fornece um estado de alta energia, o que propicia a formação de aglomerados. A fim de evitar a aglomeração, as MNPs podem ser revestidas com diferentes compostos (como, por exemplo, sílica, carbono, óxidos metálicos e polímeros) para isolá-las de ambientes externos (WU, W. et al, 2008).

Dessa forma, as MNPs têm encontrado inúmeras aplicações promissoras em diversos campos de atuação (Figura 1). Por exemplo, na biomedicina as MNPs são utilizadas em diagnóstico e terapêutica médica (ULBRICH, K. et al, 2016), administração de fármacos guiada por imagem, terapia fototérmica (SMITH, B. et al, 2017; ISSA, B. et al, 2013), ressonância magnética (HU, Y., 2017), armazenamento de dados (WU, L. et al, 2016) e biossensores e biochips baseados em filmes magnéticos (ROSSI, N. et al, 2005). Em remediação ambiental, são utilizadas especialmente para purificação de águas, com captura de bactérias e remoção de íons diversos (JIN, Y. et al, 2014). Em aplicações tecnológicas e engenharia, as MNPs se destacam na área de catálise (ZHANG, Q. et al, 2019), devido à sua alta área superficial, facilidade de separação e boa capacidade de reutilização, o que é vantajoso, já que para essa aplicação as nanopartículas não dependem da bioestabilidade e propriedades de superfície necessárias para a biomedicina (XU, Y. et al, 2010).

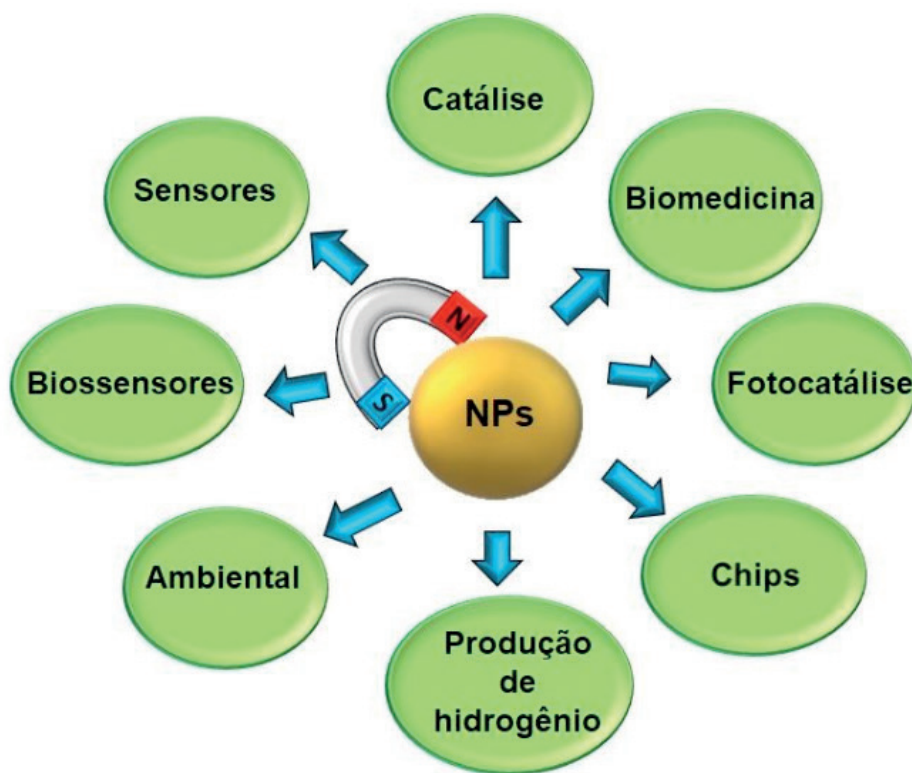


Figura 1. Aplicações das nanopartículas magnéticas em diferentes áreas.

Nesse capítulo, reúne-se uma visão geral das pesquisas mais importantes do emprego das MNPs e suas principais áreas de atuação: biomedicina, catálise, produção de hidrogênio, purificação de águas e reação Fenton. Além disso, o uso de MNPs para detecção analítica em biossensores também está documentado nesse capítulo. Desse modo, objetiva-se gerar amplo interesse nas aplicações das MNPs e fomentar novas pesquisas na área.

2 | AVANÇOS NO DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS NA BIOMEDICINA

Os nanomateriais apresentam oportunidades únicas para a entrega direcionada e liberação controlada de fármacos. Em particular, as MNPs modificadas podem executar funções de direcionamento, diagnóstico e terapêutica (liberação de drogas e/ou hipertermia magnética). No entanto, projetar nanopartículas para administração de medicamentos é uma tarefa desafiadora (HAO, R. et al, 2010; FRATILA, R. et al, 2015).

As MNPs oferecem uma oportunidade de criar multifuncionalidade para modalidades diagnósticas e terapêuticas inovadoras, aplicáveis no tratamento de diversas doenças (KRISHNAN, 2016). São classificadas, segundo *U.S. Food and Drug Administration* (US-FDA) e devem estar em conformidade com as diretrizes da ISO 10993 (BOBO, D. et al, 2016), devido ao seu tamanho, uma vez que esse influencia diretamente as propriedades farmacocinéticas e citotoxicidade das MNPs. Assim, é possível obter um controle do tamanho das MNPs, atingindo dimensões entre 1 e 100 nanômetros, o que as colocam em dimensões menores que o tamanho das células, vírus ou proteínas (ISSA, B. et al, 2013). Com isso, é possível uma interação entre MNPs e a amostra biológica de interesse. Geralmente, as partículas maiores são usadas como agente de contraste para ressonância magnética (ZAREEI, L., 2019). Em contrapartida, as partículas menores (~20 nm) são úteis como carreadores de fármacos para tratamento de diversos tipos de câncer (FONTANIVE, V. et al, 2014; VO-DINH, 2007).

Outra característica das MNPs é que elas possuem boa estabilidade química, baixo custo e, geralmente, são biocompatíveis dependendo da sua síntese (FONTANIVE, V. et al, 2014); SHUKLAS, S. et al, 2015), facilitando assim, a incorporação de fármacos que poderão ser direcionados ao seu local de ação, por meio de um campo magnético. Desse modo, o sistema de liberação controlada de fármacos com controle espaço-temporal é a chave para enfrentar uma série de desafios nas aplicações de administração de fármacos (MABROUK, 2019), uma vez que, permite a redução dos efeitos colaterais, da dose do fármaco (JAVAD, S., 2014) e do risco de toxicidade (GOLDBERG, M., 2007).

Dentre as diversas nanopartículas de óxidos metálicos que são investigadas

por seu potencial magnético, convém destacar as classes das ferritas, MFe_2O_4 NPs ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{etc.}$), que vêm atraindo amplo interesse nos campos de separação magnética em catalisadores e na biomedicina (ZHU, K. et al, 2018). Na literatura, são reportadas pesquisas utilizando MNPs modificadas, inseridas em um polímero ou lipossoma, e que são conjugadas a um fármaco anticâncer, a fim de melhorar a estabilidade e afinidade com a célula tumoral ou, inclusive, transmitir uma clivagem específica no tumor (SUTRADHAR, K., 2014; MATSUMURA, Y., 1986; PEER, D., 2007).

Outro emprego das MNPs consiste no uso de terapias baseadas em hipertermia por fluido magnético (HFM) (KUMAR, C. et al, 2011). Essas, por sua vez, apresentam algumas vantagens em comparação ao tratamento convencional para hipertermia, sendo que as MNPs podem ser direcionadas através de agentes de ligação específicos do câncer, tornando o tratamento mais seletivo. Além disso, as células cancerígenas absorvem as MNPs, aumentando assim a eficácia do tratamento, fornecendo calor terapêutico diretamente a elas; as MNPs podem também atravessar a barreira hematoencefálica (BHE) e, portanto, serem usadas no tratamento de tumores cerebrais (MOISE, S. et al, 2018; SENAPATI, S. et al, 2018).

Novos paradigmas, como discos magnéticos induzidos por estímulos magnetomecânicos, podem ser empregados para tratamento de câncer. Nessa abordagem, os discos magnéticos são direcionados aos tumores e a destruição das células cancerígenas ocorre através da ruptura da membrana celular, iniciada pela rotação dos mesmos (KUMAR, C., 2011). Outra aplicação importante é em ferramentas de imagem, como ressonância magnética, técnica não invasiva que fornece imagens de alta resolução para o monitoramento da morfologia do tecido e detalhes anatômicos (FATIMA, H. et al, 2018) e imagem por fluorescência (SUN, M. et al, 2016).

As aplicações biomédicas das MNPs se tornaram um dos principais campos de pesquisa devido às suas vantagens insubstituíveis. Outra aplicação promissora de nanomateriais funcionais magnéticos na biomedicina é na engenharia de tecidos (CARDOSO, V. et al, 2018; HASAN, A. et al, 2018). A vantagem das MNPs nessa área decorre do seu pequeno tamanho e da sua grande relação superfície/volume associada, que é comparável a peptídeos e proteínas pequenas. Destarte, as nanopartículas magnéticas biomiméticas, com forma e tamanho controlados, podem se tornar favoráveis nessa área específica da biotecnologia.

3 | NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EMPREGADOS NA CATÁLISE

As nanopartículas magnéticas têm atraído a atenção na catálise, em consequência à sua resposta a um campo magnético externo, e ao desenvolvimento

de catalisadores magnéticos imobilizados com enzimas, complexos metálicos e nanopartículas metálicas (ALI, A. et al, 2016; KHAN, I. et al, 2017; ROSSI, L. et al, 2014). Assim, as MNPs podem ser usadas como suporte para catalisadores (PEREIRA, L. et al. 2019; DE MOURA, E. et al, 2015). Os primeiros exemplos da aplicação da separação magnética no campo da catálise foram baseados nas propriedades magnéticas intrínsecas do Fe, Ni, Co e óxidos de ferro (ROSSI, L. et al, 2012). A magnetita e a hematita têm sido empregadas como catalisadores em importantes reações industriais, incluindo a síntese de Haber-Bosch e dessulfuração do gás natural (BERGMANN, C., 2011).

A maioria dos exemplos no campo da catálise envolve a engenharia de nanomateriais recuperáveis magneticamente, nos quais a fase ativa do catalisador é ligada por interações covalentes ou eletrostáticas às MNPs. A separação magnética é uma opção ecológica para a recuperação de catalisadores, pois minimiza o uso de solventes e materiais, reduz o tempo de operação e minimiza a perda de catalisador (ROSSI, L. et al, 2014; ANASTAS, P. et al, 2014).

4 | NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Atualmente, a principal aplicação do hidrogênio em escala industrial é no refino do petróleo, em reações de hidrodessoxigenação, hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação (ELIZALDE, et al, 2009). A principal rota produtiva do hidrogênio utilizado em refinarias de petróleo é a reforma a vapor do gás natural (HARYANTO et al., 2005), que é obtida em altas pressões e temperaturas. Dentre tal pontecionalidade no refino do petróleo, o hidrogênio também pode ser empregado em células a combustível. De fato, o uso de hidrogênio associado a motores elétricos representa, em princípio, um sistema de produção de energia totalmente ecológico e eficiente (HOSSEINI, S. et al, 2016).

Pesquisas realizadas sobre a produção de hidrogênio, por meio da reação de um metal com a água, são atrativas, pois o método é eficaz, de baixo custo e relativamente simples. Magnésio (Mohamend, 2008), alumínio (Hammerstroem, D. et al, 2011) e ferro (OTSUKA, 2003; PATEL, 2018) são muito utilizados para essa finalidade. Entretanto, o ferro tem a vantagem de alta segurança no manuseio, porque dificilmente reage com a água a baixas temperaturas (OKADA, T. et al, 2013).

Outra vertente na produção de hidrogênio é no uso de energias renováveis, como a energia solar, por meio de um processo fotocatalítico a partir de água (ZOU, Z. et al, 2001). Desse modo, óxidos semicondutores, tais como TiO_2 e SrTiO_3 (XU, X. et al, 2011) são aplicados à produção fotocatalítica de hidrogênio. No entanto, a maioria dos óxidos não possui absorção efetiva da luz visível, devido a intervalos de banda maiores que 3,0 eV (ZOU, et al, 2011). Consequentemente, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é

um dos fotocatalisadores de luz visível que respondem de modo promissor, devido ao seu intervalo de banda favorável (cerca de 2,1 eV) (SAREMI-YARAHMADI, 2010). Embora apresente transferência de carga lenta e limitada absorção de luz visível, pode ser fonte de heterojunção com semicondutores, a fim de aumentar a sua eficiência de conversão (SAREMI-YARAHMADI, 2010).

5 | PURIFICAÇÃO E LIMPEZA DE ÁGUAS

A poluição da água é considerada um sério problema ambiental. Dentre os vários tipos de contaminantes, a contaminação microbiana não pode ser negligenciada (AYANGBENRO, 2017). Uma forma de minimizar tal problema é o emprego das MNPs em purificação de águas, conforme mostra a Tabela 1. Alguns dos principais usos das MNPs são para remoção de espécies orgânicas, eliminando bactérias, degradando corantes e possibilitando a captura e separação de microrganismos de águas residuais (GUO, J. et al, 2011). Entretanto, vários processos são reportados, como mostrado na Tabela 1.

Tipo de MNPs	Analito / Amostra	Referências
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	Triazina/ Água Herbicidas/ Água sulfonilureia	Lassarte et al, 2014. Bouri et al, 2012.
Fe_3O_4	Bisfenol / Água Antidepressivos/ Fluidos biológicos	Najafabadi et al, 2015. Asghar et al, 2013.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Cr(III) e Cr(IV)/ Águas e solos	Tavallali et al, 2013.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$	Fosfatos/ Águas	Wang et al, 2016.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	Clorobenzenos/ solos	Zhang et al, 2015.

Tabela 1. Algumas nanopartículas magnéticas empregadas no tratamento de águas e seus respectivos analitos.

Outro exemplo consiste na extração de herbicidas com líquidos iônicos suportados em MNPs, que foi desenvolvido por Bouri et al, 2012. Os autores demonstraram que o material é adequado para extração e pré-concentração de herbicidas, devido à alta área superficial e à excelente capacidade de adsorção (RÍOS, A. et al, 2016).

Outros materiais magnéticos interessantes, usados no preparo e tratamento de amostras, são os polímeros magnéticos com impressão molecular (MMIPs) (SANTOS, M. et al, 2012). As aplicações mais importantes dos MMIPs têm sido como adsorventes seletivos em processos analíticos para limpeza e/ou pré-concentração de amostras. Um material magnético com reconhecimento seletivo para 2,4-diclorofenol em águas

foi proposto por Pan et al, 2011. Para evitar a dispersão das partículas de Fe_3O_4 e a fragilidade do polímero, o material foi obtido através da co-precipitação de atapulgita (argilomineral) e Fe_3O_4 , a partir de uma suspensão de atapulgita pré-modificada com FeCl_3 . Em seguida, as partículas magnéticas foram revestidas com uma fina película de polímero. O material exibiu estabilidade térmica e propriedade magnética adequada para separação do analito e da amostra (PAN, G. et al, 2011).

6 | REAÇÃO DE FENTON

A oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton (FENTON, 1894), que consiste em um processo simples e eficiente para o tratamento de águas residuais e industriais. Nesse processo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é adicionado às águas residuais na presença de um sal ferroso, produzindo espécies fortemente oxidativas em relação aos compostos orgânicos presentes na água. Os radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) são considerados como as principais espécies oxidantes no processo de Fenton. Entretanto, tenham sido propostas espécies de ferro de alta valência e radicais alcóxi. (JUNG, 2009; NOGUEIRA et al, 2007).

Um dos primeiros trabalhos que descreveram a oxidação de compostos orgânicos visando o tratamento de águas por reação de Fenton foi de Barbeni et al, 1987, que estudou a degradação de clorofenóis. A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi mais tarde enfatizada por Bigda et al. em 1995, devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que, a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos.

Dentre os catalisadores heterogêneos mais usados na reação de Fenton, os minerais de óxido de ferro, como magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) são de grande importância por causa de sua ampla disponibilidade e propriedades estruturais, magnéticas e catalíticas. Observou-se que a magnetita (Fe_3O_4) possui uma catálise eficiente no sistema do tipo Fenton, que é atribuído à presença de espécies de Fe^{2+} na estrutura da magnetita (HU, B., et al, 2011). Com uma estrutura de cristal de espinélio invertido, ela exibe propriedades elétricas e magnéticas únicas baseadas na transferência de elétrons entre íons ferrosos e íons férricos nos sítios octaédricos (YAN, 2009). Pesquisadores relatam que nanopartículas Fe_3O_4 podem ser utilizados como um catalisador heterogêneo do tipo Fenton para remoção de contaminantes ambientais, incluindo anilina, pentaclorofenol, fenol, p-nitrofenol (SUN, S. et al, 2011). Em vista disso, os processos de oxidação envolvendo MNPs estão se tornando cada vez mais importantes para as tecnologias de tratamento de águas residuais, especialmente para contaminantes não-biodegradáveis.

7 | CONCLUSÃO

Esse capítulo retratou potenciais usos de nanopartículas magnéticas em diversas áreas. Dessa forma, essa pesquisa abre oportunidades promissoras para o desenvolvimento de pesquisas biomédicas com abordagens no tratamento de doenças, sistemas de administração de fármacos baseados em hipotermia, e diagnóstico por imagens para a detecção precoce de tumores e outros distúrbios, devido às suas sensibilidades magnéticas. O capítulo também abordou outros tópicos relevantes de aplicações de partículas magnéticas na catálise e purificação de água, que são de grande importância, dadas as demandas atuais. Além disso, os materiais magnéticos, quando sintetizados de maneira controlada, podem ser utilizados para resolver problemas específicos em áreas relacionadas ao meio ambiente e energia.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Capes, CNPq, FAPESP/SHELL Brasil através “Research Centre for Gas Innovation – RGCI” (FAPESP Proc. 2014/50279-4), cediado pela Universidade de São Paulo.

REFERÊNCIAS

ALI, A.; ZAFAR, H.; ZIA, M. et al. **Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles**. Nanotechnol Sci Appl. 9, p. 49-67, 2016.

ANASTAS, P. T.; PEROSA, A.; SELVA, M. **Green Processes: Green Nanoscience**. John Wiley & Sons, 2014.

ASGHAR, E. A.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. et al. **Solid-phase microextraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for determination of antidepressants from biological fluids**. Med. Chem. Res. 22, p.1570-1577, 2013.

AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O.O. **A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents**. Int J Environ Res Public Health.94, 2017.

BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. et al. **Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)**. Chemosphere, 16, 2225-2237, 1987.

BERGMANN, C. P.; DE ANDRADE, M. J. **Nanostructured Materials for Engineering Applications**. Springer Science & Business Media, 2011.

BIGDA, R. J. **Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment**. Chemical Engineering Progress, 91, p.62-66, 1995.

BOBO, D.; ROBINSON, K.J.; ISLAM, J.; THURECHT, K.J.; CORRIE, S.R. **Nanoparticle-Based Medicines: A Review of FDA-Approved Materials and Clinical Trials to Date**. Pharm. Res. 33, p. 2373-2387, 2016.

BOURI, M.; GURAU, M.; SALGHI, R. et al. **Ionic liquids supported on magnetic nanoparticles as a sorbent preconcentration material for sulfonylurea herbicides prior to their determination by**

capillary liquid chromatography. Anal. Bioanal. Chem. 404 p.1529-1538, 2012.

CAMBAÚVA, G.; MIZUNO, S. C. M.; SANTOS, J. B. O. **Produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol: análise termodinâmica.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 1, p.4, 2017.

CARDOSO, V. F.; FRANCESKO, A.; RIBEIRO, C. et al. **Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications.** Advanced Healthcare Materials. 7, p.1700845, 2018.

DE MOURA, E. M.; GARCIA, M. A. S.; GONÇALVES, R. V. et al. **Gold Nanoparticles Supported on Magnesium Ferrite and Magnesium Oxide for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol.** RSC Adv. 5, p.15035-15041, 2015.

ELIZALDE, I.; ANCHYETA, J. **Modeling the Simultaneous Hydrodesulfurization and hydrocracking of Heavy Residue Oil by using the Continuous Kinetic Lumping Approach.** Energy & Fuels., 26, p.1999-2004, 2009.

FATIMA, H.; KIM, K. **Iron-based magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging.** Advanced Powder Technology. 29, p. 2678-2685, 2018.

FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron.** J. Chem. Soc. 65, p. 899-910, 1894.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA, L. F. **Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas.** Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl. 35, p. 549-558, 2014.

FRATILA, R. M.; RIVERA-FERNÁNDEZ, S.; DE LA FUENTE, J. M. **Shape matters: synthesis and biomedical applications of high aspect ratio magnetic nanomaterials.** Nanoscale, 7, p.8233-8260, 2015.

GOLDBERG, M.; LANGER, R.; JIA, X. **Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering.** J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 18, p. 241-268, 2007.

GUO, J. F.; MA, B.; YIN, A. et al. **Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag-AgI/Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticle under visible light irradiation.** Appl. Catal., B. 101, p. 580-586, 2011.

HAMMERSTROEM, D. W.; BURGERS, M. A.; CHUNG, S. W. et al. **Aluminum Nanoparticles Capped by Polymerization of Alkyl-Substituted Epoxides: Ratio-Dependent Stability and Particle Size.** Inorganic Chemistry, 50, p. 5054-5059, 2011.

HAO, R.; XING, R.; XU, Z. et al. **Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles.** Adv. Mater. 22, p.2729-2742, 2010.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review.** Energy & Fuels., 19, p. 2098-2106, 2005.

HASAN, A.; MORSHED, M.; MEMIC, A. et al. **Nanoparticles in tissue engineering: applications, challenges and prospects.** Int J Nanomedicine.13, p. 5637-5655, 2018.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. **Hydrogen Production from Renewable and Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier for Clean Development.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 57, p.850-866 2016.

HU, X. B.; LIU, B. Z.; DENG, Y. Z. et al. **Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution.** Applied Catalysis B:

Environmental. 107, p. 274-283, 2011.

HU, Y., SELLMYER, D. J. **Magnetic Nanomaterials: Fundamentals, Synthesis and Applications.** Eds. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2017.

HUANG, R., FANG, Z., YAN, X., et al. **Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles under neutral condition.** Chemical Engineering Journal. 197, p.242-249, 2012.

ISSA, B.; OBAIDAT, I. B.; ALBISS, B. A. et al. **Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications.** Int. J. Mol. Sci. 14, p. 21266-21305, 2013.

JAVAD, S.; ZOHRE, Z. **Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review.** J. Saudi Chem. Soc. 18, p.85-99, 2014.

JIN, Y.; LIU, F.; SHAN, C. et al. **Efficient bacterial capture with amino acid modified magnetic nanoparticles.** Water Res. 50, p.124-134, 2014.

JUNG, Y.S.; LIM, W.T.; PARK, J.Y. et al. **Effect of pH on Fenton and Fenton-Like Oxidation.** Environmental Technology, 30, p.183-190, 2009.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. **Nanoparticles: Properties, applications and toxicities.** Arabian Journal of Chemistry, 2017.

KRISHNAN, K. M. **Fundamentals and Applications of Magnetic Materials.** Oxford University Press, 6, 2016.

KUMAR, C. S. S. R.; MOHAMMAD, F. **Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery.** Advanced Drug Delivery Reviews. 63, p.789-808, 2011.

LASARTE, G.; LUCENA, R.; CÁRDENAS, S. et al. **Effervescence assisted dispersive liquid– liquid microextraction with extractant removal by magnetic nanoparticles.** Analytica Chimica Acta. 807, p. 61-66, 2014.

MABROUK, M.; RAJENDRAN, R.; SOLIMAN, I. et al. **NANOPARTICLE- and Nanoporous-Membrane-Mediated Delivery of Therapeutics.** Pharmaceutics. 11, p. 294, 2019.

MAIAI, T. A.; BELLIDOI, J. D. A.; ASSAFI, E. M. et al. **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores $\text{Cu/Ni/g-Al}_2\text{O}_3$.** Química Nova. 30, p.339-345, 2007.

MATSUMURA, Y., MAEDA, H. **A New Concept for Macromolecular Therapeutics in Cancer Chemotherapy: Mechanism of Tumoritropic Accumulation of Proteins and the Antitumor Agent Smancs.** Cancer Res. 46, p. 6387-6392, 1986.

MOHAMED, M S.; YABE, T.; BAASANDASH, C. et al. **Laser-induced magnesium production from magnesium oxide using reducing agents.** Journal of Applied Physics, 104, p.113110, 2008.

MOISE, S.; BYRNE, J.; EL HAJ, A. et al. **The potential of magnetic hyperthermia for triggering the differentiation of cancer cells.** Nanoscale. 10, p. 20519-20525, 2018.

NAJAFABADI, M. E.; KHAYAMIAN, T.; HASHEMIAN, Z. **Aptamer-conjugated magnetic nanoparticles for extraction of adenosine from urine followed by electrospray ion mobility spectrometry.** J. Pharm. Biomed. Anal. 107, p.244-250, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton.** Quim. Nova, 30, p. 400-408, 2007.

OKADA, T.; SAIKI, T. TANIGUCHI, S. et al. **Hydrogen Production Using Reduced-Iron Nanoparticles by Laser Ablation in Liquids**. ISRN Renewable Energy. 20, p. 1-7, 2013.

OTSUKA, K.; KABURAGI, T.; YAMADA, C., et al. **Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides**. Journal of Power Sources, 122, p. 111-121, 2003.

PAN, G.; MA, Y.; ZHANG, T.; GUO, X.; LI, C.; ZHANG, H. **Controlled synthesis of water-compatible molecularly imprinted polymer microspheres with ultrathin hydrophilic polymer shells via surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization**. Soft Matter. 7, p. 8428-8439, 2011.

PATEL, S. K. S.; LEE, J. K.; KALIA, V. P. **Nanoparticles in Biological Hydrogen Production: An Overview**. Indian J Microbiol. 58, p.8-18, 2018.

PEER, D.; KARP, J. M.; HONG, S. et al. **Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy**. Nat. Nanotechnol. 2, p.751-760, 2007.

PENG, T., ZHANG, X., LV, H. et al. **Preparation of NiFe₂O₄ nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production**. Catalysis Communications, 28, p. 116-119, 2012.

PEREIRA, L. N. S.; RIBEIRO, C. E. S.; TOFANELLO, A. et al. **Gold Supported on Strontium Surface-Enriched CoFe₂O₄ Nanoparticles: a Strategy for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol**. J. Braz. Chem. Soc. 30, p.1317-1325, 2019.

GONZALEZ-OLMOS, R.; HOLZER, F.; KOPINKE, D. et al. **Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites**. Applied Catalysis A: General. 398, p.44-53, 2011.

RÍOS, A.; ZOUGAGH, M. Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 84, Part A, p.72-83, 2016.

ROSI, N. L.; MIRKIN, C. A. **Nanostructures in biodiagnostics**. Chem Rev. 105, p.1547-62, 2005.

ROSSI, L.; COSTA, N. J. S.; SILVA, F. P. et al. **Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond**. Green Chemistry. 16, p. 2906-2933, 2014.

ROSSI, L.; GARCIA, M. A. S.; VONO, L. L. R. **Recent Advances in the Development of Magnetically Recoverable Metal Nanoparticle Catalysts**. J. Braz. Chem. Soc., 23, p.1959-1971, 2012.

SANTOS, M. G.; ABRÃO, L. C. C.; FREITAS, L. A. S. et al. **Emprego de polímeros de impressão molecular em preparo de amostras para análise de compostos orgânicos: aplicações e tendências**. Scientia Chromatographica. 4, p.161-195, 2012.

SAREMI-YARAHMADI, S.; VAIDHYANATHAN, B.; WIJAYANTHA, K.G.U. **Microwave-assisted low temperature fabrication of nanostructured alpha-Fe₂O₃ electrodes for solar-driven hydrogen generation**. International Journal of Hydrogen Energy. 35, p.10155-10165, 2010.

SENAPATI, S.; MAHANTA, A. K. ; KUMAR, S. et al. **Controlled drug delivery vehicles for cancer treatment and their performance**. Signal Transduction and Targeted Therapy. 3, p.1-19, 2018.

SHUKLA, S.; JADAUN, A. ; ARORA, V. et al. **In vitro toxicity assessment of chitosan oligosaccharide coated iron oxide nanoparticles**. Toxicol Rep. 2, p. 27-39, 2015.

SMITH, B. R.; GAMBHIR, S. S. **Nanomaterials for In Vivo Imaging**. Chem. Rev. 117, p. 901-986, 2017.

- SUN, M.; SUN, B.; LIU, Y. et al. **Dual-Color Fluorescence Imaging of Magnetic Nanoparticles in Live Cancer Cells Using Conjugated Polymer Probes**. Scientific Reports.6, p. 22368, 2016.
- SUN, S. P.; LEMLEY, A. T. **p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 349, p.71-79, 2011.
- SUTRADHAR, K. B, AMIN, M. L. **Nanotechnology in Cancer Drug Delivery and Selective Targeting**. ISRN Nanotechnol. p.1-12, 2014.
- TAVALLALI, H.; DEILAMY-RAD, G.; PEYKARIMAH, P. **Preconcentration and speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase**. Environ. Monit. Assess.185, p.7723-7738, 2013.
- ULBRICH, K.; HOLA, K.; ŠUBR, V. et al. **Targeted Drug Delivery with Polymers and Magnetic Nanoparticles: Covalent and Noncovalent Approaches Release Control, and Clinical Studies**. Chem. Rev. 116, p. 5338-5431, 2016.
- VO-DINH, T. **Nanotechnology in biology and medicine: methods, devices and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis.762, 2007.
- WANG, Z.; XING, M.; FANG, W. et al. **One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water**. Appl. Surf. Sci. 366, p. 67-77, 2016.
- WU, L.; MENDOZA-GARCIA, A.; LI, Q. et al. **Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications**. Chem. Rev. 116, p. 10473-10512, 2016.
- WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies**. Nanoscale Res Lett. 3, p. 397-415, 2008.
- XU, L. L.; SHI, W. D.; GUAN, J. D. **Preparation of crystallized mesoporous CdS/Ta₂O₅ composite assisted by silica reinforcement for visible light photocatalytic hydrogen evolution**. Catalysis Communications. 25, p.54-58, 2012.
- XU, L.; WANG, J. **Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles**. Applied Catalysis B: Environmental. 123, p.117-126, 2012
- XU, X. X.; LIU, G.; RANDORN, C. **g-C₃N₄ coated SrTiO₃ as an efficient photocatalyst for H₂ production in aqueous solution under visible light irradiationIrvine**. International Journal of Hydrogen Energy. 36, p.13501-13507, 2011.
- XU, Y.; MAHMOOD, M.; FEJLEH, A. **Carbon-covered magnetic nanomaterials and their application for the thermolysis of cancer cells**. Int J Nanomedicine. 5, p. 167-176, 2010.
- YAN, H.; ZHANG, J. C; YOU, C. X. et al. **Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles**. Materials Chemistry and Physics.113, p. 46-52, 2009.
- ZAREEI, L.; DIVBAND, B.; MESBAHI, A. et al. **A New Potential Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging: Iron Oxide-4A Nanocomposite**. J Biomed Phys Eng. 9, p. 211-216, 2019.
- ZHANG, J.; GAN, N.; CHEN, S. et al. **β-Cyclodextrin Functionalized Meso- /Macroporous Magnetic Titanium Dioxide Adsorbent As Extraction Material Combined With Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Detection of Chlorobenzenes in Soil Samples**. J. Chromatogr. A. 1401, p. 24-32, 2015.

ZHANG, L.; WANG, W.; ZHOU, L.; SHANG, M.; SUN, S. **Fe₃O₄ coupled BiOCl: A highly efficient magnetic photocatalyst.** Appl. Catal.,B. 90, p.458-462, 2009.

ZHANG, Q.; YANG, X.; GUAN, J. **Applications of Magnetic Nanomaterials in Heterogeneous Catalysis.** ACS Appl. Nano Mater. 2, p. 4681-4697, 2019.

ZHU, K.; JU, Y; XU, J. et al. **Magnetic Nanomaterials: Chemical Design, Synthesis, and Potential Applications.** Acc. Chem. Res. 51, p. 404-413, 2018.

ZOU, Z.G.; YE, J.H.; SAYAMA, K. et al. **Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst.** Nature 414, p.625-627, 2001.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS BASEADOS EM COLÁGENO HIDROLISADO EXTRAÍDOS DE ESCAMAS DE TILÁPIA CONTENDO HIDROXISALICILATO LAMELAR DE COBALTO(II) COMO CARGA

Data de aceite: 16/12/2019

Kauani Caldato

Departamento de química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Pato Branco, PR, Brasil.

Rafael Marangoni

Departamento de química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil.

Silvia Jaerger

Departamento de química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil.

Leandro Zatta

Departamento de química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Pato Branco, PR, Brasil.

RESUMO: Os hidroxissais lamelares (HSL) se destacam por possibilitarem a inserção de espécies com propriedades farmacêuticas ativas em seu espaçamento interlamelar. Em termos de aproveitamento de resíduos da indústria de pescado, as escamas de peixes podem ser fonte de colágeno e derivados promissora. Este trabalho apresenta resultados sobre a obtenção biofilmes de colágeno hidrolisado (gelatina) extraído de escamas de tilápia contendo o hidróxisalicilato lamelar de cobalto(II) como carga. O composto lamelar

foi obtido pela metodologia de troca aniônica a partir material precursor hidróxicloreto de cobalto(II). Os filmes obtidos foram caracterizados em relação à propriedades mecânicas, (tensão de ruptura), alongamento e o modulo de Young), solubilidade em água e em relação a atividade antimicrobiana, frente as bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25922). O filme com adição da carga se destacou por apresentar uma alta atividade antimicrobiana frente as duas bactérias, uma maior porcentagem de alongamento e uma baixa solubilidade em água em comparação ao filme sem carga. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a possibilidade de aplicação do filme como embalagens ou ataduras.

PALAVRAS-CHAVE: gelatina, hidroxissais lamelares, biofilme

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC FILMS BASED ON HYDROLYZED COLLAGEN EXTRACTED FROM TILAPIA SCALES CONTAINING LAYERED COBALT (II) HYDROXYSALICYLATE AS FILLER

ABSTRACT: Lamellar hydroxysatls (LSH) stand out for allowing the insertion of species with active pharmaceutical properties in their interlamellar space. In terms of waste

utilization from the fish industry, fish scales can be a valuable source of collagen and derivatives. This work presents results on obtaining biofilms of hydrolyzed collagen extracted from tilapia scales containing cobalt (II) lamellar hydroxysalicylate as filler. The lamellar compound was obtained by anion exchange methodology from cobalt (II) hydroxychloride precursor material. The obtained polymeric films were characterized by mechanical tests, where their maximum tension, elongation and Young's modulus, water solubility at room temperature and antimicrobial activity were evaluated from the disc diffusion method against *Staphylococcus bacteria. aureus* (ATCC 25923) and *Escherichia coli* (ATCC 25922). The load-added film stood out for its high antimicrobial activity against both bacteria, a higher elongation percentage and low water solubility compared to the unloaded film. The results obtained in this work demonstrate the possibility of applying the film as packaging or bandages.

KEYWORDS: gelatin, layered hydroxide salts, biofilm

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente um grande número de pesquisas envolvendo materiais estão voltadas ao estudo de nanocompósitos que apresentam como matriz principal a melhora dos materiais tradicionais já utilizados e conhecidos (ESTEVES e colab., 2004).

Nanopartículas inorgânicas tem se mostrado promissoras em termos de propriedades para o transporte de moléculas farmacêuticas por possuírem propriedades biocompatíveis e baixa toxicidade frente a células humanas, dentre as nanopartículas destacam-se os hidróxidos lamelares (ZHI e colab., 2006).

O elemento cobalto, devido a sua estabilidade estrutural e por possuir características antifúngicas e antioxidantes, vem sendo amplamente estudado e aplicado na área da nanotecnologia e nanomedicina.

As estruturas do hidróxido de cobalto podem ser classificadas em duas formas cristalinas polimórficas diferentes, α e β , sendo a primeira (lamelar), a qual apresenta em sua estrutura sítios octaédricos e tetraédricos, o que proporciona déficit de cargas negativas, fazendo com que suas lamelas sejam carregadas positivamente apresentando uma formulação genérica $[\text{Co}(\text{OH})^{2-} \text{X.A.}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (HU e colab., 2009; SHALASH; ABU ALI, 2017; NETHRAVATHI e colab., 2007; PRAVEEN e colab., 2016).

O déficit de cargas negativas na fase α confere a capacidade de possuir ânions hidratados no espaço interlamelar, os quais neutralizam a carga positiva das lamelas. Os ânions hidratados presentes neste espaço podem ser substituídos pelo processo de troca aniônica, possibilitando diferentes e inúmeras aplicações tecnológicas (HU e colab., 2009; NETHRAVATHI e colab., 2007; SHALASH; ABU ALI, 2017; PRAVEEN e colab., 2016;

O déficit de cargas negativas na fase α confere a capacidade de possuir ânions

hidratados no espaço interlamelar, os quais neutralizam a carga positiva das lamelas. Os ânions hidratados presentes neste espaço podem ser substituídos pelo processo de troca aniônica, possibilitando diferentes e inúmeras aplicações tecnológicas (HU e colab., 2009; NETHRAVATHI e colab., 2007; SHALASH; ABU ALI, 2017; PRAVEEN e colab., 2016; COHEN e colab., 2001).

Devido à capacidade de troca aniônica nos hidroxissais lamelares (HSL) análogo à fase α do hidróxido de cobalto, é possível inserir em seu espaço interlamelar espécies como fármacos (HUSSEIN AL ALI e colab., 2012).

Os HSL podem ser degradados em meio ácido o que possibilita a liberação de drogas presentes na forma iônica na estrutura do material, aumentando a solubilidade e biodisponibilidade (RAMLI e colab., 2013).

Na medicina os salicilatos são amplamente empregados, devido a seus diversos efeitos positivos em processos metabólicos. Além das propriedades biológicas, os salicilatos de metais de transição apresentam interessantes propriedades, como ópticas, magnéticas e boa condutividade elétrica, (PRAVEEN e colab., 2016).

Os HSL também apresentam uma variada gama de aplicações, por exemplo, a utilização em processos de catálise e fotocatalise, melhora de propriedades mecânicas em materiais poliméricos, sensores de gás, precursores de nanocompósitos, entre outras (ARIZAGA e colab., 2007). Também podem ser utilizados como trocadores aniônicos no tratamento de resíduos de indústrias têxteis (MARANGONI, 2013).

Dentre as diversas rotas de síntese para obtenção de materiais lamelares baseados no cobalto, destaca-se a síntese hidrotérmica utilizando ureia como fonte de hidróxido. Por esta metodologia foram obtidos resultados satisfatórios em relação ao tamanho de partícula e cristalinidade dos materiais, quando comparados com materiais análogos obtidos por rotas tradicionais (XU; ZENG, 2003).

Atualmente verifica-se uma demanda por materiais inovadores ambientalmente corretos, como os biofilmes. Pensando nisso uma proteína de fácil obtenção é o colágeno e seus derivados, como a gelatina (colágeno hidrolisado), a qual possui uma ampla gama de aplicações na indústria de alimentos, é possível de ser aplicada como precursor na produção de filmes biodegradáveis (JONGJAREONRAK e colab., 2006).

A gelatina se destaca por apresentar propriedades como não toxicidade, não irritabilidade e compatibilidade com corpos vivos (XIAO e colab., 2002).

É conhecido que 95% da produção mundial de colágeno provém de fontes bovinas e suínas (SOCKALINGAM; ABDULLAH, 2015; HUANG e colab., 2016; AL-SAIDI G.S e colab., 2012), o que acarreta, em algumas regiões do planeta, em problemas sociais, religiosos e de saúde pública, como é o caso das doenças transmissíveis da vaca loca e espongiforme bovina (GHALY e colab., 2013; HUANG

e colab., 2016).

Juntamente com o crescimento da demanda mundial por colágeno e seus derivados, se faz necessário a busca por fontes alternativas de obtenção, um setor capaz de contribuir é o da piscicultura (DA SILVA; PENNA, 2012; HUANG e colab., 2016), com destaque para as escamas de peixes, as quais são biocompósitos formadas por duas fases distintas, sendo uma orgânica composta basicamente de colágeno, mucina e queratina, e a uma segunda fase inorgânica, composta por hidróxiapatita e carbonato de cálcio (SOCKALINGAM; ABDULLAH, 2015; MARTINS, 2016; MARTINS e colab., 2015).

Na literatura são conhecidos diferentes processamentos das escamas para a obtenção de gelatina. A exemplo, a partir do processo de hidrólise ácida-alcalina-ácida do colágeno presente nas escamas da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), é possível obter gelatina com características químicas muito próximas à obtida a partir de fonte porcina (CALDATO e colab., 2019).

Filmes poliméricos de gelatina apresentam boas propriedades mecânicas (WENG; ZHENG, 2015), o que possibilita serem aplicados, por exemplo, em embalagem na indústria de alimentos, porém, as propriedades deste tipo de filme podem ser melhoradas, ou ainda, geradas novas, a partir da adição de cargas em escala nanométrica, gerando nanocompósitos de gelatina (AVENA-BUSTILLOS e colab., 2006)

A partir do contexto apresentado anteriormente, este capítulo apresenta resultados referente a síntese e caracterização de filmes poliméricos de gelatina obtida a partir das escamas de tilápia contendo como carga o composto nanométrico hidroxissalicilato lamelar de cobalto(II).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do colágeno hidrolisado

O processo de extração da gelatina já foi reportado por nosso grupo de pesquisa (CALDATO e colab., 2019) o qual é baseado em relatos da literatura (MARTINS e colab., 2015).

As escamas de tilápia utilizadas para a extração do colágeno foram fornecidas por um produtor do município de Pato Branco – PR. Assim que removidas, as escamas foram lavadas em água corrente para remover o excesso de resíduos, peneiradas e congeladas em freezer até o processo de extração se iniciar.

Após descongeladas, as escamas foram secas em estufa à 40 °C durante 40 h, em seguida, 100 g das escamas secas foram pesadas e adicionadas a uma solução de concentração 10% (m/v) de cloreto de sódio (NaCl, Reatec, 99%), na

proporção 1:10 (m/v) durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, as escamas foram lavadas com água destilada, peneiradas e adicionadas, na proporção 1:10 (m/v), a uma solução de ácido clorídrico (HCl, Reatec, 37%) de concentração 0,4 mol.L⁻¹ durante 24 h, novamente em temperatura ambiente. O material resultante foi lavado com água destilada, seco em estufa à 40 °C durante 24 h e trituradas em um liquidificador.

As escamas desmineralizadas, secas e trituradas foram transferidas a uma solução de ácido acético (CH₃COOH, Reatec, 99,7%) de concentração de 0,1 mol.L⁻¹ na proporção 1:10 (m/v) durante 1 h à temperatura ambiente. Em seguida, o material resultante foi misturado à solução de hidróxido de sódio (NaOH, Reatec, 99%) de concentração 0,1 mol.L⁻¹ na proporção de 1:3 (m/v) durante 1 h, seguido de tratamento com solução 0,1 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (H₂SO₄, Reatec, 98%) na proporção de 1:3 (m/v) durante 1 h.

Para cada etapa de troca de solução anteriormente descrita, o material sólido foi filtrado e lavado com água destilada.

A extração da gelatina se deu pela imersão do material em água destilada, na proporção de 1:4 (m/v) durante 2 h sob agitação e aquecimento a 60 °C. O resíduo sólido (escamas), foi separado e descartado, e a solução remanescente (colágeno hidrolisado) foi armazenado em geladeira até ser submetida ao processo de liofilização.

A solução de gelatina foi transferida para um recipiente de poliestireno, congelada em freezer durante 24 h e liofilizada em um equipamento marca LIOTOP, modelo L108. O processo de liofilização ocorreu durante 76 h, sob temperatura de -53 °C e pressão de 54 µmHg.

2.2 Obtenção do hidróxisalicilato de cobalto(II)

Inicialmente foi realizada a síntese do precursor baseado no hidróxicloreto lamelar de cobalto(II) (HClCo) pela síntese hidrotérmica com a ureia.

Em um reator tipo autoclave, foram misturados 4,5 g de cloreto de cobalto(II) (CoCl₂, Reatec, 98,1%) com 7,5 mL de água destilada e 1,08 g de ureia (CH₄N₂O, Proquímios, 98,2%). A mistura foi aquecida à 140°C em uma estufa durante 1 h. O material obtido foi lavado com água destilada e seco à 60°C durante 24 h.

A obtenção do hidróxisalicilato de cobalto(II) (HASCo) se deu pela metodologia de troca aniônica, onde o ânion cloreto presente na amostra precursora foi substituído pelo ânion salicilato.

Uma massa de 0,2 g do precursor obtido (HClCo) foi pesada e posteriormente dispersada em 20 mL de uma solução hidroetanólica (C₂H₅OH, Neon, 99,8%) de concentração 0,8 mol.L⁻¹, sob agitação e aquecimento de 60°C. Em seguida, foram

adicionados 2,76 g de ácido salicílico ($C_7H_6O_3$, Isofar, 99%) e o pH foi ajustado para 8 com um pHmetro portátil da marca Kasvi com a adição de uma solução 1 mol.L^{-1} de NH_4OH (Reatec, 99,0%).

O sistema foi mantido sob agitação e temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Em seguida, a mistura foi mantida, novamente, sob agitação, porém à temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 24 horas. O material resultante foi lavado com água destilada e seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

2.3 Obtenção do filme polimérico de colágeno hidrolisado

Foram preparados dois filmes, sendo um sem adição de carga (FB) para controle, e um segundo com a adição do hidroxissalicilato de cobalto(II) como carga (FCo-AS). Os filmes foram preparados pelo método casting.

Para a obtenção do FB, o preparo da solução filmogênica ocorreu com a solubilização de 0,2 g de gelatina em 10 mL de água ultra purificada sob agitação e aquecimento de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ até completa homogeneização. Em seguida, o glicerol ($C_3H_8O_3$, Reatec, 99,5%) foi adicionado à solução na proporção de 20% em relação à massa de gelatina. A solução foi submetida a agitação por 10 minutos sob $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o filme F-HASCo, foi realizado o preparo da solução filmogênica da mesma maneira que para o filme FB, porém, a carga HASCo foi adicionada (4% em relação à massa de gelatina) e a solução resultante dos dois filmes (FB e FCo-AS) foi submetida ao banho de ultrassom (Cristofoli, 42 kHz) sob temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min.

As soluções filmogênicas foram transferidas para formas de silicone com 4 cm de diâmetro. Os materiais foram secos em estufa com circulação de ar a uma temperatura constante de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 48 horas.

Os filmes obtidos foram retirados das placas com o auxílio de uma pinça e deixados em um dessecador contendo sílica gel e posteriormente analisados.

2.4 Caracterização por difratometria de raios X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex 600, operando com fonte de radiação de cobre (CuK_α de $1,5418 \text{ \AA}$) a 40 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas com velocidade de varredura de $4,0^\circ \text{ min}^{-1}$ na faixa de 3° a 70° (2θ). As amostras foram depositadas em porta amostras de vidro

2.5 Avaliação da atividade antimicrobiana

O potencial antimicrobiano foi determinado pelo método de disco difusão.

Inicialmente, foi preparada uma suspensão padronizada com auxílio da escala de

McFarland 0,5 ($1,5 \times 10^8$ UFC mL⁻¹) dos microrganismos *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25922). Em seguida, as soluções padronizadas de cada microrganismo foram inoculadas com swabs na superfície das placas de Petri contendo ágar nutriente. Na sequência, quadrados de 0,5 cm² dos filmes FB e F-HASCo foram dispostos no centro de cada placa e foram então incubadas a 37 °C durante 24 horas. Após incubação, foram determinados os diâmetros dos halos de inibição e os resultados foram expressos em milímetros (mm).

O agente antimicrobiano tetraciclina, em concentração de 5 mg mL⁻¹, foi empregado como controle positivo e a água foi utilizada como controle negativo.

As análises foram realizadas em triplicata.

2.6 Metodologia da solubilidade dos filmes

Filmes com 1 cm² de área foram inseridos em placas de petri (previamente taradas), e aquecidos a 45°C durante 1 h. As massas dos filmes após o aquecimento prévio foram determinadas. Em seguida, adicionou-se um volume de 10 mL de água destilada em cada placa e o sistema foi mantido coberto e em repouso durante 24 h. Após este tempo, toda a água foi retirada com o auxílio de uma pipeta e os filmes foram secos sob 45°C durante 6 horas.

As massas dos filmes após a nova secagem foram determinadas e a solubilidade dos filmes foram obtidas pela Equação (1):

$$\%solubilidade = \frac{mf - mi}{mi} \times 100\%$$

Onde: %solubilidade = porcentagem de massa solubilizada em água; mf = massa final do filme; mi = massa inicial do filme.

2.7 Metodologia dos ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento universal Instron 5567 equipada com uma célula de carga de 1kN.

A distância entre as garras do aparelho foi configurada em 1 cm e utilizou-se uma velocidade de ensaio de 10 mm min⁻¹. Os resultados foram analisados através das curvas de tensão versus deformação, onde foram determinados o módulo de Young, a tensão de ruptura e o alongamento.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise por difratometria de raios X do hidroxissalicilato de cobalto(II)

O difratograma de raios X da amostra de HClCo (Figura 1a.) indica a formação

do hidrocloreto lamelar de cobalto (II), sendo que os picos principais estão de acordo com a carta cristalográfica PDF-96-230849. Esta amostra foi submetida ao processo de troca aniônica para a obtenção do hidroxissalicilato lamelar de cobalto(II) (HASCo) e seu difratograma de raios X é mostrado na Figura 1b.

Os picos observados no difratograma da amostra HASCo em $6,3^\circ$ (2θ) e seu harmônico em $12,7^\circ$ (2θ), indicam a obtenção de um material com estrutura lamelar. Este resultado está de acordo com relatos da literatura (DAS e colab., 2011).

A amostra intercalada com o ânion salicilato tem um espaçamento basal de $14,2 \text{ \AA}$ (calculado pela lei de Bragg). Alguns dos picos correspondentes à fase HClCo ainda permanecem no padrão de DRX da amostra HASCo (com menor intensidade relativa) após a intercalação.

Os picos característicos do precursor do ânion salicilato não foram observados na amostra HASCo, indicando que o ânion foi intercalado no espaço interlamelar das folhas da fase de $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$. Outra evidência da intercalação foi o aumento do espaçamento basal comparado ao precursor de HClCo, isso se deve ao fato de o ânion salicilato ser maior que o cloreto.

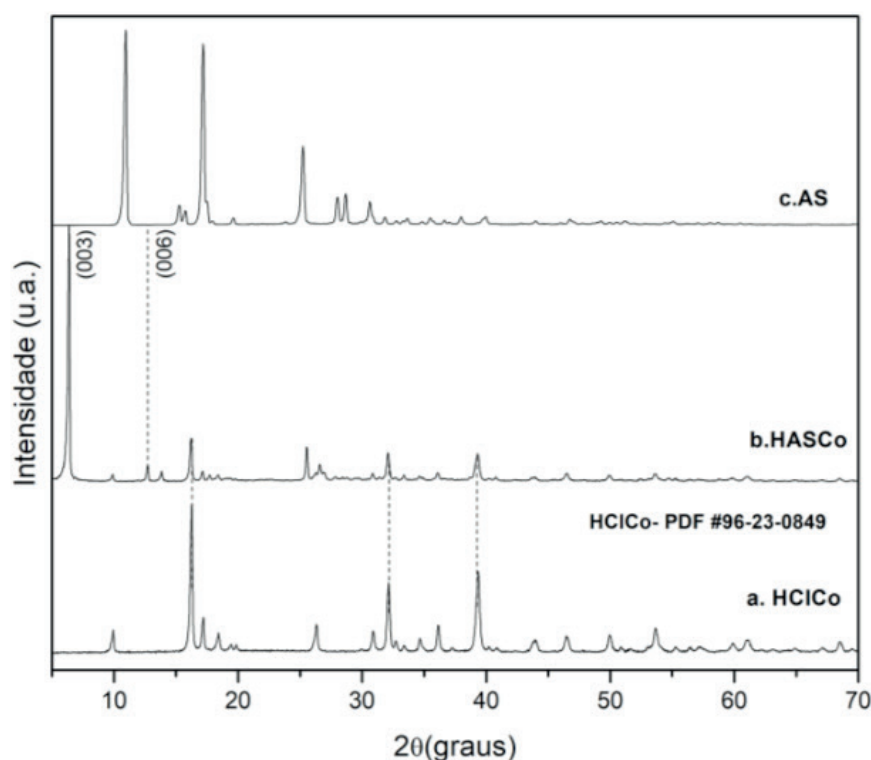


Figura 1. Difratogramas de raios X para: a. HClCo – hidroxicloreto de cobalto(II) obtido por síntese hidrotérmica; b. HASCo – hidroxissalicilato de cobalto(II) pelo processo de troca aniônica; c. AS – ácido salicílico.

3.2 Análise por difratometria de raios dos filmes de gelatina

Observa-se no difratograma de raios X do filme sem a presença de carga

(FB) mostrado na Figura 2 a., que o mesmo apresenta característica de material polimérico, com um pico largo na região de 15 à 30° (2 θ), além disso, foi observado um pico em aproximadamente 20° (2 θ), característico para filmes de gelatina e que indica uma organização estrutural entre as moléculas que compõe o polímero (NOR e colab., 2017).

Em relação ao filme com carga, amostra F-HASCo, pelo difratograma mostra na Figura 2 b., não se verifica a presença de picos característicos referentes ao material HASCo (Figura 2c.) adicionado à matriz polimérica, indicando uma ótima dispersão da carga na solução filmogênica.

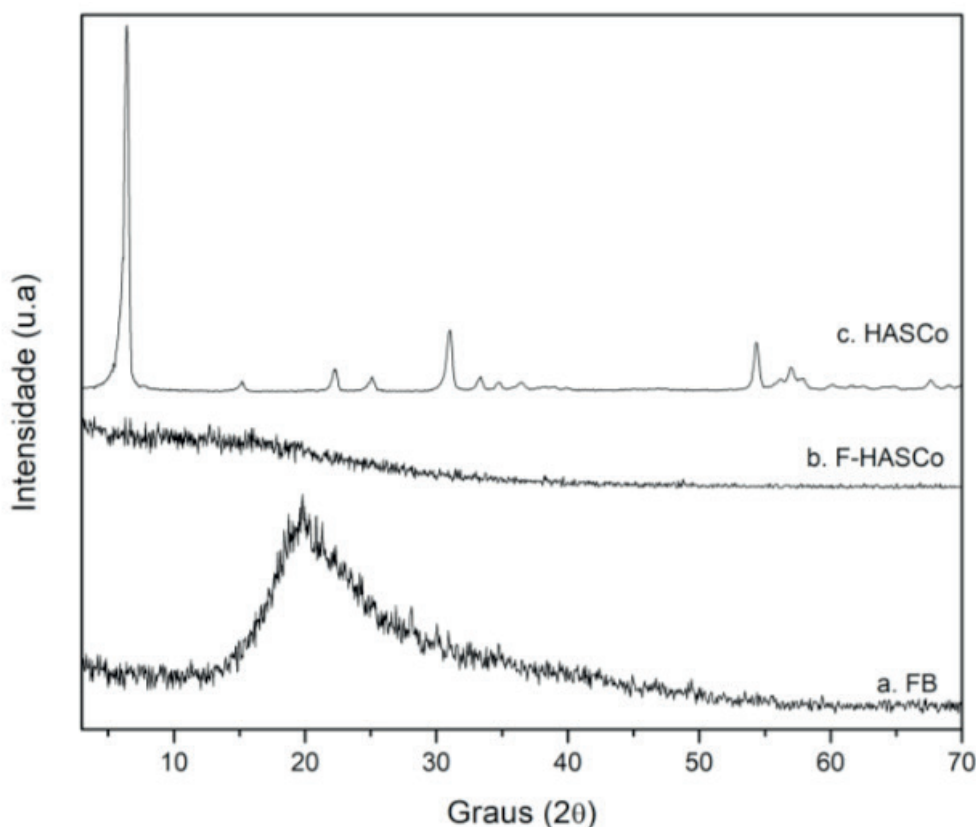


Figura 2. Difratogramas de raios X para: a. filme branco (FB); b. filme com adição da carga HASCo (F-HASCo) e c. hidróxisalicilato de cobalto(II), carga adicionada ao filme (HASCo).

3.3 Análise da solubilidade dos filmes

Os filmes FB e F-HASCo foram submetidos ao teste de solubilidade em água e os resultados são mostrados na Tabela 1.

Verifica-se que a presença da carga na matriz polimérica fez com que o filme com a adição de carga (F-HASCo) apresentasse maior resistência à solubilidade em água nas condições empregadas, quando comparado ao filme sem a adição do composto lamelar (FB). O ganho foi de 23,75 pontos percentuais.

Amostra	Solubilidade
FB	31,3 ± 4,6%
F-HASCo	7,55 ± 1,6%

Tabela 1- solubilidade percentuais dos filmes FB e F-HASCo

3.4 Propriedades mecânicas dos filmes

A Tabela 2 apresenta os valores de tensão de ruptura (σ), alongamento (A) e módulo de Young (E) dos filmes obtidos a partir dos ensaios mecânicos.

Amostra	Tensão de ruptura (σ)	Alongamento (A)	Módulo de Young (E)
FB	146,82 ± 36,09 MPa	27,41 ± 4,04%	2,40 ± 0,41 MPa
F-HASCo	78,26 ± 28,59 MPa	50,25 ± 20,27%	0,89 ± 0,15 MPa

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos filmes FB e F-HASCo

Avaliando-se os dados da Tabela 2 em relação à propriedade de tensão de ruptura (σ) para o filme contendo a carga HASCo, amostra FCo-AS, sua tensão de ruptura foi menor em comparação com o filme branco (FB).

Para a propriedade de alongamento (A), observa-se que quando da adição da carga ao filme (F-HASCo) a fragilidade diminui consideravelmente, ou seja, seu alongamento foi quase o dobro em relação ao filme branco (FB).

Já para o módulo de Young (E), o filme sem adição de carga mostrou-se mais promissor, visto que o mesmo apresentou valores maiores de módulo de Young em comparação ao compósito.

3.5 Análise de potencial antimicrobiano de filmes

Os resultados para a avaliação da inibição do crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* são mostrados na Tabela 3.

O filme sem carga (FB) em relação a bactéria gram positiva *Staphylococcus aureus*, apresentou inibição pouco relevante, se comparada ao antibiótico utilizado como controle (tetraciclina), já para a *Escherichia coli* não houve inibição. Quando se deu presença da carga na matriz polimérica (F-HASCo) o valor do halo observado para a inibição frente a *Staphylococcus aureus* aumentou em relação ao filme sem carga (FB), já para a *Escherichia coli* o valor do halo aumentou de forma considerável, visto que para o filme sem carga não houve inibição frente esta bactéria gram negativa.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Tetraciclina	310 ± 30 mm	435 ± 15 mm
FB	Não houve	174 ± 14 mm
F-HASCo	190 ± 14 mm	250 ± 10 mm

Tabela 3 – Avaliação da atividade antimicrobiana – halo de inibição (mm) para o controle positivo Tetraciclina e filmes FB, F-HASCo.

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram obtidos resultados inéditos em relação ao filme de gelatina contendo como carga o hidroxissalicilato lamelar de cobalto(II).

Verificou-se que a presença da carga no nanocompósito altera as propriedades mecânicas e de solubilidade em água, proporcionando, de maneira geral, melhora das propriedades avaliadas.

A avaliação da atividade antimicrobiana se destaca, pois, os resultados obtidos indicam uma boa atividade da carga HASCo no sistema avaliado.

A partir dos resultados obtidos verifica-se a possibilidade de aplicação do nanocompósito como embalagem para alimentos ou até mesmo em bandagem.

REFERÊNCIAS

- AL-SAIDI G.S e colab. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of extracted gelatin from shaari (Lithrinus microdon) skin : effects of extraction conditions.** *International Food Research Journal*, v. 19, n. 3, p. 1167–1173, 2012.
- ARIZAGA, Gregorio Guadalupe Carbajal; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa; WYPYCH, Fernando. **Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications.** *Solid State Ionics*, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.
- AVENA-BUSTILLOS, R. J. e colab. **Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films.** *Journal of Food Science*, v. 71, n. 4, 2006.
- CALDATO, Kauani; NAVES, Filipe Kalil da Silva; ZATTA, Leandro. **Gelatina extraída de escamas da tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus) produzidas no município de Pato Branco: caracterizações e comparações com amostras comerciais.** *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 13, n. 1, 9 Abr 2019. Disponível em: <<https://revistas.utfpr.edu.br/rbta/article/view/8386>>. Acesso em: 12 jun 2019.
- COHEN, Seth M.; PETOUD, Stéphane; RAYMOND, Kenneth N. **Synthesis and metal binding properties of salicylate-, catecholate-, and hydroxypyridinonate-functionalized dendrimers.** *Chemistry - A European Journal*, v. 7, n. 1, p. 272–279, 2001.
- DA SILVA, T F; PENNA, A L B. **Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais.** *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v. 71, n. 3, p. 530–9, 2012.
- DAS, Swapan K. e colab. **Highly porous Co(II)-salicylate metal-organic framework: Synthesis, characterization and magnetic properties.** *Dalton Transactions*, v. 40, n. 12, p. 2932–2939, 2011.

ESTEVEES, Ana Catarina C.; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. **Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos.** *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

GHALY, A. E. e colab. **Fish processing wastes as a potential source of proteins, amino acids and oils: A critical review.** *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, v. 5, n. 4, p. 107–129, 2013.

HU, Zhong-ai e colab. **Synthesis of r -Cobalt Hydroxides with Different Intercalated Anions and Effects of Intercalated Anions on Their Morphology , Basal Plane Spacing , and Capacitive Property.** p. 12502–12508, 2009.

HUANG, Chun Yung e colab. **Isolation and characterization of fish scale collagen from tilapia (*Oreochromis sp.*) by a novel extrusion-hydro-extraction process.** *Food Chemistry*, v. 190, p. 997–1006, 2016.

HUSSEIN AL ALI, Samer e colab. **Controlled release and angiotensin-converting enzyme inhibition properties of an antihypertensive drug based on a perindopril erbumine-layered double hydroxide nanocomposite.** *International Journal of Nanomedicine*, p. 2129, 2012.

JONGJAREONRAK, Akkasit e colab. **Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper.** *European Food Research and Technology*, v. 222, n. 3–4, p. 229–235, 2006.

MARANGONI, Rafael. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros.** *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 53, p. 1689–1699, 2013.

MARTINS, MARIA EMANUELLA de OLIVEIRA e colab. **Obtenção de gelatina a partir de escama de tilápia (*Oreochromis niloticus*): características químicas e físico-químicas.** *Embrapa Agroindústria Tropical. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 108, p. 1–24, 2015.

NETHRAVATHI, C e colab. **Nanocomposites of alpha-hydroxides of nickel and cobalt by delamination and co-stacking: Enhanced stability of alpha-motifs in alkaline medium and electrochemical behaviour.** *Journal of Power Sources*, v. 172, n. 2, p. 970–974, 2007.

NOR, M. H.M.; NAZMI, N. N.M.; SARBON, N. M. **Effects of plasticizer concentrations on functional properties of chicken skin gelatin films.** *International Food Research Journal*, v. 24, n. 5, p. 1910–1918, 2017.

PRAVEEN, K e colab. **Coordination Chemistry of Salicylic Acid.** *International Journal of Engineering and Science Invention ISSN (Online)*, p. 2319–6734, 2016. Disponível em: <[http://www.ijesi.org/papers/Vol\(5\)9/B05908010.pdf](http://www.ijesi.org/papers/Vol(5)9/B05908010.pdf)>.

RAMLI, Munirah; HUSSEIN, Mohd Zobir; YUSOFF, Khatijah. **Preparation and characterization of an anti-inflammatory agent based on a zinc-layered hydroxide-salicylate nanohybrid and its effect on viability of Vero-3 cells.** *International Journal of Nanomedicine*, v. 8, p. 297–306, 2013.

SHALASH, Asia M.; ABU ALI, Hijazi I. **Synthesis, crystallographic, spectroscopic studies and biological activity of new cobalt(II) complexes with bioactive mixed sulindac and nitrogen-donor ligands.** *Chemistry Central Journal*, v. 11, n. 1, 2017.

SOCKALINGAM, K.; ABDULLAH, H. Z. **Extraction and characterization of gelatin biopolymer from black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) scales.** p. 020053, 2015. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4919191>>.

WENG, Wuyin; ZHENG, Huibin. **Effect of transglutaminase on properties of tilapia scale gelatin films incorporated with soy protein isolate.** *Food Chemistry*, v. 169, p. 255–260, 2015.

XIAO, C. e colab. **Study on physical properties of blend films from gelatin and polyacrylamide solutions.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 5, p. 949–955, 2002.

XU, Rong; ZENG, Hua Chun. **Dimensional Control of Cobalt-hydroxide-carbonate Nanorods and Their Thermal Conversion to One-Dimensional Arrays of Co_3O_4 Nanoparticles.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 46, p. 12643–12649, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp035751c>>.

ZHI, P X e colab. **Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery.** *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 3, p. 1027–1040, 2006.

OPTIMIZATION OF ALKALINE, ACIDIC, IONIC LIQUID AND OXIDATIVE PRETREATMENTS FOR COCONUT WASTE CONVERSION INTO FERMENTABLE SUGARS

Data de aceite: 16/12/2019

Data da submissão: (14/10/2019)

Polyana Moraes de Melo

Universidade Federal do Tocantins - UFT,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Palmas – TO

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/3192748406175977>

Magale Karine Diel Rambo

Universidade Federal do Tocantins - UFT,
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais, Palmas – TO

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/8793967773394967>

Michele Cristiane Diel Rambo

Instituto Federal do Tocantins IFTO - Campus
Palmas, Palmas – TO

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/9995461414291019>

Cláudio Carneiro Santana Junior

Universidade Federal do Tocantins –UFT,
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais, Palmas – TO

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/6174150658257069>

Mateus Rodrigues Brito

Universidade Federal do Tocantins –UFT,
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais, Palmas – TO

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/0388343410945581>

Yara Karla de Salles Nemet

Universidade Federal do Tocantins –UFT,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Palmas –TO

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/6988541653316649>

ABSTRACT: *Cocos nucifera L.* is a palm tree of paramount importance in the food and chemistry industries, although over 50% of its biomass is discarded as waste. The aim of the study is to investigate different pretreatments in to coconut husks (CH), based on acid, alkaline, ionic liquid(IL), and peroxidative, in order to produce fermentable sugars. Severity factors were calculated for pretreatments; values ranged from 0.3 to 1.7 for peroxide, from 0.01 to 1.4 for alkaline, from 1.4 to 2.8 for acid and from 2.0 to 3.0 for ionic liquid. Pretreatments were optimized (time and temperature) to maximize the sugar yield and to remove the total lignin after acid hydrolysis. Reducing sugar yield (70%) was higher when CH waste was alkaline-pretreated for 2 h at 76.21 °C. The highest lignin removal rate was recorded when alkaline (21.4%) and peroxide solutions (27.2%) were used. The IL did not increase sugar yield and was not effective in lignin removal. These outcomes were confirmed through infrared spectroscopy, whereas scanning electron microscopy showed increased biomass porosity during alkaline, acid and peroxide pretreatments. The IL showed little and non-significant changes. The crystallinity index notably increased after each pretreatment; besides, it was directly associated with sugar content.

KEYWORDS: Biomass, experimental design, response surface, sugar yield, lignin yield.

OTIMIZAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS ALCALINOS, ÁCIDOS, LÍQUIDOS IÔNICOS E OXIDANTES PARA CONVERSÃO DE RESÍDUOS DE COCO EM AÇÚCARES FERMENTÁVEIS

RESUMO: *Cocos nucifera L.* é uma palmeira de suma importância nas indústrias de alimentos e química, embora mais de 50% de sua biomassa seja descartada como lixo. O objetivo do estudo consiste em investigar diferentes pré-tratamentos em cascas de coco (CH), baseados em ácidos, alcalinos, líquidos iônicos (IL) e peroxidativos, a fim de produzir açúcares fermentáveis. Fatores de gravidade foram calculados para pré-tratamentos; os valores variaram de 0,3 a 1,7 para peróxido, de 0,01 a 1,4 para alcalina, de 1,4 a 2,8 para ácido e de 2,0 a 3,0 para líquido iônico. Os pré-tratamentos foram otimizados (tempo e temperatura) para maximizar o rendimento de açúcar e remover a lignina total após a hidrólise ácida. A redução do rendimento de açúcar (70%) foi maior quando o resíduo de CH foi pré-tratado alcalino por 2 horas a 76,21 ° C. A maior taxa de remoção de lignina foi registrada quando soluções alcalinas (21,4%) e peróxido (27,2%) foram usadas. A IL não aumentou o rendimento de açúcar e não foi eficaz na remoção de lignina. Esses resultados foram confirmados por espectroscopia no infravermelho, enquanto a microscopia eletrônica de varredura mostrou aumento da porosidade da biomassa durante os pré-tratamentos alcalinos, ácidos e peróxidos. A IL mostrou alterações pequenas e não significativas. O índice de cristalinidade aumentou notavelmente após cada pré-tratamento; além disso, estava diretamente associado ao teor de açúcar.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa, desenho experimental, superfície de resposta, produção de açúcar, produção de lignina

1 | INTRODUCTION

The Brazilian coconut industry operates at large scale (2.34 millions of tons of fruits) and it generates approximately 900 thousand tons of unused coconut husks (CH)(FAOSTAT, 2019). These husks could be converted into fermentable sugars due to their high cellulose and hemicelluloses contents, which have the potential to produce biofuels, high-value bioproducts and second-generation (2G) bioethanol based on pretreatments and acid/enzymatic hydrolysis (MUHARJA et al., 2018; SOARES et al., 2016; ZHU et al., 2018; GARCÍA et al., 2016; KIM, LEE and KIM, 2016).

Biomass fractionation into its main components is a process of paramount importance that can be achieved through different pretreatments (GARCÍA et al., 2016; KIM, LEE and KIM, 2016). Pretreatment disrupts the recalcitrance of the lignocellulosic biomass structure by separating lignin from cellulose.

Literature describes several pretreatments based on dilute acid (RODRÍGUEZ et al., 2016; QING et al., 2017), dilute alkaline, (LAU et al., 2017; RAMBO et al., 2019) as well as on oxidative (SHIMIZU et al., 2018) and ionic liquid (UJU and KAMYA,

2016; KOGUT et *al.*, 2017).

Overall, the success of any pretreatment depends on the adopted conditions such as temperature, time, biomass loading, and concentration (SHAH et *al.*, 2019; KIM, LEE and KIM, 2016). Therefore, the aim of the current study was to optimize (temperature and time) pretreatments, based on the response surface methodology (RSM), in order to identify the process conditions capable of maximizing sugar contents and removing lignin from fermentable hydrolysates. Once the process was applied to the biomass, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared (FTIR) were used to analyze the surface morphology and crystallinity, as well as functional groups of the pretreated sample to be compared to data about the raw coconut waste.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Feedstock

The coconut biomass (husks) was collected (500 g) in local dumps of Palmas County-TO, Brazil. Samples were cut into small pieces and dried at 105 °C/12 h. Next, they were ground in a Romer micro mill (Romer Labs, São Paulo, Brazil) and sieved (48 mesh).

2.2 Proximate analysis

The proximate analysis was performed based on the American Society for Testing and Materials (ASTM).

First, the ASTM D 3173-87 method was used to dry the moisture content in oven, at 105 ± 5 °C (SP 100, SP Labor) for 12 hours, or until reaching constant mass. The ASTM D 3174–04 method was used to determine the ash content in furnace (1200 DRP7, SP Labor) at 600 ± 10 °C for 4 hours.

2.3 Extraction

The Dionex ASE 200 system (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) was set at 1500 PSI, 100 °C, 5-min heating time, and 7-min static cycle time in order to extract 1g of coconut sample using 95% aqueous ethanol mixture, based on the accelerated solvent extraction method.

2.4 Pretreatments

The biomass pretreatments were performed to determine both sugar conversion and lignin content. The pretreated biomass yield(BY) was defined through Eq. 1.

$$\text{Pretreated Biomass Yield (\%)} = \frac{\text{Pretreated Biomass Mass(g)}}{\text{Raw Biomass Mass(g)}} \quad (1)$$

In addition, the severity factor was calculated based on the severity of the potential failure effect. This factor is used to compare, evaluate and predict the solubilization of biomass components. The severity factor (SF) was calculated through Eq. 2 (OVEREND and CHORNET, 1987):

$$\log(r_0) = \log \sum_i^n 1 \left[t * \exp \left(\frac{T_i - 100}{14.75} \right) \right] \quad (2)$$

wherein: $\log(r_0)$: is severity factor; t : is treatment time in min; T_i : is treatment temperature; 100 is reference temperature. The adjusted value 14.75 corresponds to the arbitrary constant based on the kinetic activation energy.

2.4.1 Hydrogen peroxide pretreatment

Hydrogen peroxide pretreatments were conducted in Erlenmeyer flasks at 1:20 solid/liquid (s/l) ratio by using 3% H_2O_2 solution during stirring. The process was optimized for different temperatures and time reactions, based on experimental design (ED) in Table 1.

2.4.2 Alkaline pretreatment

Five grams of dried and milled samples were transferred to 100-mL glass bottles and mixed with 4% NaOH solutions (%m/v) in 50 mL total reaction volume to enable the alkaline pretreatment. Homogenized samples were kept in stirrers (time and temperature met the experimental design shown in Table 1) and left to cool down to room temperature. Soluble and solid (insoluble) fractions were separated based on gravimetric filtration. The solid fraction was washed with deionized water to reach pH 7; next, it was oven dried at 45 °C and stored in plastic bags for further analysis (BRIENZO et al., 2014).

2.4.3 Sulfuric acid pretreatment

Samples subjected to sulfuric acid pretreatment were autoclaved (time and temperature met the experimental design shown in Table 1) using 2.5% H_2SO_4 solution at 1:20 s/l ratio. After the autoclaving process was over, the solution was cooled down to room temperature and vacuum filtered. The solid fraction was washed with deionized water to reach pH 5 (BRIENZO et al., 2014), oven dried at 45 °C, and stored in plastic bags for further analysis.

Pretreatments	Variables/ Levels	-1.41	-1	0	+1	+1.41
Peroxide	Temperature (°C)	33.79	40	55	70	76.21
	Time (h)	2.59	3	4	5	5.41
Alkaline	Temperature (°C)	33.79	40	55	70	76.21
	Time (h)	0.59	1	2	3	3.41
Sulfuric Acid	Temperature (°C)	105.8	110	120	130	134.1
	Time (h)	0.29	0.5	1	1.5	2.01

Table 1. Peroxide, Alkaline and Sulfuric Acid Pretreatments Factors and Experimental Desing.

2.4.4 Ionic liquid (IL) pretreatment

With respect to the ionic liquid pretreatment, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) was added to the coconut biomass in a 25-mL Erlenmeyer flask, at a final concentration of 1:20 %m/v (biomass/IL). The coconut/IL mixtures were heated for different periods of time (2 h, 4 h, and 6 h) at different temperatures (100 °C, 120 °C, and 140 °C). After the pretreatment was over, 10 mL of deionized water (antisolvent) was slowly added to the mixture to precipitate the regenerated biomass; next, the solution was centrifuged. After vacuum filtration, the solid fraction was washed again with deionized water (500 mL) to remove excessive IL. The pretreated material was oven-dried overnight at 70 °C.

2.5 Acid hydrolysis

Raw and pretreated samples (300 mg) were subjected to a two-stage acid hydrolysis, as described by the National Renewable Energy Laboratory(NREL/TP-510-42618). In the first stage, the sample and 72% sulfuric acid (3 mL) were subjected to water bath at 30 °C for 1h and stirred every 10 min. In the second stage, 84 mL of water was added to the sample, which was autoclaved at 120 °C for 1 h.

2.6 Carbohydrate content

The hydrolysate was added to 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) solution (150 in 2850 μ L), boiled for 5 min and cooled in ice-water bath. The absorbance of reducing sugars at 540 nm was measured in UV–Vis spectrophotometer (Varian, Cary 4000, Berlin, Germany). Total reducing sugar concentrations were calculated based on the standard curve of D-glucose, whereas sugar conversion was determined through Eq. 3 (WEERACHANCHAI and LEE, 2014).

$$\text{Sugar Conversion (\%)} = \frac{\text{Mass of total reducing sugars (g)}}{\text{Mass of regenerated biomass(g)}} \quad (3)$$

A test kit (LABTEST, Minas Gerais, Brazil) was used to measure the enzyme activity based on the amount of glucose formed by the glucose oxidase enzyme

(GOD/POD), which is the flavor protein used in these kits.

The analytical procedure consisted in adding 1.0 mL of hydrolyzed CH sample to 1.0 mL of the enzyme glucose reagent solution. The same procedure was applied to standard glucose solution. The generated aliquots were subjected to water bath (37 °C) for 15min. (VISVANATHAN, JAYATHILAKE and RUVINI, 2016), sample absorbance at 500 nm was measured in spectrophotometer (HACH; Mod.: DR5000, Berlin, Germany).

Glucose concentration was expressed in mg dL⁻¹ based on the sample/standard absorbance ratio.

2.7 Lignin content

Klason lignin (KL) and acid soluble lignin (ASL) contents in the pretreated biomass were quantified by following the laboratory analytical procedure (NREL/ 2002). Based on KL determination, solids retained in filter crucibles must be heated to 105 °C for acid insoluble residue (AIR) analysis and, then, to 575 °C for acid-insoluble ash (AIA) measurement purposes. KL was determined based on the difference between AIR and AIA. ASL was analyzed in UV–Vis spectrophotometer (HACH; Mod.: DR5000, Berlin, Germany at 294 nm wavelength); total lignin (TL) was calculated based on the sum of KL and ASL.

The lignin content left in the pretreated biomass (%) was defined through Eq. 4:

$$\text{Lignin content (\%)} = \frac{\text{Mass of lignin remaining in pretreated biomass (g)}}{\text{Mass of lignin remaining in raw biomass (g)}} \quad (4)$$

2.8 X-ray powder diffraction (XRD)

Raw and pretreated samples were dried at 40 °C and, then, they were characterized in x-ray diffractometer (Bruker D8 Advance, Karlsruhe, Germany) with Cu Ka radiation and $k = 0.15405$ nm. Samples were scanned from 5° to 35° (2 θ) at 0.05 step size and 10s step time. The crystallinity index (Crl) was calculated based on the method described by Segal et al. (1959).

2.9 Infrared analysis

The infrared spectrometer (FT-IR CARY 630, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) was set at wavelength ranging from 2500 nm to 15000 nm, with 0.7 nm increment, and 32 scans, on average, to enable analyzing all samples at room temperature (raw and feedstock after pretreatments). Two spectra were collected for each sample and the average spectrum was used for data analysis.

2.10 Scanning electron microscopy analysis (SEM)

The morphology and physical structure of the coconut samples, before and after pretreatment, were subjected to SEM (Shimadzu SSX-550, Kyoto, Japan). Samples were dried at 60 °C until reaching constant weight and coated on Au/Pd film. All images were generated at 300x and 3000x magnification and observed at 10 kV.

2.11 Experimental design and statistical analysis

Response surface methodology (RSM) was used to find the optimal CH pretreatment conditions and to investigate the effect of variables such as time (X1) and temperature (X2) on sugar (Y1), Klason lignin (Y2), and acid soluble lignin (Y3) yield.

The total of 11 experimental runs based on the central composite rotational design (CCRD) were performed in the Protimiza software (RODRIGUES, 2019) to optimize the pretreatment conditions. The experimental designs are presented in Table 1, which show the factors and their levels in the CCRD experimental conditions.

Analysis of variance (ANOVA) at <0.05 significance level and response surface plots were used to evaluate and identify significant factors and interaction effects among them, as well as to compare results between different runs. The validity of the models was determined based on Fisher distribution (F -test) and determination coefficient (R^2) values.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

The physicochemical composition of untreated dry coconut samples (99.7% mass balance). Carbohydrate percentage ($32.2\% \pm 0.11$) favored the production of fermentable sugars, bioproducts, biofuels, among others. In addition, it was used to produce other value-added bioproducts with results similar to the ones reported in previous studies (RAMBO, SCHMIDT and FERREIRA, 2015; RAM and MONDAL, 2018).

The intermediate lignin concentration ($34\% \pm 0.44$) can be removed during appropriate pretreatments (SHIMIZU *et al.*, 2018). Low ash and moisture contents (< 10%) indicated biomass with potential to be used in industrial biorefineries, since high ash contents affect acid hydrolysis by increasing acid consumption, whereas high moisture contents in the biomass enhance the transport, hamper the storage and reduce the calorific value of the biomass (RAM and MONDAL, 2018).

The current study recorded high extractive content (approximately 30%), which was similar to the one reported in the literature (RAMBO, SCHMIDT and FERREIRA, 2015; RAMBO *et al.*, 2019). However, these extractives were removed with ethanol

before pretreatment applications; helped decreasing negative effects during the reactions.

3.1 Effect of Pretreatments on the Chemical Composition of Coconut Husks (CH)

Biomass recovery (solid yield) higher than 45% was recorded after the application of alkaline, oxidative and acid pretreatments under all tested conditions. Severity factors calculated for the adopted pretreatments ranged from 0.3 to 1.7 (peroxide), from 0.01 to 1.4 (alkaline) and from 1.4 to 2.8 (acid), based on data available in the literature of Pedersen and Meyer, 2010). Pretreatment temperature and duration were the major factors affecting pretreatment efficiency (PEDERSEN and MEYER, 2010).

Figure 1 summarizes different pretreatment processes applied to CH and their composition (major components) after the application of 11 experiments, based on the response surface methodology.

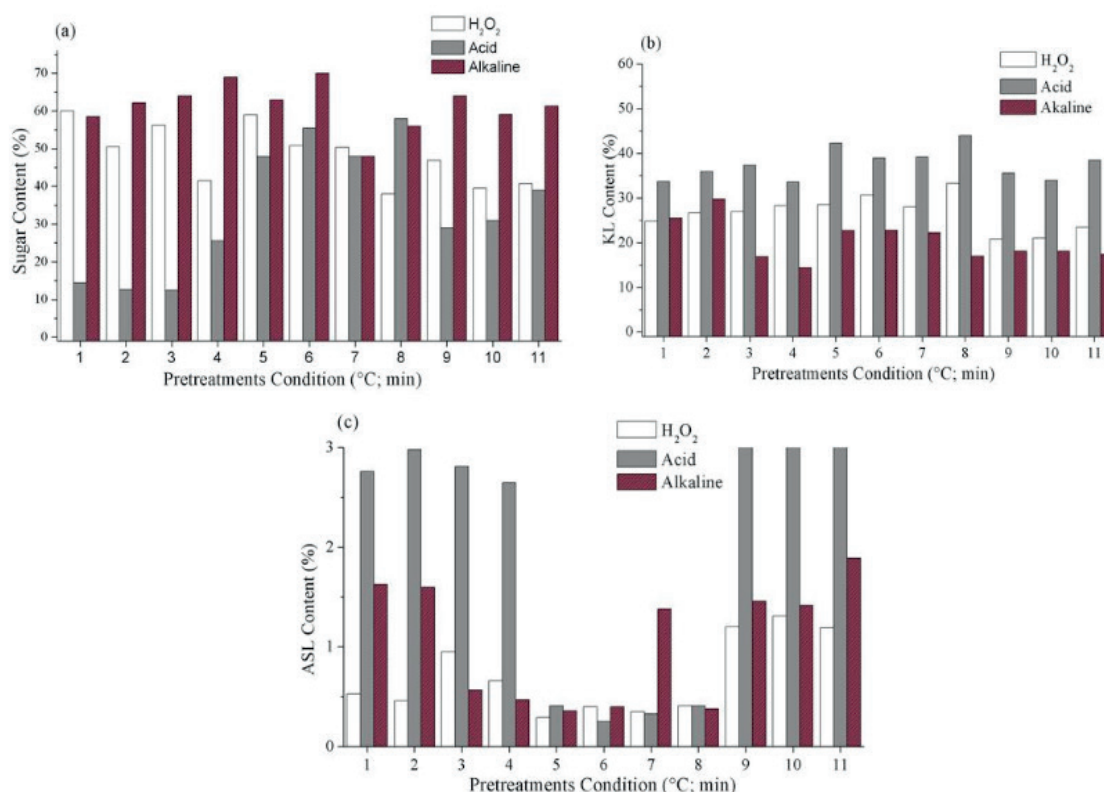


Figure 1. Effect of different pretreatments on (a) sugar, (b) Klason Lignin (KL) and (c) acid soluble lignin (ASL) composition.

The sugar content in the raw biomass reached 32%. However, this parameter increased after the application of all pretreatments, except for the acid pretreatment in runs 1, 2, 3, and 4. The alkaline pretreatment enabled the best sugar conversion (increased by approximately 40%), as shown in Fig. 1.

The alkaline pretreatment removed a large portion of lignin content (Figures 1b and 1c), whereas the acid pretreatment mainly hydrolyzed hemicelluloses. This outcome was also reported by Qing *et al.* (2017), whose acid pretreatment applied under moderate severity conditions removed over 90% hemicellulose. This pretreatment enabled reasonable sugar yield and considerable lignin content increase (~10%).

Based on the means recorded for the 11 experiments carried out in the current study, the alkaline pretreatment applied to CH was the most efficient in enabling higher sugar yield (61.3%), and it was followed by the peroxide (50.2%) and acid (49.8%) pretreatments, as shown in Fig. 1a. Similar results were reported by Shimizu *et al.* (2018), who conducted a study with banana pseudo stem and reported increased glucose yield and cellulose accessibility after the acid and alkali pretreatments, whereas the peroxide pretreatment removed hemicellulose and lignin from banana samples.

According to Ding, Hii and Ong (2012) also compared three different pretreatments applied to Malaysian coconut husk (CH) to obtain fermentable sugars. Based on microwave assisted alkaline (MAA) pretreatment, the aforementioned researchers found the best conditions, which increased cellulose contents from 18-21% to 38-39%, whereas lignin content decreased from 46% to 31%. Acid and alkaline pretreatments increased cellulose contents 4% and 15.5%, respectively. Thermal pretreatment did not show significant changes in this parameter. In comparison to the present study, acid and alkaline pretreatments recorded the best results for CH biomass results (20% and 40%, respectively) in lesser time (3h versus 24h). Comparing the MAA pretreatment with the present work, we obtain, best yields with simple pretreatments, cheapest and less polluting.

The IL pretreatment comprising 6, 4, and 2 reaction hours enabled 27%, 40%, and 65.5% biomass yield, respectively. The low biomass yield recorded under reaction condition 6 h at 140 °C did not enable a reasonable sample for hydrolysis purposes (no data about hydrolysis product). Severity factor ranged from 2.0 to 3.0; the highest severity value was recorded for the most severe condition. Acid hydrolysis was used to determine the chemical composition of the biomass after IL pretreatment application.

The IL was not effective in extracting lignin, in increasing the accessible surface area or in dissolving carbohydrates (Figure 2). Similar findings were reported by Torr *et al.* (2016), who did not observe changes in cellulose crystallinity and in lignin removal.

3.2 Optimization of Pretreatments and Development of Models

Figure 2a shows the effects of time and temperature on sugar contents after the alkaline pretreatment. The application of high temperature increased the carbohydrate

solubility associated with intermediate (2.5 h and 3 h) reaction times.

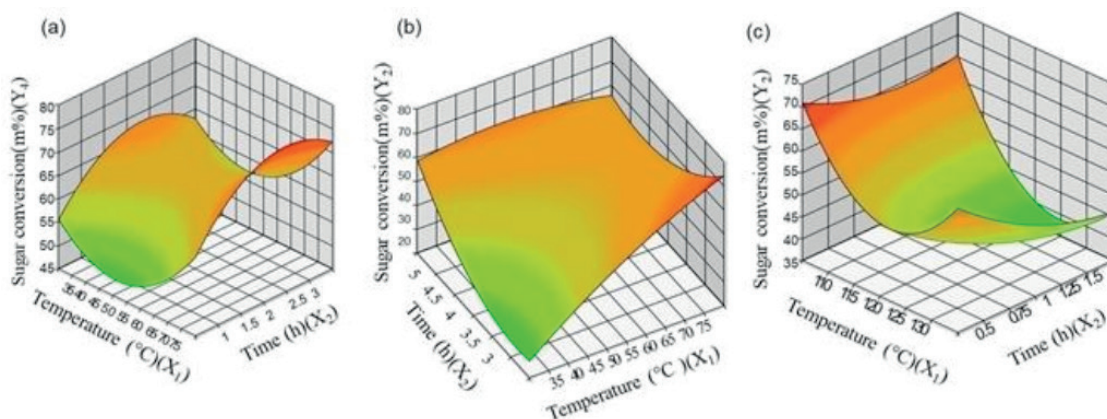


Figure 2. Response surface plot of the effect of (a) alkaline, (b) H_2O_2 , and (c) acid pretreatments on total sugar contents.

Based on the interaction between temperature and reaction time, Fig. 2b shows that the maximum sugar yield can be enabled by peroxide pretreatments applied at temperatures higher than 70 °C, in combination with short reaction times such as 3.5 h and 4 h. Only variable “temperature” has significantly influenced sugar yield in the present study. The response surface shape in Figure 2c is opposite from that shown in Figures 2a and 2b, when the application of lower temperatures and shorter reaction times during the acid pretreatment increased sugar contents.

Figure 3 shows the effect of alkali and peroxide pretreatments on Klason lignin (Figures 3a and 3b) and soluble lignin contents (Figures 4c and 4d).

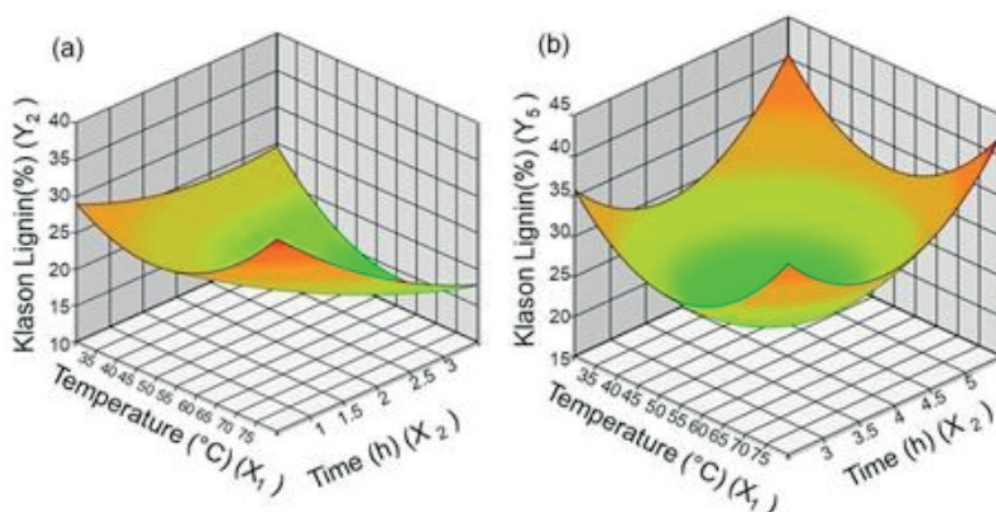


Figure 3. Response surface plot of the effect of a) alkaline and (b) H_2O_2 pretreatments on Klason Lignin (KL).

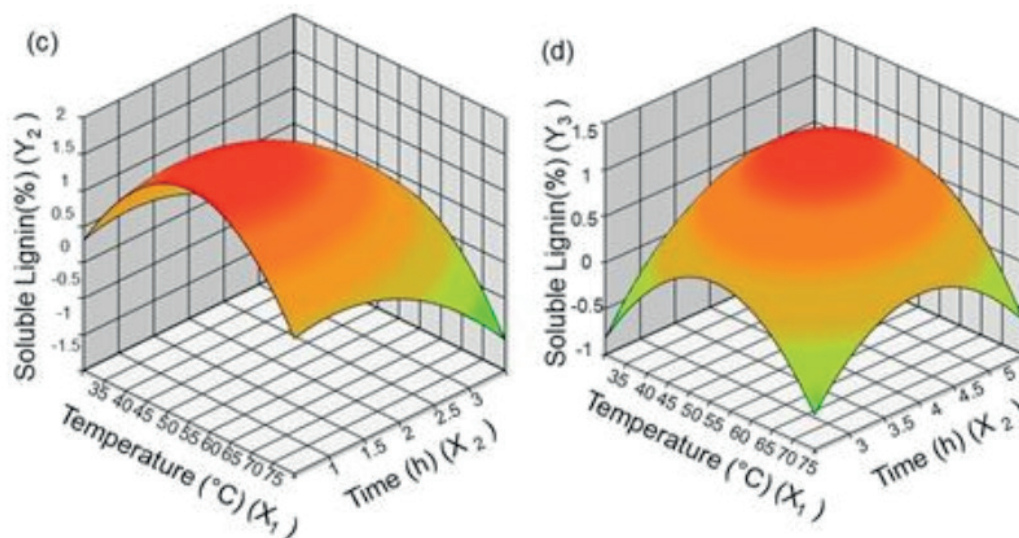


Figure 4. Response surface plot of the effect of (c) alkaline and (d) H_2O_2 pretreatments on acid soluble lignin contents.

Therefore, the Klason lignin response in Figure 3a increased due to increased temperature ($>70\text{ }^\circ\text{C}$) in the alkaline pretreatment. However, the reaction time did not show interaction effect. Both variables showed interaction in the ASL response, as shown in Figure 4c. Reaction time had slightly negative effect on ASL at the highest temperatures.

Conversely, the oxidative pretreatment had time-temperature interaction effect on the KL and ASL (Figures 3b and 4d) plots. There were positive time-temperature interactions when ASL was subjected to intermediate conditions, i.e., when the temperature was kept at $55\text{ }^\circ\text{C}$ and the adopted reaction time was 4 h. However, KL has shown opposite results, since the best KL yield was recorded under the lowest and highest conditions.

Table 2 shows analysis of variance (ANOVA) data. High coefficient of determination (R^2) values (for KL and ASL in the acid pretreatment) have indicated that the herein developed models can present reliable response estimates within the range of conditions in the adopted process (QING *et al.*, 2017), as well as good correlation between the observed and predicted values.

The F_{values} were higher than the tabulated F_{values} ($F_{0.0005}$) in most models, thus suggesting good prediction models. This outcome indicated that the model was significant and presented high confidence level (95.00%). The models had significant effects, since P value was lower than 0.05, which implied 0.05% chance of having the models working due to noise (KIM *et al.*, 2014).

Parameter	Pretreatment	R ²	F _{value}	F _{tabulated0.05}	P _{value}	Meaningfulness
Sugar Conversion	H ₂ O ₂	0.843	5.4	5.05	0.044	Significant
Sugar Conversion	Alkaline	0.837	5.1		0.048	Significant
Sugar Conversion	Acid	0.890	8.1		0.019	Significant
KL	H ₂ O ₂	0.838	5.2		0.047	Significant
KL	Alkaline	0.836	5.1		0.048	Significant
KL	Acid	<0.50				Non-Significant
ASL	H ₂ O ₂	0.718	5.0		0.050	Significant
ASL	Alkaline	0.837	5.1		0.048	Significant
ASL	Acid	<0.50	-			Non-Significant
*Note: bold values are non-significant						

Table 2. Analysis of Variance (ANOVA) for Quadratic Models

3.3 Raw and pretreated biomass characterization

The coconut XDR spectra before and after pretreatment application showed approximately 42% of crystalline content in the untreated biomass (Figure 5). The coconut subjected to pretreatment with H₂O₂ and acid solution presented remarkably different x-ray diffraction intensity in comparison to the untreated coconut fiber (approximately 56% and 53%, respectively). The increased crystallinity index and increased sugar conversion was in compliance with the order of the following pretreatments: alkaline > peroxide > IL > acid.

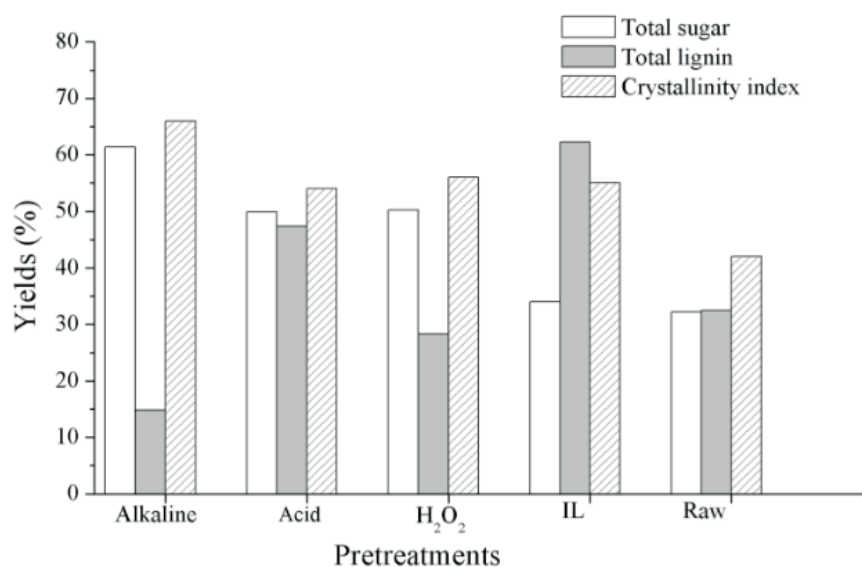


Figure 5. Effect of different pretreatments on sugar conversion, total lignin content and crystallinity index.

The alkaline pretreatment resulted in higher biomass crystallinity levels

(66%). This pretreatment increased biomass crystallinity by disrupting the intra- and intermolecular hydrogen bonds in the cellulose; affecting amorphous cellulose solubilization in comparison to cellulose in its crystalline form (KOGUT *et al.*, 2017; TORR *et al.*, 2016).

The chemical functional groups were analyzed based on the application of FTIR to the untreated and pretreated samples (Figure 6). Effective pretreatments were supposed to induce substantial changes in biomass components; such changes could be seen in functional-group variations.

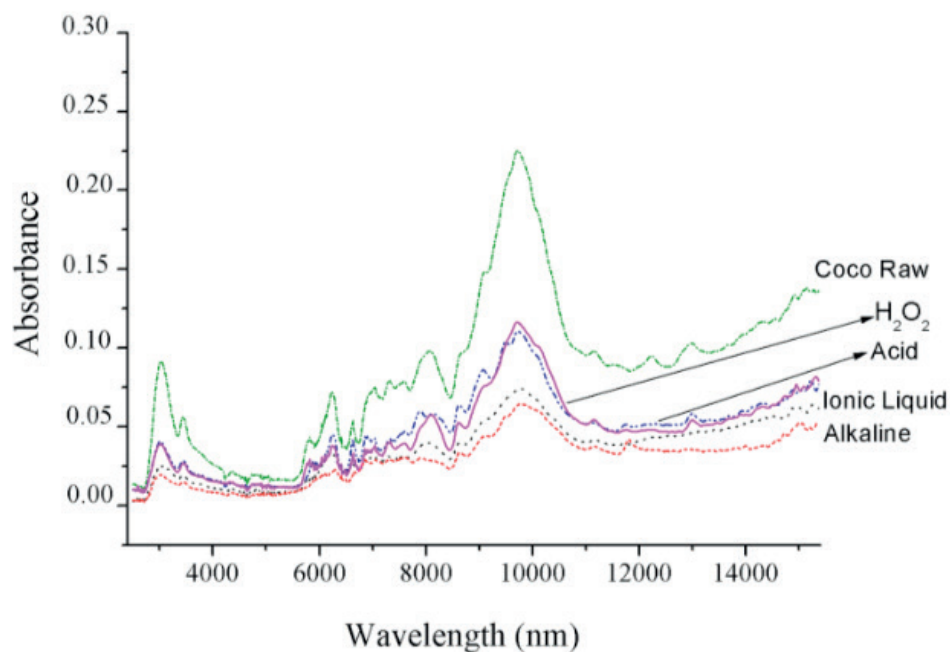


Figure 6. FTIR spectra of the raw and pretreated samples.

The spectral characteristics of the functional groups showed substantial changes in the raw and pretreated CH. The strongest absorption band (at wavelength 9700 nm) was observed in all spectra. This outcome indicated C-O stretching vibration in primary alcohols associated with lignin (ANG *et al.*, 2012), since it abruptly decreased after alkaline pretreatment application. Intensity peaks at 6289 nm and 6666 nm were characteristic of aromatic C=C stretches in lignin structures; they also decreased under alkaline condition.

Another strong band (at wavelength of approximately 3000 nm) was attributed to the (OH stretching) H-bond hydroxyl, which indicated H-bond disruptions in the hemicellulose (HE *et al.*, 2008), explained the higher absorption in the raw spectrum and changed after pretreatments. This outcome was likely associated with decreased hemicellulose fraction after the application of the most severe conditions.

Lower absorption bands were recorded for acid, alkaline, liquid ionic and peroxide pretreatments. This outcome was associated with lignin removal after the

application of these pretreatments.

The structure and morphology of the untreated biomass, as well as the biomass pretreated with several solvents, were examined through SEM micrographs which showed structural changes in them.

Based on SEM images, the untreated CH showed ordered and smooth structure with undamaged fiber organization. Samples pretreated with ionic liquid slowly presented morphology changes in comparison to raw samples.

Changes in the structure and morphology of biomasses subjected to the alkaline and acid pretreatments were visible. This outcome indicated that part of the lignin fraction was removed from the fiber, since lignin is responsible for the highly compact structure of plant cell walls (UJU and KAMYA, 2016).

CH surface morphology considerably changed after the application of peroxide pretreatments; its structure was broken and became more porous. During the IL pretreatment cellulose may have been extracted from CH (ANG *et al.*, 2012).

4 | CONCLUSIONS

The pretreatments increased by three times the reducing sugar yield (70.0%) of CH samples in comparison to coconut samples that were not subjected to pretreatments (32.2%).

Statistical approaches have shown that the herein proposed models were suitable and provide a good description of the correlation between variables and response ($R > 0.83$), except for ASL models, which recorded R 0.71 and 0.77 for peroxide pretreatments, although they were seen as appropriate and accepted. The highest sugar yield and lignin removal rates were achieved in the alkaline pretreatment conducted at 70 °C, with 3 reaction hours. Subsequently, the acid pretreatment reached 55% total sugar content under the best condition, and it was followed by the treatment based on peroxide solutions. The ionic liquid pre-treatment did not increase sugar contents.

The XRD and SEM performed in the pretreatments were in compliance with the FTIR spectrum, which often shows organized structure in the raw lignocellulosic biomass. The chemical structure of the samples changed after the application of the herein adopted pretreatments; the crystallinity index increased based on pretreatment severity, whereas polymerization degree decreased and cellulose accessibility improved.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Federal University of Tocantins (UFT) for the financial

support and to Federal Institute of Tocantins- (IFTO) (N. 30/2019) and its Research Support Program - PAP / INOVA.

REFERENCES

ANG, T.N. et al. **Elucidation of the Effect of Ionic Liquid Pretreatment on Rice Husk via Structural Analyses**. *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, p. 67-76, 2012.

ASTM D 3173-87.; **Standard method for determination of moisture content in Soc.** Test. Mater ,West Conshohocken,U.S.A., 2003.

ASTM D 3174-04.; **Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke**, Test. Mater ,West Conshohocken,U.S.A, 2004.

BRIENZO, M. et al. **Comparison Study on the Biomass Recalcitrance of Different Tissue Fractions of Sugarcane Culm**. *Bioenergy Research*, v.7, p.1454-1465, 2014.

DING, T.Y.; HII, S.L.; ONG, G.A. **Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars**. *Bioresources*, v.7, p. 1540-1547, 2012.

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Coconut: Post-harvest Operations**. Disponível em: [http:// faostat.fao.org/site/342/default.aspx](http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx). Acesso em: 10 jun. 2019.

GARCÍA, S.G. et al. **Environmental performance of biomass refining into high-added value compounds**. *Journal of Cleaner Production*, v. 120, p. 170-180, 2016.

HE, Y. et al. **Physicochemical Characterization of rice Straw Pretreatment with Sodium Hydroxide in the Solid State for Enhancing Biogas Production**. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2775-2781, 2008.

KIM, J.S.; LEE, Y.Y.; KIM, T.H. **A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass**. *Bioresource Technology*, v. 199, p. 42- 48, 2016.

KIM, I. et al. **Enhanced glucose yield and structural characterization of corn stover by sodium carbonate pretreatment**. *Bioresource Technology*, v.152, p. 316-320, 2014.

KOGUT, S.M. et al. **The use of ionic liquid pretreatment of rye straw for bioethanol production**. *Fuel*, v.191, p. 266-274, 2017.

LAU, B.B.Y. et al. **A Cation Study on Rice Husk Biomass Pretreatment with Aqueous Hydroxides: Cellulose Solubility Does Not Correlate with Improved Enzymatic Hydrolysis**. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, p. 5320-5329, 2017

MUHARJA, M. et al. **An integrated green process: Subcritical water, enzymatic hydrolysis, and fermentation, for biohydrogen production from coconut husk**. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 268-275, 2018.

NREL/TP-510-42618 **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass**, Colorado, U.S.A, 2002.

OVEREND, R.P.; CHORNET, E. **Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments**. *Philosophical Transactions of Royal Society A*, v. 321, p. 536-536, 1987.

PEDERSEN, M.; MEYER, A.S. **Lignocellulose pretreatment severity- relating pH to biomatrix opening**. *New Biotechnology*, v. 27, p.739-750, 2010.

- QING, Q. et al. **Comparison of alkaline and acid pretreatments for enzymatic hydrolysis of soybean hull and soybean straw to produce fermentable sugars.** *Industrial Crops & Products*, v.109, p. 391-397, 2017.
- RAM, M.; MONDAL, K. **Comparative study of native and impregnated coconut husk with pulp and paper industry waste water for fuel gas production.** *Energy*, v.156, p.122-131, 2018.
- RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L. ; FERREIRA, M. M. C. **Analysis of the lignocellulosic componentes of biomassresidues for biorefinery opportunities.** *Talanta*, v.144, p. 696- 703, 2015.
- RAMBO, M. K. D. et al. **Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*,v.0 p. 1-7, 2019.
- RODRÍGUEZ, S.B. et al. **Effect of thermal, acid,alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse.** *BioresourceTechnology*, v. 201, p.182-190, 2016.
- RODRIGUES, M. I. PROTIMIZA. **Protimiza Experimental Design.Campinas: Version 2014/1.** Disponível em: <http://experimental-design.protimiza.com.br/>. Acesso em: 20 abril 2019.
- SHAH, S.S.M. et al. **Preparation of kenaf stem hemicellulosic hydrolysate and its fermentability in microbial production of xylitol by *Escherichia coli* BL21.** *Scientific Reports*, v. 9, 4080, 2019.
- SHIMIZU, F.L. et al. **Alkali and Peroxide Pretreatments Increase the Cellulose Accessibility and Glucose Yield of Banana Pseudostem.** *Industrial Crops and Products*, v.115, p. 62-68, 2018.
- SEGAL, L. et al. **An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer.** *Textile Research Journal*, v. 29, n.10, p. 786-794,1959.
- SOARES, J. et al. **Green coconut mesocarp pretreated by an alkaline process as raw material for bioethanol production.** *Bioresource Technology*, v. 216, p. 744-753, 2016.
- TORR, K. M. et al. **Structural Features Affecting the Enzymatic Digestibility of Pine Wood Pretreated With Ionic Liquids.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 113(3), p. 540,549, 2016.
- UJU, G. M.; KAMYA, N. **Powerful Peracetic Acid-Ionic Liquid Pretreatment Process for the Efficient Chemical Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass.** *BioresourceTechnology*,v. 214, p. 487-495, 2016.
- VISVANATHAN, R.; JAYATHILAKE, C.; RUVINI, L. **A simple microplate-based method for the determination of α -amylase activity using the glucose assay kit (GOD method).** *Food Chemistry*, v. 211, p. 853-859, 2016.
- WEERACHANCHAI, P.; LEE, J.M. **Recyclability of an Ionic Liquid for Biomass Pretreatment.** *Bioresource Technology*, v.169, p. 336-343, 2014.
- ZHU, S. et al. **Engineering Cell Wall-Degrading Enzymes into Growing Plants to Improve Lignocellulosic ethanol Production.** *BioResources*, v. 13, p. 3-5, 2018.

DETECTION OF IN-SITU GENERATED GLYCEROL AT A LIQUID-LIQUID INTERFACE BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Data de aceite: 16/12/2019

Etienne Sampaio Oliveira

Universidade Federal do ABC

São Paulo – Brazil

ABSTRACT: Oil-Water interface electrochemistry which uses biosensors as working electrodes represents an interesting research area, mainly due to new opened possibilities. In this context, the analysis of water insoluble analytes can be made, without the necessity of complicated pre-treatment steps. We tested here several materials to be used as substrate, as platinum-based and gold-based plates, which were used to immobilize porcine pancreas lipase by cross-linking with the bifunctional glutaraldehyde reagent. The lipase has the function of produce Glycerol in-situ, which was detected by the substrate material, since that these biosensors were tested directly at an Olive-Oil/Water interface. In this way, this system can promote the indirect detection of Olive Oil, since that all Glycerol is produced from Oil. The gold-based electrode presented the higher sensitivity to the detection of glycerol in sodium hydroxide solution, with 6.8×10^{-9} mol L⁻¹ of limit of detection in experiments carried out by chronoamperometry at the Olive Oil / NaOH interface, pH 8.0. The indirect

detection of olive oil was successfully carried out at a concentration of 5% in Nujol®, using a gold CDtrode modified by oil-active enzymes as working electrode. The biosensor was capable to detect Glycerol after 8 minutes, less time than that used in colorimetric methods.

KEYWORDS: Oil-Water Interface; Biosensor; Chronoamperometry; Glycerol; Gold CDtrode.

DETECÇÃO IN-SITU DE GLICEROL GERADO EM UMA INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO POR MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

RESUMO: Interfaces eletroquímicas do tipo água/óleo que utilizam biosensores como eletrodos de trabalho representam uma importante área de pesquisa, principalmente devido as novas oportunidades abertas. Nesse contexto, a análise de analitos insolúveis em água pode ser feita sem a necessidade de etapas complicadas de pré-tratamento. Foram testados diversos materiais para ser utilizado como substrato, como placas de platina e ouro, onde foi imobilizado lipase de pâncreas suíno por ligação cruzada com o reagente bifuncional glutaraldeído. A lipase tem a função de produzir glicerol in situ, a ser detectado pelo substrato material, desde que estes biosensores sejam testados diretamente em uma interface Óleo de Oliva/Água. Deste modo, este sistema pode promover a detecção indireta de óleo de oliva,

desde que todo glicerol seja produzido do óleo. O eletrodo de ouro apresentou maior sensibilidade para detecção de glicerol em solução de hidróxido, com $6.8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de limite de detecção em experimentos realizados por cronoamperometria na interface óleo de Olive/ NaOH pH 8.0. A detecção indireta de óleo de oliva foi sucessivamente adicionada em uma concentração de 5% em Nujol®, usando um CDtrodo de ouro modificado por enzimas ativas no óleo como eletrodo de trabalho. O biosensor foi capaz de detectar glicerol após 8 minutos, menos tempo do que o utilizado em métodos colorimétricos.

PALAVRAS-CHAVE: Interface Água/óleo; Biosensor; Cronoamperometria; Glicerol; CDtrodo de ouro.

1 | INTRODUCTION

Interfacial system with potential electrochemical interests are commonly found in nature, as lipid bilayers in cells, when a gradient concentration of ionic species controls several types of processes. In this type of system, a difference of Galvanic potential can be found, as a conventional battery. As an example, Gavanch et al. [1] published a paper related to a nitrobenzene/aqueous solution which contains Cl^- , Br^- and I^- as and picrate as free ions. The main aim in that work was to calculate the partition of all species in both solutions. Several other studies related to organic/aqueous electrochemistry can be illustrated as examples, as the studies related to the charge/mass transfer between organic and non-organic phases [1-3] and electroanalytical chemistry. One example is the electrochemical analysis of fibroblasts cells and its interaction with Ag^+ ions in an water/dichloroethane by scanning electrochemical microscopy (SECM) [4]. Biosensors based in liquid/liquid interfaces presents several advantages when compared with the state-of-the-art sensors which works in aqueous media, as conventional support electrolytes, since that is possible to promote measurements directly in hydrophobic samples without the necessity of complicated as in the work of Silva *et. al*, where the oxidation behavior of ferrocene oxidation is studied in an oil/interface, comparing it with oxidation on emulsion medium[5]. One additional advantage is related to the possibility of miniaturization of the biosensors, turning possible the analysis *in situ* or *in loco* [6]. Specifically, in this work, one aim was to study a new type of interfacial biosensor, based in the immobilization of pig liver lipase, which promotes the conversion of pure olive oil in glycerol directly in an oil/water interface. Then, this glycerol, produced by homogeneous catalysis, is posteriorly detected directly in the same electrode with contains the immobilized lipase. Finally, it was possible to estimate the concentration of glycerol from triacylglycerol (TAG), inasmuch as the tri-alcohol concentration is a direct result of the hydrolysis promoted by the pig lipase [6]. Gold is the *state-of-the-art* electrode to catalysis of glycerol on alkaline medium. Thus, the working electrodes

were manufactured based on recordable CD-ROM's, a technique developed by Angnes in 2000 [8]. A notorious interest in this type of research is related to the possibility in controlling the end of the reaction in biofuel industry, using a disposable device. The possibility of detection of added value molecules from fats reactions, as glyceric acid, glyceraldehyde and other, represents an interesting reality too. The electrochemical catalytic route of oxidation of glycerol is well established in literature [7-9] and the possibility of use electrochemistry to this type of research is a fact. On the other hand, the lipase activity is used as probes in clinical diagnosis of some types of diseases, as pancreatitis [10]. Then, the possibility of analysis *in loco* of the lipase health could promote an interesting and promisor device. However, commonly the concentration of analytes is low and it is necessary to promote very sensible devices [11]. Finally, the biosensor was used to promote the transesterification and interesterification of TAG's by immobilized lipases and to promote the hydrolysis of TAG's, resulting in fatty acids and glycerol, which is posteriorly detected in the same electrochemical sensor.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Reagents and Solutions

All solutions were prepared using ultrapure water from Milli-Q system and high purity reagents were used, excepting the olive oil, which was purchased in a local market. Platinum electrodes were synthesized by the sol-gel method, using a Sigma-Aldrich® platinum acetylacetonate (II), 97% of purity, as precursor. Similar works from our research group were published using this method. For more details, please see reference [15]. Lipase was purchased from Sigma-Aldrich® (25.000 U/mg), as the bovine serum albumin (98% of purity). Both were immobilized in solid substrates, utilizing glutaraldehyde (Sigma®, 50%) at a concentration of 0.2 % in phosphate buffer $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Electrochemical studies were carried out in Sulfuric Acid (F. Maia®, 95-97% of purity) or NaOH (Synth®, 97%) solution.

2.2 Platinum-lead electrode preparation

Successive portions of Pt acetylacetonate (II) and Lead acetylacetonate (II) solutions were added to a previously polished titanium (Ti) plate, with a geometrical area of 2.0 cm^2 , by painting technique. More details of the process can be found in Niquirilo, R. V. et al. [13]. After each brushstroke, the solution was evaporated using a hot air blower. When finished the 10 mL of solution, the remaining material was inserted in a muffle (EDG® 1800 3P-S) at a temperature of $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 hour.

2.3 Gold electrode from CD (CDtrode) preparation

CDtrodes were constructed from a special type of writeable CD-Roms, which contains an ultrafine gold layer. The CD's were purchased at a local market. The technique consists in the removal of the polymer (plastic protection) by adding concentrated Nitric Acid for 20 seconds. After that, the electrodes can be cut in the desired shape. A geometric area of 2.5 cm^2 was established and standardized using nitrocellulose as limiting agent. Nitrocellulose is stable on acid and alkaline media, furthermore is an isolate agent separating the electric contact of the solution.

2.4 Electrochemical measurements

All experiments were carried out in an Autolab type III (Metrohm®), in a conventional one compartment three electrodes electrochemical cell. The counter-electrode was a Pt foil (1 cm^2 of geometric area) and a saturated calomel electrode as reference. Electrochemical measurements were carried out in alkaline media (pH 8) or in acid media (pH 2). A cleaning step was ever carried out at the metallic electrodes by cycling (100 times) the in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, under 100 mV s^{-1} of scan rate. Characterization voltammetries were carried out at 50 mV s^{-1} of scan rate. Chronoamperometries were carried out at the same electrochemical equipment. In an electrochemical cell, which contains 10 mL of the support electrolyte, rates of 10 and $100 \mu\text{L}$ of a 0.1 mol L^{-1} glycerol solution were added consecutively. Chronoamperometrics measurements were carried out on the equal conditions of voltammetrys, on a potential of 0.3 V. It was pipetted in the electrochemical cell containing 10 mL of electrolyte-support aliquots of 10 and $100 \mu\text{L}$ of 0.1 mol L^{-1} of glycerol solution to 2.0 mL of Nujol®, in order to construct the calibration curve, obtaining levels referring to concentration of 0.1 to 1.0 mmol L^{-1} of glycerol.

2.5 Scanning Electronic Microscopy Measurements

2.5.1 Pt and PtPb/TiO_x Electrodes

The microscopy experiments were carried out under low vacuum in a JSM - 6010LA (JEOL) Compact SEM, at the UFABC Multiuser Center (Santo André-SP), with microanalysis module (EDX). Secondary Electrons (SE), with acceleration voltage of 15 kV and working distance of the order of 10 mm were used.

2.5.2 Gold CDtrodes

SEM experiments were performed at the National Center for Energy and Materials Research (CNPEM), at the National Nanotechnology Laboratory (LNNANO), located in Campinas, using the SEM/EDS model Leo 440i. The Microscope was used in the

SE mode, with an acceleration voltage of 20 kV, with detection by EDT (Electronic Data Transmission). And for the CD-ROM samples containing immobilized lipases micrographs were performed in the SEM Model FEI Quanta 250, in the Environmental mode, with acceleration voltage of 6 kV and working distance of the order of 14.1 mm at the UFABC Multiuser Center (São Bernardo-SP).

3 | RESULTS AND DISCUSSION

As previously commented, one of the main aims of this work is to construct several types of biosensors and use these materials to promote the detection of glycerol directly at an oil-water interface. Triacylglycerol molecules will be hydrolyzed by the immobilized enzyme, forming free fatty acids and glycerol. Then, the signal will be recognized by the substrate, which is active to the glycerol oxidation. Glycerol oxidation by platinum-based electrocatalysts are well described in literature, generally forming glyceraldehyde, glycolic acid, pyruvic acid, formic acid, oxalic acid, and other as main products [12, 13]. Our experimental data for the platinum-based electrodes, synthesized by the sol-gel method, indicates two well-defined peaks at -0.14 V vs. SCE (direct scan) and -0.4 V vs. SCE (reverse scan) in alkaline media, pH 8.0, as presented in Fig. 1A. For acidic media, pH 2.0, the direct scan results in a peak at around 0.62 V vs. Ag/AgCl and 0.0 V vs. Ag/AgCl for the reverse scan. The measured currents were 3.1×10^{-4} mol L⁻¹ for pH 2.0 and 9.2×10^{-4} mol L⁻¹ for pH 8.0, somewhat about three times higher current for the alkaline media. As indicated in literature, this fact is probably related to the formation of platinum oxides which is mostly important in alkaline media [14]. On the other hand, in acidic media, a preferential absorption of OH from the glycerol molecule occurs prior to the oxidation of the polyalcohol [15].

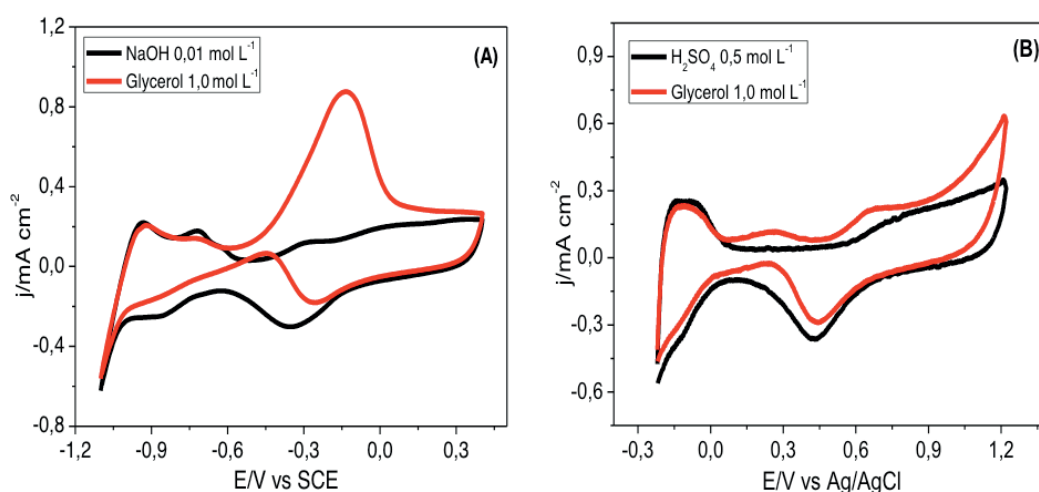


Figure 1. Voltammetric profiles of Pt/TiO_x electrodes in absence and presence of glycerol (1.0 mmol L⁻¹) in: **A)** sodium hydroxide 0.01 mol L⁻¹, and **B)** sulfuric acid 0.5 mol L⁻¹. Scan rate = 500 mV s⁻¹.

We also studied the use of CDtrodes for the same purpose. As previously commented, this type of electrode was constructed from writeble CD-Roms. Figure 2 shows the voltammetric curves for the glycerol oxidation using the CDtrodes in 0.01 mol L⁻¹ NaOH solution at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

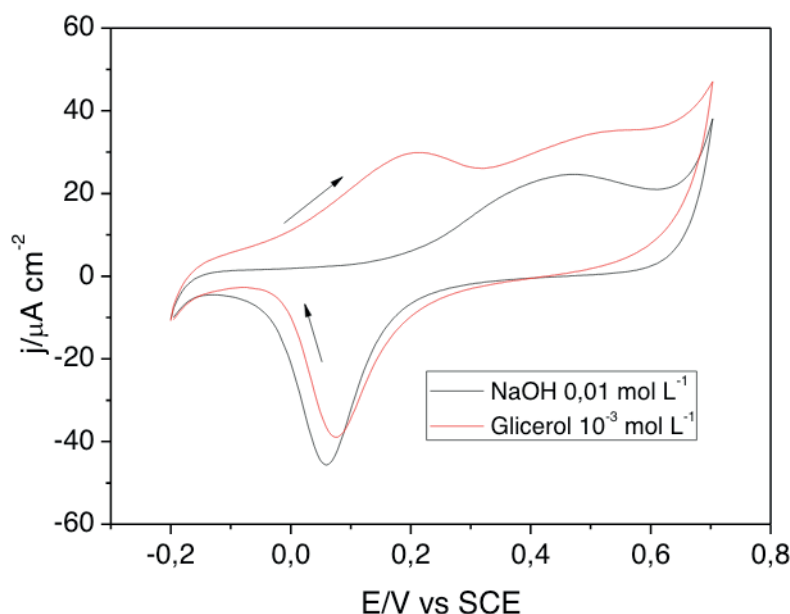


Figure 2. Voltammetric profile of the gold electrode in 0.01 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution (black line) and 1.0 x 10⁻³ mol L⁻¹ solution of glycerol in 0.01 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution (Red line). Scan rate: 50 mV s⁻¹.

The electrochemical profile presented in black is quite similar than that observed for conventional polycrystalline gold electrodes, related to the adsorption of OH at the electrode surface and posterior formation of gold hydroxides and gold oxides from 0.5 V vs. SCE. This oxides are reduced in the reverse scan, at about 0.06 V vs. SCE [16]. Figure 2 shows also the oxidation profile of Glycerol using the CDtrode without pre-treatments of the surface. As presented in red curve, a single oxidation peak can be seeing at a maximum of current of 0.2 V vs. SCE. On the other hand, Fig. 3 shows the data related to the same experiment, but after the promotion of a cleaning step using sulfuric acid (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution). As can be observed, a very well defined peak of oxidation of glycerol can be observed at a current peak of 0.3 V vs. SCE, somewhat about 350 times higher current after the cleaning process.

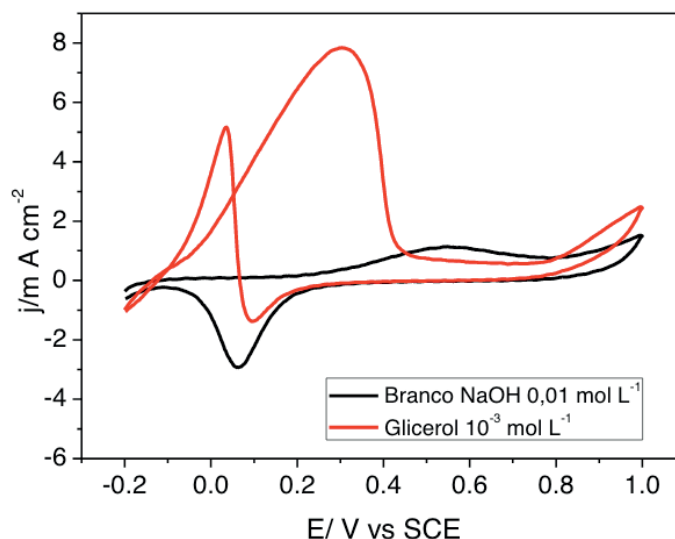


Figure 3. Voltammetric profile of the gold CDtrode in 0.01 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution (black line) and 1.0 x 10⁻³ mol L⁻¹ solution of glycerol in 0.01 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution (Red line) after electrochemical cleaning in 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid solution. Scan rate :50 mV s⁻¹.

From that previous results, we decided to promote chronoamperometric studies for the glycerol oxidation choosing the following parameters optimized parameters found in that previous studies. It is possible to observe in Fig. 4 that the gold electrode presented a higher sensibility when compared with the Pt-based electrode. The working concentration range was determined and optimized from 0.1 to 1.0 mMolL⁻¹, with R² = 0.993 for the platinum electrode and 0.985 for the gold CDtrode. Table 1 presents the figures of merit related to the experiments.

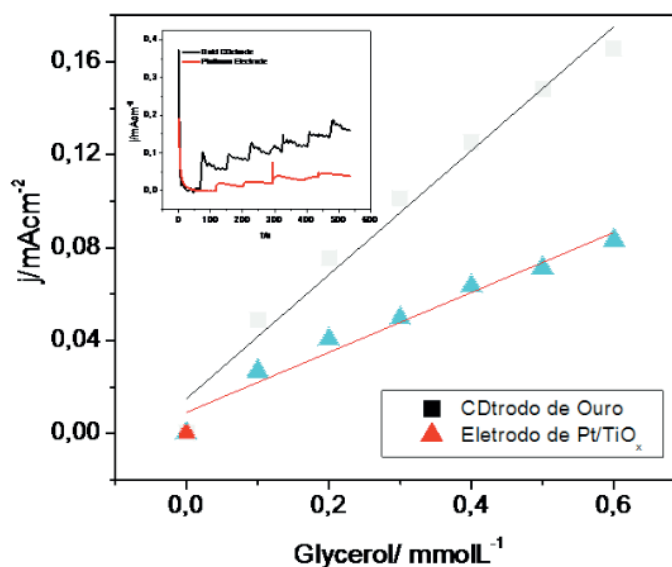


Figure 4. Calibration curve for the platinum and gold electrodes for additions of 0.1 mol L⁻¹ of glycerol. **Inset:** Chronoamperometries in 0.01 mol L⁻¹ sodium hydroxide (pH 8.0) at the potential of 0.3 V.

Properties	Pt/TiO _x	Au
Solution	NaOH 0.01 mol L ⁻¹	
Potential of Oxidation	-0.14 V	0.3 V
Limito of Quantification (mol L ⁻¹)	3.2 x 10 ⁻⁹	2.1 x 10 ⁻⁹
Limit of Detection (mol L ⁻¹)	9.8 x 10 ⁻⁹	6.8 x 10 ⁻⁹
Sensibility (A cm ⁻² mmol ⁻¹)	129.1	267.1
Electroactive Area (cm ⁻²)	1.26	2.65
Geometric Area (cm ⁻²)	2.00	2.50
Roughness Factor *	0.63	1.06

Table 1. Figures of merit, electroactive and geometric area for the Pt/TiO_x electrode and Au CDtrode, for the oxidation of glycerol to 0.01 mol L⁻¹ on sodium hydroxide solution.

* The roughness factor is a way of expressing the homogeneity of the electrochemical area, dividing the electroactive area by the geometric area.

A comparison between Pt and gold can be found in Table 1. As the data shows, CDtrode (pH 8.0) has high sensibility since that presents a lower limit of detection (LD) and quantification (LQ), calculated by the equations $LD=3S/m$ and $LQ=10S/m$, where m is the angular coefficient of the line, which indicates the sensitivity of the method, obtained by the equation of the line obtained by the calibration curve, and S is the standard deviation of the chronoamperometry of the blank of the analyte, that is, without the addition of glycerol. The values are: $LD_{Au} = 6.8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ and $LD_{Pt} = 9.8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. After carrying out the described preliminary studies, we started to immobilize the lipase onto the CDtrode surface. The voltammetric profile for the CDtrode modified by lipase (0.05 mg L⁻¹ of lipase or 0.125 U/mg) presents a capacitive response, with suppression of the gold faradaic signals.

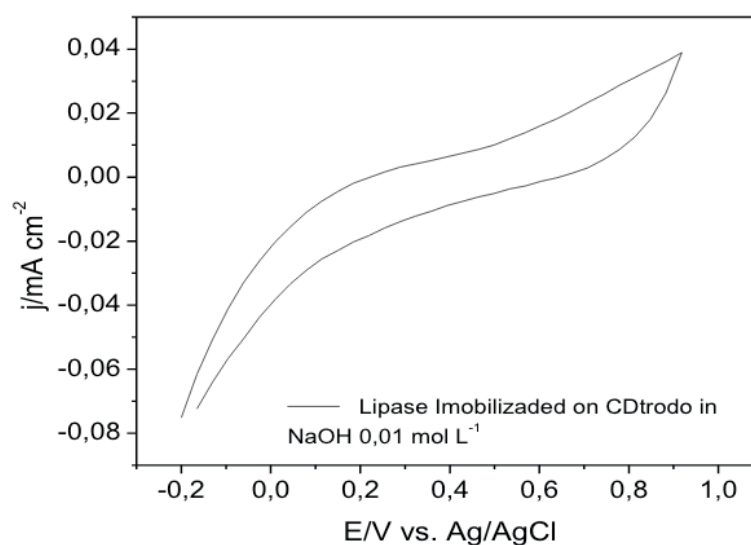


Figura 5. Ciclic Voltammetry Scanning to CDtrode with immobilized lipase on NaOH 0.01 mol L⁻¹ solution.

Figure 6 shows two MEV images, representing the CDtrode before and after the surface modification. The modification of the surface is clearly observed by the surface presence of islands.

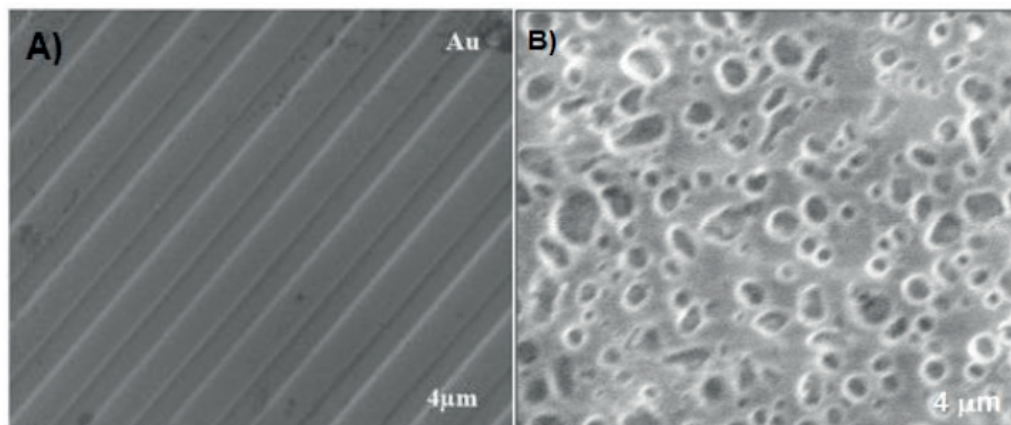


Figure 6. Scanning Electron Microscopy image in region of gold **A)** before and **B)** after the immobilization of lipase. Secondary electron energy of 20 kV and 6 kV, respectively.

Figure 7 shows a schematic representation of the biosensor. A brief resume of the chemical process can be resumed as follow: The modified electrode is putted directly at the liquid/liquid interface, in contact with the support electrolyte (aqueous phase) and the olive oil (organic phase). The immobilized enzymes form free fatty acids and glycerol. Glycerol has an important affinity with the water phase and mass transfer occurs between organic and aqueous phases. Finally, the glycerol suffers the oxidation at the gold or platinum substrate, finishing the process.

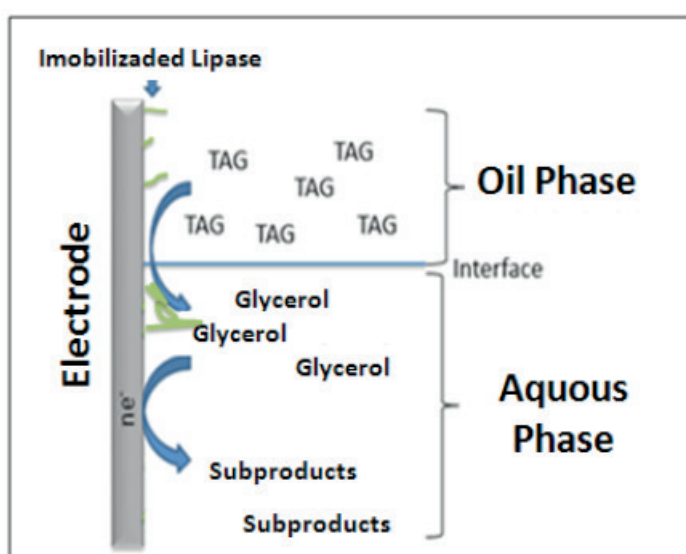


Figure 7. Scheme representing the functioning of the interfacial biosensor based on the triacylglycerol hydrolysis (TAG) catalysed by swine pancreas lipases.

The enzyme concentration was optimized, as presented in Fig. 8. Bifunctional

reagent glutaraldehyde was used to immobilize the enzymes and serum albumin was used as sacrifice molecule, mainly to form cross-linking bonds which protects the lipase, as described in literature [17].

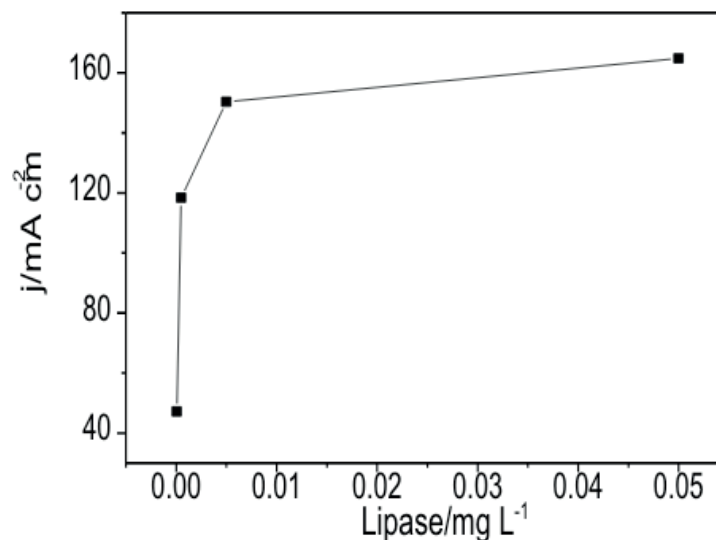


Figure 8. Graph of the effect of enzyme concentration immobilized on the CDtrodo in the biosensor response. Working potential of 0.3 V 30 °C at the interface sodium hydroxide (0.01 mol L⁻¹)/Olive Oil (2.0 ml).

Electrochemical cell was mounted as described in the schematic representation of Fig. 9.

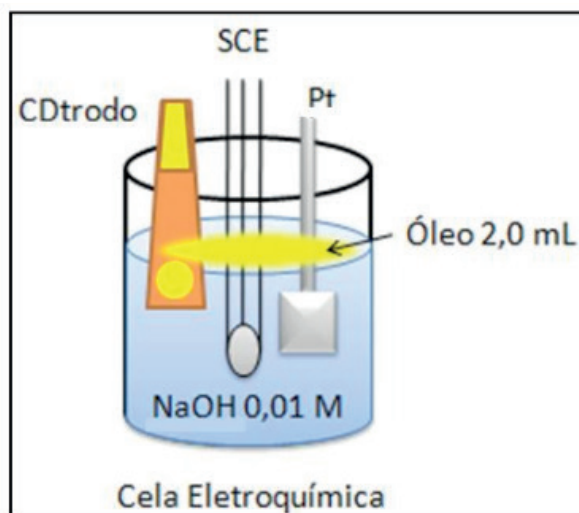


Figure 9. Schematic representation of the interface NaOH (0.01 mol L⁻¹)/olive oil (2.0 mL) in the electrochemical cell.

Chronoamperometric studies were carried out as described in Experimental Section. It is possible in Fig. 10 to see that after 30 minutes, the current density decayed until almost the initial value. This fact is maybe related to the surface poisoning, due to the formation of several reaction products during the process.

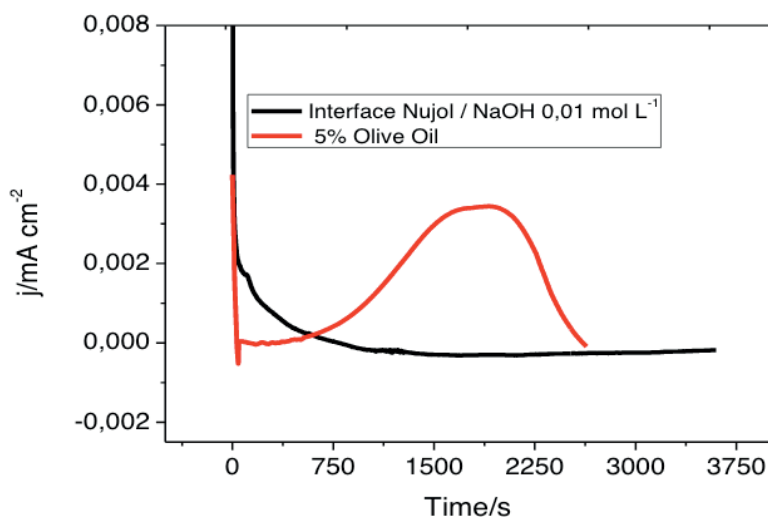


Figure 10. Chronoamperometry at the fixed potential of 0.3 V for 4000 seconds at the interface consisting of Nujol[®] (5% olive oil)/0.01 mol L⁻¹ sodium hydroxide (10 mL) at a temperature of 30 °C and gentle shaking.

Finally, the quantity of olive oil in relation to Nujol[®] was studied, varying the percentage from 5 to 75% of olive oil in the oil phase. This study can be found in Fig 11. As expected, the higher the olive oil quantity, the higher the oxidation currents. Also, it is possible to observe that the minimum olive oil quantity was 5%.

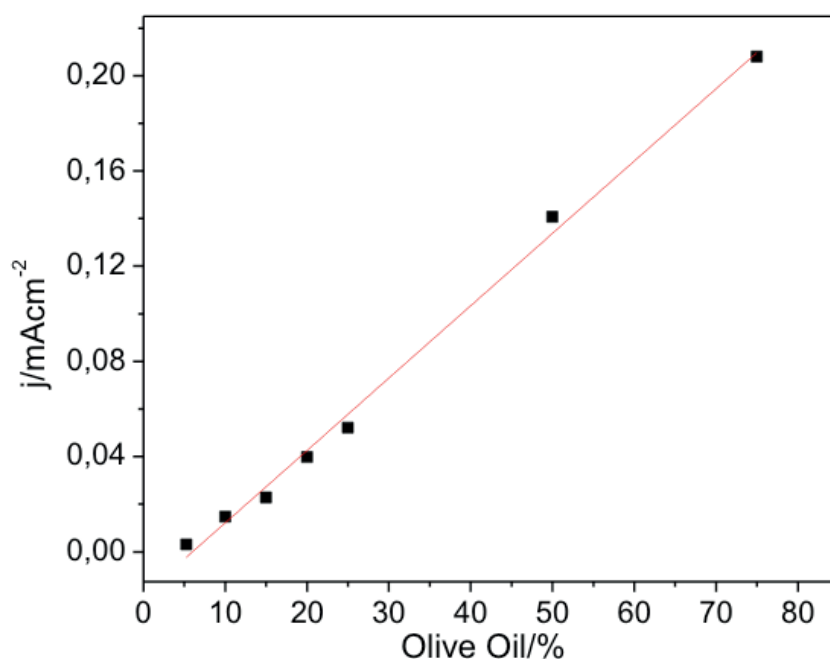


Figure 11. Percentage of olive oil of 5, 10, 15, 20, 25, 50 and 75% in 2.0 mL of Nujol[®] as a function of the response in the current density.

A decrease in the current density value was observed from the addition of 50% of olive oil to Nujol[®]. Such phenomenon may be due to the poisoning of the surface of the gold electrode by the oxidation by-products of glycerol. However, in other studies the

same behavior was observed in hydrolytic reactions catalyzed by lipases in reverse micelle systems. In these cases, the decrease in activity is not well understood, with the possibility of enzymatic deactivation, inhibition by formed products such as fatty acids and chemical equilibrium effects [18]. The enzyme initially exhibits a behavior of Michaelis-Menten up to the concentration of 75% of olive oil. The values obtained for $V_{m_{ax}}$ of 1689 $\mu A\ cm^{-2}$ and K_M were approximately 20%.

4 | CONCLUSION

It was possible to conclude that the indirect detection of olive oil was successfully carried out at a concentration of 5% in Nujol®, using a gold CDtrode modified by oil-active enzymes as working electrode. The measurement was named “indirect” due to the direct detection of Glycerol molecules, which is produced by the *in-situ* hydrolysis of olive-oil. The substrate was responsible to the electrochemical detection *per se*. In relation to the response time, the proposed biosensor allows the detection after 8 minutes, less time than that used in colorimetric methods. This type of experiment can open new possibilities in analytical chemistry.

REFERENCES

- [1] Z. Samec, V. Marecek, and J. Weber, Charge-Transfer between 2 Immiscible Electrolyte-Solutions .2. Investigation of Cs+ Ion Transfer across the Nitrobenzene-Water Interface by Cyclic Voltammetry with Ir Drop Compensation., Journal of Electroanalytical Chemistry 100(1-2) (1979) 841-852.
- [2] Z. Samec, Charge-Transfer between 2 Immiscible Electrolyte-Solutions .1. Basic Equation for the Rate of the Charge-Transfer across the Interface. , Journal of Electroanalytical Chemistry 99(2) (1979) 197-205.
- [3] J. Koryta, Ion Transfer across Water - Organic-Phase Boundaries and Analytical Applications, Ion Sel Electrode R 5(2) (1983) 131-164.
- [4] D.P. Zhan, X. Li, W. Zhan, F.R.F. Fan, A.J. Bard, Scanning electrochemical microscopy. 58. Application of a micropipet-supported ITIES tip to detect Ag(+) and study its effect on fibroblast cells, Anal Chem 79(14) (2007) 5225-5231.
- [5] R.P. Silva, M. Maynard, H. Suffredini, Ferrocene partition calculation in a biodiesel/water interface using electrochemical methods, Ionics 20(8) (2014) 1183-1188.
- [6] A.C. Frazer, H.G. Sammons, The Formation of Mono-Glycerides and Di-Glycerides during the Hydrolysis of Triglyceride by Pancreatic Lipase, Biochem J 39(2) (1945) 122-128.
- [7] Y. Kwon, M.T.M. Koper, Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol, Anal Chem 82(13) (2010) 5420-5424.
- [8] J.F. Gomes, F.B.C. de Paula, L.H.S. Gasparotto, G. Tremiliosi, The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media, Electrochim Acta 76 (2012) 88-93.
- [9] J.F. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on

Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media, *Electrocatalysis* 2(2) (2011) 96-105.

[10] E.C. Raffensperger, ELEVATED SERUM PANCREATIC ENZYME VALUES WITHOUT PRIMARY INTRINSIC PANCREATIC DISEASE*, *Annals of Internal Medicine* 35(2) (1951) 342-351.

[11] C.Y. Jeong, Y.D. Han, J.H. Yoon, H.C. Yoon, Bioelectrocatalytic sensor for triglycerides in human skin sebum based on enzymatic cascade reaction of lipase, glycerol kinase and glycerophosphate oxidase, *J Biotechnol* 175 (2014) 7-14.

[12] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From glycerol to value-added products, *Angew Chem Int Edit* 46(24) (2007) 4434-4440.

[13] C.A. Martins, M.J. Giz, G.A. Camara, Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, *Electrochim Acta* 56(12) (2011) 4549-4553.

[14] L. Roquet, E.M. Belgsir, J.M. Leger, C. Lamy, Kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol as Investigated by Chromatographic Analysis of the Reaction-Products - Potential and Ph Effects, *Electrochim Acta* 39(16) (1994) 2387-2394.

[15] J.F. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media., *Electrocatalysis* 2 (2011) 96 - 105.

[16] M. Avramov-Ivić, J. Leger, C. Lamy, V. Jović, S. Petrović, The electro-oxidation of glycerol on the gold (100)-oriented single-crystal surface and poly crystalline surface in 0.1 M NaOH, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 308(1) (1991) 309-317.

[17] V. Minovska, E. Winkelhausen, S. Kuzmanova, Lipase immobilized by different techniques on various support materials applied in oil hydrolysis, *Journal of the Serbian Chemical Society* 70(4) (2005) 609-624.

[18] C.L. Chiang, S.W. Tsai, Application of a recycle dialysis system in a reversed micellar reactor. , *Journal of chemical technology and biotechnology* 54(1) (1992.) 27-32.

DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE GRAFENO EM SUPORTE DE SÍLICA MESOCELULAR

Data de aceite: 16/12/2019

Marielly Lemes Gonçalves

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

Cristiane de Araújo da Fonseca

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

Maria Clara Hortencio Clemente

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

Gesley Alex Veloso Martins

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

RESUMO: Desde sua obtenção através de processos mecânicos o grafeno tem despertado muito interesse científico devido à peculiaridade das suas propriedades na eletroquímica, em dispositivos ópticos, sua condutividade térmica, alta mobilidade de elétrons em temperatura ambiente além dos efeitos de natureza quântica que este material apresenta. Até o presente momento vários métodos de obtenção do grafeno já foram desenvolvidos tais como esfoliação mecânica, redução química e deposição química de vapor (CVD). Neste trabalho são apresentados resultados de CVD utilizando etanol como doador de carbono para deposição de grafeno em matriz de sílica

mesocelular (MCF) impregnada com 10 % (m/m) de óxidos de ferro. Foram sintetizados 3 diferentes materiais variando o percentual de Ferro impregnado ao suporte MCF. A CVD foi realizada no equipamento AMI-90R onde era estabelecido controle sobre o tratamento térmico, fluxo e troca de gases e monitoramento em tempo real das massas resultantes da deposição por meio de um espectrômetro de massas. Os testes foram feitos utilizando 2 mg do suporte Fe/MCF e o envio de 1 e 5 pulsos de 10 μ L de etanol. Um único pulso foi suficiente para saturar o suporte com grafeno. A MCF foi caracterizada por Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e MET que reforçaram a sua estrutura mesocelular e a formação de grafeno foi comprovada por espectroscopia de massas e espectroscopia Raman.

PALAVRAS-CHAVE: MCF, sílica, espuma mesocelular, grafeno, CVD.

CHEMICAL DEPOSITION OF GRAPHENE ON MESOCELLULAR SILICA SUPPORT

ABSTRACT: Since its obtaining through mechanical processes graphene has aroused much scientific interest due to the peculiarity of its properties in electrochemistry, optical devices, its thermal conductivity, high electron mobility at room temperature and the quantum nature effects that this material presents. To

date, various methods of obtaining graphene have been developed such as mechanical exfoliation, chemical reduction and chemical vapor deposition (CVD). In this work, the results of CVD using ethanol as carbon donor for the deposition of graphene in the mesocellular silica matrix (MCF) impregnated with 10 % (w/w) iron oxides are presented. Three different materials were synthesized by varying the percentage of iron impregnated to the MCF support. The CVD was performed in the AMI-90R equipment where control was established on the heat treatment, gas flow and exchange and real time monitoring of the masses resulting from the deposition by means of a mass spectrometer. The tests were performed using 2 mg of Fe / MCF support and sending 1 and 5 pulses of 10 μ L of ethanol. A single pulse was sufficient to saturate the support with graphene. MCF was characterized by nitrogen adsorption / desorption isotherms and MET that reinforced its mesocellular structure and graphene formation was confirmed by mass spectroscopy and Raman spectroscopy.

KEYWORDS: MCF, silica, mesocellular foam, graphene, CVD.

1 | INTRODUÇÃO

Grafeno é um material com a espessura de um átomo sendo constituído de um único plano atômico de grafite suficientemente isolado de seu ambiente. Consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 (GEIM, 2009; VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016).

Antes da sua descoberta, tinha-se uma visão puramente teórica sobre o grafeno usada apenas para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, por se acreditar que a sua estrutura seria instável uma vez que a natureza proíbe o crescimento de cristais de baixa dimensão. De fato, esta impossibilidade de produzir cristais de duas dimensões existe, mas não impede que estes sejam feitos artificialmente (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016; GEIM, 2009).

A primeira obtenção do grafeno se deu através de processos mecânicos de clivagem manual realizada por Novoselov *et. al.* (2004) e, daí em diante, aliado ao desenvolvimento científico, diversos métodos para produção de grafeno vêm sendo desenvolvidos e continuamente melhorados.

O grande interesse científico em volta do grafeno se deve às suas propriedades peculiares que lhe conferem ampla possibilidade de aplicações. É o material mais fino conhecido no universo e o mais forte já medido (GEIM, 2009). Vieira Segundo & Vilar (2016) ressaltam que a sua mobilidade eletrônica é mais elevada que a do silício, condutividade térmica mais alta que a do cobre e área superficial maior que a observada para o grafite.

Suas notáveis propriedades podem ter uma série de aplicações em vários campos, como nano e bioeletrônica, dispositivos de cristais líquidos, atuadores,

células solares, dispositivos de emissão de campo, transistores de efeito de campo e ultracapacitores (RAVANI *et al.*, 2013; PAUL *et al.*, 2011).

Até o presente momento vários métodos de obtenção do grafeno já foram desenvolvidos. Podemos citar como exemplos alguns métodos físicos como a esfoliação mecânica (NOVOSELOV *et al.*, 2004), e métodos químicos como a redução química do óxido de grafite e a deposição química de vapor (CVD) (LI *et al.*, 2009).

Neste trabalho são apresentados resultados de CVD utilizando etanol como doador de carbono para deposição de grafeno em matriz de sílica mesocelular (MCF) impregnada com 10 % (m/m) de óxidos de ferro. O suporte utilizado é um material mesoporoso com paredes contendo domínios de material microporoso do tipo mordenita.

2 | METODOLOGIA

Para síntese do suporte utilizou-se como fonte de silício o tetraetilortosilicato (TEOS) e como direcionador de estrutura mesoporosa o copolímero bloco Pluronic P-123 previamente suspenso em uma solução ácida e Heptano para formação da estrutura MCF (Mesoporous cellular foam), sendo utilizados 1,5 g de P₁₂₃, 51,0 mL de solução HCl 1,3M + NH₄F 0,009M, 3,1 g de TEOS e 23,0 g de Heptano. Formou-se assim um gel que foi envelhecido por 24 h a temperatura de 25 °C e, em seguida, foi adicionado a ele mordenita recém-sintetizada de forma que 20% dos átomos de silício da reação fossem originados da estrutura microporosa da mordenita e o restante do TEOS. Após 30 minutos de agitação magnética o gel foi tratado hidrotermicamente em autoclave de aço revestidas com teflon, por 24 horas a 100 °C.

Ao fim do tratamento o produto foi lavado com água destilada, seco ao ar e o pó resultante calcinado a 500 °C por 8 h para produzir o material de espuma siliciosa mesocelular (MCF) que passou ainda por uma lavagem com tolueno e tratamento sob refluxo de 100 mg de amostra, 10 mL de tolueno e 0,1 mL de aminopropiltietoxisilano APTES.

A impregnação de óxido de ferro nas amostras de MCF se deu pelo preparo inicial de uma solução estoque de Fe(NO₃)₃·9H₂O 0,1 molar. Em um tubo de ensaio foram colocadas 40 mg da MCF e adicionadas 1 mL de etanol seguida de 0,18 mL da solução estoque de ferro para obtenção de MCF impregnada com ferro no percentual de 2,5 %. Para os percentuais de 5,0 % e 10,0 % foram utilizados 0,36 mL e 0,72 mL respectivamente. As suspensões formadas foram ultrassonificadas por 10 minutos e secas em estufa a 50 °C.

A fim de encontrar as condições mais eficientes para a CVD realizou-se um

tratamento térmico inicial (T1) com a amostra para retirada de água e nitrato e as técnicas de TPR e TPO com as quais foi possível observar o comportamento da amostra Fe/MCF frente ao aumento de temperatura e envios de hidrogênio e oxigênio. As condições para cada tratamento seguem demonstradas na Figura 1 a seguir.

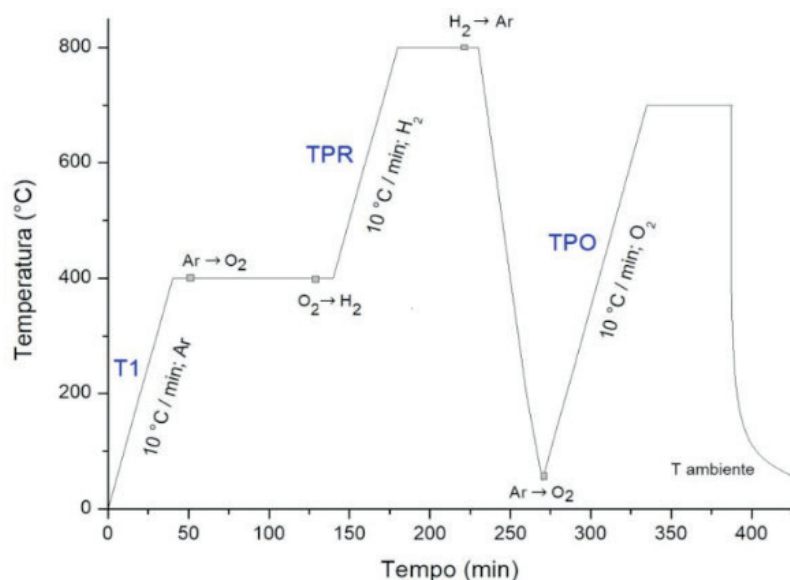


Figura 1: Tratamento térmico

Para realização da CVD de etanol, utilizou-se o equipamento AMI-90R conectado a dois monitores nos quais foi possível controlar o tratamento térmico, o fluxo e as trocas de gases ao mesmo tempo em que se monitoravam as massas resultantes da deposição através de um espectro de massas. O esquema de montagem do equipamento utilizado encontra-se ilustrado na Figura 2.



Figura 2. Equipamento AMI-90R

Foi utilizado um sistema de leito fixo constituído de um tubo em U (reator) acoplado ao forno do equipamento ao qual foram colocadas 2 mg da amostra Fe/

MCF. O tratamento e envio de etanol para o processo de deposição química de vapor segue demonstrado no gráfico da Figura 3. Foram realizados testes com o envio de 1 e 5 pulso de 10 μL de etanol para comparação.

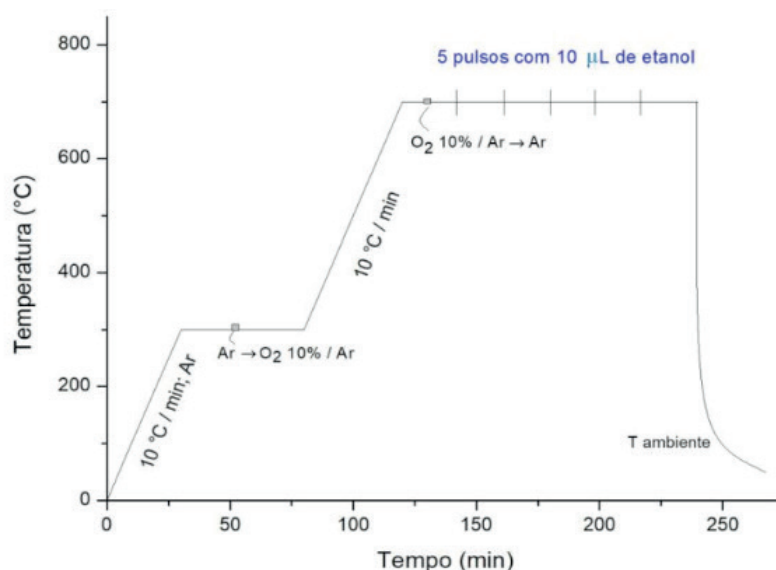


Figura 3. Tratamento CVD de etanol.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diâmetro médio de poros da matriz silícica mesocelular utilizada está em torno de 15 nm confirmados por H-MET e análises texturais por adsorção de N₂ a baixa temperatura (Figura 4). A análise textural da MFC calcinada revela isotermas de adsorção e dessorção tipo IV, características de material mesoporoso.

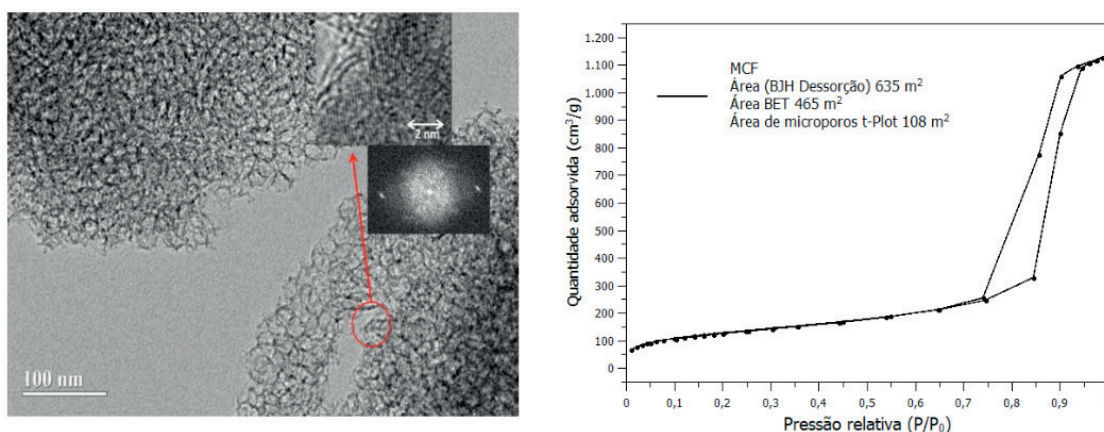


Figura 4. H-MET de MCF micro-meso estruturada e Adsorção de N₂ a 77K.

Análises de Fluorescência de Raios X (EDX-XRF), utilizadas para verificação da razão Fe/Si das amostras sintetizadas com os diferentes percentuais (m/m) teóricos de óxidos de ferro, revelaram os valores expressos na Tabela 1.

	2,5%	5,0%	10,0%
Si	94,317	90,407	81,387
Fe	5,683	9,593	18,613

Tabela 1: Percentuais de Si e Fe nas amostras impregnadas com diferentes percentuais de ferro.

Com relação aos tratamentos térmicos tem-se que no tratamento inicial foi observada a saída de águas de hidratação até aproximadamente 100 °C e o surgimento de novos picos nas linhas correspondentes a m/z 18 para as amostras com razão Fe/Si 0,11 e 0,23 são originados de moléculas de água mais internas e provavelmente adsorvidas à estrutura do suporte. Observa-se saída de NO₂ a partir de aproximadamente 50 °C, comprovada pelos fragmentos 30 e 46, e a saída de NO em temperaturas mais elevadas. No TPR é possível observar a formação de água à medida que o hidrogênio é consumido e no TPO o consumo de oxigênio oriundo da oxidação do ferro.

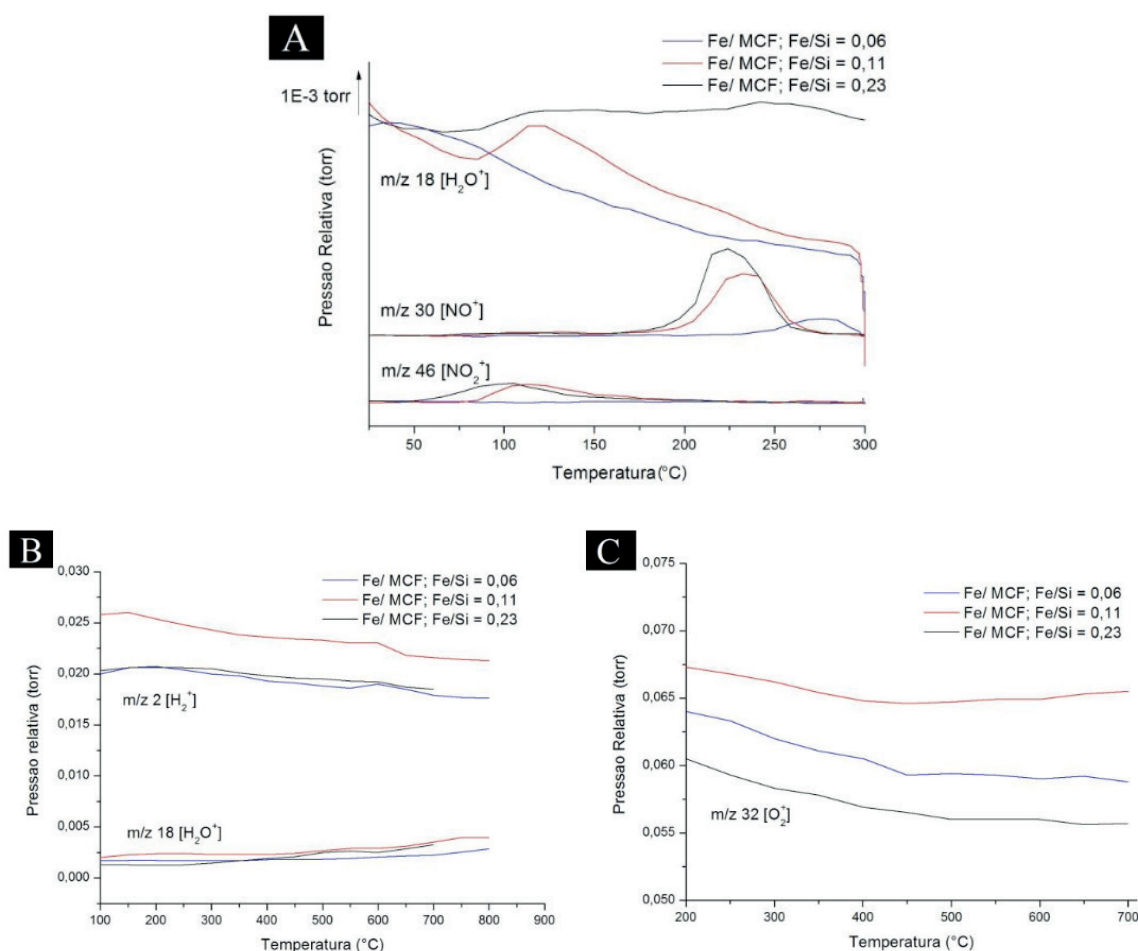


Figura 5: a) Tratamento inicial; b) TPR; c) TPO

Foi possível observar a formação de grafeno a partir da CVD de etanol nos três diferentes suportes sintetizados. Os próximos resultados aqui apresentados foram

obtidos para a amostra com razão Fe/Si = 0,23.

Os espectros de massas obtidos ao longo dos processos de tratamento e envio de etanol para a amostra com maior percentual Fe/Si indicam a ocorrência dos gases: H_2 , CH_4 , CO , e CO_2 comumente produzidos durante a formação de grafeno em óxidos de ferro, além da ausência completa de etanol já que este foi totalmente consumido no processo. A reação de decomposição do etanol pode formar uma ampla variedade de subprodutos, sendo que, quando o processo é conduzido em altas temperatura, a reação principal e termodinamicamente mais favorável $CH_3CH_2OH \rightarrow C + CO + 3H_2$ tem como principais produtos formados o H_2 e o CO , que podem ser observados no espectro de massas da Figura 6 como os picos de maior intensidade:

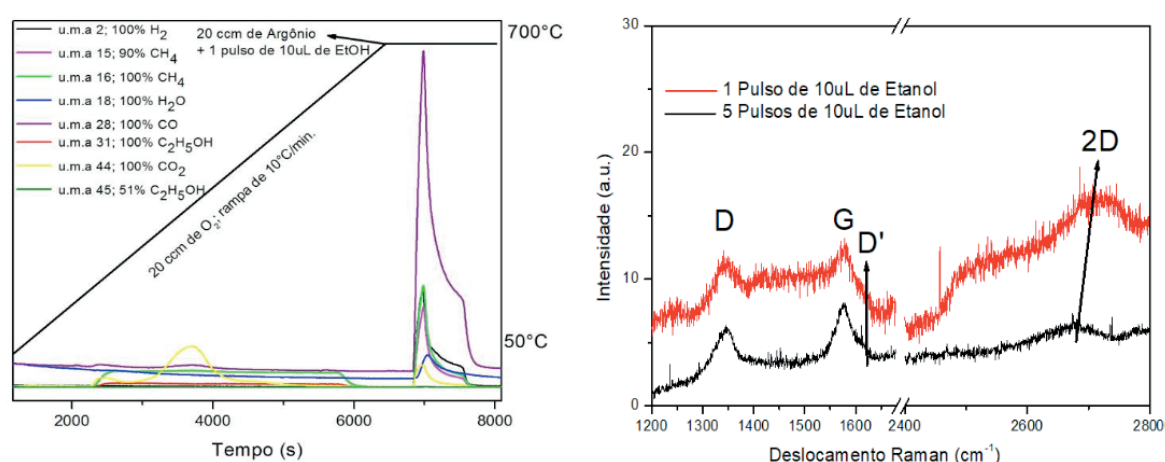


Figura 6. Espectros de massas dos gases produzidos na CVD e espectro Raman dos materiais obtidos

Os espectros Raman da amostra final intitulada Fe/MCF/GRA indicam a ocorrência de sinais relativos a grafeno comprovados pelos picos em 1360 cm^{-1} (D; Csp³ de defeito na rede), 1570 cm^{-1} (G; Csp² da rede) (LIU; WANG.C; WANG.X, 2011). O sinal em 1620 cm^{-1} sugere defeitos específicos da estrutura de grafeno.

4 | CONCLUSÕES

O suporte MCF apresentou-se eficiente como suporte de partículas de óxidos de ferro para promover o processo CVD na obtenção de estruturas de grafeno crescidas em seus poros. A saturação das 2,0 mg de suporte com grafeno foi obtida utilizando um único pulso de 10 μL de etanol. A formação de grafeno pôde ser comprovada por meio de Espectroscopia de Massas e Espectroscopia Raman.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro sob o projeto número 470227/2013-3 e à Universidade de Brasília (UnB) por todo apoio institucional.

REFERÊNCIAS

GEIM, Andre Konstantin. **Graphene: status and prospects**. Science, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.

LI, Xuesong *et al.* **Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils**. Science, v. 324, n. 5932, p. 1312-1314, 2009.

LIU, Mingzhu; WANG, Cheng; WANG, Xin. **Interface-facilitated hydrothermal synthesis of sub-micrometre graphitic carbon plates**. Journal of Materials Chemistry, v. 21, n. 39, p. 15197-15200, 2011.

NOVOSELOV, Kostya S. *et al.* **Electric field effect in atomically thin carbon films**. Science, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

PAUL, Rajat K. *et al.* **The production of oxygenated polycrystalline graphene by one-step ethanol-chemical vapor deposition**. Carbon, v. 49, n. 12, p. 3789-3795, 2011.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, Eudésio Oliveira. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, 2016.

RAVANI, Fotini *et al.* **Graphene production by dissociation of camphor molecules on nickel substrate**. Thin Solid Films, v. 527, p. 31-37, 2013.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HIS, TRY E TYR EM MONTMORILONITA SIMULANDO AMBIENTES PREBIÓTICOS

Data de aceite: 16/12/2019

Adriana Clara da Silva

Universidade Federal do Oeste da Bahia,
Programa de pós-graduação em química pura e
aplicada, Barreiras – BA.

Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro

Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centro
das ciências exatas e das tecnologias, Barreiras
– BA.

RESUMO: Nesse trabalho foi realizado um estudo de química prebiótica, ciência que estuda a origem da vida na terra. Foi utilizada uma composição de água do mar artificial inédita. O ambiente prebiótico foi simulado utilizando também a água do mar de 4,0 Ga proposta por Zaia et. al. (2012). Os testes também foram feitos em água ultrapura. A His adsorveu mais sobre o mineral em água ultrapura, Tyr e Try na água do mar de 4,0 Ga proposta por Zaia et. al. (2012). A distribuição de cargas na superfície do mineral foi estudada. A montmorilonita pura apresentou valor de pH_{PCZ} de 1,41 em água ultrapura, de 2,47 na água formulada e 1,86 na água do mar proposta por Zaia et. al. (2012). Para os sistemas mineral + His e mineral + Tyr, ambos em água do mar proposta por Zaia et. al. (2012) os valores de pH_{PCZ} foram aproximadamente iguais aos da montmorilonita pura nessa água.

Em todos os demais sistemas os valores de pH_{PCZ} foram maiores que os do mineral puro. No estudo de FTIR foram observados alguns deslocamentos de bandas. As análises térmicas mostraram que em água ultrapura, na presença dos aminoácidos, o mineral apresentou as mesmas temperaturas de perda de massa. Na água do mar, entretanto, surgiram novos picos no intervalo de temperatura referente à perda de água, mostrando que os sais presentes na água do mar formulada modificaram a forma de interação da água com a superfície do mineral.

PALAVRAS-CHAVE: Origem da vida. Montmorilonita. Adsorção. Aminoácidos.

HIS, TRY, TYR ADSORPTION STUDY IN MONTMORILONITE SIMULATING PREBIOTIC ENVIRONMENTS

ABSTRACT: In this work was carried out a study of prebiotic chemistry, science that studies the origin of life on earth. An unpublished artificial seawater composition was used. The prebiotic environment was simulated using also 4.0 Ga seawater proposed by Zaia et. al. (2012). The tests were also done in ultrapure water. His adsorbed more on the mineral in ultrapure water, Tyr and Try in 4.0 Ga seawater proposed by Zaia et. al. (2012). The charge distribution on the mineral surface was studied. Pure montmorillonite had a pH_{PCZ} value of 1.41 in

ultrapure water, 2.47 in formulated water and 1.86 in seawater proposed by Zaia et. al (2012). For the mineral + His and mineral + Tyr systems, both in seawater proposed by Zaia et. al. (2012) pH_{PCZ} values were approximately equal to pure montmorillonite in this water. In all other systems the pH_{PCZ} values were higher than those of pure mineral. In the FTIR study some band displacements were observed. Thermal analysis showed that in ultrapure water, in the presence of amino acids, the mineral presented the same mass loss temperatures. In seawater, however, new peaks emerged in the temperature range related to water loss, showing that the salts present in the formulated seawater changed the way water interacted with the mineral surface.

KEYWORDS: Origin of life. Montmorillonite. Adsorption. Amino acids.

1 | INTRODUÇÃO

Como a vida originou na terra? Como moléculas de maior complexidade foram formadas no ambiente primitivo? Essas são perguntas que acompanham a evolução humana e que ainda não podem ser respondidas por não se conhecer o exato processo ocorrido. Entretanto há muitas hipóteses que são desenvolvidas, as argumentações favoráveis e o número de possibilidades para desvendar o segredo do surgimento da vida aumentam a cada dia com a utilização de novas tecnologias. Uma hipótese bastante aceita desde sua proposta foi a sugerida por Bernal (1951), quando publicou o livro “*The Physical Basis of Life*”, no qual propôs que minerais poderiam ter desempenhado importante papel na origem da vida. Atualmente essa hipótese é avaliada por vários pesquisadores da área (ANIZELLI et al., 2015; BENETOLI et al., 2007; FARIAS et al., 2016; HAZEN, 2017; HEREDIA et al., 2017; JHA et al., 2013; KITADAI et al., 2017; LAMBERT, 2008; MARTRA et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014; PANDEY et al., 2013; PEREZGASGA et al., 2005; PONNAMPERUMA; SHIMOYAMA; FRIEBELE, 1982; ZAIA, 2004) α -Ala and β -Ala onto goethite, and vice versa. Goethite served to concentrate K and Mg cations from solution; these effects could have played important roles in peptide nucleoside formation. Goethite showed low adsorption of Gly and α -Ala. On the other hand, β -Ala (a non-protein amino acid uma vez que sugere que o processo de adsorção pelos minerais poderiam proteger biomoléculas da degradação por radiação UV e hidrólise, concentrando-as a partir de soluções diluídas e catalisando a formação de polímeros. No entanto, os estudos de química prebiótica precisam ser realizados com minerais e moléculas presentes no período que antecede o surgimento da vida na Terra. Nisbet e Sleep (2007) estabelecem um limite temporal para o surgimento da vida baseados em fatores geológicos, por análises de rochas ao sudoeste da Groenlândia, inferindo que a vida tenha surgido antes de 3,8 Ga (NISBET; SLEEP, 2001).

Considerando o período anterior a 3,8 Ga, podemos admitir um limite de

trabalho até 4,0 Ga (DODD et al., 2017), dessa maneira Hazen (2017) especifica que a raridade de um mineral nesse período limita sua significância para os estudos e cita que os argilo minerais estão entre os mais usados e os mais dominantes devido a formação dos depósitos com esses minerais em nanoescala. A montmorilonita, um desses minerais, tem sido amplamente usada (CARNEIRO et al., 2013; FARIAS et al., 2014; FERRIS, 2006; MAYÉN et al., 2019)we show that the adsorption of the prebiotic amino acids, glycine (Gly devido a sua dupla camada (COELHO; SANTOIS; SANTOS, 2007), capaz de adsorver inúmeras moléculas orgânicas e corroborar com a hipótese de Bernal.

Subunidades monoméricas, os aminoácidos, relativamente simples formam a chave da estrutura de milhares de proteínas e peptídeos, responsáveis por uma infinidade de reações químicas que ocorrem nos organismos vivos (ALBERTS et al., 2017). Na Terra prebiótica aminoácidos poderiam então ter sido adsorvidos na superfície de minerais, e essa ser uma condição determinante para a evolução molecular. Lambert, (2008) frisa a importância de caracterizar os mecanismos de adsorção, pois as informações de seletividade de adsorção em uma mistura de aminoácidos são de extrema relevância para elucidações sobre a origem da vida (LAMBERT, 2008). Os aminoácidos mais evidenciados em estudos são: glicina (HEREDIA et al., 2017; KITADAI et al., 2017; MARTRA et al., 2014; SHANKER et al., 2012), alanina (FARIAS et al., 2016; FRIEBELE; SHIMOYAMA; PONNAMPERUMA, 1980; MORO; ULIAN; VALDRÈ, 2019; PIZZARELLO; HOLMES, 2009) e histidina (BENETOLI et al., 2007; CARNEIRO et al., 2011; RODE, 1999).

Poucos estudos relacionados à origem da vida, utilizando os aminoácidos aromáticos tirosina e triptofano, são encontrados, apesar de serem considerados essenciais e fazerem parte da constituição de peptídeos e proteínas. A tirosina, com uma cadeia lateral formada por CH_2 ligada a um grupo fenol possui um caráter neutro. A adsorção desse aminoácido em quartzo e calcita e as implicações para a origem da vida foram avaliadas por Churchill e colaboradores (2004). O triptofano, com um anel fenil e indol é classificado como não polar. Ménez e colaboradores (2018), utilizando técnicas de imagem de alta resolução, obtiveram evidências da presença de Try em amostras coletadas a 153,15 m abaixo do fundo do Oceano Atlântico Norte, uma área de ocorrência de ambientes hidrotermais, e com condições tidas como favoráveis para o surgimento da vida (CHURCHILL; TENG; HAZEN, 2004; MÉNEZ et al., 2018) As possibilidades de interações de aminoácidos e minerais dependerão em grande parte das características químicas dessas moléculas orgânicas, no entanto, a organização cristalina dos minerais e os ambientes também contribuirão significativamente para o processo.

Dessa forma, o presente trabalho estudou a adsorção dos aminoácidos histidina (His), tirosina (Tyr) e triptofano (Try) (FIGURA 1) em montmorilonita em duas

águas do mar artificiais. Os dois ambientes prebióticos foram simulados utilizando composições químicas que pudessem predizer um período de 4,0 Ga. Uma água do mar artificial foi proposta por Zaia, (2012) e foi utilizada como referência, uma vez que já foi avaliada em vários trabalhos (CANHISARES-FILHO et al., 2015; CARNEIRO et al., 2017; FARIAS et al., 2016) a outra com uma composição salina quase três vezes maior que a do mar atual e com uma variedade de 10 elementos químicos presentes na formulação foi elaborada para o estudo para observar a contribuição do ambiente nos processos de adsorção.

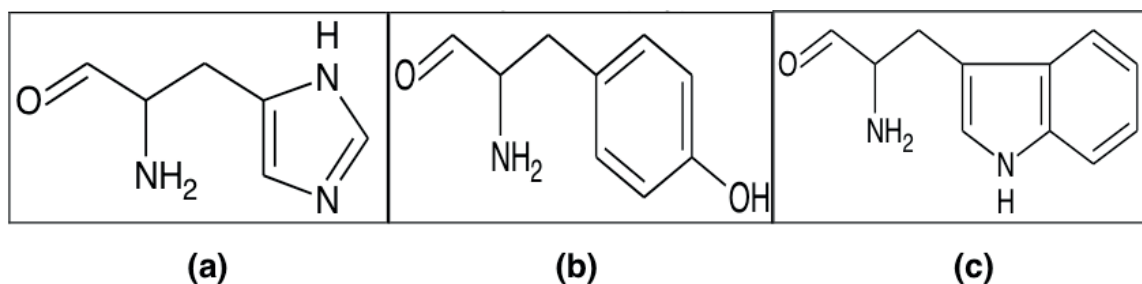


Figura 1: Molécula neutra dos aminoácidos: **(a)** Histidina (His), **(b)** Tirosina (Tyr) e **(c)** Triptofano (Try).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. A argila e os aminoácidos foram adquiridos da Sigma Aldrich e utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Água do mar artificial: A tabela 1 apresenta a composição química das duas águas do mar artificiais simulando um período de 4,0 Ga. A água do mar artificial (SWZ) foi proposta por Zaia (2012). E a água do mar artificial (SWS) foi formulada pelos autores cuja salinidade é 2,7 vezes maior que a da água do mar atual, com base na composição sugerida por Brown et al., (2004). A água do mar (SWS) foi elaborada utilizando uma série de fontes hidrotermais a partir do banco de dados InterRidge Vents (InterRidge Global Database of Active Submarine Hydrothermal Vent Fields, version 2.1), para verificar os elementos químicos e seus teores presentes nesses sistemas (BEAULIEU, et al. 2013).

Água / Período de 4,0 Ga	Concentração (g L ⁻¹)	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)
(SWZ) ^a	Na ₂ SO ₄ (0.271), MgCl ₂ ·6H ₂ O (0.500), CaCl ₂ ·2H ₂ O (2.50), KBr (0.050), K ₂ SO ₄ (0.400), MgSO ₄ (15.00)	5,69	8,54
(SWS) ^b	NaCl (46.09), MgSO ₄ (12.54), KCl (1,41) CaCl ₂ (3,04), Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O (3,78x10 ⁻³), H ₃ BO ₃ (4,50x10 ⁻³), ZnSO ₄ ·5H ₂ O (2,41x10 ⁻⁶), NaH ₂ PO ₄ (4,40x10 ⁻⁴), MnSO ₄ (1,70x10 ⁻⁷), FeSO ₄ 7H ₂ O (2,76x10 ⁻⁴)	8,42	144,4

Tabela 1. Composição das águas do mar simulando o período de 4,0 Ga e parâmetros físico-químicos de pH e condutividade elétrica.

^a (ZAIA et al., 2012), ^b formulada pelos autores. Os sais descritos estão na ordem de adição adotada.

Preparo das amostras: Os aminoácidos foram solubilizados em água ultrapura e nas duas águas do mar artificiais nas concentrações de 720 µg mL⁻¹ (His e Try) e de 450 µg mL⁻¹ (Try). A menor concentração de Tyr foi em decorrência da baixa solubilidade desse aminoácido em água (479 mg L⁻¹) (U.S National Library of Medicine). Para cada ensaio realizado em triplicata, 500 mg de montmorilonita foram adicionadas em tubos falcon de 15 mL, e adicionados 9 mL de (a) água ultrapura, SWS ou SWZ; (b) água ultrapura, SWS ou SWZ com 720 µg mL⁻¹ de His ou Try; (c) água ultrapura, SWS ou SWZ com 450 µg mL⁻¹ de Try. As amostras foram agitadas por 24 h em temperatura ambiente (~25 °C) e em seguida centrifugadas durante 15 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi utilizado para quantificação dos aminoácidos por espectrofotometria no UV e o sólido remanescente foi liofilizado para ser usado nas análises espectroscópicas e termogravimétricas.

2.2 Métodos

Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}): Em dois tubos Eppendorf de 2,5 mL foram adicionados 100 mg de montmorilonita, 250 µL de água ultrapura foram adicionados a um dos tubos e 250 µL de solução de KCl (1,0 mol L⁻¹) foram adicionados ao outro. As amostras foram agitadas por 24 h e então feita a leitura do pH. O pH_{PCZ} foi calculado usando a equação 2:

Equação 1: $pH_{PCZ} = 2 \text{ pH (KCl } 1.0 \text{ mol L}^{-1}) - \text{pH (água ultrapura)}$

O procedimento foi feito para a montmorilonita pura e para as modificadas nos sistemas estudados (adaptado de (CANHISARES-FILHO et al., 2015).

Quantificação dos aminoácidos por espectroscopia UV: A concentração dos

aminoácidos na solução de equilíbrio após o processo de adsorção foi determinada através de medidas de absorbância obtidas utilizando espectrofotômetro modelo UV-VIS Cary 100 marca Varian, em 215, 220 e 224 nm para His, Try e Tyr respectivamente, mediante a utilização de uma curva analítica. Para calcular a quantidade de analito adsorvido nas montmorilonita foi utilizada a Equação 1:

$$\text{Equação 2: } \frac{C_{\text{adsorvido}}}{\mu\text{g}} = C_{\text{inicial}} - C_{\text{solução}}$$

Onde,

$$C_{\text{solução}} = C_{\text{inicial}} \frac{Abs_{\text{amostra}}}{Abs_{\text{inicial}}}$$

Onde C é a concentração do aminoácido e Abs é a absorbância no comprimento de onda específico.

Análise termogravimétrica: As curvas TG-DTG-TGA das amostras foram obtidas utilizando 10 mg da amostra, a partir de um equipamento Shimadzu DTG – 60, na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹. Os gráficos foram plotados e analisados usando o programa Origin (8.5, 2010).

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos a partir de um espectrômetro Shimadzu, modelo IRAffinit, utilizando pastilhas de KBr, resolução espectral de 4 cm⁻¹ na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ após 95 aquisições. Os espectros de FT-IR foram analisados usando o programa Origin (8.5, 2010).

Análise estatística: A análise de variância foi feita usando o Sisvar e Tukey para comparação de médias ao nível de significância de p<0,05.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os resultados do processo de adsorção dos aminoácidos His, Try e Tyr dissolvidos em água ultrapura e nas águas do mar SWS e SWZ. A His foi o aminoácido que adsorveu em maior quantidade sobre a argila, 86,7%, quando solubilizado em água ultrapura. Nessa mesma condição Try adsorveu 64,4% e Tyr 43,1%. Analisando as cargas nos grupos funcionais dos aminoácidos, His (grupo R carregado positivamente), Try (grupo R aromático apolar) e Tyr (grupo R aromático polar em pH alto), o grau adsorção de cada um sobre a montmorillonita ocorreu de maneira sequencial lógica. Outros trabalhos já haviam constatado a maior afinidade da His com argilas, em função do seu grupo R carregado positivamente, frente a outros aminoácidos com grupos R sem carga (LAHAV; CHANG, 1976; PAECHT-HOROWITZ, 1978; BENETOLI et al., 2007; LAMBERT, 2008).

Houve um decréscimo considerável nas quantidades adsorvidas quando foi utilizada SWS, os teores foram de 48,3%, 46,4% e 14,3% para His, Try e Tyr respectivamente. Considerando a elevada quantidade de sais nesse sistema, como exemplo NaCl, a menor adsorção pode ser justificada por esse fato. Com a presença dos sais dissolvidos nessa água do mar, esses competem pelos sítios de adsorção no mineral. Um outro fator que pode ser atribuído à baixa adsorção é a interação entre os íons dos sais solubilizados e aminoácidos. Farias et al., (2014) discutiram que a adsorção dos aminoácidos Gly, α -Ala e β -Ala decresceram quando a salinidade foi aumentada de 10 para 100% da composição da água do mar atual, comprovando a formação de complexos com metais salinos. Analogamente, na Terra prebiótica a composição da água do mar pode ter desempenhado um papel determinante nas reações e mecanismos que levaram ao surgimento da vida.

Água do mar	His	Try	Tyr
SWS ^a	6,26 \pm 0,20Ca	6,02 \pm 0,34Ba	1,16 \pm 0,34B
SWZ ^b	7,44 \pm 0,31Bb	8,72 \pm 0,05Aa	3,86 \pm 0,05A
UW ^c	11,23 \pm 0,21Aa	8,35 \pm 0,21Ab	3,49 \pm 0,21A

Tabela 2. Quantidade (mg) de histidina (His), tirosina (Tyr) e triptofano (Try) adsorvida em 1 g de montmorilonita.

Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão, para um número de três experimentos. ^aÁgua do mar artificial de 4,0 Ga formulada ^bÁgua do mar artificial de 4,0 Ga preparada como descrito por Zaia et al., (2012). ^cÁgua ultrapura. Para os ensaios com histidina e triptofano, 500 mg de montmorilonita e 6,48 mg do aminoácido foram dissolvidos em 9 mL de água do mar, ou ultrapura, resultando numa concentração de 720 $\mu\text{g mL}^{-1}$ do aminoácido (12,96 mg/g). Para a tirosina, devido à sua baixa solubilidade, foram utilizadas 4,05 mg, resultando numa concentração de 450 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (8,1 mg/g). Análise estatística, ao nível de significância de $p < 0,05$. Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas na coluna não se diferem entre si (Comparação entre o comportamento do mesmo aminoácido nas águas do mar). Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas na linha não diferem entre si (Comparação entre o comportamento dos aminoácidos na mesma água do mar). A adsorção da tirosina não foi comparada com os demais aminoácidos.

Fonte: Autor.

A Tyr foi o aminoácido que adsorveu em menor quantidade, nos três sistemas estudados. Basiuk e Gromovoy (1996), estudaram a adsorção de aminoácidos em sílica e constataram que a 19°C a tirosina apresenta um valor de constante de equilíbrio < 1 e valores positivos de energia livre de Gibbs, sugerindo que o processo de adsorção é termodinamicamente desfavorável (BASIUK; GROMOVOY, 1996). Um dos fatores que pode ter influenciado a baixa extensão do processo de adsorção da Tyr, em comparação a His e Try, foi sua baixa solubilidade em água em decorrência do seu forte caráter apolar em pH baixo, concedido pela presença do anel aromático em sua estrutura (Figura 1c). Apesar da presença de oxigênios disponíveis para formar ligações de hidrogênio, em SWS o grupo COOH está protonado em virtude do pH do meio (Tabela 3), o que dificultou ainda mais a interação da Tyr com a água

nesse sistema.

Canhisares-Filho e colaboradores (2015) ao estudarem a adsorção de bases de ácidos nucleicos em ferridrita observaram que a alta adsorção da adenina em relação a timina e a uracila não era satisfatoriamente explicada pela ação das forças eletrostáticas atuantes entre mineral carregado negativamente e adenina carregada positivamente. Os autores observaram que a ordem de adsorção era inversa à solubilidade das bases em água destilada e sugeriram esse como sendo um dos principais fatores que influenciaram o processo de adsorção. No presente trabalho é cabível fazer a mesma correlação, pois, a solubilidade dos aminoácidos em água destilada, a 25°C segue a seguinte ordem, His (40,19 g/L) >> Try (10,14 g/L) > Tyr (0,45 g/L), condizente com a ordem de adsorção observada, His > Try > Tyr.

A Tabela 3 apresenta um resumo das condições do estudo em relação aos valores de pH dos sistemas, do pH_{PCZ} da montmorilonita e das cargas sobre a superfície da argila. O pH_{PCZ} da montmorilonita natural foi de 1,41, mesmo valor obtido para o mineral quando agitado em água ultrapura e semelhante ao determinado por (CARNEIRO *et al.*, 2013), os resultados evidenciam que não há alteração mineralógica nessa condição. Um aumento no valor do pH_{PCZ} da argila foi observado em todos os sistemas estudados, com destaque para o sistema com Try mais SWS.

Nos três sistemas, na presença do aminoácido Try, a montmorilonita apresentou valor de pH_{PCZ} ligeiramente acima da faixa de pH estudada ($\text{pH}_{\text{final}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$). As concentrações de H^+ e OH^- mudam na superfície do mineral em função do sistema químico estabelecido, dessa forma altera-se o valor de PCZ (Kraepiel e Morel, 1998). Portanto, nessas condições a superfície do mineral estava carregada positivamente, ocorrendo forças de repulsão eletrostáticas entre a superfície protonada do material e as moléculas de aminoácidos carregadas positivamente. Entretanto, a carga negativa permanente desse mineral é o fator mais importante a ser considerado, e a adição de íons com cargas positivas ao sistema ocasiona a adsorção dos mesmos, e esses agora por localizarem-se nas entrecamadas causam uma diminuição do espectro de carga permanente negativa.

Para a montmorilonita + Tyr em água ultrapura, em SWZ e em SWS os valores de pH_{PCZ} ficaram muito próximos do pH final das amostras. Na presença da His, em SWZ e UW a montmorilonita apresentou valores de pH_{PCZ} próximos do observado para a argila natural. Maiores valores de pH para os sistemas com SWS eram previstos, pois o maior teor de NaCl dessa água do mar promoveu um efeito de força iônica no meio mantendo o pH mais elevado. Mudanças no ponto de carga zero dependem dos teores de espécies carregadas presentes no sistema (CARNEIRO *et al.*, 2013), entretanto é preciso lembrar que a montmorilonita é um mineral 2:1 e nesse caso exibe uma carga permanente negativa que só é alterada se houver efetivamente a entrada de cargas positivas entre suas entrecamadas (Picini e Avena, 2013).

pH do sistema		Amostra	pH							
NATU-RAL		MONT.	1,41*	-	-	-	-	-	-	-
		HIS (PI) [?]	+	+	+	+	+	+	7,59**	-
		TRY (PI) [?]	+	+	+	+	5,89**	-	-	-
		TYR (PI) [?]	+	+	+	+	5,66**	-	-	-
SWS ^a	8,42 ^Δ	MONT. (PURA)	+	2,47 [@]	-	-	-	-	-	-
	[3,43-2,86] [#]	MONT. + HIS	+	+	3,37 [@]	-	-	-	-	-
	[2,93-2,28] [#]	MONT. +TRY	+	+	3,68 [@]	-	-	-	-	-
	[2,93-2,79] [#]	MONT. +TYR	+	2,72 [@]	-	-	-	-	-	-
SWZ ^b	5,69 ^Δ	MONT. (PURA)	1,86 [@]	-	-	-	-	-	-	-
	[2,36-2,27] [#]	MONT. + HIS	1,84 [@]	-	-	-	-	-	-	-
	[2,30-2,24] [#]	MONT. +TRY	+	2,57 [@]	-	-	-	-	-	-
	[2,11-2,01] [#]	MONT. +TYR	1,86 [@]	-	-	-	-	-	-	-
UW ^c	5,88 ^Δ	MONT. (PURA)	1,41 [@]	-	-	-	-	-	-	-
	[2,45-2,37] [#]	MONT. + HIS	1,56 [@]	-	-	-	-	-	-	-
	[2,43-2,21] [#]	MONT. +TRY	+	2,75 [@]	-	-	-	-	-	-
	[1,87-2,03] [#]	MONT. +TYR	1,98 [@]	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3. Carga da montmorilonita, valores de pH(PCZ) do mineral natural e do mineral modificado em todos os sistemas estudados e ponto isoelétrico dos aminoácidos.

^aÁgua do mar artificial de 4,0 Ga formulada. ^bÁgua do mar artificial de 4,0 Ga preparada como descrito por Zaia et al., (2012) ^cÁgua ultrapura. *pH_(PCZ) da montmorilonita sem tratamento, determinado experimentalmente.

** (NELSON; COX, 2014). #[pH inicial-pH final]. ^ΔpH da água do mar antes da adição do mineral. [?]Ponto isoelétrico. [@]pH_(PCZ) da montmorilonita naquele sistema.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos das amostras para melhor elucidar as interações entre os aminoácidos e a montmorilonita. Não houve alteração no perfil dos espectros de FTIR quando comparados entre argila natural, em água ultrapura, SWS e SWZ sem a presença dos aminoácidos. Foi possível verificar um pequeno deslocamento de banda nas regiões indicativas da presença de OH de água, 3640 cm⁻¹ e 3410 cm⁻¹, no espectro do mineral em SWS, sugerindo que os sais presentes nessa água do mar modificaram a forma como a água interage com a superfície da argila. Os resultados das análises por FTIR da argila na presença dos aminoácidos (His, Try e Tyr) não mostraram alterações na estrutura da montmorillonita, sugerindo que ocorrência de adsorção física entre as espécies é possibilitada por interações eletrostáticas entre a superfície da argila e os grupos carregados dos aminoácidos, como observado nos resultados da tabela 3.

O perfil térmico da montmorilonita nos sistemas com os aminoácidos His e Tyr em água ultrapura e SWS foi obtido utilizando a análise termogravimétrica. Para o mineral natural, verificou-se um primeiro evento de perda de massa em 80°C, um segundo em 100°C, característicos de perda de água de hidratação, adsorvida

na superfície do mineral. Outro evento ocorreu a 600°C, atribuído ao processo de decomposição característico dos argilominerais, nos quais ocorrem rupturas das hidroxilas estruturais (desidroxilação), seguido de liberação de água e, por fim, colapso da estrutura (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013; ROSSETTO *et al.*, 2009).

Os termogramas DTG da montmorilonita na presença dos aminoácidos em água ultrapura e SWS apresentaram diferenças em relação ao mineral natural. A presença dos aminoácidos em água ultrapura e SWS deslocou a temperatura do primeiro evento de perda de massa para valores menores de temperatura e para água ultrapura o segundo evento em aproximadamente 100°C não foi observado, quando comparado à montmorillonita pura. Podemos inferir que esse deslocamento para temperaturas inferiores possa ter sido provocado devido as interações entre os aminoácidos e a superfície do mineral, e que são eletrostáticas como mostrado na tabela 3. Em SWS, ocorreu não só o deslocamento do pico da diferencial para valores menores de temperatura para o primeiro evento, como também deslocou o segundo 24°C a mais quando comparado à montmorilonita pura. Esse deslocamento para uma temperatura maior justifica o deslocamento ocorrido no espectro de infravermelho, na região de OH, quando o sistema foi em SWS, implicando em uma interação dos sais com o mineral e provável diminuição no quantitativo de moléculas de água.

Sistema	Aminoácido	1° Evento (°C)	2° Evento (°C)	3° Evento (°C)
Montmorillonita Pura	-----	80	100	600
Mont+SWS	Histidina	74	124	600
	Triptofano	73	124	605
Mont+Ultrapura	Histidina	70	----	604
	Triptofano	68	----	605

Tabela 4. Temperatura dos eventos observados para a análise térmica da montmorillonita pura e após o processo de adsorção da histidina e da tirosina em água ultrapura e água do mar artificial de 4,0 Ga – SWS.

Fonte: Autor.

Possivelmente, a presença dos sais dificultou a saída das moléculas de água localizadas dentro das lamelas do mineral, justificando a necessidade de uma temperatura maior para eliminação dessa água.

4 | CONCLUSÃO

O processo de adsorção mostrou que a His adsorveu mais em água ultrapura (86,7%). A adsorção de Try e Tyr em água ultrapura e água do mar de 4.0 Ga proposta por (ZAIA, D. A.M., 2012) não foram estatisticamente diferentes. A adsorção

é reduzida quando os teores de sais em água do mar são elevados. Para os sistemas mineral + His e mineral + Tyr, ambos em água do mar proposta por Zaia *et al.* (2012) os valores de pH_{PCZ} foram aproximadamente iguais aos da montmorilonita pura nessa água. Um pequeno aumento no valor do pH_{PCZ} do mineral foi observado em todos os demais sistemas estudados.

As análises por FTIR mostraram que os aminoácidos não causaram mudanças na estrutura do mineral. As curvas de DTG da montmorilonita nos sistemas com os aminoácidos em água do mar SWS e em água ultrapura apresentam diferenças em relação ao mineral natural. As análises térmicas mostraram que em água ultrapura, na presença de His e Try, o mineral apresentou temperaturas de perda de massa menores que as observadas para o mineral natural. Na água do mar surgiram novos picos no intervalo de temperatura referente à perda de água, mostrando que os sais presentes na água do mar modificaram a forma de interação da água com a superfície do mineral.

REFERÊNCIAS

- ANIZELLI, P. R. et al. **A Prebiotic Chemistry Experiment on the Adsorption of Nucleic Acids Bases onto a Natural Zeolite.** *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, v. 45, n. 3, p. 289–306, 2015.
- BASIUK, V. A.; GROMOVOY, T. Y. **Free energies of adsorption of amino acids, short linear peptides and 2,5-piperazinediones on silica from water as estimated from high-performance liquid-chromatographic retention data.** *Adsorption*, v. 2, n. 2, p. 145–152, 1996.
- BEAULIEU, S. E. et al. **An Authoritative Global Database for Active Submarine Hydrothermal Vent Fields. Geochemistry.** *Geophysics. Geosystems*, v. 14, p. 4892–4905, 2013.
- BENETOLI, L. O. B. et al. **Amino acid interaction with and adsorption on clays: FT-IR and Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry investigations.** *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, v. 37, n. 6, p. 479–493, 2007.
- CANHISARES-FILHO, J. E. et al. **Characterization of the Adsorption of Nucleic Acid Bases onto Ferrihydrite via Fourier Transform Infrared and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and X-ray Diffractometry.** *Astrobiology*, v. 15, n. 9, p. 728–738, 2015. Disponível em: <<http://online.liebertpub.com/doi/10.1089/ast.2015.1309>>.
- CARNEIRO, C. E. A. et al. **Interaction, at Ambient Temperature and 80 °C, between Minerals and Artificial Seawaters Resembling the Present Ocean Composition and that of 4.0 Billion Years Ago.** *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, v. 47, n. 3, p. 323–343, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11084-016-9524-z>>.
- CARNEIRO, C. E. A. et al. **Modification of montmorillonite with sodium sulfide for prebiotic chemistry studies: Characterization using spectroscopy methods and X-ray diffractometry.** *Applied Clay Science*, v. 86, p. 18–22, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.016>>.
- CARNEIRO, C. E. A., et al. **Adsorption of Amino Acids (Ala, Cys, His, Met) on Zeolites: Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy Investigations.** *Astrobiology*, v. 11, n. 5, p. 409–418, 2011.

CHURCHILL, HUGH; TENG, HENRY; HAZEN, ROBERT M. **Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption : Implications for the origin of life.** American Mineralogist, v. 89, p. 1048–1055, 2004.

COELHO, A. C. V.; SANTOIS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão.** Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

DODD, M. S. et al. **Evidence for early life in Earth ' s oldest hydrothermal vent precipitates.** Nature Publishing Group, v. 543, n. 7643, p. 60–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature21377>>.

FARIAS, A. P. S. F. et al. **The adsorption of amino acids and cations onto goethite: a prebiotic chemistry experiment.** Amino Acids, v. 48, n. 6, 2016.

FARIAS, A. P. S. F. et al. **Salinity and pH affect Na⁺-montmorillonite dissolution and amino acid adsorption: A prebiotic chemistry study.** International Journal of Astrobiology, v. 13, n. 3, 2014.

FERRIS, J. P. **Montmorillonite-catalysed formation of RNA oligomers: The possible role of catalysis in the origins of life.** Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 361, n. 1474, p. 1777–1786, 2006.

FRIEBELE, E.; SHIMOYAMA, A.; PONNAMPERUMA, C. **Adsorption of Protein and Non-Protein Amino Acids on a Clay Mineral: A Possible Role of Selection in Chemical Evolution.** Journal of Molecular Evolution, v. 16, p. 269--278, 1980.

HAZEN, R. M. **Chance, necessity and the origins of life: a physical sciences perspective.** The Royal Society Publishing, p. 1–12, 2017.

HEREDIA, A. et al. **Computer simulation and experimental self-assembly of irradiated glycine amino acid under magnetic fields: Its possible significance in prebiotic chemistry.** BioSystems, v. 162, p. 66–74, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystems.2017.08.008>>.

JHA, A. et al. **Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction.** Applied Clay Science, v. 74, p. 141–146, 2013.

KRAEPIEL, A. M. L; MORE, F. M. M. **The influence of internal charge on the sorption properties of clays.** Mineralogical Magazine, v. 62^a, p. 809 - 810, 1998.

KITADAI, N. et al. **Glycine Polymerization on Oxide Minerals.** Origins of Life and Evolution of Biospheres, v. 47, n. 2, p. 123–143, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11084-016-9516-z>>.

LAMBERT, J. F. **Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review.** Origins of Life and Evolution of Biospheres, v. 38, n. 3, p. 211–242, 2008.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. **Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA.** Orbital - The Electronic Journal of Chemistry, v. 5, n. 4, p. 249–256, 2013.

MARTRA, G. et al. **The Formation and Self-Assembly of Long Prebiotic Oligomers Produced by the Condensation of Unactivated Amino Acids on Oxide Surfaces.** Angewandte Chemie International Edition, v. 126, n. 18, p. 4671–4674, 2014.

MAYÉN, J. F. C. et al. **Prebiotic Soup Components Trapped in Montmorillonite Nanoclay Form New Molecules : Car-Parrinello Ab Initio Simulations.** Life, v. 9, n. 46, p. 1–18, 2019.

MÉNEZ, B. et al. **Abiotic synthesis of amino acids in the recesses of the oceanic lithosphere.** Nature, v. 564, p. 59–63, 2018.

MORO, D; ULIAN, G; VALDRÈ, G. **Amino acids-clay interaction at the nano-atomic scale : The L -alanine-chlorite system.** Applied Clay Science, v. 172, n. December 2018, p. 28–39, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.013>>.

NASCIMENTO, F. C. et al. **The effect of artificial seawater on SERS spectra of amino acids-Ag colloids: An experiment of prebiotic chemistry.** Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 118, p. 251–259, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.113>>.

NISBET, E. G.; SLEEP, N. H. **The habitat and nature of early life.** Nature, v. 409, n. 6823, p. 1083–1091, 2001.

OPARIN, A. I. **The Origin of Life on The Earth**, The Central Press LTD., 495 p., 1959.

PANDEY, P. et al. **Surface Interaction of L-alanine on Hematite: An Astrobiological Implication.** Origins of Life and Evolution of Biospheres, v. 43, n. 4–5, p. 331–339, 2013.

PECINI, E. M.; AVENA, M. J. **Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite.** dx.doi.org/10.1021/la403384g | Langmuir 2013, 29, 14926–14934.

PEREZGASGA, L. et al. **Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite.** Origins of Life and Evolution of the Biosphere, v. 35, n. 2, p. 91–110, 2005.

PIZZARELLO, S.; HOLMES, W. **Nitrogen-containing compounds in two CR2 meteorites:15N composition, molecular distribution and precursor molecules.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 73, n. 7, p. 2150–2162, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.022>>.

PONNAMPERUMA, C.; SHIMOYAMA, A.; FRIEBELE, E. **Clay and the origin of life.** Origins of Life, v. 12, n. 1, p. 9–40, 1982.

RODE, B M. **Peptide and the origin of life.** Peptides, v. 20, n. 6, p. 773–786, 1999.

ROSSETTO, E. et al. **Caracterização De Argilas Bentonitas E Diatomitas E Sua Aplicação Como Adsorventes.** Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009.

SHANKER, U. et al. **Oligomerization of Glycine and Alanine Catalyzed by Iron Oxides: Implications for Prebiotic Chemistry.** Origins of Life and Evolution of Biospheres, v. 42, n. 1, p. 31–45, 2012.

U.S National Library of Medicine. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tyrosine> ZAIA, D. A.M. **Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: A few suggestions for prebiotic chemistry experiments.** International Journal of Astrobiology, v. 11, n. 4, p. 229–234, 2012.

ZAIA, D. A. M. **A Origem da Vida e a Química Prebiótica.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas. v. 24, p. 3–8, 2004.

OBTENÇÃO CATALÍTICA DE 4-AMINOFENOL EM MCF IMPREGNADA COM OURO

Data de aceite: 16/12/2019

Cristiane de Araujo da Fonseca

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília - Distrito Federal

Marielly Lemes Gonçalves

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília - Distrito Federal

Maria Clara Hortencio Clemente

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília - Distrito Federal

Gesley Alex Veloso Martins

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília - Distrito Federal

RESUMO: Este trabalho objetivou abordar estratégias para suportar nanopartículas de ouro usando HAuCl_4 em Espumas Siliciosas Mesocelulares (MCF) para aplicar na reação de conversão de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF). Longos períodos de reação e custos da mesma foram analisados. Quatro diferentes materiais foram sintetizados a partir da variação da concentração da solução de HAuCl_4 a ser suportada na MCF. A catálise foi realizada em sistemas descontínuos e leito fixo, nos quais a mesma solução de reação foi usada. Os espectros de absorvância UV-VIS das soluções foram realizados para medir o desempenho do catalisador. A carga de ouro sobre a estrutura

foi indicada pelo pico de Au (111). Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão (MET) reforça a estrutura mesocelular do material. Os espectros UV-VIS para os testes em batelada mostraram que o suporte puro não foi capaz de reduzir o 4-nitrofenol em 4-aminofenol, no entanto a conversão aumentou com o aumento da relação Au / Si. Para o leito fixo, a maior conversão correspondeu à amostra com relação Au / Si = 0,019. Quando a carga de ouro aumentou bastante, partículas a granel de ouro foram formadas fora do suporte sofrendo lixiviação. Com um reator de leito fixo e variações de fluxo volumétrico, foi possível obter taxas constantes para a reação de primeira ordem assumida. Testes envolvendo ciclos de material usado demonstraram sua estabilidade e resistência à lixiviação, provando que o MCF é adequado para o transporte de nanopartículas de ouro.

PALAVRAS-CHAVE: espumas mesocelulares, redução catalítica, 4-nitrofenol.

CATALYTIC PRODUCTION OF 4-AMINOPHENOL OVER GOLD SUPPORTED ON MCF

ABSTRACT: This work aimed to approach strategies to load gold nanoparticles using HAuCl_4 in mesocellular siliceous foam (MCF) to apply on 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol

(4-AP) reaction. Long reaction times and cost were analyzed. Four different materials were synthesized from the variation in the concentration of HAuCl_4 solution to be loaded in MCF. The catalysis were performed on batch and fixed bed systems in which the same reaction solution was used. The UV-VIS absorbance spectra of the solutions were carried out to measure the performance of the catalyst. Gold charge over MCF structure was indicated by the Au (111) peak. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and transmission electronic microscopy (MET) reinforce the mesocellular structure of the material. The UV-VIS spectra for the batch tests showed that the pure support is not able to reduce the 4-NP, however, the conversion increased with Au / Si ratio. For the fixed bed, the highest conversion corresponded to the sample with Au / Si ratio = 0.019. When the gold load is greatly increased, gold bulk particles were formed off the support, which were easily leached. Using a fixed bed reactor and volumetric flow variations, it was possible to obtain the constant rates for assumed first order reaction. Tests involving cycles of used material have demonstrated its stability and resistance to leaching, proving that the MCF is suitable for carrying gold nanoparticles.

KEYWORDS: mesocellular foams, catalytic reduction, 4-nitrophenol.

1 | INTRODUCTION

Many efforts have been made to develop materials with well-defined pores on the diameter range of < 2 nm (microporous) or between 2 to 50 nm (mesoporous). On the mesoporous range researchers has synthesized materials by using different templates and co solvents (BECK, 1991; BECK, 1992; KRESGE et al., 1992; LETTOW et al., 2000; SCHMIDT-WINKEL, 1999). Often these materials are used as support to metals for many applications in catalysis, however, depending on the operating temperature (e.g. > 350 °C) on removal of structure-directing agent (SDA), metal particles sintering processes can also occurs and it leads to the leaching of catalysts sites (FRÖSCHL et al., 2012; GAJJELA et al., 2010). Pore diameter has also an important role on sintering processes due to confined environment which is more critical on mesoporous material with smaller diameter pores such as MCM-41 and even SBA-15 for metal (e.g. Platinum). Thus, large pore materials are desirable not only for chemical reactions on liquid phase involving large molecules (CHEN; LI; DAVIS, 1993), but also to decrease or avoid sintering processes on impregnated metal into it. Our group has been developing strategies to load gold nanoparticles by using HAuCl_4 on mesocellular siliceous foam (MCF) material. In the current work, we used additional steps to improve the gold dispersion. Due to low isoelectric point of SiO_2 (YAN, 2004; ZHU, 2007), (3-aminopropyl)triethoxysilane has been previously anchored over MFC support leading to immobilization of Au^{3+} over the support. Highly dispersed gold nanoparticles have been used on reactions such as CO oxidation, hydrogenation and also 4-nitrophenol (4-NP) reduction to 4-aminophenol (4-AP)

(BOND; LOUIS; THOMPSON, 2006; CHOUDHARY; GOODMAN, 2002; HARUTA; DATÉ, 2001; HASHMI; HUTCHINGS, 2006; KUNG, M. DAVIS; KUNG, H., 2007; ZHAO et al., 2015). It is important to say that 4-NP is toxic, however, its reduced product (4-AP) finds application in many areas such as dying agent, a precursor for production of analgesic and antipyretic drugs and in particular as intermediate for the synthesis of paracetamol (WARING; MITCHELL, 1998; WOO; LAI, 2001).

The most acceptable model mechanism for 4-NP to 4-AP reaction over gold nanoparticles is Langmuir-Hinshelwood. Initially, NaBH_4 is decomposed by hydrolysis on gold nanoparticle surface, leading towards hydrogenated nanoparticles and B(OH)_4^- ion. At the end 4-NP is reduced by the adsorbed active hydrogen at the surface of gold nanoparticles and the 4-AP is finally produced. Focusing on 4-nitrophenol reduction, many strategies have been used for gold nanoparticles application on this reaction. Zhao et al. (2015) report in his review among other strategies, the use of silica (SiO_2) with different textural structure as support of gold nanoparticles. The best result on apparent rate constant (k_{app} ; *normalized by catalyst mass*) has been found for Silica nanotubes (SNTs) reported by LIN et al (2012) with $k_{app} = 1.16 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for 4-NP reduction assisted by Excess of NaBH_4 as reducing agent at room temperature. Hence, this work we used MCF as support for gold nanoparticles keeping on focus the main objectives which are: i) obtaining of high efficient gold catalyst for reduction reaction, characterized by 4-NP to 4-AP model reaction; ii) decreasing the cost of MCF synthesis by using cheaper organic cosolvent on the synthesis procedure and finally iii) prove the long duration stability of the catalyst in face of leaching process.

2 | EXPERIMENTAL

All materials were used as received from the chemical vendors without further purification. Water used in the MCF syntheses was deionized.

2.1 Synthesis of MCF

Synthesis of mesocellular siliceous foam was previously reported (LETTOW et al., 2000; SCHMIDT-WINKEL, 1999). In this previous study, a solution of P123, HCl and NH_4F on appropriate concentrations was stirred in the presence of 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) as cosolvent. At this work, MCF has been prepared by using heptane as cosolvent (swelling reactant). Then 3.1 g of TEOS was used as the silica source and it was mixed with 23.0 g of heptane (Solution A). Into a 100 mL Teflon flask 1.4 g of P123 was continually stirred at 1000 rpm for three days on 51.0 mL solution of HCl 1.3 M + NH_4F 0.009 M (solution B), then solution A was slowly added to solution B under continuous stirring at 25 °C. The mixture was aged for 24 h

and hydrothermally treated on stainless steel Teflon lined autoclave for 24 h at 100 °C. Then, the product was washed with distilled water and air-dried. The resulting powder was calcined at 500 °C for 8 h to produce the mesocellular siliceous foam material (MCF).

2.2 MCF functionalization and Au/MCF preparation

To prepare mesocellular siliceous foam containing gold nanoparticles (Au/MCF), MCF was previously functionalized with APTES. In a Schlenk flask 1.44 g of MCF powder was activated under dry N₂ flow at 200 °C for 24 h, then, 144.0 mL of toluene and 1.44 mL of APTES solution was added and this system was then refluxed for 24 h. The functionalized MCF was then washed by toluene and acetone in a centrifuge. Four portions of functionalized MCF (360 mg) were suspended in 36.0 mL of Au (III) chloride (1.0×10^{-4} – 4.0×10^{-4} M) solutions and then sonicated for 30 minutes followed by centrifugation for supernatant removal. The products (Au/MCF) were finally air-dried and calcined at 500 °C for 8 h for organic removal.

2.3 Characterization

Calcined samples were characterized by X-ray diffraction with Cu anode ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.15418$ nm, $2.0 < 2\theta < 50^\circ$, $0.5^\circ / \text{min}$). For small angle X-ray diffraction, a knife accessory was adapted to the sample holder to get information on low angle XRD ($0.5 < 2\theta < 1.5^\circ$, $0.02^\circ / \text{min}$). Nitrogen adsorption/desorption experiments isotherms at $\sim -195^\circ\text{C}$ has been measured by a Micromeritics ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) on samples previously out gassed at 300 °C for four hours. The specific surface area was calculated using Brunauer-Emmett-Taller (BET) method. The range of pore diameter were evaluated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method on desorption branch. The gold and silicon content were determined by an X-ray fluorescence spectrometer Shimadzu model EDX 720 HS. High resolution transmission electron microscopy micrographs (HR-TEM) were taken with a Jeol JEM-210 equipped with a Thermo Scientific EDS probe.

2.4 Catalytic reduction of 4-nitrophenol

Two freshly prepared aqueous solutions, 50.0 mL of NaBH₄ (0.02 M) and 50.0 mL of 4-nitrophenol (0.2 mM) were mixed and a yellow color has been observed. Ice bath has been used to cool down and avoid the deactivation of reactant solution during the experiments. A plastic micro-reactor (2.0 mm diameter) was filled with 1.5 mg of the Au/MCF and connected to micro tubes.

The 4-nitrophenol reduction rate was monitored by a portable UV-VIS spectrophotometer (Ocean Optics USB2000) with an 80 μL flow cell connected to

the reactor. The flow of the reactant solution was gradually increased on the range of 0.2-3.0 $\mu\text{L s}^{-1}$ to record various 4-nitrophenol to 4-aminophenol conversion results.

Batch reactions were also performed by using 50 mL of same reactant solution of 4-NP and NaBH_4 in an Erlenmeyer. Into this solution was suspended 6 mg of each produced Au/MCF and MCF as reference. These flasks were stirred at 120 rpm for 1 hour at 25 °C. Finally, an amount of the supernatant solution was analyzed by a Varian UV-visible spectrometer model carry 5000.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of MCF and Au/MCF

Four gold load on MCF were prepared to study the effect on 4-nitrophenol to 4-aminophenol reduction. Small angle X-ray diffractions were obtained to confirm structural information about the mesoporous of the pure MCF and all the gold loaded MCF.

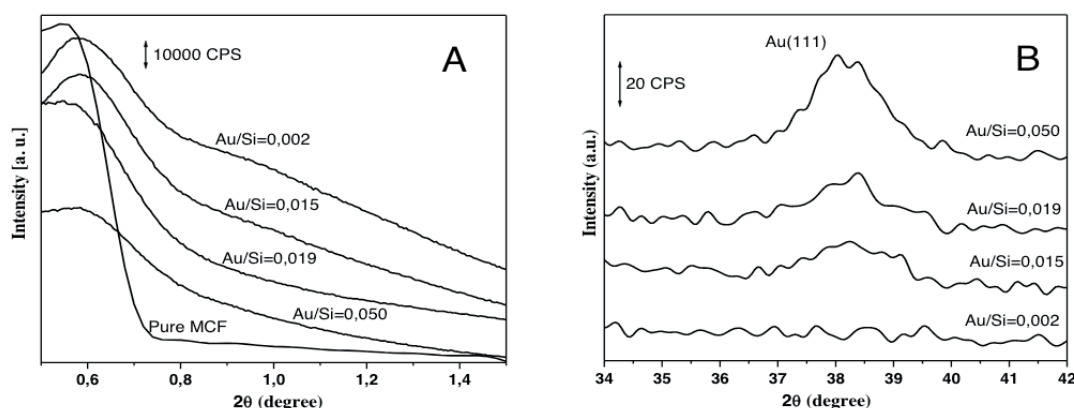


Fig. 1. Small angle X-ray diffraction patterns of Au / MCF and X-Ray diffraction patterns of gold nanoparticles.

For all samples of Au / MCF and pure MCF a broad peak at small angle is observed (Fig. A.1), which correspond to heterogeneous mesoporous often found on MCF samples. For the Au / MCF the width of these peaks increases with the gold load on the MCF. The metallic gold nanoparticles have been detected by presence of the Au (111) peak at $2\theta = 38^\circ$ (ZHU et al., 2003) as increase the Au / Si ratio the Au (111) pattern become more intense (Fig. B.1).

The nitrogen adsorption/desorption isotherms exhibiting hysteresis loops with parallel adsorption and desorption branches due to regular pore array formed by cells and windows characteristic of MCF material (BROEKHOFF; DE BOER, 1967; BROEKHOFF; DE BOER, 1968a; BROEKHOFF; DE BOER, 1967b LETTOW et al., 2000).

Surface area was determined by BET method, pure MCF reaches $465 \text{ m}^2/\text{g}$ while the sample with higher gold load ($\text{Au}/\text{Si} = 0.050$) is $339 \text{ m}^2/\text{g}$, this drop on the value is due to the increase of sample density (ca. 15 %) due to gold load (Fig. 2). Pore size distribution (insert) is on the range 6.0 – 23.0 nm, where the smaller value is due to windows and the higher are due to sizes of the cells.

The transmission electron micrographs of all samples are reported in Fig. 3. Image of MCF shows the internal pore structure which is formed by 17-18 nm windows connected between each other leading to a three-dimension net, spherical cell structures are also possible but these structures are not well identified in the images. Some of those windows seem to have hexagonal geometry.

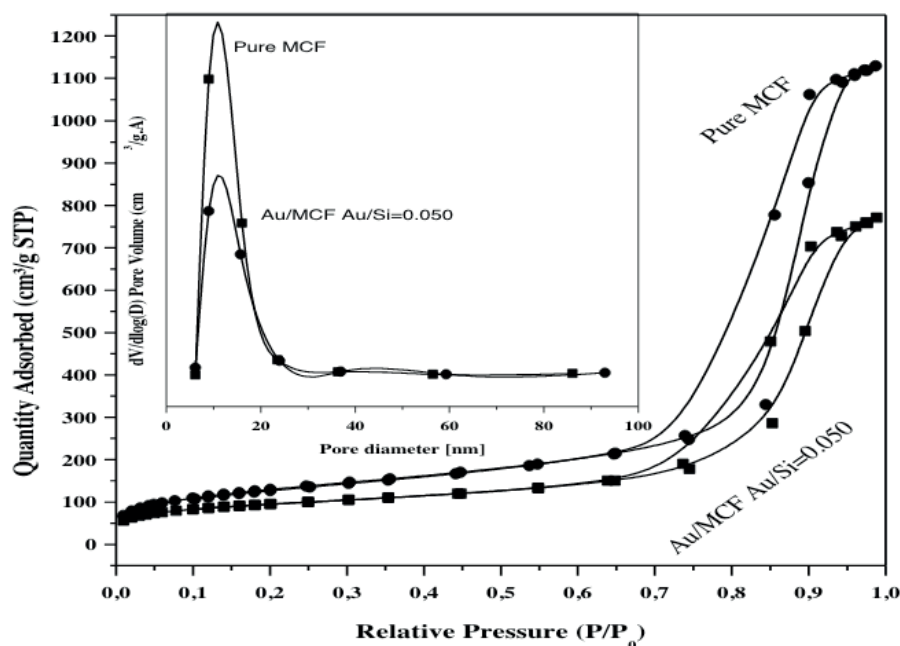


Fig. 2. Nitrogen adsorption / desorption isotherms and BJH desorption pore size distribution report of Au / MCF and pure MCF.

For the Au / MCF samples, the support morphology remained the same as observed for MCF, however, gold nanoparticles are also present. The $\text{Au} / \text{Si} = 0.002$ Au / MCF is the unique sample which presents only spherical nanoparticles with diameter about 4 - 7 nm. By increasing the gold load into the MCF support, other structures of metallic gold are also observed. Bulk particles grown out of MCF support are most common on samples with higher load of gold. These particles can often be leached from support on catalytic experiments. It is possible to assume that the functionalization of MCF with APTES improves interaction among Au^{3+} ion and SiO_2 structure, since nanoparticles has been found into the pore of the support, though, it does not avoid the formation of bulk particles. In addition, the role of APTES is also to promote the Au^{3+} reduction during the impregnation step.

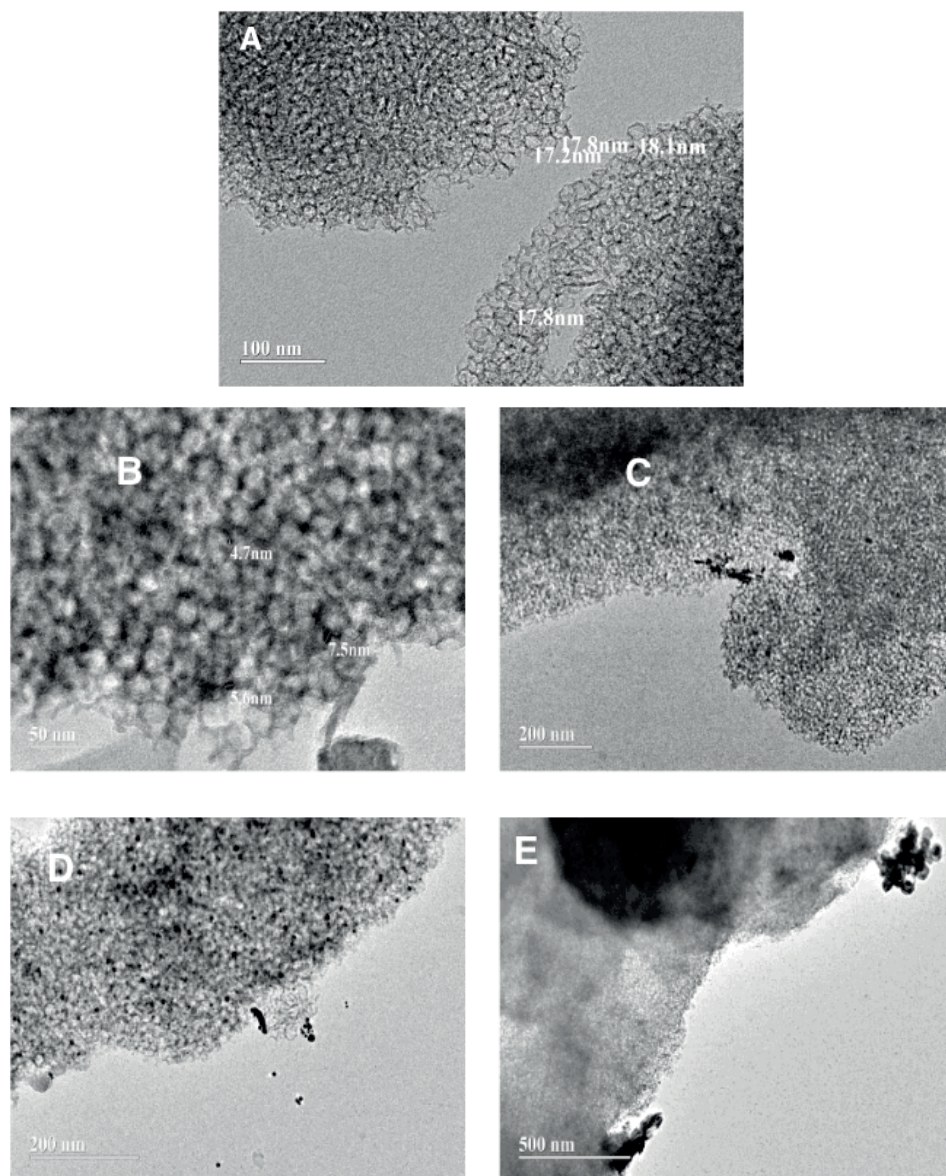


Fig. 3. High resolution transmission electron micrographs of (A) MCF; (B) Au / Si = 0.002 Au / MCF; (C) Au / Si = 0.015 Au / MCF; (D) Au / Si = 0.019 Au / MCF; (E) Au / Si = 0.050 Au/MCF.

3.2 Effect of gold load on 4-nitrophenol reduction

To evaluate the catalytic activity of gold nanoparticles supported on MCF we used the 4-NP as probe since this reaction produces 4-AP as the main product and can be easily measured by UV-visible spectroscopy. Fig. 4 show UV-visible spectra of the products after 1-hour reaction. It is possible to determine that the MCF do not produces any measurable modification. In the other hand, the spectra of produced solution from Au / MCF catalysts shows important decrease of the 4-NP band and increase of a new peak at (λ) 300 nm due to 4-Aminophenolate anion (PRADHAN; PAL, A.; PAL, T., 2002). By hydrogen bubbles removal procedures, it is also possible to get spectra with defined isosbestic point at (λ) 320 nm. It is due to 4-NP decreasing band as the Au / Si ratio increases from 0.002 to 0.050.

These results can be explained by the amount of metal gold active sites being bigger on the Au / Si = 0.050 Au / MCF sample. Since, Kinect mechanism of this type of

reaction is gold surface area dependent, reactions into bed fixed reactor with various volumetric flow rate of reactant solution has been used to get information above rate constant (k). However, in this work we normalized the apparent rate constant by gold nanoparticles mass instead of gold nanoparticles area ($k = k_{app} / m_{Au}$)

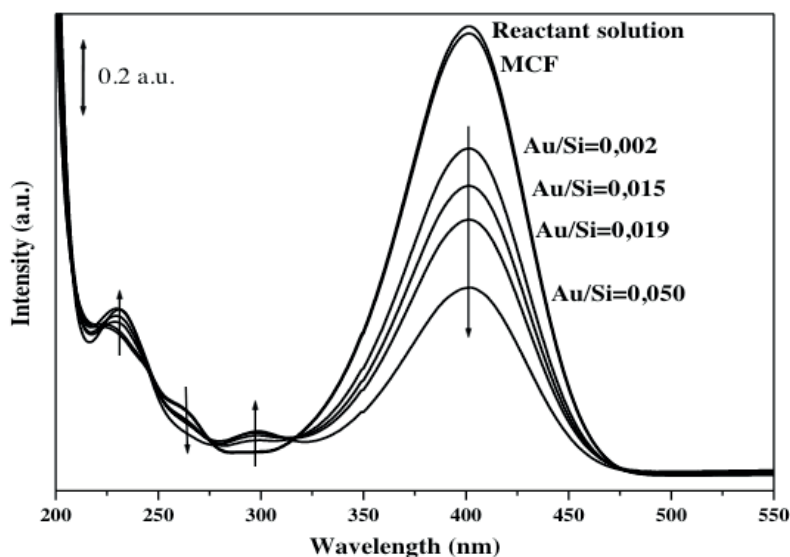
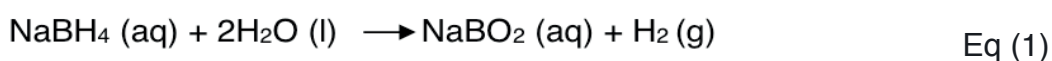


Fig. 4. UV-visible spectra of the supernatant solution of 4-NP to 4-AP Au / MCF catalyzed reduction after 1 hour of reaction on batch reactor.

For this experiment we found the maximum volumetric flow rate ($0.9 \mu\text{L s}^{-1}$) with total conversion for 4-NP (yellow solution) to 4-AP (colorless solution) over Au / Si = 0.019 Au / MCF catalyst. We left the reactor working at this volumetric flow rate by a long time and recording data about the intensity at (λ_{max}) 400 nm. It has been monitored by a portable UV-VIS spectrophotometer with an $80 \mu\text{L}$ flow cell connected to the reactor. Wrong conclusions are easily reached if we considering only the first recording measurements, since it indicates that the catalyst is losing its activity by gold nanoparticles leaching. Thus, another fresh solution has been prepared to substitute the previous reactant solution and is possible to see that the 4-NP to 4-AP conversion (second recording) got back to 100 %. Then, the decrease of conversion results is due to a deactivation of the reactant solution. This deactivation is often related to hydrogen bubbling, which are often generated from water reducing by NaBH_4 according to the reaction summarized in Eq. 1:



Thereby, further experiments have been processed by cooling down the reactant solution in ice bath to avoid hydrogen gas formation, since it does not participate to the 4-NP reduction mechanism.

The Fig. 5 plot kinetic curve of $[\text{4NP}]_0$ (0.1mM) over Au / MCF with the four

Au / MCF ratio catalyst. These results indicate that the conversion decrease with volumetric flow rate and apparently the Au / Si = 0.050 Au / MCF is the most efficient catalyst.

Over Au / Si = 0.002 and Au / Si = 0.050 Au / MCF catalysts, there are at least two different kinetic behavior during the experiment with volumetric flow rate increasing. For these two catalytic experiments, an inflexion point is observed at around 1.0 and 2.7 $\mu\text{L s}^{-1}$ respectively. We believed that these trends are related to pressure increasing due to contraction loss into the reactor, mainly on high flow rate, even if we miniaturized the reactor to avoid this phenomenon, which is caused by packing of small particles.

The effect of packing on high volumetric flow rate is directly associated to high pressure gradient and “short-circuiting” of a part of the flow. Thus, to avoid fake rate constant, the calculations were performed by using conversion values on small volumetric flow rate range, to get information as near to 1.0 atm as possible (SALMI; MIKKOLA; WARNA, 2010).

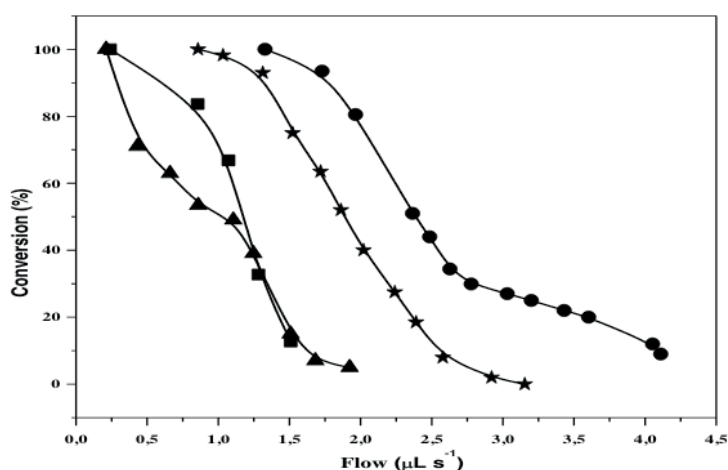


Fig. 5. Kinetic curve of 4-NP to 4-AP reduction over Au / MCF. (▲) Au / Si = 0.050 Au / MCF, (■) Au / Si = 0.015 Au / MCF, (★) Au / Si = 0.019 Au/MCF, (●) Au / Si = 0.050 Au / MCF.

We assumed that the reaction is first order for 4-NP since we added an excess of NaBH_4 than by mass balance equation we have for fixed bed reaction the follow equation.

$$\ln \frac{1}{(1-X_A)} = \frac{k' C_{AO}}{F_{AO}} W_{Au} \quad \text{Eq (2)}$$

The plot of the calculated $\ln(1/1-X_A)$ over the inverse of molar flow (Fig. 6) is linear. From the slop is it possible to calculate rate constant since $k' = \text{tg}(\theta) / (C_{AO} \cdot W_{Au})$.

Apparently the results on Fig. 5 shows that the catalyst activity increases with gold load, thus, it indicated that the best catalyst is Au / Si = 0.050 Au / MCF, however,

with the assumption of the Langmuir-Hinshelwood mechanistic model that is gold nanoparticle dependent, the calculations indicated that the Au / Si = 0.019 Au / MCF is more active than Au / Si = 0.050 Au / MCF due to the presence of gold bulk particles on it (Table 1). Since the 4-NP reduction is in truth gold surface area dependent, those samples which have bulk particles certainly have impaired their catalyst efficiency.

Catalyst	$k \text{ (L.s}^{-1}.\text{g}_{\text{Au}}^{-1})$
Au/Si = 0.002 Au/MCF	3.5×10^{-2}
Au/Si = 0.015 Au/MCF	4.6×10^{-2}
Au/Si = 0.019 Au/MCF	6.3×10^{-2}
Au/Si = 0.050 Au/MCF	3.8×10^{-2}

Table 1. Rate constant of 4-NP to 4-AP reduction over Au / MCF.

Fixed bed reaction has also been performed by using a fixed volumetric flow ($0.9 \mu\text{L s}^{-1}$) of chilled reactant solution on 1.5 mg of Au / Si = 0.019 Au / MCF catalyst. At these conditions the conversion of 4-NP to 4-AP is 100 %. The data has been collected for around 17 hours at each 20 minutes on $80 \mu\text{L}$ flow cell (Fig. 6 insert).

The total conversion is not always observed due to interferences of hydrogen bubbles inevitably grown into the cell. This result shows that leaching process of the gold nanoparticles do not occurs over the reaction condition. It indicates that the gold nanoparticles are efficiently supported on MCF surface.

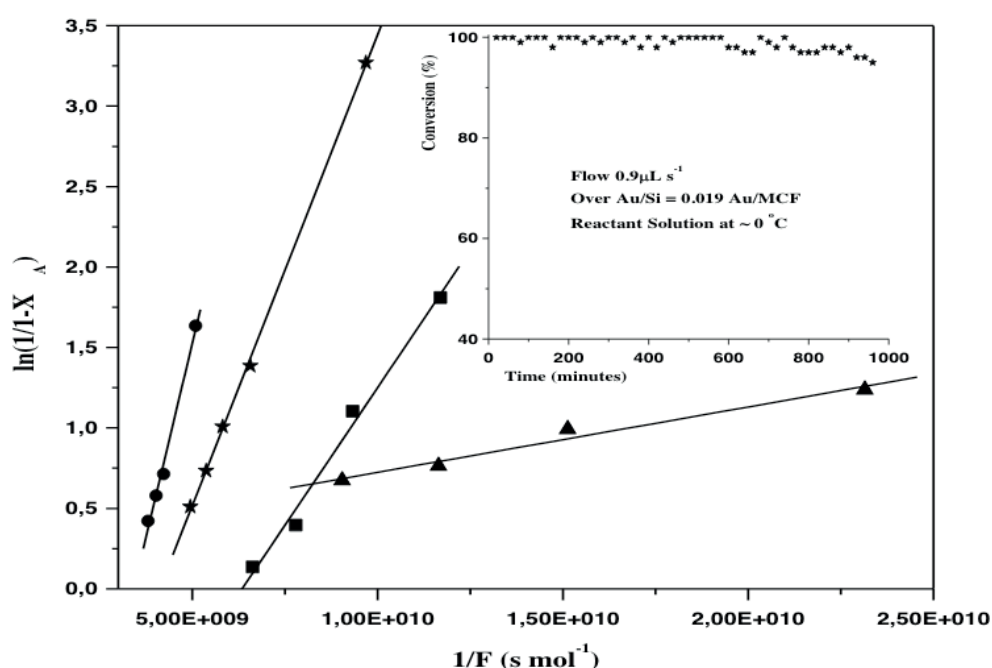


Fig. 6. Plot of $\ln(1/(1-X_A))$ vs inverse of molar flow ($1/F$) indicating first order kinetics of 4-NP to 4-AP reduction over Au / MCF. (\blacktriangle) Au / Si = 0.050 Au / MCF, (\blacksquare) Au / Si = 0.015 Au / MCF, (\star) Au / Si = 0.019 Au / MCF, (\bullet) Au / Si = 0.050 Au / MCF. $[4\text{-NP}]_0 = 0.1 \text{ mM}$.

4 | CONCLUSION

In this work we successfully obtained mesocellular siliceous foam (MCF) by using cheaper cosolvent (heptane as swelling reactant) than that often used such as 1,3,5-trimethylbenzene (TMB). The use of (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) previously anchored over MFC support was helpful on gold nanoparticles dispersion, even if some bulk particles has been found on the external surface of the Au / Si = 0.015 - 0.050 Au / MCF catalysts. We can also conclude that the role of (APTES) is also to reduces gold ions, since no further reduction reaction steps was necessary to obtain gold nanoparticles. Both batch and fixed bed reactions indicates that the Au / MCF catalyst is active on 4-nitrophenol reduction, in addition, cold reactant solution produces better results since this procedure avoid the formation hydrogen bubbles. TEM indicate that the maximum load of gold without excessive bulk particles on the external surface is found for 0.019 Au / MCF catalyst it certainly drove for the best result on 4-nitrophenol reduction. Long duration fixed bed reaction has been studied to get information about chemical resistance of the 4-nitrophenol reduction over 0.019 Au / MCF. The results indicated that even after 17 hours of continuous operation, no evidences of gold nanoparticles leaching have been detected then we suggests that the MCF is appropriated as gold nanoparticles support.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank for the funding of the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) under project number 470227/2013-3, in addition to the institutional support provided by the Universidade de Brasília-UnB / Brazil.

REFERENCES

- BAXTER, R. J.; HU, P. **Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred.** The Journal of chemical physics, v. 116, n. 11, p. 4379-4381, 2002
- Beck, J. S. et al. **A neu Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates.** Journal of the American Chemical Society, v. 114, n 27, p. 10838-10843. 1992.
- BECK, J. S.; PRINCETON, N. J. **Method for synthesizing mesoporous crystalline material** Depósito: 15 out. 1991. Concessão: 10 dez. 1990.
- BOND, G. C; LOUIS, C; THOMPSON, D. T. **Catalysis by gold.** World Scientific, 2006
- BROEKHOFF, J. C. P; DE BOER, J. H. **Studies on pore systems in catalysts. X. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores.** Journal of Catalysis, v. 9, p. 15-27, 1967.
- BROEKHOFF, J. C. P; DE BOER, J. H. **Studies on pore systems in catalysts. XI. Pore**

distributions calculations from the adsorption branch of a nitrogen adsorption isotherms in the case of “Ink-Bottle” type pores. Journal of Catalysis, v. 10, p. 153-165, 1968.

BROEKHOFF, J. C. P.; DE BOER, J. H. **Studies on pore systems in catalysts. XII. Pore distributions from the desorption branch of a nitrogensorption isotherm in the case of cylindrical pores.** Journal of Catalysis, v. 10, p. 368-374, 1968.

CHEN, C. Y.; LI, H. H.; DAVIS, M. E. **Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41.** Microporous materials, v. 2, n. 1, p. 17-26, 1993.

CHOUDHARY, T. V.; GOODMAN, D. W. **Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters.** Topics in Catalysis, v. 21, n. 1-3, p. 25-34, 2002.

FRÖSCHL, T. et al. **High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis.** Chemical Society Reviews, v. 41, n. 15, p. 5313-5360, 2012.

GAJJELA, S. R. et al. **Synthesis of mesoporous titanium dioxide by soft template based approach: characterization and application in dye-sensitized solar cells.** Energy & Environmental Science, v. 3, n. 6, p. 838-845, 2010.

HARUTA, M.; DATÉ, M. **Advances in the catalysis of Au nanoparticles.** Applied Catalysis A: General, v. 222, n. 1-2, p. 427-437, 2001.

HASHMI, A. S. K.; HUTCHINGS, G. J. **Gold catalysis.** Angewandte Chemie International Edition, v. 45, n. 47, p. 7896-7936, 2006

KRESGE, C. T. et al. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid- Crystal template mechanism.** Nature, v. 359, n. 6397, p. 710-712. 1992

KUNG, M. C.; DAVIS, R. J.; KUNG, H. H. **Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 32, p. 11767-11775, 2007.

LETTOW, J. S. et al. **Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas.** Langmuir, v. 16, n. 22, p. 8291-8295, 2000.

LIN, Y. et al. **Self-assembled laminated nanoribbon-directed synthesis of noble metallic nanoparticle-decorated silica nanotubes and their catalytic applications.** Journal of Materials Chemistry, v. 22, n. 35, p. 18314-18320, 2012

PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. **Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 196, n. 2-3, p. 247-257, 2002.

SALMI, T. O.; MIKKOLA, J. P.; WARNA, J. P. **Chemical reaction engineering and reactor technology.** CRC Press, Taylor & Francis Group, Florida, p. 94-95, 2010.

SCHMIDT-WINKEL, P. et al. **Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows.** Journal of the American Chemical Society, v. 121, n. 1, p. 254-255, 1999.

SCHMIDT-WINKEL, P. et al. **Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores.** Chemistry of Materials, v. 12, n. 3, p. 686-696, 2000.

WARING, R. H. MITCHELL S. C. **Aminophenols.** Ullmann, S Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. 6, 1998.

WOO, Y. T.; LAI, D. Y. **Aromatic amino and nitro-amino compounds and their halogenated derivatives**. Patty's Toxicology, p. 1-96, 2001.

YAN, W. et al. **Surface sol– gel modification of mesoporous silica materials with TiO₂ for the assembly of ultrasmall gold nanoparticles**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 9, p. 2793-2796, 2004

ZHAO, P. et al. **Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold-and other transition metal nanoparticles**. Coordination Chemistry Reviews, v. 287, p. 114-136, 2015

ZHU, H. et al. **Coassembly synthesis of ordered mesoporous silica materials containing Au nanoparticles**. Langmuir, v. 19, n. 9, p. 3974-3980, 2003.

ZHU, H. et al. **Rational design of gold catalysts with enhanced thermal stability: post modification of Au/TiO₂ by amorphous SiO₂ decoration**. Catalysis Letters, v. 116, n. 3-4, p. 128-135, 2007.

RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS COM CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM ÓXIDOS MISTOS DE LANTÂNIO E METAIS ALCALINOS TERROSOS

Data de aceite: 16/12/2019

Lucas Alves da Silva

Universidade Federal de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química
São Paulo - SP

Thayná Nunes de Carvalho Fernandes

Universidade Federal de São Paulo,
Departamento de Química
São Paulo – SP

Sania Maria de Lima

Universidade Federal de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química
São Paulo – SP

Fernanda Amaral de Siqueira

Universidade Federal de São Paulo,
Departamento de Química
São Paulo – SP

RESUMO: Aminas enantiomericamente puras são amplamente utilizadas na indústria farmacêutica como blocos de construção para síntese de compostos com atividade biológica. Este trabalho visa o estudo da resolução cinética dinâmica (RCD) para a síntese de acetamidas quirais com diferentes catalisadores de níquel. Essa metodologia consiste na combinação de resolução cinética com a racemização *in situ* do enantiômero menos reativo. Nas reações de RCD todo material de partida racêmico é

convertido em produto quiral, devido à presença do catalisador metálico. Os resultados obtidos mostraram a eficiência dos catalisadores de níquel, pois as reações ocorreram com a inibição da formação de subprodutos na maioria das reações. A vantagem do uso de níquel consiste no baixo custo associado à sua comercialização, viabilizando economicamente a aplicação desse sistema em larga escala.

PALAVRAS-CHAVE: aminas, resolução cinética dinâmica, níquel.

DYNAMIC KINETIC RESOLUTION OF AMINES WITH NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON MIXED OXIDES OF LANTHANUM AND ALKALINE EARTH METALS

ABSTRACT: Enantiomerically pure amines are widely used in the pharmaceutical industry as building blocks for the synthesis of compounds with biological activity. This work aims to study the dynamic kinetic resolution for the synthesis of chiral acetamides with different nickel catalysts. This methodology consists in combination of kinetic resolution with *in situ* racemization of the less reactive enantiomer. In DKR reactions all racemic starting material is converted in chiral product due to the presence of the metal catalyst. The obtained results showed the efficiency of the nickel catalysts since the reactions occurred

with inhibition of byproducts formation in most reactions. The advantage of using nickel is the low cost associated with its commercialization, making it economically feasible to apply this system in a large scale.

KEYWORDS: amines, dynamic kinetic resolution, nickel.

1 | INTRODUÇÃO

As aminas enantiomericamente puras constituem uma importante classe de produtos para a indústria de química fina, de agroquímicos e de fármacos. Elas podem ser usadas como agentes de resolução, auxiliares quirais e principalmente como blocos de construção para síntese de compostos com atividades biológicas. (PARVULESCU; JACOBS; DE VOS, 2008)

A resolução cinética é um método de síntese enantiosseletiva utilizado para a produção de uma gama de enantiômeros. Associado à catálise enzimática, esse método é amplamente aplicado para a síntese de aminas enantiomericamente puras uma vez que é mais vantajoso em termos de custo, quimiosseletividade e excesso enantiomérico do que os métodos alternativos, como cristalização diastereomérica ou cristalização assimétrica de iminas, enaminas e oxaminas. (PARVULESCU; JACOBS; DE VOS, 2008)

O processo de resolução cinética ocorre devido à quiralidade presente nos sítios ativos da enzima. Assim, um enantiômero do substrato é convertido em produto a uma velocidade maior do que o outro enantiômero, resultando em uma resolução do racemato inicial. Dessa forma, em uma situação ideal, a reação enzimática irá cessar em uma conversão de 50% que será quando todo o enantiômero reativo da mistura racêmica tiver sido convertido em produto. (PÀMIES; BÄCKVALL, 2003)

O princípio da resolução cinética dinâmica baseia-se em um processo onde ocorre a resolução e a racemização *in situ* do substrato menos reativo frente à enzima. Dessa forma, com a racemização realizada continuamente, todo o racemato do material de partida pode ser usado para a síntese de um único enantiômero. A principal diferença entre a resolução cinética e a resolução cinética dinâmica é a presença do catalisador metálico nessa última, que responsável pela racemização do enantiômero remanescente e permite exceder a conversão máxima de 50% das resoluções cinéticas, produzindo um rendimento teórico de 100%. (PÀMIES; BÄCKVALL, 2003).

A Figura 1 esquematiza um exemplo de resolução cinética dinâmica para aminas benzílicas primárias.

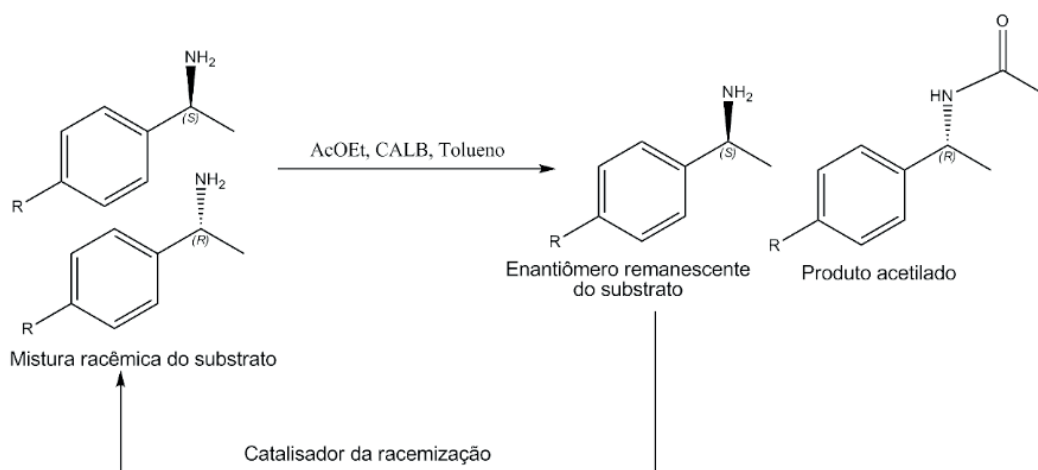


Figura 1 - Esquema da resolução cinética dinâmica de aminas benzílicas primárias

Para obter eficiência catalítica desejada, um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito e ter elevada vida útil. Para isso, ele geralmente é utilizado na presença de um suporte, cuja função consiste em aumentar a área exposta do agente ativo para proporcionar uma maior atividade. O suporte também aumenta a estabilidade, evita a sinterização e em alguns casos exerce influência no pH reacional, podendo contribuir para a seletividade das reações. (CIOLA, 1981)

O paládio é um metal amplamente utilizado nas reações de resolução cinética dinâmica. PARVULESCU (2007) e colaboradores avaliaram a influência de diferentes suportes para o catalisador de paládio na RCD de aminas. A partir dos estudos realizados foi possível observar que catalisadores suportados em sais como: BaSO_4 , CaCO_3 e SrCO_3 desempenharam uma seletividade maior do que os catalisadores suportados em carbono. Mais tarde, PARVULESCU (2009) e colaboradores ampliaram os estudos de catálise para suportes como sílica aminofuncionalizadas, sendo possível afirmar que a basicidade do suporte influencia diretamente na seletividade dos produtos, inibindo a formação de produtos colaterais. A desvantagem em se utilizar paládio está no alto custo associado à sua comercialização, além de uma baixa velocidade de reação na racemização de aminas alifáticas. (GEUKENS et al., 2013)

Na busca por novos catalisadores seletivos e economicamente viáveis, catalisadores metálicos de níquel e/ou cobalto constituem uma alternativa ao paládio. No entanto, poucos estudos são encontrados para a aplicação de catalisadores desses metais nos sistemas de resolução cinética dinâmica. PARVULESCU (2008), GEUKENS (2013) e colaboradores avaliaram a aplicação de níquel na racemização de aminas quirais, porém não foram feitos estudos sobre a influência de suportes na seletividade das reações.

O principal problema encontrado nos catalisadores de níquel está em sua

instabilidade e rápida oxidação, reduzindo assim a atividade catalítica. Para contornar esse problema GEUKENS (2013) e colaboradores testaram uma série de líquidos iônicos visando aumentar a estabilidade das nanopartículas de níquel. Entretanto, o uso desses aditivos também possui um alto custo associado. Dessa forma, desenvolver catalisadores estáveis, seletivos e baratos para aplicação na resolução cinética dinâmica de diferentes substratos de amins quirais ainda permanece um desafio.

Com isso, os óxidos tipo perovskitas (ABO_3) são materiais promissores para este sistema, pois são sólidos altamente resistentes a altas temperaturas, estáveis mecânica e quimicamente e proporcionam uma gama de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas (Santos, Silva, & Passos, 2015). Além disso, os óxidos do tipo perovskita são caracterizados por terem propriedades de estado sólido fáceis de serem controladas e de possuírem uma estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos. Assim, é possível modificar as propriedades catalíticas mediante trocas na composição química (Lima, 2006). Os óxidos tipo perovskitas quando são tratados com fluxo de hidrogênio sob aumento de temperatura levam a quebra da estrutura perovskita formando pequenas partículas do íon B no estado metálico bem dispersas no óxido AO_3 .

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para obtenção dos catalisadores de níquel suportado em óxidos mistos de lantânio e metais alcalinos terrosos, os precursores do tipo Perovskitas de $La_{1-x}M_xNiO_3$ foram preparados pelo método de precipitação. Foram feitas soluções equimolares de nitrato de níquel e nitrato de lantânio. Estas foram misturadas e adicionadas rapidamente a uma solução aquosa de Na_2CO_3 sob agitação vigorosa. O material precipitado foi lavado por filtração a vácuo, seco em estufa a 60 °C por 20 h e calcinado a 800°C por 5 h com velocidade de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Para as amostras que tiveram o lantânio parcialmente substituído, ao preparar a primeira solução de nitrato de lantânio é descontado a fração de lantânio substituída e adicionada do outro metal $La_{1-x}M_x$, que foi utilizado $x = 0,1$. Neste trabalho o metal “M” utilizado foram parte dos alcalinos terroso (Mg, Ca, Sr e Ba). Após a obtenção dos óxidos tipo perovskitas, estes passaram por um processo de redução para a obtenção dos catalisadores de níquel metálico suportado nos óxidos mistos. A redução foi feita com fluxo de hidrogênio da temperatura ambiente até 700°C por 1 hora. Após esse período, o catalisador foi resfriado a temperatura ambiente, sob fluxo de N_2 e passivado com um fluxo de 2,5% O_2/N_2 a -60° C por 1 hora, permanecendo por mais 1 hora neste mesmo fluxo de gás a temperatura ambiente.

Para as reações de RCD da (\pm)-1-feniletilamina, foram testados catalisadores

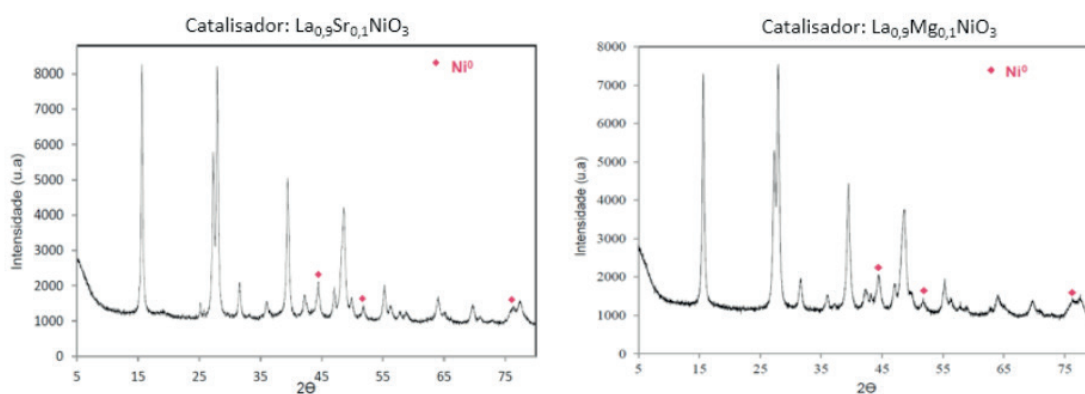
de níquel com os diferentes suportes e condições reacionais com a finalidade de avaliar a conversão do material de partida em produto e o excesso enantiomérico. Foi utilizada uma solução com 0,5 mmol do substrato (\pm)-1-feniletilamina em 3,6 mL de tolueno. À esta solução foram adicionados 0,5 mmol de carbonato de sódio a fim de promover alcalinidade ao meio; 60 mg da enzima enantiosseletiva CALB; 8 mg de catalisador metálico e 2,0 mmol de acetato de etila. A reação foi realizada sob atmosfera de hidrogênio, aquecimento e agitação durante 24 horas.

Após o término da reação, a suspensão foi filtrada para remoção da enzima e do catalisador metálico. Em seguida, o solvente foi removido por rotoevaporação. A purificação foi realizada por meio de cromatografia em coluna de sílica flash para isolamento do produto e cálculo de rendimento.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foi feita a caracterização dos quatro catalisadores que foram utilizados nas reações de RCD por meio da difratometria de raios X para verificar se ambos continham a presença de níquel metálico (estado de oxidação zero). A Figura 2 apresenta os difratogramas dos quatro catalisadores de $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{NiO}_3$.

Os difratogramas obtidos revelam picos atribuídos ao Ni^0 com valores de ângulo de difração de: 44,4, 51,8, 76,9°, o que indica a presença do níquel em seu estado de oxidação zero. As referências obtidas para atribuição basearam-se nos dados de CHAUDHARY (2015), KALWAR (2014) e do banco de dados no Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Universidade Federal de São Paulo – *campus* Diadema. Também foi possível identificar por meio do banco de dados do NIPE picos nos difratogramas referentes ao suporte de óxido misto. Os picos com maiores intensidades para esse composto apresentaram valores de 2θ : 39,4 e 48,6°.



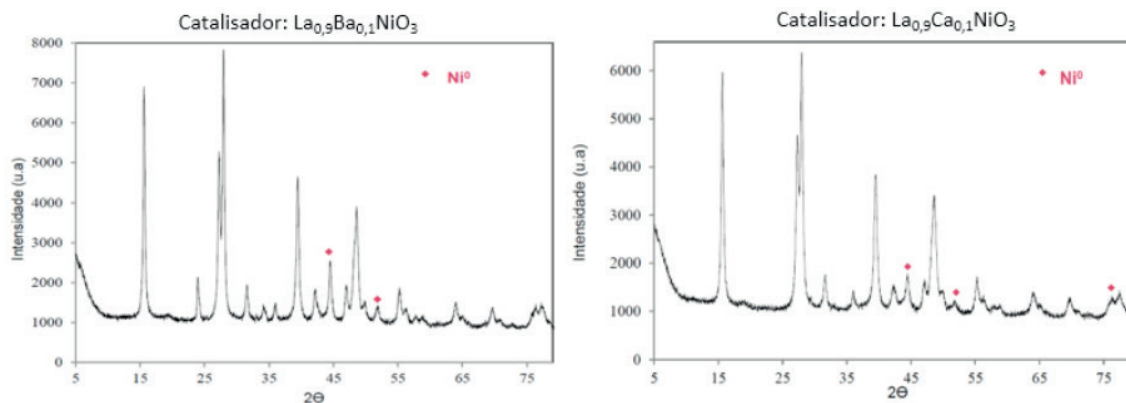


Figura 2 - Difratoograma dos catalisadores de níquel suportados em óxidos mistos de lantânio e metais alcalinos terrosos

A presença de níquel metálico nas reações de resolução cinética dinâmica das aminas primárias possui um papel fundamental para o curso dessas reações. Como já estudado em nosso grupo de pesquisa, a utilização de outros catalisadores como óxido de níquel (NiO) e cloreto de níquel (NiCl₂) levou em muitos casos a uma baixa efetividade e rendimento do sistema de RCD. Dessa forma, o níquel em estado de oxidação zero torna-se importante para a etapa de racemização do substrato e o consequente desenvolvimento da reação.

Após o preparo e a caracterização, os catalisadores foram utilizados nas reações de RCD da 1-feniletilamina, juntamente com a lipase CALB e acetato de etila para juntas promoverem a etapa de resolução cinética enzimática. As reações foram realizadas em tolueno em diferentes temperaturas, que variaram de 75 a 100 °C.

Os resultados obtidos sob as condições otimizadas de reação estão apresentados na Tabela 1.

Entrada	Catalisador	T(°C)	Conv ^[a] (%)	E.E (%)	Rend ^[b] (%)
1	La _{0,9} Mg _{0,1} NiO ₃	75	64	96	87
2	La _{0,9} Mg _{0,1} NiO ₃	90	65	91	78
3	La _{0,9} Mg _{0,1} NiO ₃	100	65	92	58
4	La _{0,9} Ba _{0,1} NiO ₃	75	70	95	60
5	La _{0,9} Ba _{0,1} NiO ₃	100	70	87	71
6	La _{0,9} Sr _{0,1} NiO ₃	75	75	98	85
7	La _{0,9} Sr _{0,1} NiO ₃	90	76	96	51
8	La _{0,9} Ca _{0,1} NiO ₃	90	74	90	47
9	La _{0,9} Ca _{0,1} NiO ₃	100	65	92	66
10*	La _{0,9} Ba _{0,1} NiO ₃	75	70	95	80
11*	La _{0,9} Sr _{0,1} NiO ₃	75	70	96	52

Tabela 1 - Resultados das reações de RCD da (±)-1- feniletilamina com catalisadores de níquel

[a] – Percentual cromatográfico baseado na quantidade de produto formado. [b] – O rendimento refere-se ao produto purificado e o percentual é relativo à quantidade de produto formado. *Reações com tempo de reação de 30 horas.

Os resultados das reações de resolução cinética dinâmica foram positivos e mostraram melhor rendimento comparados à resultados encontrados em literatura com a utilização de níquel em outros suportes como catalisador metálico.

O aumento na temperatura de reação não influenciou no percentual de conversão do material de partida, entretanto, afetou ligeiramente o excesso enantiomérico do produto obtido. Esse comportamento pode ser atribuído à termoequilíbrio da lipase utilizada para catalisar a etapa de resolução (CALB), que quando em altas temperaturas, tem sua conformação alterada.

O aumento no tempo de reação também não influenciou significativamente nos resultados, o que levou a condição de 24 horas como referencial para se otimizar outros parâmetros da reação como temperatura e agente acilante por exemplo.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica flash, e foi caracterizado espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de próton e de carbono (RMN de ¹H e RMN de ¹³C, respectivamente). A Figura 3 apresenta os espectros de hidrogênio e de carbono da acetamida purificada.

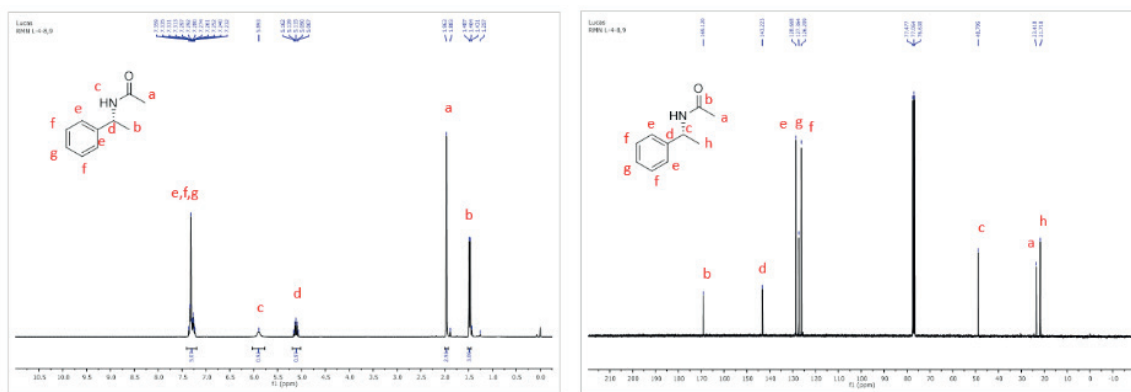


Figura 3 – Espectros de RMN ^1H e de RMN ^{13}C da acetamida purificada.

RMN ^1H δ ppm (300 MHz; CDCl_3 / TMS): δ 7,33-7,23 (m, 5H, Ph-H), 5,95 (sl, 1H, NH), 5,11 (quint, 1H, J 6,9, CH), 1,96 (s, 3H, CH_3), 1,47 (d, 3H, J 6,9, CH_3). NMR ^{13}C δ ppm (75 MHz; CDCl_3 / TMS): δ 169,1; 143,2; 128,7; 127,4; 126,2; 48,8; 23,4; 21,7.

A avaliação do excesso enantiomérico da acetamida quiral foi feita por meio da cromatografia gasosa com fase estacionária quiral de β -ciclodextrina. A interação entre um enantiômero em particular e o adsorvente quiral é diferente da interação com o enantiômero oposto, formando um par de diastereoisômeros que são separáveis e aparecem como 2 picos distintos no cromatograma em condições cromatográficas estabelecidas. A Figura 4 apresenta o cromatograma da acetamida quiral obtido pela técnica de cromatografia gasosa com fase estacionária quiral.

O primeiro pico refere-se ao enantiômero (*S*) da acetamida, enquanto o segundo pico representa o enantiômero (*R*) da mesma acetamida. O excesso enantiomérico é obtido pela diferença das áreas dos picos. Todos os produtos obtidos para as sínteses apresentam a configuração absoluta (*R*), uma vez que a enzima CALB é *R*-seletiva.

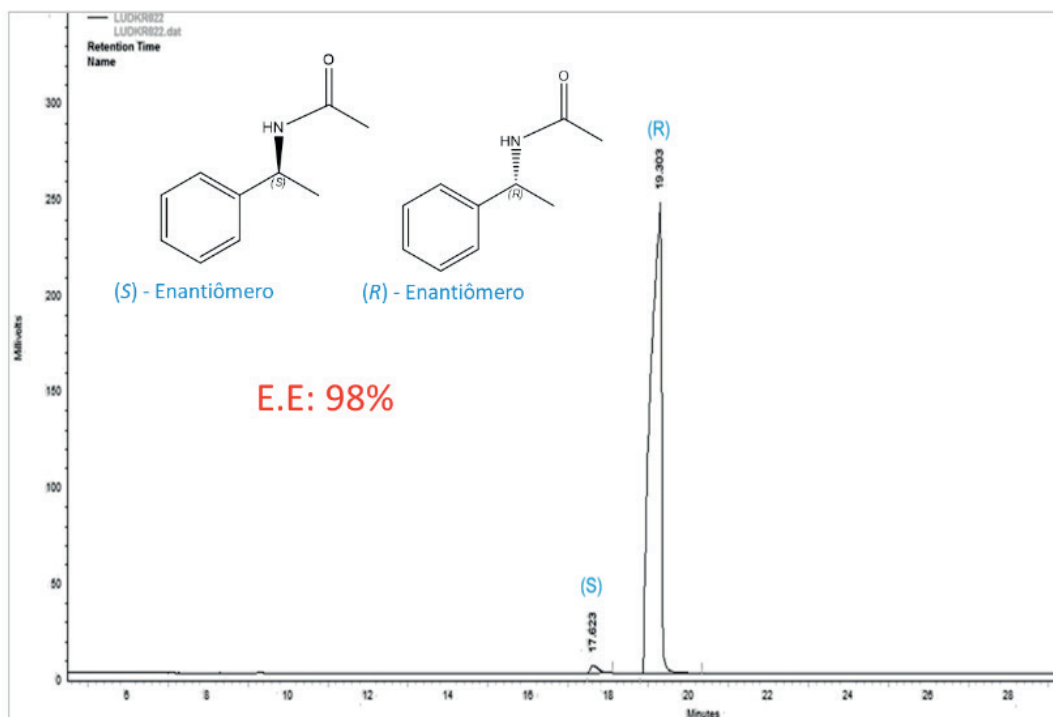


Figura 4 – Cromatograma em fase quiral da acetamida purificada

Os resultados obtidos mostraram que o níquel é um bom catalisador metálico para as reações de resolução cinética dinâmica. Foram obtidos produtos com alta seletividade e bom excesso enantiomérico.

4 | CONCLUSÕES

Para todos os catalisadores utilizados foi encontrada a presença de níquel metálico, além de picos relativos ao suporte. Uma das principais vantagens obtidas com o uso desses catalisadores nas RCDs foi a seletividade que esses desempenharam. Para praticamente todas as reações não foram observadas quantidades significativas de subprodutos formados, o que indica que a basicidade dos óxidos de metais mistos colaborou para inibição da formação de produtos colaterais.

REFERÊNCIAS

CHAUDHARY, R. G. et al. Synthesis of nickel nanoparticles: Microscopic investigation, an efficient catalyst and effective antibacterial activity. **Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 11, p. 990–998, 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1. ed. São Paulo: [s.n.].

GEUKENS, I. et al. Nickel nanoparticles as racemization catalysts for primary amines. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 14, p. 2623–2628, 2013.

KALWAR, N. H. et al. Synthesis and Characterization of Highly Efficient Nickel Nanocatalysts and Their Use in Degradation of Organic Dyes. **International Journal of Metals**, v. 2014, 2014.

LIMA, S. M. **Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ para obtenção de gás de síntese a partir do metano.** UFSCar. São Carlos, p. 203. 2006.

PÀMIES, O.; BÄCKVALL, J. E. Combination of enzymes and metal catalysts. A powerful approach in asymmetric catalysis. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 8, p. 3247–3261, 2003.

PARVULESCU, A. N.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E. Heterogeneous Raney Nickel and Cobalt Catalysts for Racemization and Dynamic Kinetic Resolution of Amines. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 1, p. 113–121, 2008.

PARVULESCU, A. N.; JACOBS, P. A.; VOS, D. E. DE. Palladium Catalysts on Alkaline-Earth Supports for Racemization and Dynamic Kinetic Resolution of Benzylic Amines. **Springer Science+Business Media**, p. 2034–2043, 2007.

PARVULESCU, A. N.; JACOBS, P. A.; VOS, D. E. DE. Applied Catalysis A : General Support influences in the Pd-catalyzed racemization and dynamic kinetic resolution of chiral benzylic amines. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 368, p. 9–16, 2009.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1441-1468, 2015.

RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA QUIMIOENZIMÁTICA DA (±)-1-FENILETILAMINA COM LÍQUIDOS IÔNICOS DE AMÔNIO E FOSFÔNIO COMO ADITIVOS

Data de aceite: 16/12/2019

Fernanda Amaral de Siqueira

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Química, Diadema-São Paulo

Luiz Sidney Longo Júnior

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

Renata Costa Zimpeck

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

Jacqueline Ribeiro do Nascimento

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Química, Diadema-São Paulo

Ana Carolina Moralles Barbosa

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Química, Diadema-São Paulo

RESUMO: Aminas enantiomericamente puras são blocos de construção de grande importância na química orgânica. Um dos métodos que tem se mostrado eficaz para a síntese desses compostos é a resolução cinética dinâmica (RCD), a qual combina a resolução cinética enzimática clássica com a racemização *in situ* do enantiômero remanescente, mediada

por um catalisador metálico. Neste trabalho foram realizados estudos sobre o efeito de líquidos iônicos dos tipos sais de amônio e fosfônio quaternários na reação de RCD da (±)-1-feniletilamina. Para esse estudo, a lipase da *Candida antarctica* – fração B (CaLB) foi utilizada para catalisar a etapa de resolução cinética enzimática, na presença de acetato de etila como doador de grupo acila. O catalisador metálico Pd/BaSO₄ foi o responsável por promover a etapa de racemização. As reações foram realizadas em diferentes temperaturas e tempos reacionais. Os resultados obtidos demonstraram o efeito benéfico dos líquidos iônicos na atividade catalítica do metal, uma vez que os rendimentos das reações com o uso destes foram superiores àqueles obtidos em condições similares sem o aditivo.

PALAVRAS-CHAVE: Resolução cinética dinâmica, aminas primárias, CaLB, catalisador de paládio, líquidos iônicos.

CHEMOENZYMATIC DYNAMIC KINETIC RESOLUTION OF (±)-1-PHENYLETHYLAMINE WITH AMMONIUM AND PHOSPHONIUM IONIC LIQUIDS AS ADDITIVES

ABSTRACT: Enantiomerically pure amines are important building blocks for organic chemistry. One of the methods that has been shown to be

effective for the synthesis of chiral amines is dynamic kinetic resolution (DKR). In this methodology, the classical enzymatic kinetic resolution is combined with the *in situ* racemization of the remanescent enantiomer, mediated by a metal catalyst.

In this work, the effect of the quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids on the (\pm)-1-phenylethylamine DKR reaction was evaluated. We used *Candida antarctica* - fraction B (CaLB) to catalyze the enzymatic kinetic resolution step in the presence of ethyl acetate as acyl donor. The metal catalyst Pd/BaSO₄ was responsible for promoting the racemization step. The reactions were performed at different temperatures and reaction times. The results demonstrated the beneficial effect of ionic liquids on the catalytic activity of palladium, since the yields with their use were higher than those obtained under similar conditions without the additive.

KEYWORDS: Dynamic kinetic resolution, primary amines, CaLB, palladium catalyst, ionic liquids.

1 | INTRODUÇÃO

A demanda por compostos opticamente puros dentro da indústria farmacêutica, agroquímica e de química fina em geral tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, em virtude da sua importância para a síntese de moléculas mais complexas e biologicamente ativas, além da sua aplicabilidade como auxiliares quirais. As aminas quirais fazem parte dessa classe de compostos, pois estão, sobretudo, presentes como função orgânica em moléculas biologicamente relevantes, tais como os fármacos sertralina e rivastigmina (Figura 1), que são empregados como antidepressivo e no tratamento da doença de Parkinson, respectivamente (BREUER et al., 2004; FUCHS et al., 2012; THALÉN et al., 2009).

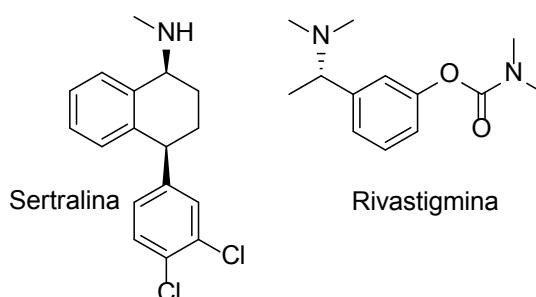


Figura 1. Estruturas químicas da sertralina e da rivastigmina

Vários métodos diferentes podem ser empregados para a obtenção de produtos enantiomericamente puros. Dentre eles, podemos citar a síntese assimétrica, que constitui uma estratégia através da qual novos centros quirais são criados em uma molécula durante uma etapa de síntese, e a resolução de racematos, que constitui uma técnica largamente adotada na indústria farmoquímica, a qual pode

utilizar métodos tais como cristalização diastereoisométrica, cromatografia com fase estacionária quiral, resolução cinética química ou enzimática e a resolução cinética dinâmica para obtenção de compostos enantiomericamente puros (AHMED; KELLY; GHANEM, 2012; MORAES DE ALMEIDA, 2008).

A resolução cinética é um dos métodos associados à catálise enzimática, onde uma enzima enantiosseletiva proporciona a formação do produto sob a forma de um único enantiômero, dada as diferenças de constante de velocidade de reação para os dois enantiômeros. Essa enantiosseletividade é inerente da quiralidade do sítio ativo, resultando, portanto, na resolução do racemato inicial. Porém, a conversão fica limitada a 50% de formação do produto quiral, quando não há mais o enantiômero mais reativo para ser consumido (PÀMIES et al., 2002). A resolução cinética dinâmica (RCD), por sua vez, constitui-se como um método mais eficaz, uma vez que ocorre a racemização *in situ* do enantiômero remanescente (menos reativo), promovida por um catalisador (usualmente é uma espécie metálica). Desta maneira, é possível aumentar a conversão dos matérias de partida em produto para um rendimento máximo de 100%, o que transforma a RCD em uma metodologia promissora e sustentável para a síntese de compostos assimétricos (HUERTA et al., 2001).

A etapa de racemização das aminas envolve mecanismos catalíticos que requerem condições drásticas, como por exemplo, temperaturas elevadas, longos tempos reacionais etc. Estas características impõem grandes desafios à aplicação da metodologia de RCD envolvendo enzimas com catalisadores enantiosseletivos, uma vez que a enzima responsável por esta etapa é termossensível. Sendo assim, vários estudos já foram realizados a fim de aperfeiçoar os parâmetros reacionais e superar as limitações do método (EBBERS et al., 1997; LEE et al., 2010).

A etapa de racemização ocorre através de formação iminas secundárias intermediárias como **2** e **3**, as quais são suscetíveis a reações colaterais e podem levar a subprodutos indesejáveis como **4** e **5**, conforme mostrado no mecanismo da Figura 2.

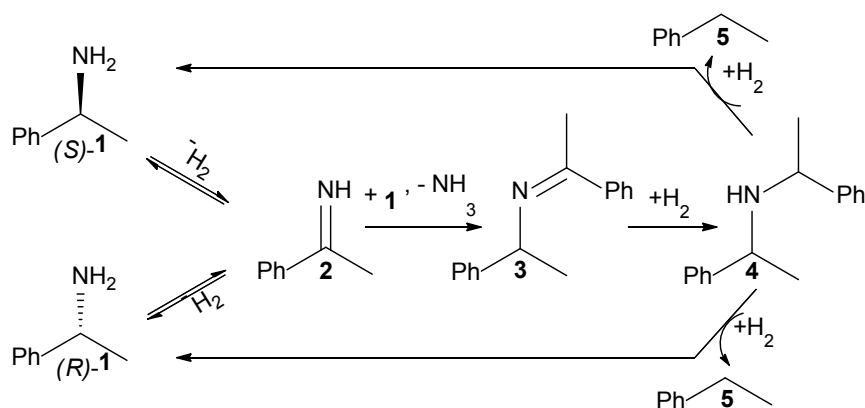


Figura 2. Mecanismo de racemização e de formação de subprodutos.

Logo, a escolha do catalisador metálico deve ser bastante criteriosa, de forma que promova a racemização contínua do enantiômero remanescente, evite a formação de subprodutos e não interfira na atividade enzimática. Com isso, vários estudos já foram feitos a fim de desenvolver catalisadores metálicos eficientes e aplicáveis à RCD, tais como de rutênio, níquel Raney e cobalto, microcápsulas de platina. No entanto, nenhum deles foi capaz de evitar a formação de subprodutos (PARVULESCU et al., 2008; PERSSON et al., 1999; SHI et al., 2012). Os catalisadores de paládio tornaram-se bastante promissores se comparados com outros metais, pois forneceram melhores resultados, comparados àqueles obtidos por catalisadores de outros metais (KIM et al., 2007; XU et al., 2015).

A resolução cinética dinâmica de aminas catalisadas por lipases em meio de líquidos iônicos foi pouco estudada até o momento. Exemplos encontrados na literatura descrevem a acilação enantiosseletiva de aminas catalisada por CaLB em líquidos iônicos das classes dos 1,3-dialquilimidazóis e *N,N*-dialquilpirrolidinas. Os autores concluíram por meio dos resultados obtidos que dentre os líquidos iônicos utilizados não foi encontrado um que fosse considerado o ideal para a resolução cinética de aminas (IRIMESCU & KATO, 2004).

Líquidos iônicos são compostos formados exclusivamente por íons, um cátion orgânico (tipicamente imidazólico, pirrolidínico, piridínico, amônio ou fosfônio) e um haleto ou ânion não-coordenante, fracamente básico, tais como $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ ou $[NTf_2]^-$ (Figura 3).

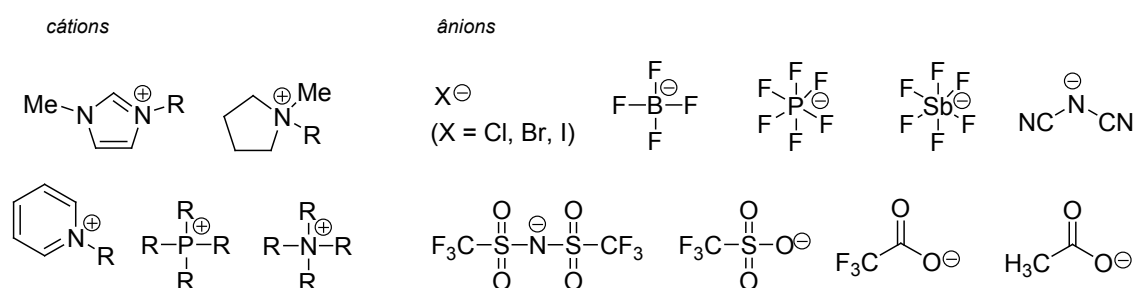


Figura 3. Cátions e ânions comumente encontrados em líquidos iônicos

Estes compostos têm valores baixos de temperatura de transição sólido-líquido e suas propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas mediante a combinação correta entre cátions e ânions (*designer solvents*), o que garante a estes compostos uma vasta gama de aplicações (HALLETT & WELTON, 2011). Adicionalmente, os líquidos iônicos possuem baixa pressão de vapor e elevada temperatura de ebulição, o que reduz consideravelmente sua liberação para o ambiente, credenciais sustentáveis que os qualificam para serem reciclados e reusados.

Embora muito já tenha sido estudado acerca da substituição dos solventes

orgânicos voláteis pelos líquidos iônicos, atualmente estes últimos não são mais vistos como solventes verdes verdadeiros, uma vez que seus processos de síntese não são ambientalmente amigáveis e pouco se sabe sobre sua biodegradabilidade e toxicidade ambiental. Neste cenário, o uso de líquidos iônicos como solventes alternativos aos solventes orgânicos comuns não é mais visto como algo relevante do ponto de vista da inovação. Entretanto, os líquidos iônicos podem ter diferentes papéis no meio reacional, quando utilizados como aditivos com um propósito específico, como, por exemplo, imobilização e/ou ativação de catalisadores, estabilização de nanopartículas, dentre outros, garantindo a eles as credenciais verdes para um processo mais sustentável (LEE et al. 2010; RÁDAI et al. 2018).

O uso de líquidos iônicos em reações catalisadas por compostos de paládio é bem estabelecido, e vários estudos sobre o papel dos líquidos iônicos na estabilização de reagentes ou nanopartículas de paládio podem ser encontrados na literatura especializada (SINGH et al. 2008). Exemplos recentes incluem o estudo relatado por DOHERTY et al. (2018) sobre a imobilização de nanopartículas de paládio estabilizadas em fases de líquidos iônicos suportadas em resinas de poliestireno como catalisadores para a reação de acoplamento cruzado do tipo Suzuki-Miyaura. O uso do líquido iônico $[C_4C_1Im][NTf_2]$ para a estabilização de nanopartículas de paládio adsorvidas em óxido de alumínio como suporte sólido também foi estudado (SOUZA et al., 2012). Os autores utilizaram o sistema $Pd/ImS3-12@Al_2O_3$ em $[C_4C_1Im][NTf_2]$ como catalisador para reações de hidrogenação parcial de ácidos graxos insaturados presentes em biodiesel.

Diante do elevado potencial de exploração do uso de líquidos iônicos como ativos promotores da estabilização de catalisadores de Pd em reações de RCD, este estudo descreve nossos resultados com a investigação de líquidos iônicos dos tipos sais de amônio e de fosfônio quaternário como aditivos nas reações de RCD do composto modelo (\pm) -1-feniletilamina. Dessa forma, uma avaliação do efeito benéfico desses aditivos pôde ser obtida a partir dos valores dos rendimentos das reações estudadas.

2 | OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi promover reações de resolução cinética dinâmica catalisadas por CaLB e $Pd/BaSO_4$ para o composto modelo (\pm) -1-feniletilamina, utilizando líquidos iônicos dos tipos sais de amônio e de fosfônio como aditivos para posterior avaliação de seus efeitos nas atividades catalíticas dos catalisadores.

3 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Informações gerais

Tanto as aminas racêmicas quanto a CaLB (Novozym® 435) foram obtidas pela Sigma Aldrich®. Os reagentes e solventes foram utilizados como recebidos e, quando necessário, purificados de acordo com procedimentos usuais. As purificações em colunas cromatográficas foram feitas utilizando sílica gel 70-230 mesh e uma mistura de acetato de etila e hexano como eluente em diferentes proporções. As análises por cromatografia em camada delgada foram realizadas com placas de sílica gel, utilizando luz UV e iodo molecular para revelação, assim como solução etanólica de ácido fosfomolibdico. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker® (300/75 MHz), utilizando-se CDCl_3 como solvente e TMS como referência interna. Para as análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus. Já para as análises dos excessos enantioméricos dos compostos quirais foi utilizado um cromatógrafo gasoso TRACE™ 1310 da Thermo Scientific™, com coluna capilar empacotada com β -ciclodextrina (fase estacionária). Os pontos de fusão foram aferidos com um medidor de ponto de fusão digital modelo PFD III da Marte® Científica. Os líquidos iônicos $[\text{N}_{4444}][\text{NTf}_2]$, $[\text{N}_{8888}][\text{NTf}_2]$, $[\text{P}_{4444}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{P}_{8888}][\text{NTf}_2]$ foram preparados por reação de metátese iônica dos respectivos sais cloretos precursores com LiNTf_2 , segundo métodos clássicos descritos na literatura com adaptações, quando necessário. (BLUNDELL & LICENCE, 2014; KOHNO et al., 2011, TANNER et al., 2013)

3.2 Resolução Cinética Dinâmica da (\pm)-1-feniletilamina

Em um tubo de ensaio grande dissolveu-se a (\pm)-1-feniletilamina (61,0 mg; 0,5 mmol) em tolueno (3,5 mL). A essa mistura, adicionou-se o catalisador metálico de Pd suportado em BaSO_4 (60,0 mg), CaLB (60,0 mg), Na_2CO_3 (53,0 mg; 0,5 mmol), 0,25 mL de acetato de etila e 10 mol% do líquido iônico - $[\text{N}_{4444}][\text{NTf}_2]$, $[\text{N}_{8888}][\text{NTf}_2]$, $[\text{P}_{4444}][\text{NTf}_2]$ ou $[\text{P}_{8888}][\text{NTf}_2]$. Após a adição de todos os reagentes, o tubo foi fechado com o uso de um septo de borracha e vedado com Parafilm® M. Sob pressão de 1 atm de $\text{H}_{2(\text{g})}$ e aquecimento em banho de óleo (60 °C ou 90 °C), a reação procedeu durante tempos diferentes (24 ou 30 horas).

Ao término da reação, filtrou-se a mistura reacional e lavou-se o sólido remanescente com 40 mL de acetato de etila e 20 mL de metanol. Eliminou-se o solvente com o uso de evaporador rotatório, obtendo-se um óleo que foi purificado por cromatografia em coluna com sílica flash utilizando gradiente de eluição com uma mistura de acetato de etila em hexano (7:3). A acetamida obtida apresentou-se sob a forma de um sólido branco.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,17-7,30 (m, 5H); 5,62 (sl, 1H); 5,06 (m, 1H); 1,92 (s, 3H); 1,42 (d, 3H, $J=6,9\text{Hz}$).

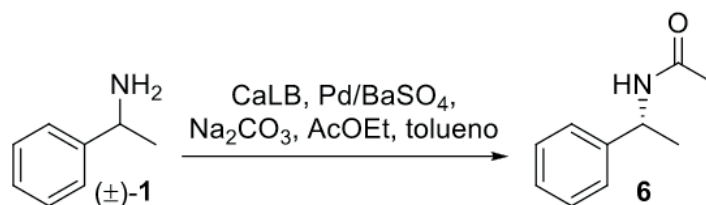
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 169,2; 143,2; 128,9; 128,9; 127,4; 126,2; 126,2; 48,8; 23,5; 21,4.

EM [m/z (%)]: 106 (100), 163 (25) [M^+].

Ponto de fusão: 98-102 °C

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram realizadas reações de RCD da (\pm)-1-feniletilamina mediada por CaLB, acetato de etila e Pd/BaSO_4 , em condições reacionais otimizadas por nosso grupo de pesquisa para as reações catalisadas por Pd/MgCO_3 , a saber: temperatura de 60 °C, tempo de 24 horas, com o uso de Na_2CO_3 como base e tolueno como solvente (Tabela 1, entrada 1)(FERREIRA et al., 2018). Nessas condições, a acetamida quiral foi obtida em apenas 41% de rendimento. Com o uso de 10 mol% do líquido iônico $[\text{N}_{4444}][\text{NTf}_2]$, mantendo as condições da reação anterior, verificamos que o rendimento aumentou para 68% (entrada 2). Decidiu-se aumentar a temperatura para 90 °C, a fim de tentar obter a acetamida em maior quantidade. Dessa forma, após 30 horas reacionais percebeu-se maior conversão do material de partida em produto mesmo sem o uso do aditivo. Deve-se ressaltar que mesmo nessa temperatura mais elevada a enantiosseletividade a CaLB foi eficiente, uma vez que o excesso enantiomérico foi de 99% (entrada 3). Ao realizar a reação na presença de $[\text{N}_{4444}][\text{NTf}_2]$, mantendo as condições descritas para a entrada 3, constatou-se um aumento significativo no rendimento reacional para 96% (entrada 4). A reação de RCD com o $[\text{N}_{8888}][\text{NTf}_2]$ foi realizada apenas a 90 °C, uma vez que esta foi considerada a ideal. No entanto, com o uso desse líquido iônico que tem os substituintes de cadeia carbônica maior, constatou-se que o efeito desse na RCD não foi tão satisfatório quanto o do $[\text{N}_{4444}][\text{NTf}_2]$, pois a acetamida desejada foi isolada em apenas 74% (entrada 5). O efeito da temperatura nas reações de RCD com os sais de fosfônio foi similar ao observado nas reações com os sais de amônio quaternário, sendo constatado também a temperatura de 90 ° a ideal (entradas 6 a 8). O maior rendimento foi obtido para a reação com o sal de fosfônio $[\text{P}_{4444}][\text{NTf}_2]$, que corresponde àquele com o ligante de menor cadeia carbônica (entrada 7).



Entrada	Aditivo	T (°C)	t (h)	Rend. (%)	e.e. (%)
1	-	60	24	41	99
2	[N ₄₄₄₄][NTf ₂]	60	24	68	91
3	-	90	30	63	99
4	[N ₄₄₄₄][NTf ₂]	90	30	96	99
5	[N ₈₈₈₈][NTf ₂]	90	30	74	99
6	[P ₄₄₄₄][NTf ₂]	60	24	79	90
7	[P ₄₄₄₄][NTf ₂]	90	30	93	98
8	[P ₈₈₈₈][NTf ₂]	90	30	81	97

Tabela 1. Reações de RCD da (±)-1-feniletilamina com o uso dos líquidos iônicos.

Portanto, foi possível perceber que as reações de RCD sofreram um efeito benéfico dos líquidos iônicos, pois em todas as reações observou-se que a proporção do produto foi superior àquela obtida nas reações realizadas sem o uso desse aditivo. Os líquidos iônicos [N₄₄₄₄][NTf₂] e [P₄₄₄₄][NTf₂], os quais possuem cadeias alquílicas menores (*n*-butila), foram aqueles que levaram aos melhores resultados, permitindo a obtenção da acetamida **6** em rendimento e excesso enantiomérico elevado.

5 | CONCLUSÃO

A partir dos deste estudo foi possível concluir que tanto os líquidos iônicos dos tipos sais de amônio quaternário como os do tipo sais de fosfônio apresentaram efeito benéfico nas reações de resolução cinética dinâmica da (±)-1-feniletilamina. Os rendimentos das reações na presença dos líquidos iônicos foram superiores àqueles observados quando a reação modelo foi efetuada em condições similares, sem os líquidos iônicos. As reações foram altamente enantiosseletivas, uma vez que a acetamida foi obtida em excelentes excessos enantioméricos (de 90-99%).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNIFESP – Campus Diadema pela infraestrutura, à FAPESP (Processo 2019/00641-2) pelo auxílio financeiro e à CAPES pela bolsa de estudos concedida.

REFERÊNCIAS

AHMED, M.; KELLY, T.; GHANEN, A. Applications of enzymatic and non-enzymatic methods to access enantiomerically pure compounds using kinetic resolution and racemization. **Tetrahedron**, v. 68, n. 34, p. 6781-6802, 2012

BLUNDELL, R. K.; LICENCE, P. Quaternary ammonium and phosphonium based ionic liquids: a comparison of common anions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 15278-15288, 2014

BREUER, M.; DITRICH, K.; HABICHER, T.; HAUER, B.; KEBELER, M.; STRUMER, R.; ZELINSKI, T. Industrial Methods for the Production of Optically Active Intermediates. **Angewandte Chemie**, v. 43, p. 788-824. 2004

DE ALMEIDA, V. M. **Síntese assimétrica de 3-carboxamidas enantiomericamente puras e de hidrazidas e aril-hidrazonas, derivadas do novo heterociclo 7-(benzoil)-2-isoxazolina[5,4-b]pirrolidina: avaliação das atividades biológicas.** Tese de Doutorado- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008

DOHERTY, S.; KNIGHT, J. G.; BACKHOUSE, T.; ABOOD, E.; ALSHAIKH, H.; CLEMMET, A. R.; ELLISON, J. R.; BOURNE, R. A.; CHAMBERLAIN, T. W.; STONES, R.; WARREN, N. J.; FAIRLAMB, I, J. S.; LOVELOCK, K. R. J. Heteroatom donor-decorated polymer-immobilized ionic liquid stabilized palladium nanoparticles: efficient catalysts for room temperature Suzuki-Miyaura Cross-coupling in aqueous media, **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 360, p. 3716-3731, 2018

EBBERS, E. J.; ARIAANS, G. J.; HOUBIERS, J. P.; BRUGGINK, A; ZWANENBURG, B. Controlled racemization of optically active organic compounds: prospects for asymmetric transformation. **Tetrahedron**, v. 53, n. 28, p. 9417-9476, 1997

FERREIRA, M. M. M.; CABREIRA, C. R.; CHAVES, O. H. K.; LABUSSIÈRE, G. M.; ZIMPECK, R. C.; DE LIMA, S.; SIQUEIRA, F. A. Preparation, characterization and catalytic activity of palladium catalyst supported on MgCO₃ for Dynamic Kinetic Resolution of amines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2144-2149, 2018

FUCHS, M.; KOSZELEWSKY, D.; TAUBER, K.; SATTLER, J.; BANKO, W.; HOLZER, A.K.; PICKL, M.; KROUTIL, W.; FABER, K. Improved chemoenzymatic asymmetric synthesis of (S)-Rivastigmine. **Tetrahedron**, v. 68. n. 37, p. 7691-7694. 2012

HALLET, J. P.; WELTON, T. Room temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2, **Chemical Reviews**, v. 111, p. 3508-3576, 2011

HUERTA, F.F.; MINIDIS, A, B, E.; BACKVALL, J-E. Racemization in asymmetric synthesis. Dynamic Kinetic Resolution and related processes in enzyme and metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 30, p. 321-331. 2001

IRIMESCU, R.; KATO, K. Lipase-catalyzed enantioselective reaction of amines with carboxylic acids under reduced pressure in non-solvent system in ionic liquids. **Tetrahedron Letters**, v. 45, p. 523-525, 2004a

IRIMESCU, R.; KATO, K. Investigation of ionic liquids as reaction media for enzymatic enantioselective acylation of amines. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.30, p. 189-194, 2004b

KIM, M. J.; KIM, W. H.; HAN, K.; CHOI, Y. K.; PARK, J. Dynamic kinetic resolution of primary amines with a recyclable Pd nanocatalyst for racemization. **Organic Letters**, v.9, n. 6, p.1157-1159, 2007

KOHNO, Y.; ARAI, H.; SAITA, S.; OHNO, H. Material design of ionic liquids to show temperature-sensitive LCST-type phase transition after mixing with water. **Australian Journal of Chemistry**, v. 64, p. 1560-1567, 2011

LEE, J. H.; HAN, K.; Kim, M. J.; Park, J. Chemoenzymatic Dynamic Kinetic Resolution of alcohols and amines. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2010, n.6, p. 999-1015, 2010

LEE, J. W.; SHIN, J. Y.; CHAUN, Y. S.; JANG, H. B.; SONG, C. E.; LEE, S-G. Toward understanding the origin of positive effects of ionic liquids on catalysis: formation of more reactive catalysts and stabilization of reactive intermediates and transition states in ionic liquids. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, p. 985-994, 2010

PÀMIES, O.; ÉLL, A.H.; SAMEC, J.S.M.; HERMANN, N.; BACKVALL, J-E. An Efficient and mild ruthenium-catalyzed racemization of amines: application to the synthesis of enantiomerically pure amines. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 26, p. 4699-4702. 2002

PARVULESCU, A. N.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E. Heterogeneous Raney nickel and cobalt catalysts for racemization and Dynamic Kinetic Resolution of amines. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v.350, n. 1, p.113-121, 2008b

PERSSON, B. A.; LARSSON, A. L. E.; LE RAY, M.; BÄCKVALL, J.-E. Ruthenium- and enzyme-catalyzed Dynamic Kinetic Resolution of secondary alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 1645-1650, 1999

RÁDAI, Z.; KISS, N. Z.; KEGLEVICH, G. An overview of the applications of ionic liquids as catalysts and additives in Organic Chemical Reactions. **Current Organic Chemistry**, v. 22, p. 533-556, 2018

SHI, J.; LI, X.; WANG, Q.; ZHANG, Y.; TANG, Y. Platinum-encapsulated zeolitically microcapsular catalyst for one-pot Dynamic Kinetic Resolution of phenylethylamine. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 87-94, 2012

SING, R.; SHARMA, M.; MAMGAIN, R.; RAWAT, D. S. Ionic liquids: a versatile medium for palladium-catalyzed reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 357-379, 2008.

SOUZA, B. S.; PINHO, D. M. M.; LEOPOLDINO, E. C.; SUAREZ, P. A. Z.; NOME, F. Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 109-114, 2012

TANNER, E. E. L.; HAWKER, R. R.; YAU, H. M.; CROFT, A. K.; HARPER, J. B. **Probing the importance of ionic liquid structure: a general ionic liquid effect on an S_NAr process.** Organic & Biomolecular Chemistry, v. 11, p. 7516-7521, 2013

THALÉN, L, K. ZHAO, D.; SORTAIS, J-B; PAETZOLD, J.; HOBEN, C.; BACKVALL, J-E. **A chemoenzymatic approach to enantiomerically pure amines using Dynamic Kinetic Resolution: application to the synthesis of norsesertraline.** Chemical European Journal, v. 15, p. 3403-3410. 2009

XU, G.; LAN, S.; FU, S.; WU, J.; YANG, L. **Highly efficient Dynamic Kinetic Resolution of benzylic amines with palladium catalysts on oxidized multiwalled carbon nanotubes for racemization.** Tetrahedron Letters, v.56, p. 2714-2719, 2015

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIÁCIDA DE PRODUTOS COMERCIAIS E NATURAIS

Data de aceite: 16/12/2019

Juliano Carvalho Ramos

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Giovani Pakuszewski

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Luana da Silva Flores

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Vitória Valentina Trachinski Carvalho

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Samuel Henrique Kreis

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Luan Mateus da Silva Pinto

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Nathan Andryel Bollauf Antunes

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Nicolle Spricigo

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

Sérgio Miguel Planinscheck

Instituto Federal de Santa Catarina, Curso
Técnico em Química
Jaraguá do Sul – Santa Catarina

RESUMO: A acidez estomacal, comumente chamada de azia, é um problema muito comum entre as pessoas, levando-as a buscar algum tipo de fármaco para tratamento, com finalidade de diminuir o mal-estar. Entretanto, alguns indivíduos apresentam reações adversas ao ingerir os produtos industrializados com ação antiácida, impossibilitando o seu consumo. Neste âmbito, a presente pesquisa versa comparar antiácidos sintéticos e potenciais alimentos naturais que diminuam a acidez estomacal. Para verificar o pH inicial dos antiácidos naturais (banana, maçã e couve), utilizamos o sumo, o qual foi obtido através do processo de trituração das amostras em um processador. Os fármacos (leite de magnésia, Sal de Frutas e bicarbonato de sódio) seguiram as especificações de uso descrito na respectiva bula. Com intuito de avaliar a ação dos antiácidos na acidez estomacal, foi realizada medições dos pHs das amostras em contato com uma solução de ácido clorídrico, em concentração

que simula a acidez estomacal. Após verificação do pH, notou-se que entre os alimentos naturais, apenas a couve apresentou pH próximo ao Sal de Frutas. Além disso, todos os alimentos naturais avaliados foram inseridos na mufla, com a finalidade de simular a digestão (sem agentes biológicos). Posteriormente, foi realizado a medida do pH das cinzas dos alimentos, para verificar a hipótese da presença de metais alcalinos. Este trabalho sugere que determinados alimentos, como a couve, pode ter o mesmo efeito que um antiácido comercial.

PALAVRAS-CHAVE: Azia; Antiácidos; Acidez Estomacal; Alimentos Alcalinos; pH.

EVALUATION OF ANTIACID CAPACITY OF COMMERCIAL AND NATURAL PRODUCTS

ABSTRACT: Stomach acidity, commonly referred to as heartburn, is a very common problem among people, leading them to seek some type of drug for treatment in order to reduce their discomfort. However, some individuals have adverse reactions when ingesting industrialized products with antacid action, making their consumption impossible. In this context, this research aims to compare synthetic antacids and potential natural foods that decrease stomach acidity. To verify the initial pH of the natural antacids (banana, apple and kale), we used the juice, which was obtained through the grinding process of the samples in a processor. The drugs, such as milk of magnesia, Fruit Salt and sodium bicarbonate, followed the specifications of use prescribed in package leaflet. In order to evaluate the action of antacids on stomach acidity, measurements were made on the pHs of the samples in contact with a hydrochloric acid solution, in concentration that simulates stomach acidity. After checking the pH, it was note that among natural foods, only kale presented pH near to the Fruits Salt. In addition, all evaluated to natural foods were insert in the muffle, with purpose of simulating digestion (without biological agents). Subsequently, the pH of the foods ash were measure to check to verify the hypothesis of the presence of alkali metals. This paper suggests that certain foods, such as kale, can have the same effect as a commercial antacid.

KEYWORDS: Heartburn; Antacid; Stomach Acidity; Alkaline Foods; pH.

1 | INTRODUÇÃO

Alguns alimentos que ingerimos nos trazem a sensação de azia e queimação no estômago, fenômeno causado pelo fluxo contrário do suco gástrico, onde um anel muscular, denominado esfíncter da cárdia, se relaxa (abre) e faz com que o suco gástrico do estômago vá para o esôfago (LOPES, 2008). O esôfago, ao contrário do estômago, não possui revestimento mucoso, fazendo com que o ácido prejudique os tecidos da parede do esôfago. Esse fluxo de suco gástrico é chamado de refluxo gastroesofágico (NORTON, *et al.*, 2000).

A acidez estomacal, comumente chamada de azia, é um problema muito comum

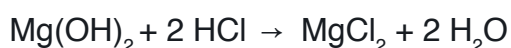
entre as pessoas, o que as faz buscarem algum tipo de fármaco para tratamento, com finalidade de diminuir o mal-estar. Dentre eles, podemos citar como exemplo o Sal de Frutas, um medicamento frequentemente utilizado no combate à má digestão, azia e outros problemas estomacais. Contudo, alguns indivíduos apresentam reações adversas ao ingerir produtos industrializados com ação antiácida, impossibilitando o seu consumo.

A presente pesquisa verifica a viabilidade de alguns antiácidos comerciais, tais como o Sal de Fruta, leite de magnésia e o bicarbonato de sódio, serem substituídos por alimentos naturais, como maçã, banana e couve, para o combate da acidez estomacal sem perda da eficácia. Além disso, contextualiza e avalia experimentalmente, a utilização de alimentos denominados “alcalinos” para o combate a azia.

2 | REVISÃO DA LITERATURA

A sensação de queimação que temos ao ingerir certos alimentos se deve ao nível de acidez do suco gástrico, que é medido pela escala de pH (compostos ácidos possuem valores abaixo de 7,0 e compostos alcalinos possuem valores acima de 7,0), tendo seu valor entre 1,0 a 3,0, que, em quantidades distintas aos habituais, pode causar desconforto (SCHWALFENBERG, 2012). Certos alimentos e medicamentos têm a capacidade de retardar essa situação, de forma que seus componentes com características básicas em contato com o meio ácido, reagem e podem diminuir o nível de acidez, resultando em produtos neutros. Essa reação é chamada de neutralização (ATKINS, 2012).

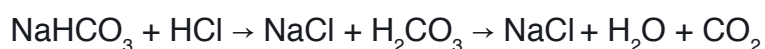
No que se refere aos medicamentos, alguns podem contribuir para a diminuição da acidez estomacal tais como o leite de magnésia, o bicarbonato de sódio e o Sal de Frutas. Se tratando do leite de magnésia, o mesmo é um produto popular com diversas utilidades, tais como o efeito laxante e antiácido, além de possuir um preço acessível. Este contém aproximadamente 7% (m/v) de hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, conforme indicado pelo fabricante. Pelo fato de ser uma substância química classificada como base, este medicamento reage com o ácido clorídrico, HCl , presente em nosso estômago. Este é um exemplo de reação de neutralização, no qual o produto gerado é o cloreto de magnésio e água, diminuindo assim a acidez gástrica e aumentando o pH do estômago (BACCAN *et al.*, 2001), podendo ser representada pela reação a seguir:



Os produtos da reação que ocorre no estômago são em parte absorvidos pelo intestino delgado, para depois serem eliminados por meio da urina e em pequenas quantidades na saliva e fezes. Vale ressaltar que o uso do fármaco pode gerar efeitos

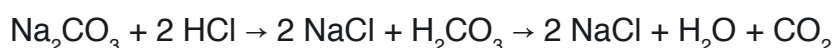
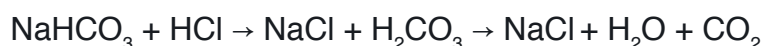
colaterais como diarreia e dores no abdômen. Caso ocorra qualquer um desses efeitos colaterais, a ANVISA recomenda cessar o uso do medicamento, principalmente para crianças de 0 a 2 anos de idade ou idosos. A consulta médica pode fornecer maiores detalhes e impedir outras complicações referentes aos efeitos colaterais.

Em relação ao bicarbonato de sódio, composto de fórmula NaHCO_3 , é caracterizado por ser um pó branco solúvel em água com sabor adstringente. O composto é conhecido também como hidrogeno carbonato de sódio e pode ser utilizado de diversas formas, sejam elas para o clareamento dos dentes, picada de insetos e mais comumente como um antiácido estomacal. A reação entre o bicarbonato de sódio e o ácido clorídrico, que acontece no estômago, é representada pela reação a seguir:



Entretanto, o consumo excessivo do bicarbonato de sódio pode ocasionar alguns problemas, como o distúrbio eletrolítico que tem papel importante na manutenção da homeostase, o equilíbrio ácido-base do estômago e a liberação de oxigênio nos tecidos. De acordo com Luiz Jacques, em uma publicação no site Nosso Futuro Roubado (2015), isso ocorre devido a capacidade que o bicarbonato de sódio possui de oxigenar as células do corpo, no caso, as mais necessitadas de oxigênio no organismo. Além disso, ingestões demasiadas de NaHCO_3 eleva o pH do meio estomacal, fragilizando nosso sistema digestivo devido ao fato de estar diminuindo os níveis de acidez do estômago e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da digestão.

Se tratando do Sal de Frutas, é o medicamento convencionalmente utilizado no tratamento da má digestão, azia e outros problemas estomacais. Cada envelope do pó efervescente possui 5 g, contendo as seguintes substâncias: 2,30 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3); 0,50 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3); e 2,20 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). As reações do bicarbonato de sódio e carbonato de sódio com o ácido clorídrico presente no estômago são descritas a seguir, respectivamente:



O ácido cítrico em contato com água, sofre hidrólise gerando o íon hidrônio (H_3O^+), o íon gerado favorece a reação química entre os componentes do medicamento, devido ao aumento da concentração ácida do meio.

Como alternativa aos antiácidos comerciais, embora sejam escassas as pesquisas científicas relacionadas ao uso de frutas e hortaliças como eventuais antiácidos estomacais, diversos sites e blogs populares afirmam que a banana, a couve e a maçã são excelentes para o tratamento da azia, conforme descrição abaixo.

Referente a banana (*Musa acuminata Colla*), o blog Saúde Natural, em 2013, fez uma publicação com o título “Alguns benefícios da banana”, onde assegura que a fruta “tem um efeito antiácido natural”, e ainda indica o seu consumo para “um alívio quase imediato”.

Tratando-se da maçã (*Malus domestica*), Isabela Henriques, autora da matéria “4 alimentos que ajudam a diminuir a azia” do blog Tudo Gostoso, relata que há quatro alimentos eficazes para combater a acidez estomacal, afirmando que os componentes presentes na maçã possuem ação cicatrizante, aliviando a sensação de queimação no estômago.

Quanto à utilização da couve (*Brassica oleracea*) para a hipercloridria (caracterizada pelo excesso de ácido clorídrico no suco gástrico) (ENGLISH, 2019), o site Tua Saúde, o qual possui uma equipe de dezesseis profissionais atuantes em suas postagens, fez uma publicação que tem como título “Antiácido caseiro para Queimação no Estômago”, onde alegam: “um bom antiácido caseiro para acabar com a queimação no estômago é o suco de couve”.

Ainda, a banana, couve e maçã compõem a chamada “dieta alcalina”, que, segundo a nutricionista Sofia Oliveira, responsável pelo blog Nutrição Integrativa, é teoricamente capaz de tornar o pH sanguíneo mais alcalino. Contudo, tais afirmações levantam dúvidas no meio acadêmico, devido à falta de referências e estudos específicos sobre a capacidade alcalinizante dos alimentos, muitas vezes apoiada apenas pelo “senso comum”, o que acaba motivando a proposta desta pesquisa, atribuindo um caráter inovador.

3 | METODOLOGIA

O preparo dos fármacos, seguiram o procedimento descrito em suas respectivas bulas. Já os alimentos, foram triturados com o uso de um liquidificador e em seguida, submetidos ao processo de filtração para obtenção do extrato.

Para verificação do pH das amostras selecionadas, foi utilizado um pHmetro de bancada (mPa-210, Tecnopon), constituído de um eletrodo de vidro combinado. Para garantir a exatidão, o medidor de pH foi calibrado com soluções tampão (Dinâmica Química Contemporânea) de pHs 4,00; 7,00; e 10,00 previamente a qualquer medida realizada. Todas as medidas foram feitas em triplicata, com o intuito de obter resultados mais precisos.

Inicialmente, foram feitas as mensurações dos pHs das amostras sintéticas e naturais, preservando ao máximo suas características originais. Após as referidas medidas, foi simulado o processo de digestão ácida que ocorre em nosso estômago, na ausência de componentes biológicos, inserindo 50 mL de HCl (Aphatec) 0,01 mol L⁻¹ aos antiácidos (naturais e sintéticos). A quantidade adicionada dos medicamentos,

seguiram as recomendações de uso da bula, já para os alimentos, o volume definido de inserção foi de 50 mL.

Após as análises das amostras em pH que simula a acidez estomacal, foi utilizado a mufla para obter as cinzas das amostras orgânicas, padronizando a massa em 1 g para combustão na temperatura de 400 °C por aproximadamente duas horas (condições que evitam a perda de metais alcalinos em materiais biológicos) (KRUG, *et al.*, 2016). Em seguida, verificou-se o pH correspondente, visando corroborar com a hipótese da denominação “alimentos alcalinos” (PETRE, 2019).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 pH dos antiácidos comerciais

O pH do leite de magnésia apresentou valor médio de $10,06 \pm 0,03$. O resultado obtido já era esperado devido ao fato do leite de magnésia conter 7% (m/v) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, substância essa, que é classificada como dibase, pela presença de duas hidroxilas (OH^-). Geralmente, bases provenientes de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos são consideradas fortes, as quais oferece pH elevados. Contudo, devido à restrita solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a solução/suspensão não é extremamente básica, uma vez que a sua solução saturada contém limitada concentração de íons OH^- (SHRIVER *et al.*, 2008).

Em relação ao NaHCO_3 , este revelou pH médio de $8,50 \pm 0,01$. Nota-se que o pH do bicarbonato de sódio dissolvido em água foi inferior ao do leite de magnésia. Isto ocorre devido ao NaHCO_3 ser um sal, devendo possuir pH próximo a 7,00. Contudo, os efeitos de hidrólise geram íons OH^- , em pequenas quantidades, responsáveis pela elevação no pH.

Quanto ao Sal de Frutas, o pH inicial, no momento da efervescência, foi de $3,39 \pm 0,23$ e após 5 minutos de espera, o valor foi de $5,50 \pm 0,26$. No início, o pH é relativamente baixo devido a quantidade de ácido cítrico ser significativa, pois a reação de neutralização esta em progresso. Após a efervescência (liberação de CO_2 , proveniente da reação de neutralização), há diminuição da quantidade do ácido cítrico (consumido na reação), favorecendo o aumento no pH. Além disso, o gás carbônico proveniente da reação, em contato com água, gera o ácido carbônico (H_2CO_3), dificultando que o pH se torne neutro ou alcalino, sendo este o responsável pelo pH ser levemente ácido.

4.2 pH dos antiácidos naturais

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos e os valores de referência, informados pela Administração de Drogas e Alimentos dos Estados Unidos/Centro

Alimentos	Obtidos	Referência
Maçã	$3,83 \pm 0,13$	3,35 – 4,00
Banana	$4,96 \pm 0,03$	4,50 – 5,20
Couve	$6,35 \pm 0,11$	5,20 – 6,80

Tabela 1. Valores de pH obtidos do extrato de maçã, banana e couve em comparação aos valores descritos pela Administração de Drogas e Alimentos dos Estados Unidos/Centro de Segurança Alimentar e Nutrição Aplicada.

A Tabela 1 demonstra que a maçã é o alimento mais ácido e a couve o alimento de menor acidez, dentre os alimentos avaliados, sendo concordantes aos valores descritos na literatura. Apesar dos alimentos apresentarem pH inferiores a 7,00, não podemos descartar a possibilidade de uma ação antiácida com a ingestão desses alimentos. Uma vez que durante a digestão, o metabolismo altera as características iniciais dos alimentos, havendo modificação do pH (PETRE, 2016) devido a degradação de substâncias orgânicas, destacando a presença de moléculas simples ou elementares (HANLEY, *et al.*, 2013).

4.3 Avaliação da capacidade antiácida no pH estomacal

Objetivando simular o meio estomacal, a mimetização do suco gástrico foi realizada (HCl 0,01 mol L⁻¹ em 50 mL), obtendo pH de aproximadamente 2,00 (ENGLISH, 2019). Experimentalmente foi observado valor de 1,90.

Para avaliar o efeito do pH estomacal na presença do leite de magnésia, foi adicionado três alíquotas de 5 mL, com intervalo de tempo entre as adições de 10 minutos. Enquanto o fármaco se dissolvia, sob agitação com o uso de um agitador magnético para manter a solução homogênea, foram obtidos os resultados apresentados no Gráfico 1.

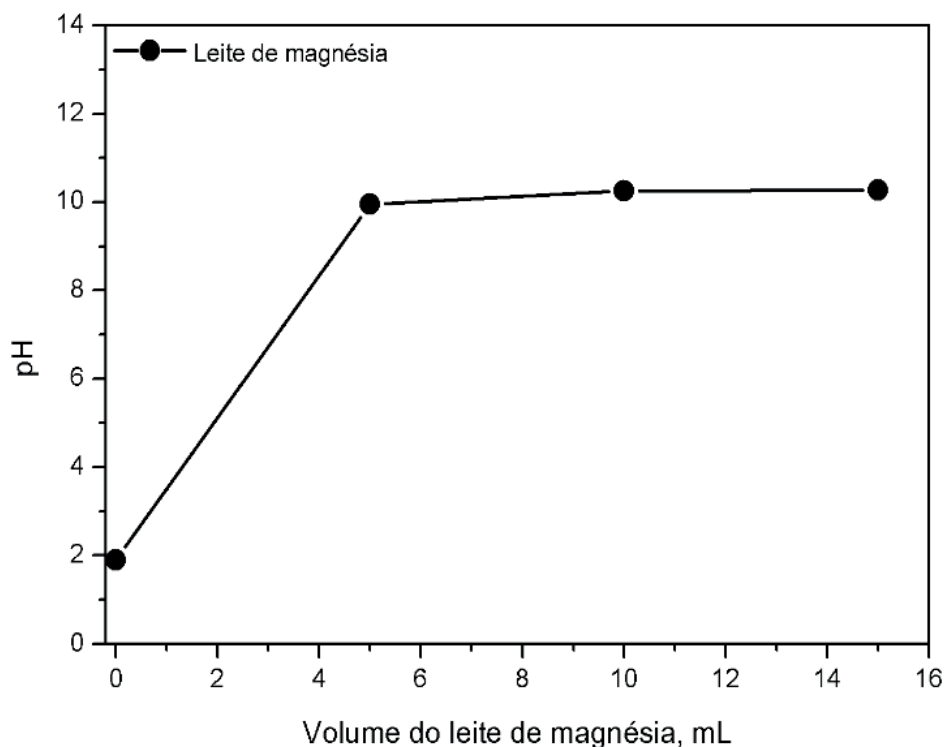


Gráfico 1: Variação do pH estomacal ($\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em função da adição do leite de magnésia.

Nota-se que uma pequena quantidade do leite de magnésia, proporciona um aumento significativo no pH, devido a presença do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em sua composição. A elevada concentração do hidróxido de magnésio, 7% (m/v), é significativamente superior a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl , por esse motivo, o resultado aqui obtido é similar ao valor do leite de magnésia isolado, havendo insignificante influência do HCl no pH final.

Para avaliar a capacidade antiácida do bicarbonato de sódio, foi preparada uma solução contendo 0,25 g de NaHCO_3 em 50 mL de água (baseando-se em informações presentes em blogs de fácil acesso, com a intenção de confirmar se a informação popular é verídica). O Gráfico 2 apresenta os resultados obtidos.

O Gráfico 2 demonstra um aumento considerável no pH a partir da segunda alíquota da solução de bicarbonato de sódio (volume de 10 mL), atingindo pH de 6,32. O pH máximo obtido foi de 7,44. A elevação no pH é decorrente da reação entre o sal de característica básica e o HCl . Como a concentração do NaHCO_3 é maior em relação ao HCl , o pH final é levemente alcalino.

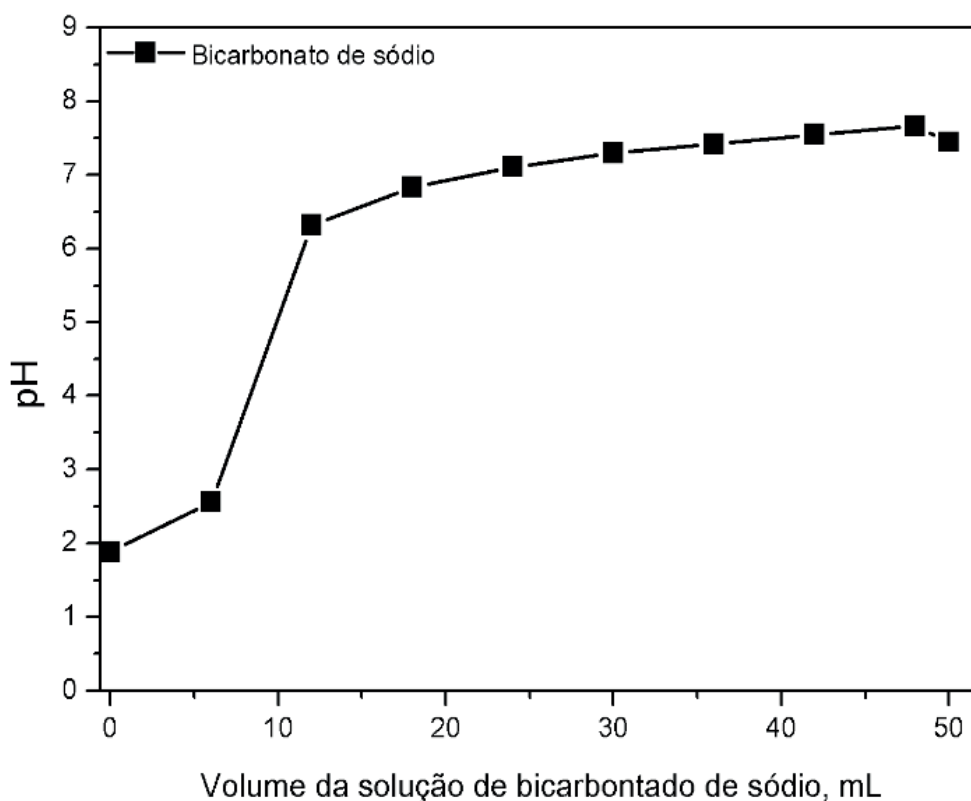


Gráfico 2. Variação do pH estomacal (HCl 0,01 mol L⁻¹) em função da adição do bicarbonato de sódio.

Para o Sal de Frutas, de acordo com a bula do fármaco disponibilizada pela ANVISA, é recomendado que o medicamento seja ingerido no momento de sua efervescência, mas também assegura que o fármaco não perde a sua eficácia após esse período. O preparo consistiu na dissolução de 5 g do produto em 200 mL de água. O Gráfico 3 revela o comportamento da adição do Sal de Frutas na solução ácida.

Observando o Gráfico 3, nota-se que há um aumento gradativo do pH devido a neutralização do HCl decorrente dos sais de características básicas presente no Sal de Frutas (Na₂CO₃ e NaHCO₃). O pH final da mistura foi de 5,88, sendo similar ao pH do Sal de Fruta isolado. A pouca influência do HCl ao Sal de Fruta sugere que o sistema esteja tamponado (HCO₃⁻/CO₃²⁻), e a presença do H⁺ ao equilíbrio (HCO₃⁻ ⇌ H⁺ + CO₃²⁻) é compensada pela presença do CO₃²⁻, promovendo insignificante modificação ao pH.

Em razão do Sal de Fruta ser um produto de fácil acesso e baixo custo, além consumo frequente nos casos de azia, os resultados obtidos por esse fármaco será utilizado como referência para os antiácidos provenientes dos alimentos.

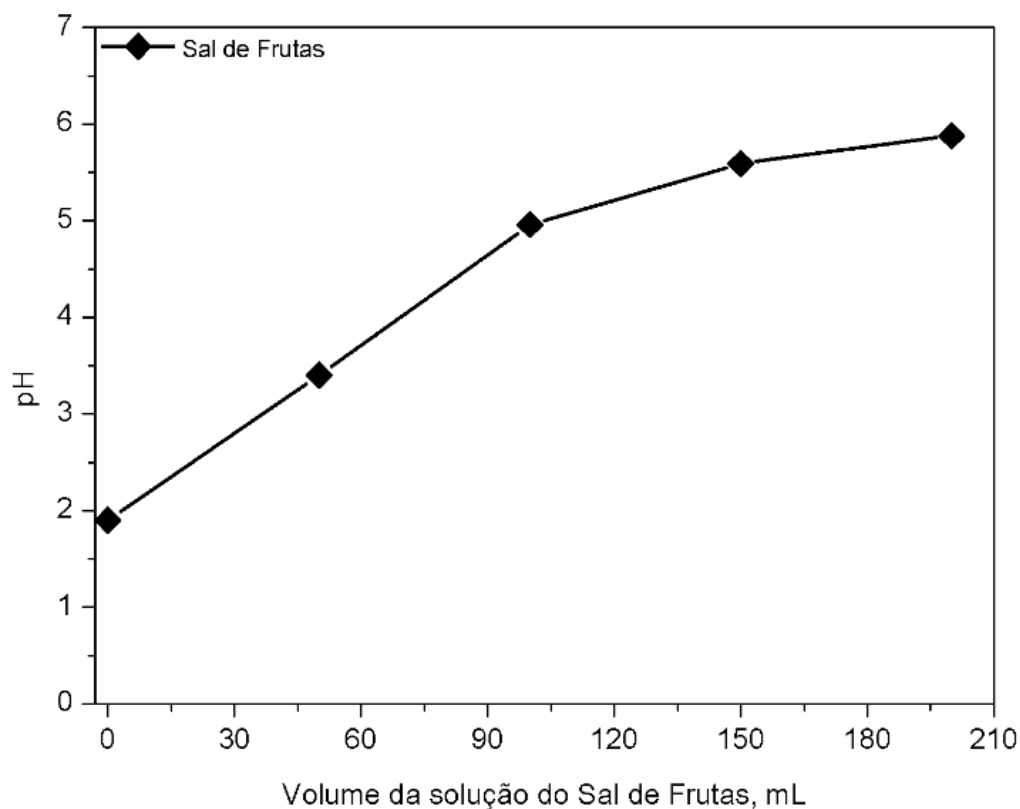


Gráfico 3. Variação do pH estomacal ($\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em função da adição do Sal de Frutas.

Para verificação da influência dos alimentos no pH estomacal, o primeiro alimento avaliado foi a maçã, e os resultados são apresentados no Gráfico 4.

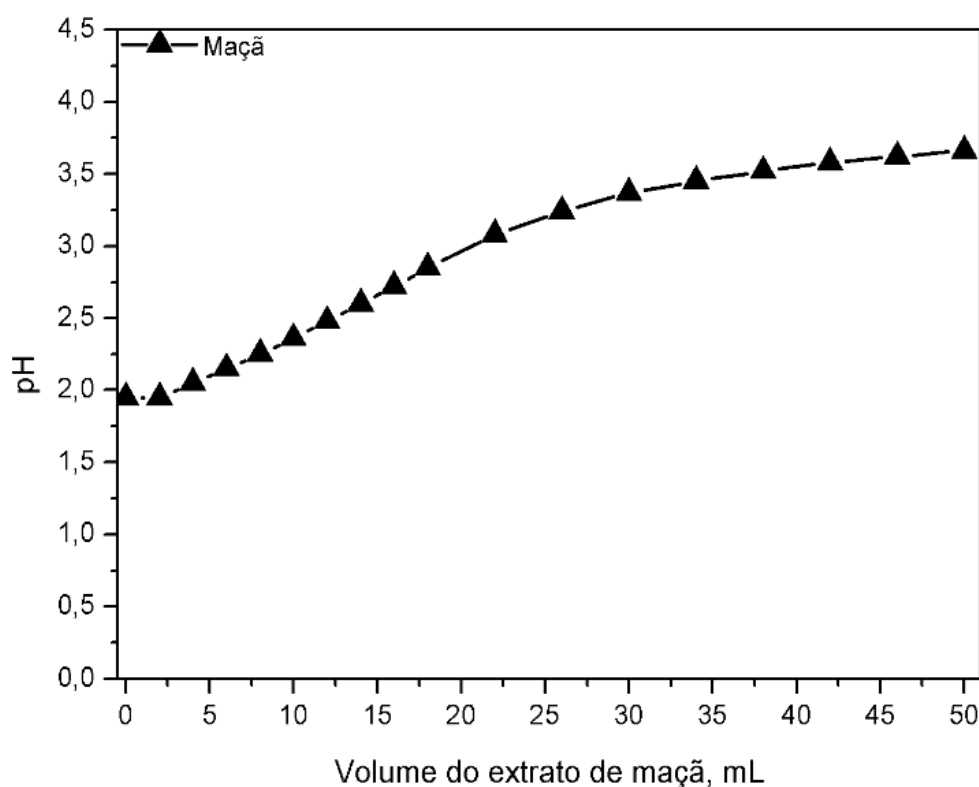


Gráfico 4. Variação do pH estomacal ($\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em função da adição da maçã.

Nota-se um aumento sutil, mas constante no pH com a adição do extrato de maçã. Os primeiros 25 mL, são mais significativos na alteração do pH (de 1,90 para 3,24) em relação aos 25 mL finais inseridos (de 3,24 para 3,66). Embora haja elevação do pH, a atividade antiácida da maçã é relativamente inferior ao Sal de Frutas.

Referente a banana, devido à dificuldade de se obter o seu extrato, a massa foi a variável independente medida (e não o volume). Os resultados do desempenho da banana ao meio que simula a acidez estomacal, avaliando o pH, estão dispostas no Gráfico 5.

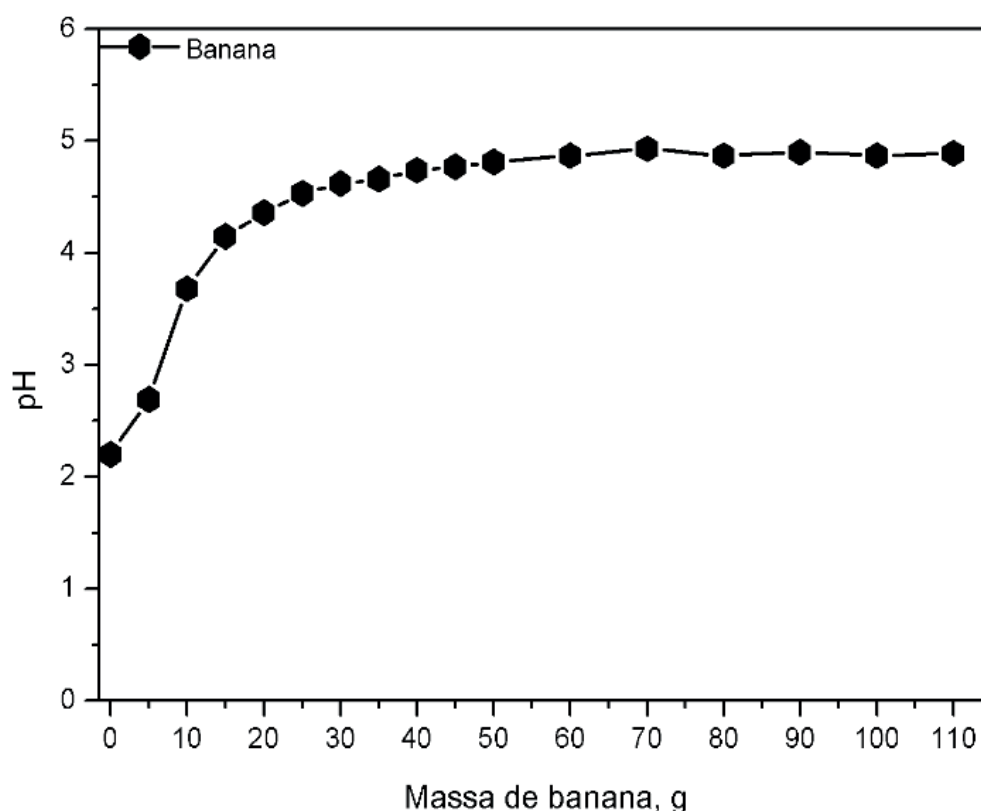


Gráfico 5: Variação do pH estomacal (HCl 0,01 mol L⁻¹) em função da adição de banana.

É possível verificar no Gráfico 5, que a variação mais significativa no pH ocorre com a adição de 10 g de banana, não havendo alterações relevantes em massas superiores a 20 g. Os resultados indicam que a banana apresenta desempenho promissor no combate a azia, e o consumo de apenas 1 banana (aproximadamente 30 g) seja suficiente para diminuir a acidez estomacal, embora o Sal de Frutas ainda possua uma ação mais efetiva.

O último antiácido natural avaliado foi a couve. Devido a esta hortaliça apresentar pH próximo ao Sal de Frutas, o estudo para este alimento foi realizado em triplicata, garantido assim maior precisão aos resultados. O Gráfico 6 avalia a variação do pH estomacal com adições do extrato de couve para as três réplicas.

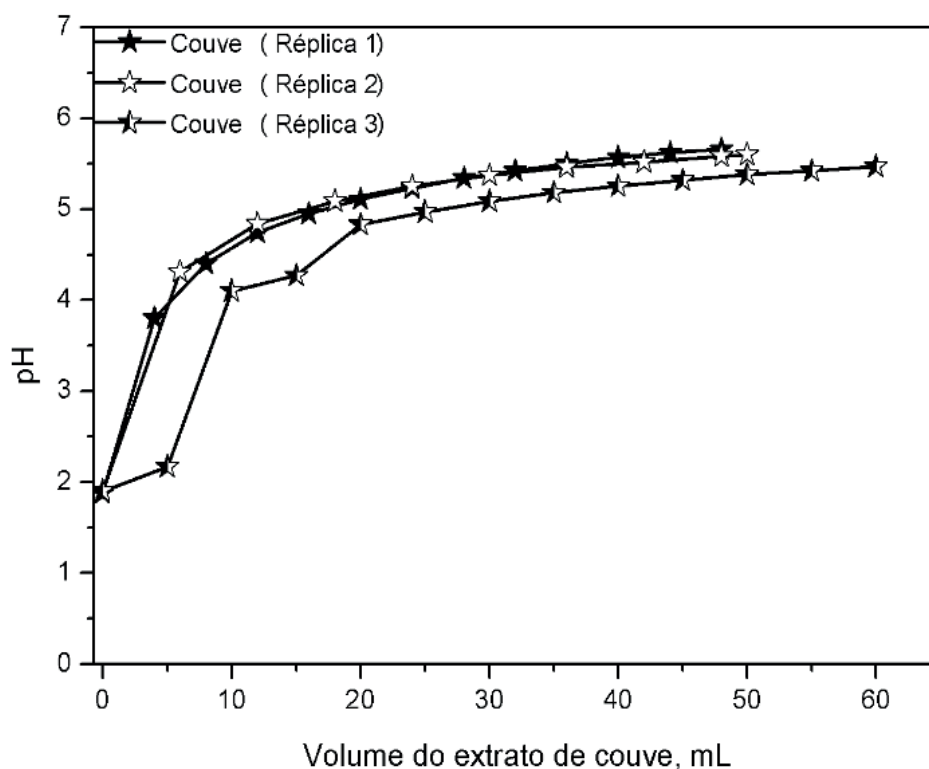


Gráfico 6. Variação do pH estomacal (HCl 0,01 mol L⁻¹) em função da adição de couve (para três réplicas).

O extrato de couve apresentou pH final de 5,66, além de apresentar comportamento similar entre as réplicas (garantindo a precisão), o pH obtido é muito próximo ao pH do Sal de Frutas, tornando-o um substituto adequado ao Sal de Frutas, sugerindo que o consumo de apenas duas folhas de couve (correspondente a 10 mL), sejam suficientes para aliviar os desconfortos da acidez estomacal.

Ademais, na verificação do pH das cinzas dos alimentos (simulação da digestão baseado nos trabalhos de SHERMAN e GETTLER), todas as amostras apresentaram valores superiores a 9,69, corroborando com a hipótese de que embora nenhuma das amostras *in natura* sejam alcalinas, no decorrer do processo digestivo, elas podem ter propriedades antiácidas. A alcalinidade dos alimentos na digestão, embora pouco compreendida (BRASIL, 2016), possivelmente esteja relacionada a presença de alguns metais alcalinos, tais como potássio (DAWSON-HUGHES *et al.*, 2008).

5 | CONCLUSÕES

A presente pesquisa, evidenciou que o uso de fármacos para o tratamento da azia, podem ser substituídos pelo consumo de alimentos que compõem a “dieta alcalina”. Foi possível constatar que determinados alimentos, como a couve, pode ter efeito similar à um antiácido comercial, e ainda, proporcionar maiores benefícios à saúde por ser rica em vitaminas e minerais. A maçã e a banana também diminuem a acidez estomacal, contudo, elas se mostraram menos eficiente que a couve.

O estudo aqui apresentado desmistifica o pensamento de que existem somente produtos sintéticos para o combate a azia e explora o assunto de maneira a utilizar menos produtos industrializados e mais produtos naturais, beneficiando a qualidade de vida, o consumo mais consciente e a sustentabilidade do planeta.

REFERÊNCIAS

- Alguns benefícios da banana.** Saúde Natural, 2013. Disponível em: <<http://www.saudenatural.info/alguns-beneficios-das-bananas/>>. Acesso em: 10 nov.2018
- Antiácidos caseiros para queimação no estômago.** Tua Saúde, 2018. Disponível em:<<https://www.tuasaude.com/antiacido-caseiro-para-o-estomago/>>. Acesso em: 26 out. 2018.
- ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Bookman, ed. 5, p. F15 – F16, 2012.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** Edgard Blucher, ed. 3, 2001.
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Desmistificando dúvidas sobre alimentação e nutrição: material de apoio para profissionais de saúde.** Brasília, p. 13 – 14, 2016.
- DAWSON-HUGHES, B.; HARRIS, S. S.; CEGLIA, L. Alkaline diets favor lean tissue mass in older adults. **The American Journal of Clinical Nutrition.** v. 87, p. 662 – 665, 2008
- ENGLISH, J. **Gastric Balance: Heartburn Not Always Caused by Excess Acid.** Nutrition Review, 2018. Disponível em: <<https://nutritionreview.org/2018/11/gastric-balance-heartburn-caused-excess-acid/>>. Acesso em: 22 de mai. 2019.
- HANLEY, D. A.; WHITING, S. J. Does a High Acid Content Cause Bone Loss, and Can Bone Loss Be Prevented With an Alkaline Diet? **Journal of Clinical Densitometry.** v.16, p. 420 – 425, 2013.
- Henriques, I. **4 Alimentos que ajudam a diminuir a azia.** Tudo Gostoso, 2018. Disponível em: <<https://www.terra.com.br/vida-e-estilo/culinaria/tudogostoso/4-alimentos-que-ajudam-a-diminuir-azia,6e9f7513b614ab8d452e0f0f1c2d6a5c7uzjqw03.html>>. Acesso em 10 nov. 2018.
- JACQUES, L. **Bicarbonato de sódio, pesadelo das corporações farmacêuticas.** Nosso Futuro Roubado, 2015. Disponível em: <<https://nossofuturoroubado.com.br/baking-soda-and-this-is-the-worst-nightmare-of-the-pharmaceutical-industry/>>. Acesso em: 9 nov. 2018.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elemental.** EditSBQ. ed. 3, p. 387 – 395, 2016.
- LOPES, S. **Bio: volume único.** Saraiva, ed. 2, 2008.
- NORTON, R. C.; PENNA, F. J. Refluxo gastroesofágico. **Jornal da Pediatria,** v. 76, Suplemento 2, p. S218 – S224, 2000.
- OLIVEIRA, S. Dieta alcalina. **Nutrição integrativa,** 2015. Disponível em: <<http://www.nutricaointegrativa.com/dieta-alcalina/>>. Acesso em: 04 nov. 2018.
- PETRE, A. **Lemon Juice: Acidic or Alkaline, and Does It Matter?** Healthline. 2016. Disponível em <<https://www.healthline.com/nutrition/lemon-juice-acidic-or-alkaline>>. Acesso em: 02 mar. 2019.

SCHWALFENBERG, G. K. The Alkaline Diet: Is There Evidence That an Alkaline pH Diet Benefits Health? **Journal of Environmental and Public Health**. v. 2012, p. 1 -7, 2012.

SHERMAN, H. C.; GETTLER, A. O. The balance of acid-forming and base-forming elements in foods, and its relation to ammonia metabolism. **The Journal of Biological Chemistry**. v.11, p. 323- 338, 1912

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Bookman, 2008.

CHEMICAL DIFFERENTIATION AND EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT POTENTIAL OF ACAI WINE BY NMR AND CHEMOMETRIC TOOLS

Data de aceite: 16/12/2019

Jaqueline de Araújo Bezerra

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento de Química, Ambiente e Alimentos
Manaus – Amazonas

Lúcia Schuch Boeira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento de Química, Ambiente e Alimentos
Manaus – Amazonas

Paulo Henrique Bastos Freitas

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento de Química, Ambiente e Alimentos
Manaus – Amazonas

Nicolle Ribeiro Uchoa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento de Química, Ambiente e Alimentos
Manaus – Amazonas

Josiana Moreira Mar

Universidade Federal do Amazonas, Central Analítica, NMRLab
Manaus – Amazonas

Andrezza da Silva Ramos

Universidade Federal do Amazonas, Central Analítica, NMRLab
Manaus – Amazonas

Marcos Batista Machado

Universidade Federal do Amazonas, Central Analítica, NMRLab
Manaus – Amazonas

ABSTRACT: Acai, a palm fruit native to South America, is traditionally consumed in the Amazonian region as acai pulp, a viscous and dense purple colored liquid with creamy texture-obtained from ripe fruits, and has gained popularity abroad due to its nutritional value and functional properties. This work aimed to evaluate the chemical profiles obtained by ^1H NMR and the antioxidant potential of wines produced by two process types: acai pulp and acai *in natura* maceration. The acai wines produced were submitted to analysis of the antioxidant potential by the assays scavenging capacity in ABTS and Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) and Total Phenolic Content were total phenolic content was quantified. The acai wines were analyzed by the 1D and 2D NMR spectral analysis, in which the analyses of ^1H NMR data by PCA and HCA have revealed a chemical differentiation of three of the four wines produced by the acai pulp method. These wines can be distinguished by the presence of the marked presence of carbinolic and aromatic hydrogens. The six wines produced by the acai maceration method revealed a more homogeneous chemical composition when compared to the

acai pulp method. The acai wines analyzed demonstrated a high antioxidant potential with results of scavenging capacity in ABTS from 5,878.9 to 20,152.2 $\mu\text{M TE}$, FRAP from 6,750.0 to 17,710.0 $\mu\text{M Fe (II)}$ and total phenolic content from 636.5 to 2,432.8 mgGAEL^{-1} . Furthermore, it was observed that the antioxidant potential of the wines was greatly dependent on the maturation degree of acai fruits used in their production.

KEYWORDS: alcoholic beverage, phenolics compounds, ABTS, FRAP

DIFERENCIAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE FERMENTADO DE AÇAÍ POR RMN E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

RESUMO: O açaí, fruto da palmeira nativa da América do Sul, é tradicionalmente consumido na região amazônica como polpa de açaí, um líquido viscoso e denso de cor púrpura com textura cremosa obtido a partir de frutos maduros, e ganhou popularidade no exterior devido ao seu reconhecido valor nutricional e propriedades funcionais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o perfil químico obtido pela RMN de ^1H e o potencial antioxidante de fermentados produzidos pelo uso de polpa de açaí e maceração de açaí *in natura*. Os fermentados de açaí produzidos foram submetidos à análise do potencial antioxidante pelos ensaios da capacidade de sequestro de radical ABTS e Capacidade Redutora do Ferro (FRAP) e quantificação de Fenólicos Totais. Os fermentados de açaí foram analisados por RMN 1D e 2D, e os dados processados foram tratados por PCA e HCA. As análises revelaram uma diferenciação química de três dos quatro fermentados produzidos pelo método utilizando a polpa de açaí. Estes fermentados podem ser distinguidos pela presença de hidrogênios carbinólicos e aromáticos. Os seis fermentados produzidos pelo método de maceração de polpa de açaí revelaram uma composição química mais homogênea quando comparados ao método utilizando a polpa de açaí. Os fermentados de açaí analisados demonstraram elevado potencial antioxidante, com resultados de capacidade sequestrante de ABTS de 5.878,9 a 20.152,2 $\mu\text{M TE}$, teor de FT de 636,5 a 2.432,8 mg de EAG L^{-1} e FRAP de 6.750,0 a 17.710,0 $\mu\text{M Fe (II)}$. Além disso, observou-se que o potencial antioxidante dos vinhos foi bastante dependente do grau de maturação dos frutos de açaí utilizados em sua produção.

PALAVRAS-CHAVE: bebidas alcoólicas, compostos fenólicos, ABTS, FRAP

1 | INTRODUCTION

Arecaceae family has a pantropical distribution and about 200 genus and 2000 species. In Brazil, the family is represented by 43 genus and 200 species recognized by the consumption of their fruits and palm hearts. Acai, a palm fruit native to South America, is traditionally consumed in the Amazonian region as pulp and the fruit must undergo an extraction process to produce a viscous and dense liquid with creamy texture obtained from ripe fruits (Figure 1). Both fruit and pulp are highly perishable, requiring a conservation process immediately after their extraction. Its purple color

pulp has gained popularity abroad due to its nutritional value and functional properties (RIBEIRO et al., 1999).

Technological alternatives for the development of new products and innovation, as a strategy to add value to regional and native fruits, is a great demand in the interior of the Amazonas state. Among them, the alcoholic fermentation is a process of preservation relatively efficient, increases the shelf life of a food product and reduces the need for refrigeration or other form of preservation technology. Currently, apart from a source of capital and labor generation, the elaboration of alcoholic beverages have been part of the culture, tradition and often characterizing their producing regions (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

This rationale leads to start the research to establish the technology for acai wine production. To established the technology for the acai alcoholic beverage elaboration, several experiments were performed to evaluate the most appropriate operations, considering the different variables that can be employed in the upstream, fermentation and downstream processes, known to interfere in the quality of the final product. It was evaluated two processes differentiated by the substrate used for the preparation of the fermented beverage. For one of the processes assessed it was used the acai in nature as raw material and for the other one it was used the acai pulp. In both the processes employed, due to nature of starting substrate, it was needed to use different upstream operations for the must preparation in the acai alcoholic beverage elaboration process.

This work aimed to evaluate the chemical profiles obtained by ^1H NMR and the antioxidant potential of wines produced by two process of acai pulp and acai maceration.

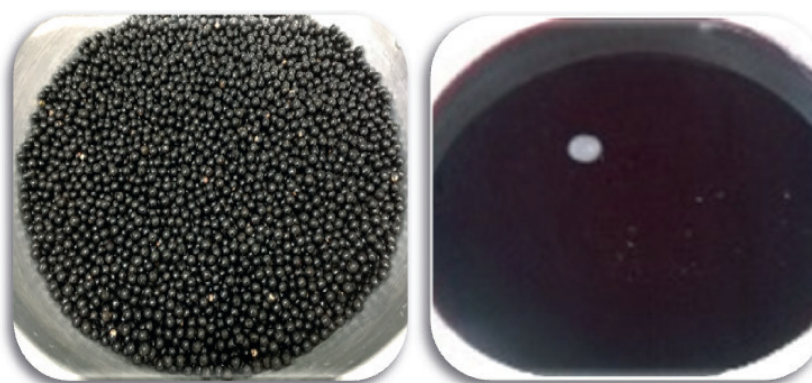


Figure 1. Acai fruits and must prepared from acai pulp

2 | EXPERIMENTAL

The experimental part consisted of analyzing the acai wines for the chemical profile by NMR and chemometric tools and evaluation of the antioxidant potential as

shown in the Figure 2.

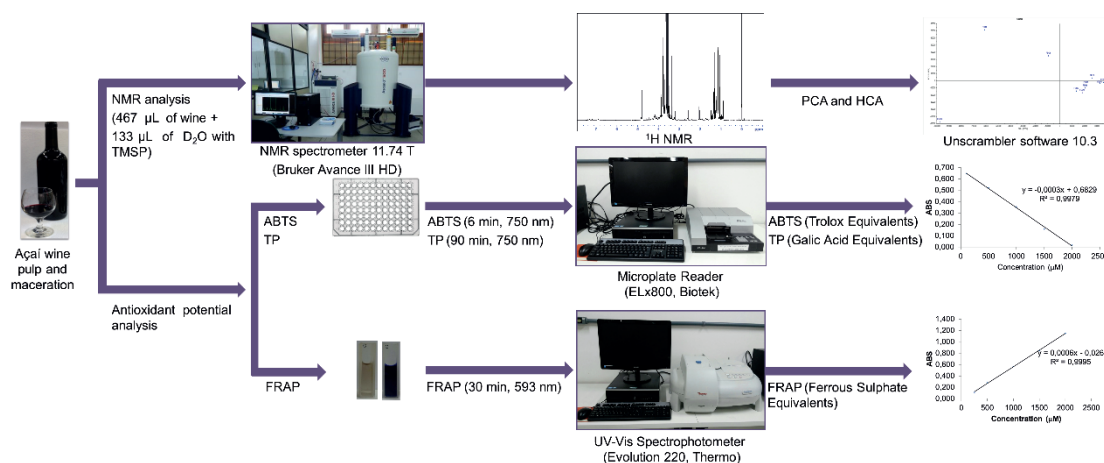


Figure 2. Scheme of analyses of the acai wine by NMR and antioxidant potential.

2.1 Elaboration of acai wine

The acai samples for the acai wine's preparation were collected from different regions of the Amazonas State, Brazil (SISGEN Access Register N° AE766AC) (Table 1). The acai wines were produced in the Food Technology laboratory of Campus Manaus Centro - IFAM. For the wines production, it was used the steps of selection, weighing and washing of the fruits, must preparation, maceration/fermentation, sulphation and filling. The acai fruit bottling. The fruit wash was performed in three stages, washing with water, sanitized by immersion for 15 minutes in 1% peracetic acid and washed with water. For the must preparation, it was used water, fresh acai, sugar to achieve a total soluble solid content (TSS) content between 18 °Brix and 22 °Brix, 0.3 g L⁻¹ thiazote (Laffort) to correct the nutrients and tartaric acid to correct the pH to values between 3.0 and 4.0. The fermentation was conducted at 25°C in glass bottles fitted with airlock valves using Blastosel Grand Cru yeast (Perdomini). The evolution of fermentation was monitored by determining the TSS using a portable refractometer (Atago). Upon completion of maceration/ fermentation, the wines were bottled in glass bottles and capped with cork.

The wines were elaborated by two processes, one using acai *in nature* called maceration process and the other using the acai pulp and called acai pulp process (Table 1). In the maceration process, it was used acai in nature and the fermentation finished in about eight days and the acai berries was maintained until twenty days in maceration (SIDRIM et al., 2018). In the acai pulp process, the acai was macerated at 40 °C for 30 minutes and the pulp was extracted mechanically with 70% water addition. In the pulp, viscous and dense liquid with creamy texture, 40% water was added to make it liquid and it was vacuum filtered with earth filtration (BOEIRA et al., 2020).

Acai Wine	Process	Collection Locations
AW1	acai pulp	Manaus
AW2	maceration	Coari
AW3	acai pulp	Coari
AW4	acai pulp	Coari
AW5	acai pulp	Mercado local
AW6	maceration	Uarini
AW7	maceration	Uarini
AW8	maceration	Manaquiri
AW9	maceration	Manaquiri
AW10	maceration	Manaus

Table 1. The acai samples, process and collection locations

2.2 Wines basic parameters measurement

The basic parameters measured were pH, alcohol and total acidity. All the analysis was performed in triplicate. The pH was measured by pHmeter (Hanna Instruments), the alcohol content (%) by ebulliometry method and total acidity by titrating with 0.10 M NaOH (MAPA, 2012).

2.3 Antioxidant assay

The acai wines produced were submitted to analysis antioxidant potential from the ABTS radical scavenging assay (RE et al., 1999). In a microplate the acai wines (1:10) was mixed with ABTS solution (absorbance of 0.70) at a ratio 1:100. After incubation in the dark for 6 min at room temperature, it was read at 750 nm in microplate reader (Elx800, Biotek), whose results were expressed in Trolox Equivalents.

Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) was evaluated according to the adapted methodology (PULIDO; BRAVO; SAURA-CALIXTO, 2000). Acai wines (1:10) aliquot (90 μ L) was mixed with 270 μ L of ultrapure water and added to 2700 μ L of the FRAP reagent. After incubation for 30 min at 37 °C, the absorbance was measured at 593 nm using UV-Vis Spectrophotometer (Evolution 220, Thermo Scientific) and the results expressed in ferrous sulphate equivalents.

The Total Phenolic Content (TPC) was quantified according to the adapted methodology of Velioglu et al. (1998). Acai wines 1:10 (20 μ L) were added to 150 μ L phenol reagent and after 5 min it was added 150 μ L of sodium bicarbonate (6%). The mixture was allowed to stand for 90 min in the dark and read at 750 nm using a Microplate Reader (Elx800, Biotek). The results were expressed in Gallic acid equivalent. All assays were carried out in triplicate.

2.4 NMR analyses

A wine aliquot (467 μL) was added 133 μL of D_2O with TMSP- d_4 standard (4.0 mM) and analyzed by the NMR spectrophotometer (Bruker Avance III HD, 500.13 MHz, probe BBFO Plus SmartProbe™) to obtain NMR spectra at 298 K. The acai wine solution was analyzed by the 1D and 2D NMR spectral analyses. The pulse sequence NOESYGPPR1D was employed for water suppression signal, 64 kB time domain data points, spectral width of 10 kHz, relaxation delay of 2.6 seconds, acquisition time of 3.28 seconds, 64 numbers of scans with 4 dummy scans, free-induction decay resolution of 0.31 Hz, a constant receiver gain of 13 with offset frequency set 2347.95 Hz. The ^1H NMR spectra of samples were manually phased and automated baseline was corrected using TOPSPIN 3.5. For confirm the assignments, two-dimensional ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC were performed using Bruker's standard pulse program library. The assignments were further confirmed by comparing them with the existing literature values.

2.5 Chemometrics tools

The spectra data were exported to RStudio software 1.0.44 and then they were tabulated using the OBA algorithm, after alignment followed by exclusion of the spectral regions of the TMSP- d_4 , ethanol and water signals. The OBA algorithm was used with bucket of 0.04 (50% freedom degree). After that, the Pareto method was employed (ESBENSEN; SWARBRICK, 2018). The PCA and HCA methods were employed using the Unscrambler software 10.3. In the PCA – Algorithm used: SVD and Validation method: Cross validation; to HCA – Ward's method with Squared Euclidean distance.

2.6 Statistical analyses

The results obtained for antioxidant potential were compared by One-Way ANOVA analysis, Tukey's test (95%) using the Minitab® 18.1 software. The Pearson correlation coefficients were obtained with $p < 0.05$.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

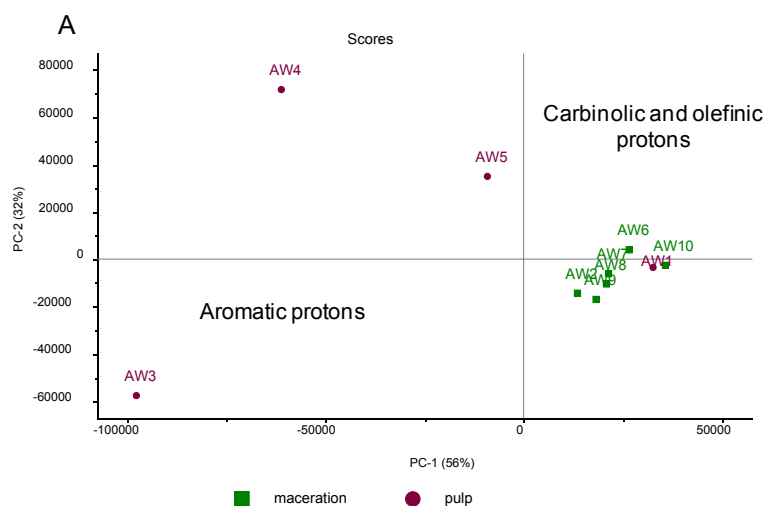
The results obtained for the basic parameters of acai wines are demonstrated in Table 2. The pH of alcoholic beverages produced varied from 3.3 to 3.8, which are in agreement to pH recommended to wines. The majority of the wines presented titratable acidity values considered intermediate to low in relation to the values allowed by the legislation (50 to 130 mEq L^{-1}). The only exception was the sample AW2, with a titratable acidity value (180 mEq L^{-1}) above the limit maximum. Silva et

al. (2008) reported higher values of titratable acidity for jabuticaba wines in relation to observed for acai wines.

Acai Wine	pH	alcohol content (%, v/v)	Total acidity (mEq L ⁻¹)
AW1	3.3	9.9	80
AW2	3.7	11.2	180
AW3	3.5	8.3	96
AW4	3.4	9.3	94
AW5	3.4	12.4	92
AW6	3.8	11.2	56
AW7	3.7	9.4	60
AW8	3.7	9.8	78
AW9	-	9.8	78
AW10	3.7	9.9	78

Table 2. Analyses of the acai wine's basic parameters

The analyses of ¹H NMR data by PCA and HCA revealed a chemical differentiation of three of the four wines produced by the acai pulp method (Figure 3 A). These wines can be distinguished by the presence of marked presence of signal of phenolic compounds as flavonoids glycosylated, anomeric protons present in acai specie and characterized in samples of acai wine in the work developed by Boeira et al. (2020) hydrogens observed on loading values. The six wines (Group I) produced by the acai maceration method revealed a more homogeneous chemical composition when compared to the acai pulp method (Figure 3 B). The principal loadings values (shift in ppm) in negative side lead to differentiate groups formed by AW2, AW3 and AW4 samples (Figure 3 C).



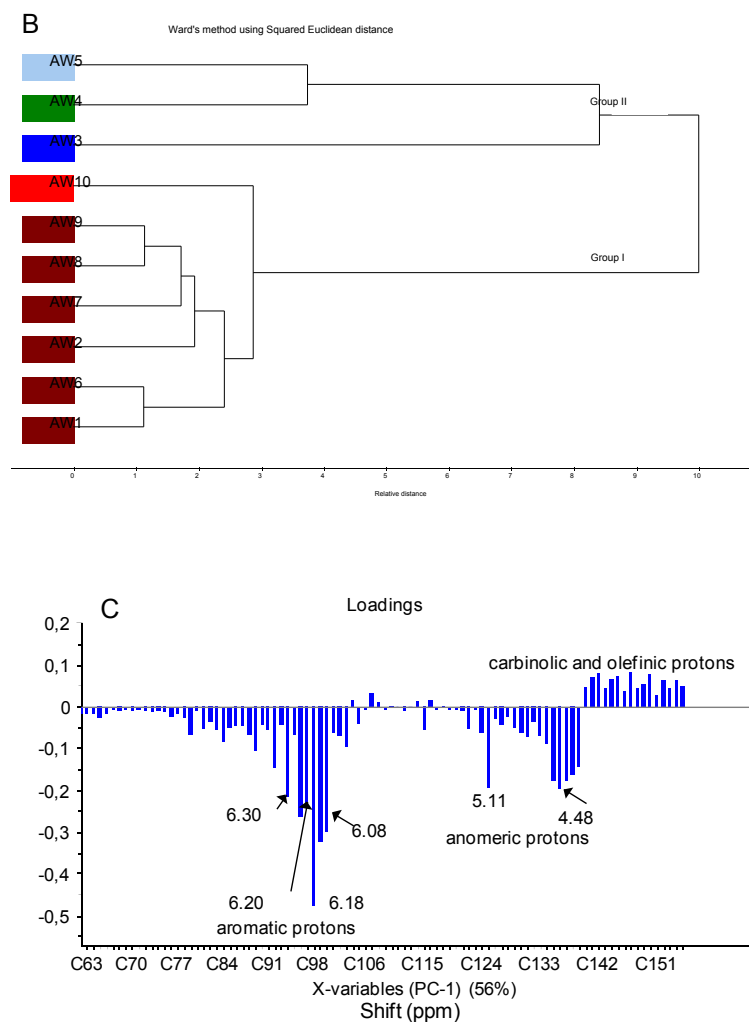


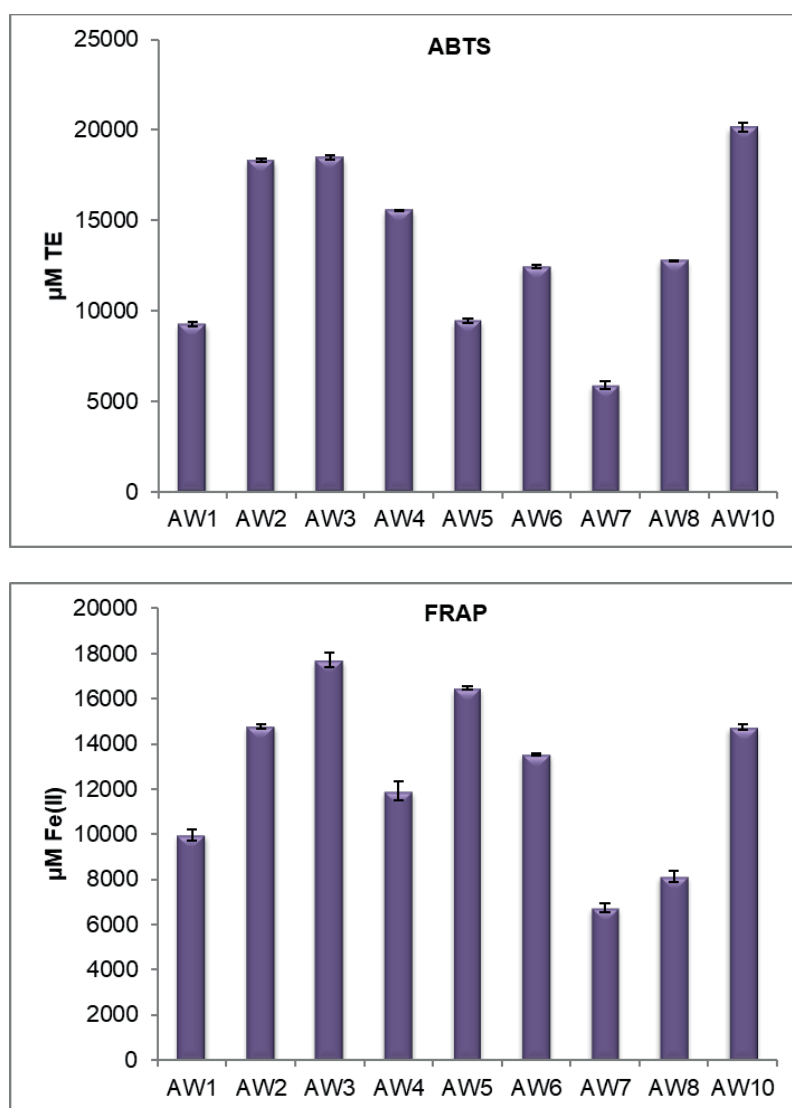
Figure 3. Chemometric analyses from the acai wines: A) Principal Component Analysis (PCA); B) Hierarchical Clustering Analysis (HCA) (relative distance minor then 5% means better correlation between samples); C) Loading values of ^1H NMR data (corresponding buckets to chemical shift).

The acai wines evaluated demonstrated a high antioxidant potential with results of scavenging capacity in ABTS from 5,878.9 to 20,152.2 μM TE, values FRAP from 6,750.0 to 17,710.0 μM Fe (II) and Total Phenolic Content from 636.5 to 2,432.8 mg GAE L^{-1} (Figure 4). The values are close to the values of fermented beverages made with acai fruits from ten different regions of the Amazon (BOEIRA et al., 2020). Acai wines that deserve highlighting for demonstrating antioxidant potential in all trials were AW2, AW3 and AW10. The assays showed a good Pearson correlation: ABTS with FRAP (0.619) and TP (0.705) and FRAP with TP (0.733). Acai wines that presented lower antioxidant potential values in all trials were AW1, AW7 and AW8. It was observed that the antioxidant potential of the wines was greatly dependent on the maturation degree of acai fruits used in their production. Acai wine AW8 was prepared with less ripe fruits which influenced the total phenolic content and consequently the antioxidant potential. In a study with acai juice showed good correlation of phenolic compounds with other assays that evaluate the antioxidant potential *in vitro* (OLIVEIRA et al., 2018).

The results of this research were fundamental for the development of the work using the alcoholic fermentation of acai fruits pulp from ten different localities of Amazonas state. The chemical and sensorial characterization of the beverages was performed and the alcoholic beverages produced with acai from Manaus, Codajás, Carauari and Barcelos stood out in relation to all parameters analyzed (BOEIRA et al., 2020).

4 | CONCLUSION

The six wines produced by the acai maceration method revealed a more homogeneous chemical composition when compared to the acai pulp method. The acai wines analyzed demonstrated a high antioxidant potential. It was observed that the antioxidant potential of the wines was greatly dependent on the maturation degree of acai fruits used in their production.



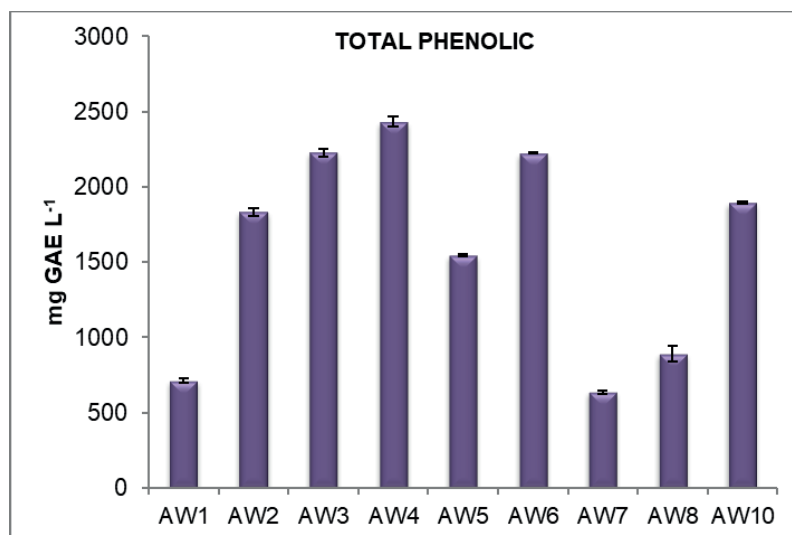


Figure 4. Results of the antioxidant potential of the acai wine's (AW).
Different letters indicate significant difference at $p < 0.05$ according to Tukey Test.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thanks to the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Amazonas - FAPEAM (grant number 062.00917/2015), to the Support Program for the Development of Applied Scientific Research to Technological Innovation (PADCIT - IFAM) and to Analytical Center of UFAM for financial support and infrastructure.

REFERENCES

- BOEIRA, L. S. et al. Chemical and sensorial characterization of a novel alcoholic beverage produced with native acai (*Euterpe precatoria*) from different regions of the Amazonas state. **LWT - Food Science and Technology**, v. 117, p. 108632, 2020.
- ESBENSEN, K. H.; SWARBRICK, B. **Multivariate Data Analysis: An introduction to Multivariate Analysis, Process Analytical Technology and Quality by Design**. 6a. ed. Oslo: Camo Software AS, 2018.
- MAPA. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 34, DE 29 DE NOVEMBRO DE 2012** MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2012.
- OLIVEIRA, A. F. A. et al. Non-thermal combined treatments in the processing of açai (*Euterpe oleracea*) juice. **Food Chemistry**, v. 265, n. April, p. 57–63, 2018.
- PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant Activity of Dietary Polyphenols As Determined by a Modified Ferric Reducing / Antioxidant Power Assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 3396–3402, 2000.
- RE, R. et al. Antioxidant Activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1999.
- RIBEIRO, J. E. L. S. et al. **Flora da Reserva Ducke: Guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra-firme na Amazônia Central**. Manaus: INPA, 1999.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Handbook of Enology: Volume 1, The Microbiology of Wine and Vinifications**. [s.l: s.n.]. v. 1

SIDRIM, C. S. et al. Elaboração de fermentado de açaí através da maceração do caroço. **Igapó**, v. 12, n. 2, p. 28–41, 2018.

SILVA, P. H. A. et al. Evaluation of the chemical composition of wine produced from jabuticaba (*Myrciaria jabuticaba*). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 595–600, 2008.

VELIOGLU, Y. S. et al. Antioxidant Activity and Total Phenolics in Selected Fruits, Vegetables, and Grain Products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4113–4117, 1998.

METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA O DESCARTE DE RESÍDUOS DE COBRE E IODO

Data de aceite: 16/12/2019

Data de submissão: 13/10/2019.

Gabriela Trotta Linhares

Instituto Federal de Ciência, Educação e
Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais MG -
Campus Juiz de Fora
Juiz de Fora - Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/5475888386578628>

Bruna Layza Moura Vieira

Instituto Federal de Ciência, Educação e
Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais MG -
Campus Juiz de Fora
Juiz de Fora - Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/1223819179387203>

Bruna Médice Chinelate

Instituto Federal de Ciência, Educação e
Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais MG -
Campus Juiz de Fora
Juiz de Fora - Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/3628692577793297>

Tatiana Alves Toledo

Instituto Federal de Ciência, Educação e
Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais MG -
Campus Juiz de Fora
Juiz de Fora - Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/6739737268930820>

Denise Barros de Almeida Barbosa

Instituto Federal de Ciência, Educação e
Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais MG -
Campus Juiz de Fora
Juiz de Fora - Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/5984813972559838>

RESUMO: A produção de resíduos sólidos e líquidos em laboratórios didáticos da disciplina de Química nos Institutos Federais de Educação Ciência e Tecnologia é ininterrupta e uma ameaça ao meio ambiente, já que podem apresentar características complexas e altas cargas contaminantes. Logo, o tratamento de resíduos deve ser realizado para que não haja a contaminação dos solos e mananciais. Nesta Perspectiva foi realizado o tratamento e a recuperação do rejeito de Iodeto de Potássio (KI) produzido no Laboratório de Pesquisa e Experimentos em Nanociência (LPEN), localizado no Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora de forma adequada. Para isso, utiliza-se o produto de descarte do tratamento e recuperação de sulfato de cobre e iodo, a fim de minimizar o volume do material a ser encaminhado à destinação final.

PALAVRAS-CHAVE: cobre, iodo, resíduos, tratamento resíduo.

ALTERNATIVE METHODOLOGY FOR THE DISPOSAL OF COPPER AND IODINE WASTE

ABSTRACT: The solid and liquid waste production in Institutes' Federais de Educação Ciência e Tecnologia chemistry laboratories is uninterrupted and a threat to the environment, as they may have complex characteristics and

high contaminant loads. Therefore, waste treatment should be carried out so there is no contamination of soils and water sources. The objective was to properly carry out the treatment and recovery of potassium iodide (KI) tailings produced at the Nanoscience Research and Experiment Laboratory (LPEN), located at the Federal Institute of Science, Education and Technology of the Southeast of Minas Gerais - Juiz de Fora Campus. For this purpose, the copper and iodine sulfate treatment and recovery disposal product is used to minimize the volume of material to be disposed of.

KEYWORDS: waste treatment, chemistry laboratories, copper.

1 | INTRODUÇÃO

Substâncias químicas são produzidas diariamente em laboratórios didáticos da disciplina de Química nos Institutos de Ensino Superior. Como consequência há a geração de resíduos que podem apresentar características complexas e altas cargas contaminantes. Um resíduo químico é todo aquele material que possui propriedades de periculosidade, não podendo ser reciclado ou reutilizado, sendo um fator de risco para a saúde ou meio ambiente (CONAMA, 2005)

Esses resíduos, se descartados em locais inadequados, potencializam a degradação do meio ambiente, através da contaminação do solo e mananciais (TEIXEIRA & RIBEIRO, 2015).

A conscientização para o destino adequado de resíduos químicos, associado a uma gestão ambiental eficiente, contribuem para minimizar possíveis impactos negativos para a saúde e para o ecossistema (DEL PIERO et al., 2008; GAUZA, BASSETTI & BARBOSA, 2017).

Como cidadãos, é responsabilidade de todos o gerenciamento desses resíduos. No entanto, esse plano de gerenciamento é considerado árduo devido à complexidade e a abundância que esse meio possui.

Para auxiliar nesse desafio há diversas normas como as ISO 14000, na qual fornece ferramentas para o equilíbrio e proteção ambiental, para que tenha um eficiente Sistema de Gestão Ambiental (SGA). A série ISO 14001, mais especificamente, inclui os elementos centrais do SGA, visando a melhoria contínua da abordagem das questões ambientais (ABNT, 2015).

Nos laboratórios químicos de análises e pesquisas, os resíduos líquidos são os principais precursores de geração de impacto ambiental. Isso apresenta-se através dos insumos e processamentos utilizados para os experimentos realizados nas atividades (TEIXEIRA & RIBEIRO, 2015).

O cobre (Cu) é um metal dúctil, maleável, resistente, bom condutor elétrico e térmico, resistente à corrosão e a altas temperaturas, de coloração laranja-avermelhada e de bastante aplicação em ligas, fios elétricos e equipamentos

eletrônicos (RODRIGUES, SILVA & GUERRA, 2012).

O Iodo (I) é um não metal, pertencente ao grupo dos halogênios na tabela periódica, sólido, cristalino, de coloração violeta escuro com brilho que lembra o dos metais, volátil à temperatura ambiente, pesado, ativo e pouco solúvel em água (SANTOS & AFONSO, 2013). Encontra-se aplicações nos desinfetantes, catalisadores de produção de polímeros, complementos alimentares, contrastes para raios X, em fluidos de corte para máquinas de usinagem e em lâmpadas halógenas.

A fim de minimizar esses efeitos quantitativos, pode-se aplicar a Política Pedagógica dos 3R's, visando a redução na fonte, de reutilização e de reciclagem. Dessa forma, com esse princípio ocorre a prevenção e consumo sustentável poupando, assim, os recursos naturais da degradação (TEIXEIRA & RIBEIRO, 2015).

2 | OBJETIVOS

O presente trabalho objetivou-se tratar e recuperar de forma adequada resíduos de cobre e iodo produzidos no Laboratório de Pesquisa e Experimentos em Nanociência (LPEN), localizado no Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora.

3 | MATERIAL E MÉTODOS

As alternativas para o tratamento e recuperação de resíduos de cobre e iodo ocorreram nas dependências do Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora, no Laboratório de Pesquisa e Experimentos em Nanociência.

De acordo com a metodologia proposta por DALPASQUALE et al.(2011), foi realizado inicialmente o tratamento e recuperação de rejeitos de cobre, provenientes de atividades experimentais realizadas por bolsistas, pesquisadores e alunos no LPEN (Laboratório de Pesquisa e Experimentos em Nanociência).

Os resíduos armazenados e identificados como soluções de sulfato de cobre (CuSO_4) possuíam pH na faixa de 3 a 4, e foram divididas em alíquotas de 100mL com a finalidade de facilitar o manuseio, além de melhor quantificar e qualificar a metodologia.

Adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) até obtenção de pH entre 9 – 9,5. Filtrou-se a solução. Posteriormente, o precipitado foi seco a aproximadamente 100°C e o filtrado armazenado para futura análise. Em seguida, os precipitados foram calcinados em forno mufla a 600°C por 6 horas.

Após a etapa de calcinação, adicionou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4). A solução foi então concentrada em banho-maria e resfriada em banho de gelo. Por fim, os

cristais foram filtrados e lavados com etanol gelado. Um estudo espectrofotométrico foi realizado em comparação à uma solução padrão de sulfato de cobre (CuSO_4).

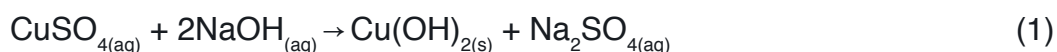
Dando continuidade aos tratamentos de rejeitos, dentre eles uma solução armazenada e identificada como iodeto de potássio oxidados, observou-se uma alternativa interessante da utilização de resíduos que ainda existiam após o tratamento e recuperação de sulfato de cobre (CuSO_4).

Foi adicionado ao resíduo de tratamento do cobre, a solução identificada como iodeto de potássio, promovendo a formação de precipitado marrom. Posteriormente, adicionou-se tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), verificando a formação de um novo precipitado de coloração branco/cinza. Este foi filtrado e seco em estufa. O sobrenadante foi neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH) e descartado.

4 | RESULTADO E DISCUSSÕES

Inicialmente, os resíduos armazenados e identificados como soluções de sulfato de cobre (CuSO_4) foram averiguados quanto a acidez/basicidade através de tiras universais, já que as mesmas permitem a leitura do pH das soluções aquosas. O pH das amostras de resíduos possuíam pH na faixa de 3 a 4, portanto, caracterizando por serem soluções ácidas.

Posteriormente, foi adicionado solução de hidróxido de sódio (NaOH) a fim de obter precipitados de hidróxido de cobre (Cu(OH)_2), como mostra a reação 1 abaixo. O pH foi novamente verificado por meio das tiras universais, variando na faixa de 9 a 9,5; ou seja, a solução agora possui caráter básico.



A solução final da reação 1 foi filtrada. Em seguida, o precipitado foi seco a aproximadamente 100°C , formando óxido de cobre (CuO) como mostra a reação 2 abaixo e o filtrado foi armazenado para futura análise.



Em seguida, estes precipitados foram calcinados em forno mufla a 600°C por 6 horas. Após a etapa de calcinação, adicionou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) a fim de obter sulfato de cobre (CuSO_4). A solução foi então concentrada em banho-maria e resfriada em banho de gelo, formando cristais de cobre, como mostra a reação 3.

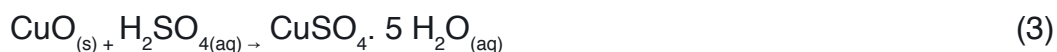




Figura 1: Cristais de cobre recuperados.

Fonte: Autores.

Por fim, os cristais foram filtrados e lavados com etanol gelado para um posterior estudo espectrofotométrico no equipamento UV Perkin Elmer Lambda 25, em comparação à uma solução padrão de sulfato de cobre (CuSO_4).

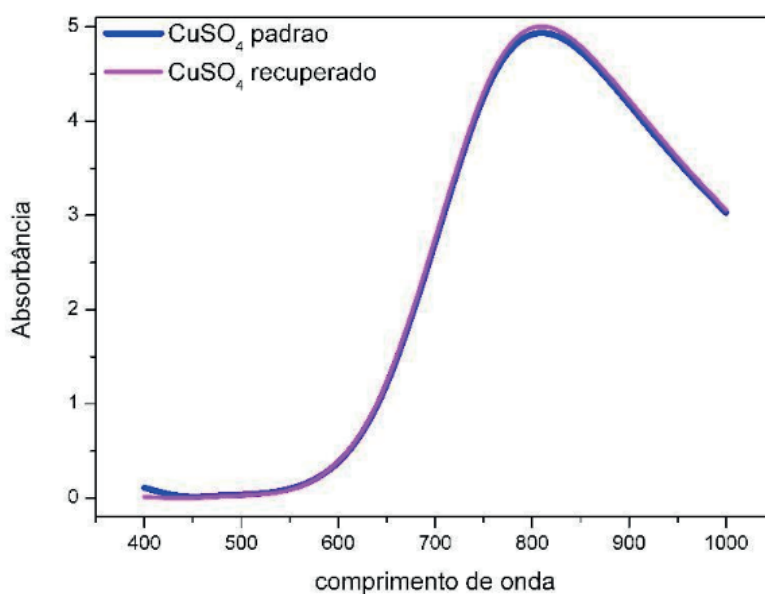


Figura 2: Espectrofotometria dos cristais de sulfato cobre recuperados.

Fonte: Autores.

Como pode ser observado, apesar de existir perdas durante todo o processo, a semelhança dos espectros é nítida, validando a formação de sulfato de cobre pentahidratado.

Prosseguindo os tratamentos de rejeitos, dentre eles uma solução identificada e armazenada como iodeto de potássio oxidados, surgiu-se uma alternativa interessante da utilização dos resíduos restantes após o tratamento e recuperação dos cristais de cobre.

Na solução identificada como iodeto de potássio, foi adicionado o resíduo do tratamento e recuperação do cobre, promovendo a formação de iodeto de cobre (I), precipitado marrom (BASSETT et al., 1981).



Em seguida, foi adicionado tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), verificando a formação de novos compostos de coloração branco/cinza (BASSETT et al., 1981).



O filtrado foi seco em estufa e o sobrenadante foi neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH) e descartado.



Figura 3: Etapas do tratamento e recuperação dos resíduos de iodo.

Fonte: Autores.

5 | CONCLUSÃO

Seguindo a Política Pedagógica dos 3R's, vale salientar que com o tratamento desses resíduos reduziu-se o volume para ser armazenado, facilitando o descarte adequado.

Além disso, ressalta-se a contribuição econômica e ambiental desse trabalho, uma vez que se limitou a utilização de novos reagentes e não foi eliminado para o meio ambiente íons potencialmente prejudiciais.

Assim sendo, a realização de um descarte adequado de resíduos gerados nos laboratórios de pesquisa é uma responsabilidade legal e sócio-ambiental. Como consequência dessa alternativa ainda há o aumento da segurança química, melhoria da qualidade ambiental e economia de recursos materiais.

REFERÊNCIAS

ABNT. **Associação Nacional de Normas Técnicas**. NBR ISO 14000. 2015.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C; JEFFERY, G. H.E; MENDHAN, J. **Análise Inorgânica Quantitativa de Vogel**. 4^a ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1981. 690p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 358. **Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos de saúde e dá outras providências**. Diário Oficial da União. Brasília, 2005.

DALPASQUALE, M.; FUCKAMACHI, C. R. B., FERREIRA, E. S. **Tratamento e recuperação de resíduos de cobre provenientes de aulas experimentais**. Sunergismus scyentifica UTFPR, Curitiba, PR. v.6, n. 1, 2011.

DEL PIERO, P.B., et al. **Tratamento de resíduos de cobre, prata e níquel provenientes de aulas práticas**. 48 CBQ, Rio de Janeiro, 2008.

GAUZA, O.R.; BASSETTI, F.J.; BARBOSA, V.M. **Alternativas Ecoeficientes no Gerenciamento de Resíduos Sólidos em Laboratórios de Ensino de Química em Universidades Brasileiras**. VII ConBRepro, Ponta Grossa/PR. 06 a 08 de dezembro de 2017.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Cobre**. Química Nova na escola. Vol. 34, N° 3, p. 161-162, AGOSTO 2012.

SANTOS, V. M.; AFONSO, J. C. **Iodo**. Química nova na escola – São Paulo-SP, BR. Vol. 35, N° 4, p. 297-298, NOVEMBRO 2013.

TEIXEIRA, R. A.; RIBEIRO, A. P. **Ações para minimizar a produção de resíduos nas aulas práticas de química em laboratórios de uma instituição de ensino superior**. Anais do IV SINGPE, São Paulo/SP. 08 a 11 de novembro de 2015.

MÉTODO UTILIZANDO MICROEXTRAÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO PARA A PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE OSTRA E CAMARÃO

Data de aceite: 16/12/2019

Rebeca Moraes Menezes

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Jequié –Bahia

Rafael Vasconcelos Oliveira

Instituto Federal da Bahia
Santo Amaro –Bahia

Djalma Menezes de Oliveira

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Jequié –Bahia

Uneliton Neves Silva

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Jequié –Bahia

Valfredo Azevedo Lemos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Jequié –Bahia

RESUMO: Neste trabalho, um método utilizando microextração líquido-líquido em sistema dinâmico combinada com espectrofotometria de absorção molecular foi desenvolvido para a pré-concentração e determinação de chumbo em amostras de camarão e ostra. No procedimento, é proposto um sistema no qual a gota orgânica é mantida no fundo de um tubo de vidro, com a passagem de um fluxo de solução aquosa, evitando o uso de microseringa. O método baseia-se na transferência da espécie metálica, presente na fase aquosa sob a forma

de complexo com o ligante 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP) para a fase orgânica composta por tricloroetileno. Foram otimizados parâmetros analíticos como vazão da amostra, concentração do reagente complexante, tipo de reagente extrator, tempo de pré-concentração e pH. Sob condições otimizadas, o limite de detecção e quantificação obtidos foram 0,48 e 1,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A exatidão do método foi avaliada pela determinação de chumbo em material de referência certificada BCR-414, plânkton. O procedimento foi aplicado à determinação de chumbo em amostras de mariscos.

PALAVRAS-CHAVE: pré-concentração, microextração líquido-líquido, chumbo, espectrofotometria.

A METHOD USING LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION IN A DYNAMIC SYSTEM FOR PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF LEAD IN FOOD SAMPLES

ABSTRACT: In this paper, a method using liquid-liquid microextraction in a dynamic system combined with spectrophotometry was developed for preconcentration and determination of lead in samples of shrimp and oyster. In the procedure, a system is proposed in

which the organic drop is maintained at the bottom of a glass tube, with the passage of a stream of aqueous solution, avoiding the use of a microsyringe. The method is based on the transfer of metal species present in the aqueous phase in the form of complexes with the ligand 2-(5bromo-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol (5-BrPADAP) to the organic phase trichloroethylene. Experimental conditions, such as sample flow rate, concentration of the complexing reagent, extraction solvent, time of extraction, and pH, were optimized. Under optimized conditions, the limit of detection and quantification obtained were 0.48 and 1.60 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The accuracy was evaluated by the determination of lead in the certified reference material BCR-414, Plankton. The procedure was applied to the determination of lead in samples of shellfish, with recoveries ranging from 92 to 103 %. The method enabled a fast, accurate, and simple alternative for the determination of lead in seafood samples.

KEYWORDS: preconcentration. liquid-liquid microextraction. lead. spectrophotometry.

1 | INTRODUÇÃO

O chumbo (Pb) é um metal tóxico encontrado, em pequenas quantidades, na composição da crosta terrestre. As fontes de emissão de chumbo podem ser naturais ou antropogênicas. Entre as fontes antropogênicas, que é a maior responsável pela liberação de chumbo no meio ambiente, as mais comuns são as atividades de mineração, as indústrias metalúrgicas, os adubos na agricultura e a queima de combustíveis fósseis (TARIGH, 2013; HEPP, 2009). Os problemas devido à acumulação de chumbo no organismo humano estão bem documentados (PAOLIELLO, 2015; LEMOS, 2012) e mostram que as consequências podem variar de distúrbios fisiológicos, disfunções neuropsicológicas (dores de cabeça, problemas de audição, dificuldades de aprendizagem, problemas comportamentais, danos cerebrais, etc.) até a morte (ABOUFAZELI, 2013; ANDERSEN, 1999).

Apesar dos avanços tecnológicos e do desenvolvimento de novas técnicas para a determinação de espécies inorgânicas, é necessária a adição de uma etapa de pré-tratamento da amostra, cujos objetivos são o isolamento e enriquecimento de analitos, resultando em condições adequadas à detecção. Algumas técnicas de extração e pré-concentração de espécies orgânicas e inorgânicas como extração fase sólida, co-precipitação e extração líquido-líquido tem sido utilizadas para o pré-tratamento de matrizes complexas.

Dentre as técnicas de pré-concentração, destaca-se a extração líquido-líquido. Esta foi a primeira técnica empregada na extração e isolamento de compostos orgânicos, em ambiente aquoso, visando o preparo de amostras (LIN, 2013). Porém esta técnica apresenta desvantagem por utilizar uma grande quantidade de solventes que podem ser agressivos tanto ao meio ambiente quanto ao operador do sistema. Com o intuito de minimizar este problema, surgiram, desde então, vários

trabalhos que apresentam novas técnicas visando à miniaturização dos sistemas de extração líquido-líquido para pré-tratamento de amostras, em uma grande variedade de matrizes (MALLAH, 2008; LI, 2007). Algumas das novas metodologias que surgiram foi a microextração por gota única (SDME), relatada pela primeira vez em 1996 (JEANNOT, 1996), que tem como princípio a utilização de uma microgota de solvente extrator imiscível em água, exposta à solução da amostra, suspenso na ponta da agulha de uma seringa, após a extração, a gota é succionada e conduzida à técnica de detecção adequada. Os métodos de SDME têm recebido bastante atenção nos últimos anos, e tem como principais modos de operação a extração direta (Direct-SDME), a gota é inserida diretamente na solução de amostra e os analitos são transportados para a fase extratora e agitação mecânica é empregada para acelerar a transferência dos analitos do meio da solução para a gota e a extração no headspace (HS-SDME) em que a gota é suspensa na região sobre a amostra, contida em um frasco de amostragem, onde os analitos são transportados através da barreira de ar antes de atingirem a gota. Aplicado comumente para a extração de analitos que possam ser volatilizados (OLIVEIRA, 2008). Outro tipo de microextração líquido-líquido é a microextração em fase líquida com fibras ocas (HF-LPME). Os poros de uma membrana capilar porosa e hidrofóbica (fibra oca) são impregnados com o solvente orgânico de extração e o seu lúmen é preenchido com microlitros de uma fase aceptora, com isso, a fase aceptora não entra em contato direto com a matriz aquosa (fase doadora), permitindo aplicar agitação constante durante a extração. Outra miniaturização do sistema de extração líquido-líquido foi relatada em 2006, a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) (REZAEI, 2006). O método baseado no sistema ternário de solventes e usa microlitros de solvente extrator (ZANG, 2009). Tem como princípio básico a dispersão de um solvente extrator (imiscível com água) e um solvente dispersor (miscível em água e no solvente extrator) em uma solução aquosa, o que proporciona uma grande área de contato entre a fase aquosa e o solvente extrator.

A microextração líquido-líquido em sistema dinâmico, inclui muitas das vantagens das técnicas de microextração líquido-líquido relatadas acima, como: relativo baixo custo, simplicidade no manuseio, rapidez, baixo impacto ambiental devido ao baixo consumo de solventes orgânicos o que possibilita a miniaturização do sistema de extração (ASENSIO-RAMOS, 2011), e apresenta maior frequência analítica. O potencial de extração do método de microextração em sistema dinâmico é aumentado com a eliminação de algumas desvantagens, principalmente da SDME, entre elas, pode-se citar a utilização de uma seringa para formação da gotícula acarretando em instabilidade física da gota quando exposto a altas rotações, uso de amostras com material particulado e impossibilidade no uso de gotículas maiores que acarreta especial atenção para evitar a perda de solvente por evaporação e/ou

parcial diluição, o que pode afetar a exatidão dos resultados (CHAMSAZ, 2009; XIA, 2008; LEMOS, 2013).

Com as diversas vantagens possibilitadas pela microextração em sistema dinâmico, foi proposto o desenvolvimento de um método eficiente, simples e sensível, com possível compatibilidade com diversas técnicas de detecção para a pré-concentração e determinação de chumbo em amostras de mariscos com detecção por espectrofotometria de absorção molecular.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

Um sistema de microextração líquido-líquido em sistema dinâmico que consiste de uma bomba peristáltica de quatro canais (modelo 204, Milan, Colombo, Brasil), tubos de silicone e teflon, foi desenvolvido. Uma micropipeta foi utilizada para inserir a gota no fundo de um tubo de vidro de capacidade máxima de 5,0 mL. Uma cubeta de quartzo de duas faces polidas, com tampa de PTFE e capacidade máxima de 0,5 mL, foi empregada no procedimento. As medidas de absorvância foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro modelo Cary 50, marca Varian (Mulgrave, Victoria, Austrália). O pH das soluções aquosas utilizadas na extração foi aferido com o auxílio de um medidor de pH (modelo DM 20, Digimed, São Paulo, Brasil). A digestão do material de referência certificado e das amostras reais foi realizada utilizando-se uma bomba de digestão Parr (Moline, Estados Unidos) modelo 4781.

2.2 Reagentes

Soluções de trabalho de chumbo (Fluka, São Paulo, Brasil) foram preparadas diariamente por diluição gradual da solução estoque do metal na concentração de 1000 mg mL⁻¹. Tricloroetileno (Synth, Diadema, Brasil), clorofórmio (Synth) e tetracloreto de carbono (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram testados como solventes extratores. O reagente 5-Br-PADAP (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) foi usado como complexante para o chumbo e as soluções correspondentes foram preparadas pela dissolução de quantidades apropriadas do sólido em álcool etílico absoluto (Synth). Foram preparadas diferentes soluções-tampão para serem utilizadas no ajuste do pH das soluções submetidas à microextração. Os tampões acetato, amoniacal, cloreto e fosfato, foram preparados com a concentração final de 1,0 mol/L. A solução tampão borato foi preparada com a concentração final de 0,1 mol/L. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. Água desionizada ultrapura proveniente de um purificador Elga (Bucks, Reino Unido), modelo Purelab Classic foi utilizada no preparo de todas as soluções. Toda a vidraria foi mantida durante a noite em solução de ácido

nítrico (Merck) a 5,0 % m/v.

2.3 Procedimento de microextração líquido-líquido em sistema dinâmico

O método de pré-concentração desenvolvido e otimizado foi realizado da seguinte maneira: em um tubo de vidro, foi adicionada, com o auxílio de uma micropipeta, uma gota formada pela mistura do solvente extrator/reagente complexante, numa proporção 2:1, respectivamente. Posteriormente, o tubo foi rapidamente vedado com uma tampa de borracha. Dois capilares de terflon, conectados ao tubo e a uma bomba peristáltica, alimentava o sistema com a solução amostra. Após 15 minutos, a gota foi retirada do sistema de pré-concentração e transferida para a cubeta de quartzo e transportada para o espectrofotômetro de absorção molecular, onde foi realizada a detecção da espécie metálica. O procedimento de microextração é ilustrado na Figura 1.

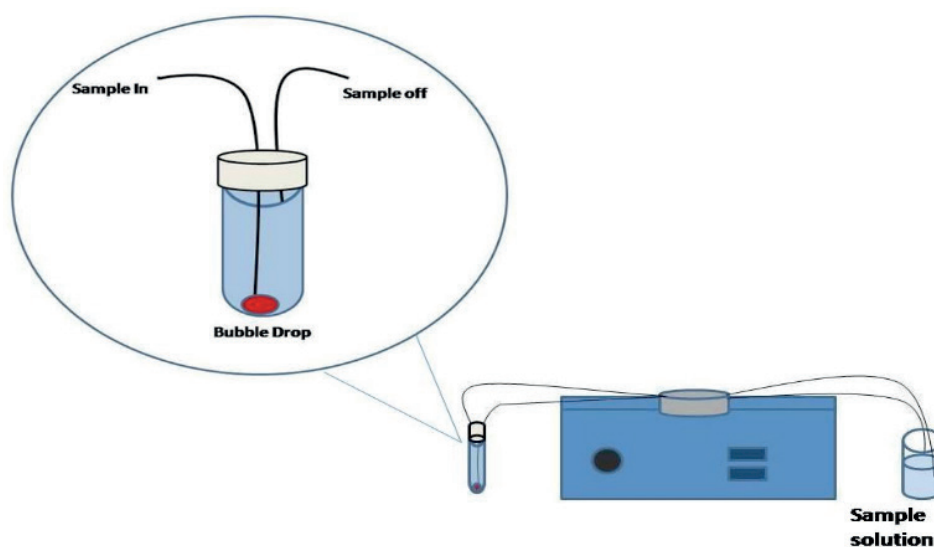


Figura 1- Esquema simplificado do sistema de pré-concentração.

2.4 Digestão do material de referência certificado

Amostra certificada de BCR-414, Plânkton, proveniente do Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Geel, Belgium), foi digerida utilizando a metodologia de abertura de amostra por via úmida. Uma massa de, aproximadamente, 0,10 gramas de amostra foi adicionada a um copo de PTFE juntamente com 1,5 mL de ácido nítrico concentrado e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio. A mistura foi submetida à aquecimento em estufa por um período de 4 h à 110 °C. Após arrefecimento, o pH das amostras foi ajustado com solução diluída de NaOH. Em seguida, solução tampão borato (pH 8,0) foi adicionada e as amostras foram levadas ao sistema de pré-concentração proposto neste artigo.

2.5 Digestão da amostra real

As amostras de camarão e ostra foram obtidas na região marítima da Ilha do Pati, município de São Francisco do Conde, Bahia, Brasil. Após as coletas, o material foi lavado e levado para estufa por 24 horas a uma temperatura de 110 °C. Posteriormente, as amostras secas foram trituradas e peneiradas para facilitar a digestão ácida. O procedimento de mineralização foi o mesmo descrito para a digestão do CRM. As amostras preparadas por este procedimento foram, então, submetidas ao procedimento de pré-concentração. Brancos de reagentes também foram preparados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Otimização das condições experimentais

Foram estudados e otimizados de forma univariada os principais parâmetros que poderiam influenciar a microextração líquido-líquido em sistema dinâmico para a determinação de chumbo. Para todos os estudos, a concentração de chumbo utilizada foi fixada em 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.1 Tipo de solvente extrator

Na microextração em sistema dinâmico é importante que o solvente extrator possua algumas características. Como exemplo, comparando com soluções aquosas, seja mais denso, apresente baixa solubilidade, possua alta capacidade de extração do analito. Com base nestas informações, três solventes com estas características foram testados no sistema proposto: clorofórmio, tricloroetileno e tetracloreto de carbono. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o tricloroetileno apresentou melhores respostas analíticas. Consequentemente, foi o solvente orgânico escolhido para compor o sistema de extração.

3.1.2 Efeito do pH

Os agentes complexantes geralmente possuem pouca especificidade em relação ao metal. Desta forma, a mesma pode ser aumentada por meio do ajuste de pH. Para se obter uma melhor eficiência (MARTINIS, 2010), no método proposto, os valores de pH da solução de Pb (II) foram estudados no intervalo de 2,0-10,0. O resultado do teste de pH, apresentado na Figura 2, mostra que ocorre um aumento da resposta analítica a partir do pH 6,0. A extração máxima do analito ocorre na faixa de pH 8,0. A partir desta concentração de íons hidrogênio, o sistema apresenta um decréscimo na extração da espécie iônica Pb^{2+} . Nos experimentos posteriores uma

solução de tampão borato 8,0 foi utilizada para ajustar o pH das amostras.

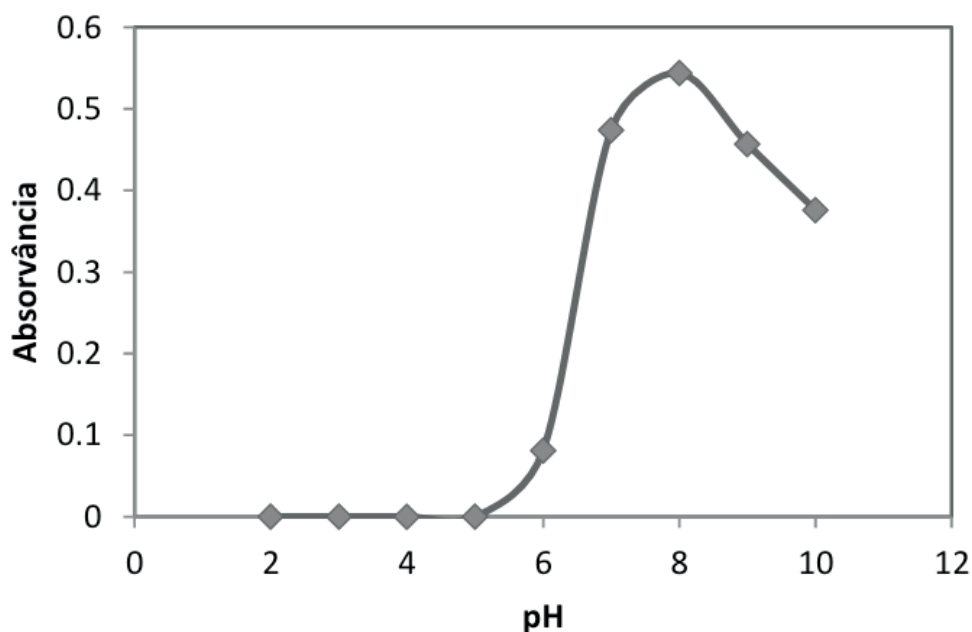


Figura 2 - Influência do pH no sistema de pré-concentração baseado na microextração em sistema dinâmico para a determinação de chumbo em amostras de camarão e ostras.

3.1.3 Influência da temperatura na pré-concentração

A influência da temperatura na cinética da extração foi estudada. O pré-tratamento da amostra aconteceu a uma temperatura de 0°C. Observou-se uma queda, significativa, na resposta analítica. Acredita-se que com a diminuição da temperatura, a cinética da extração do analito, da fase aquosa para a orgânica, não foi favorecida. Os estudos posteriores foram realizados a temperatura ambiente, onde os coeficientes de transferência de massa apresentaram-se muito mais efetivos.

3.1.4 Efeito da concentração do reagente complexante

O efeito da concentração do reagente complexante 5-Br-PADAP foi investigado e os resultados são apresentados na Figura 3. O sinal de absorvância apresentou um aumento num intervalo de $1,4 \times 10^{-4}$ a $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Concentrações maiores que $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, apresentaram sinais analíticos constantes. Desta forma, a concentração do reagente complexante 5-Br-PADAP utilizada na determinação de chumbo foi de $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

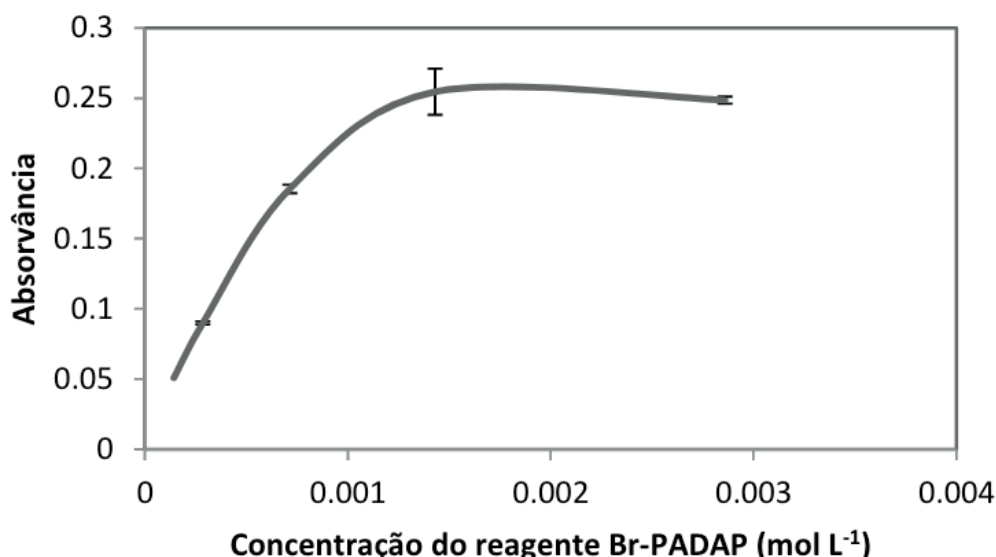


Figura 3 - Influência da concentração do reagente Br-PADAP no sistema de pré-concentração baseado na microextração em sistema dinâmico para a determinação de chumbo em amostras de camarão e ostras.

3.1.5 Efeito da vazão

A influência da vazão no sistema de pré-concentração foi investigada. Diferentes vazões, com um volume fixo da amostra, foram passadas através do sistema de pré-concentração para a determinação de chumbo (II). O gráfico da Figura 4, ilustra que uma maior extração do analito ocorre na vazão de 10 mL min⁻¹. Acima de 15 mL min⁻¹ observa-se um decréscimo no sinal analítico. Possivelmente, isto se deve à dispersão de gotículas do solvente de extração na fase aquosa. Como consequência, ocorrendo uma variação no volume da gota e possíveis imprecisões nos resultados apresentados pelo método proposto.

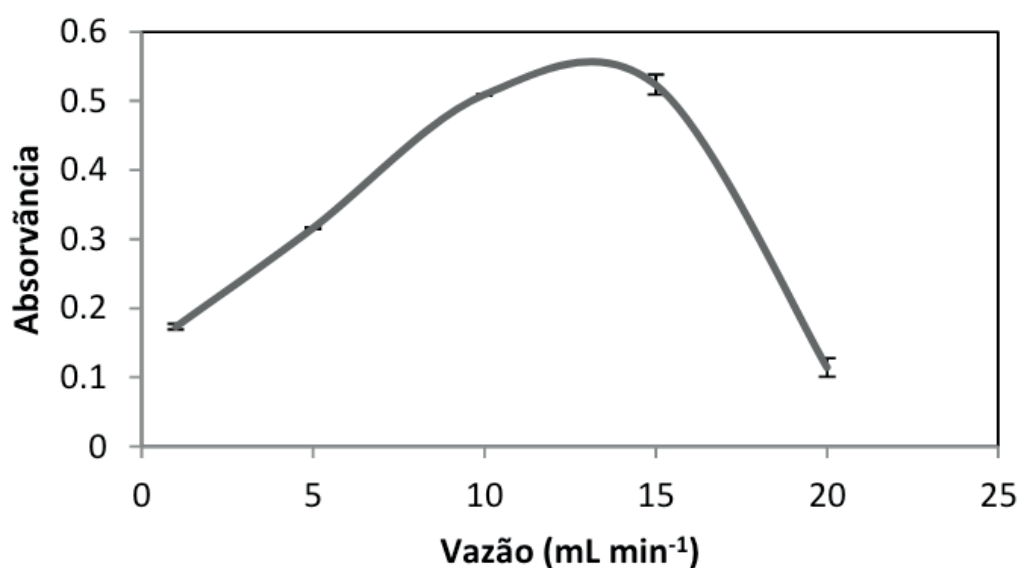


Figura 4 - Influência da vazão no sistema de pré-concentração baseado na microextração em sistema dinâmico para a determinação de chumbo em amostras de camarão e ostras.

3.1.6 Efeito do tempo de pré-concentração

A transferência da massa do analito é um processo dependente do tempo. O tempo ótimo para que ocorra o deslocamento dos íons de Pb^{2+} , da fase aquosa, para a fase orgânica, com uma maior eficiência, foi estudado. Para o estudo, a faixa de tempo estudada foi de 2,5 – 25,0 minutos e os resultados podem ser observados na Figura 5. O tempo ótimo de pré-concentração, segundo o gráfico, está na faixa de 15,0 min. Após esse tempo, observou-se uma redução na eficiência de extração, o que pode ser atribuído a perda do solvente extrator por volatilização e, possivelmente, uma eventual re-extração.

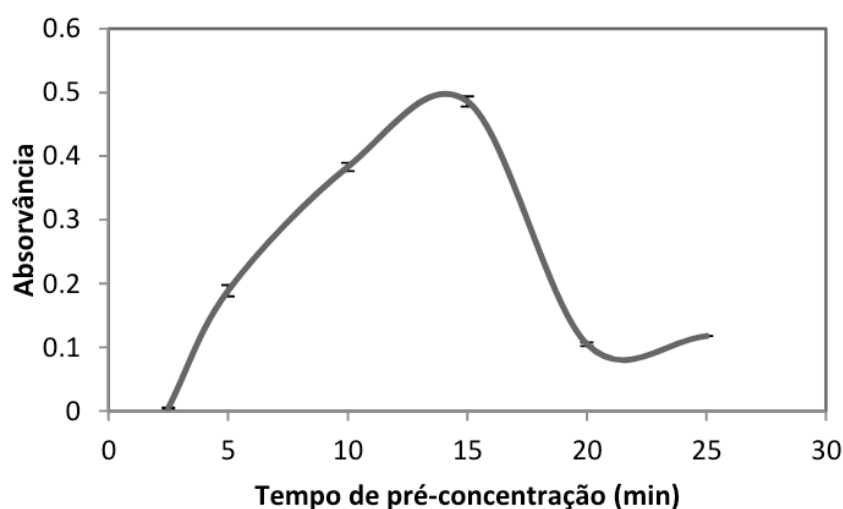


Figura 5 - Influência do tempo de pré-concentração no sistema de pré-concentração baseado na microextração em sistema dinâmico para a determinação de chumbo em amostras de camarão e ostras.

4 | VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

4.1 Seletividade

O efeito de alguns íons na microextração líquido-líquido em sistema dinâmico, utilizando Br-PADAP, foi estudado. O critério para interferência de cada espécie foi fixado em $\pm 5,0\%$ no sinal analítico obtido para uma solução contendo chumbo com concentração de $10,0\mu\text{g L}^{-1}$, sem qualquer interferente. Os índices toleráveis das espécies indesejadas foram até $1000,0\mu\text{g L}^{-1}$ e podem ser observados na Tabela 1.

Espécie	Quantidade máxima tolerável $\mu\text{g L}^{-1}$
Al (III), Zn (II) e Ni(II)	100
Mn (II) e Mo(VI)	500
Na (I), K (I), Ca (II), Cl (-I), CO_3 (-II) e NO_3 (-I)	1000

Tabela 1 - Quantidades máximas toleráveis de outras espécies na microextração em sistema dinâmico na determinação de Pb ($10\mu\text{g L}^{-1}$).

4.2 Limites de detecção e quantificação

Sob o sistema de pré-concentração em sistema dinâmico otimizado, os parâmetros analíticos foram calculados utilizando os valores obtidos a partir da curva analítica. A equação da curva no intervalo de 0 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ é $Y = 0,007 C + 0,004$, onde Y é a absorvância e C a concentração de chumbo, em $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficiente de correlação $r = 0,994$. O limite de detecção, calculado como $3s_b/b$, sendo s_b o desvio-padrão do branco e b o coeficiente angular da seção linear da curva analítica, foi 0,48 $\mu\text{g L}^{-1}$. O limite de quantificação, calculado como $10s_b/b$, foi 1,60 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.3 Exatidão

Em razão da importância biológica e ambiental, a determinação de chumbo foi realizada aplicando o método de pré-concentração proposto, utilizando material de referência certificada, BCR-414 Plankton. O valor certificado para o chumbo é de $3,97 \pm 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ e o obtido pelo processo proposto foi de $3,82 \pm 0,14 \text{ mg kg}^{-1}$. Os resultados encontrados para as amostras reais de ostras e camarões são mostrados na Tabela 2.

Amostra	Quantidade de chumbo (mg kg^{-1})		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Ostra	0	< L.D.	103
	15	$15,4 \pm 0,2$	
Camarão	0	< L.D.	92
	15	$13,8 \pm 0,5$	

Tabela 2 - Resultados das determinações de chumbo em amostras de ostras e camarões após o pré-tratamento das amostras com o sistema proposto.

5 | CONCLUSÕES

O novo método desenvolvido baseado na microextração em sistema dinâmico apresentou-se como uma excelente alternativa para a determinação de chumbo. Proporcionou vantagens como simplicidade no manuseio, baixo custo e uma elevada sensibilidade. O método permitiu a exposição da gota em altas rotações. Desta forma obteve-se uma maior extração do analito se comparada com o método de microextração líquido-líquido por gota suspensa. Com este estudo observou-se que um pequeno volume de gota de um solvente orgânico e a escolha de reagente complexante adequado mostrou resultados satisfatórios para a extração e pré-concentração de chumbo em amostras de ostras e camarões.

REFERÊNCIAS

- ABOUFAZELI, F.; ZHAD, H.; SADEGHI, O.; KARIMI, M.; NAJAFI, E. **Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples.** Food Chemistry, v. 141, n. 4, p. 3459-3465, 2013.
- ANDERSEN, O. **Principles and recent developments in chelation treatment of metal intoxication.** Chemical Reviews, v. 99, n. 9, p. 2683-2710, 1999.
- ASENSIO-RAMOS, M.; RAVELO-PEREZ, L. M.; GONZALEZ-CURBELO, M. A.; HERNANDEZ-BORGES, J. **Liquid phase microextraction applications in food analysis.** Journal of Chromatography A, v. 1218, n. 42, p. 7415-7437, 2011.
- CHAMSAZ, M.; ARBAB-ZAVAR, M. H.; DARROUDI, A.; SALEHI, T. **Preconcentration of thallium (I) by single drop microextraction with electrothermal atomic absorption spectroscopy detection using dicyclohexano-18-crown-6 as extractant system.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, n. 1-3, p. 597-601, 2009.
- HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. **Determination of total lead in lipstick: Development and validation of a microwave-assisted digestion, inductively coupled plasma-mass spectrometric method.** Journal of Cosmetic Science, v. 60, n. 4, p. 405-414, 2009.
- JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. **Solvent microextraction into a single drop.** Analytical Chemistry, v. 68, n. 13, p. 2236-2240, 1996.
- LEMOES, V. A.; LIMA, A. D.; SANTOS, J. S.; CASTRO, J. T.; FERREIRA, S. L. C. **Determination of lead in water samples after its separation and preconcentration by 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid functionalised polyurethane foam.** International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 92, n. 10, p. 1121-1134, 2012.
- LIN, H.; WANG, J.; ZENG, L.; LI, G.; SHA, Y.; WU, D.; LIU, B. **Development of solvent micro-extraction combined with derivatization.** Journal of Chromatography A, v. 1296, n. p. 235-242, 2013.
- LI, L.; HU, B. **Hollow-fibre liquid phase microextraction for separation and preconcentration of vanadium species in natural waters and their determination by electrothermal vaporization-ICP-OES.** Talanta, v. 72, n. 2, p. 472-479, 2007.
- LEMOES, V. A.; VIEIRA, U. S. **Single-drop microextraction for the determination of manganese in seafood and water samples.** Microchimica Acta, v. 180, n. 5-6, p. 501-507, 2013.
- MALLAH, M. H.; SHEMIRANI, F.; MARAGHEH, M. G. **Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 278, n. 1, p. 97-102, 2008.
- MARTINIS, E. M.; BERTON, P.; ALTAMIRANO, J. C.; HAKALA, U.; WUILLOUD, R. G. **Tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride ionic liquid single-drop microextraction for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in water samples.** Talanta, v. 80, n. 5, p. 2034-2040, 2010.
- OLIVEIRA, A. R. M. D.; MAGALHÃES, I. R. D. S.; SANTANA, F. J. M. D.; BONATO, P. S. **Microextração em fase líquida (LPME): fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos.** Química Nova, v. 31, n. p. 637-644, 2008.
- PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. **Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review.** Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v. 64, n. 1, p. 1-15, 2009.
- REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINIA, M. R. M.; AGHAEE, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S.

Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. Journal of Chromatography A, v. 1116, n. 1-2, p. 1-9, 2006.

TARIGH, G. D.; SHEMIRANI, F. **Magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead (II) and manganese (II) in various matrices.** Talanta, v. 115, n. p. 744-750, 2013.

VIEIRA, D. R.; CASTRO, J. T.; LEMOS, V. A. **Determination of lead and manganese in biological samples and sediment using slurry sampling and flame atomic absorption spectrometry.** Journal of AOAC International, v. 94, n. 2, p. 645-649, 2011.

XIA, L.; LI, X.; WU, Y.; HU, B.; CHEN, R. **Ionic liquids based single drop microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Co, Hg and Pb in biological and environmental samples.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 63, n. 11, p. 1290-1296, 2008.

ZANG, X. H.; WU, Q. H.; ZHANG, M. Y.; XI, G. H.; WANG, Z. **Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique.** Chinese Journal of Analytical Chemistry, v. 37, n. 2, p. 161-168, 2009.

USO DO CATALISADOR BIFUNCIONAL ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO SUPORTADO EM ÓXIDO DE CÉRIA-ZIRCÔNIA NA CONVERSÃO DE ETANOL A OLEFINA

Data de aceite: 16/12/2019

Maria Clara Hortencio Clemente

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

Gesley Alex Veloso Martins

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

José Alves Dias

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – Distrito Federal

RESUMO: Catalisadores do ácido 12-tungstofosfórico (H_3PW) com 15, 20 e 40% (m/m) suportados em céria-zircônia ($Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$) foram sintetizados com sucesso e aplicados em reações de desidratação do etanol. A estrutura de *Keggin* do H_3PW foi mantida (MAS RMN de ^{31}P) com razoável dispersão até cerca de 22%. Houve aumento dos microporos proporcional ao teor de H_3PW . As reações de desidratação foram testadas de 200 a 400 °C e produtos como etileno, dietil éter e formaldeído foram detectados. Em temperatura de 300 °C e com teor de 21,7% houve a conversão total do etanol com produção de 100% de etileno, demonstrando a alta seletividade para essa

reação. Foi observado que com 100 ciclos do catalisador ocorreu a manutenção da seletividade em 98%. O teor de coque, o qual causa desativação do catalisador, foi bastante diminuído em função do efeito de oxidação da céria-zircônia, devido a sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC).

PALAVRAS-CHAVE: Heteropolíácido, céria-zircônia, etanol, etileno.

ON THE USE OF 12-TUNGSTOPHOSPHORIC ACID SUPPORTED ON CERIA-ZIRCONIA OXIDE AS A BIFUNCTIONAL CATALYST IN THE CONVERSION OF ETHANOL TO OLEFIN

ABSTRACT: 12-tungstophosphoric acid (H_3PW) catalysts with 15, 20 and 40% (wt. %) supported on ceria zirconia ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$) were successfully synthesized and applied in ethanol dehydration reactions. H_3PW Keggin structure was maintained (^{31}P MAS NMR) with reasonable dispersion up to about 22%. There was a micropore increase proportional to the H_3PW content. Dehydration reactions were tested at 200 up to 400 °C and products such as ethylene, diethyl ether and formaldehyde were detected. At a temperature of 300 °C and a content of 21.7% there was a total conversion of ethanol with 100% ethylene production, demonstrating the high selectivity for this reaction. It was observed that with 100

catalytic cycles the selectivity was maintained at 98%. The coke content, which causes catalyst deactivation, was greatly decreased due to the ceria-zirconia oxidation effect, due to its high oxygen storage capacity (OSC).

KEYWORDS: Heteropolyacid, ceria-zirconia, ethanol, ethylene.

1 | INTRODUÇÃO

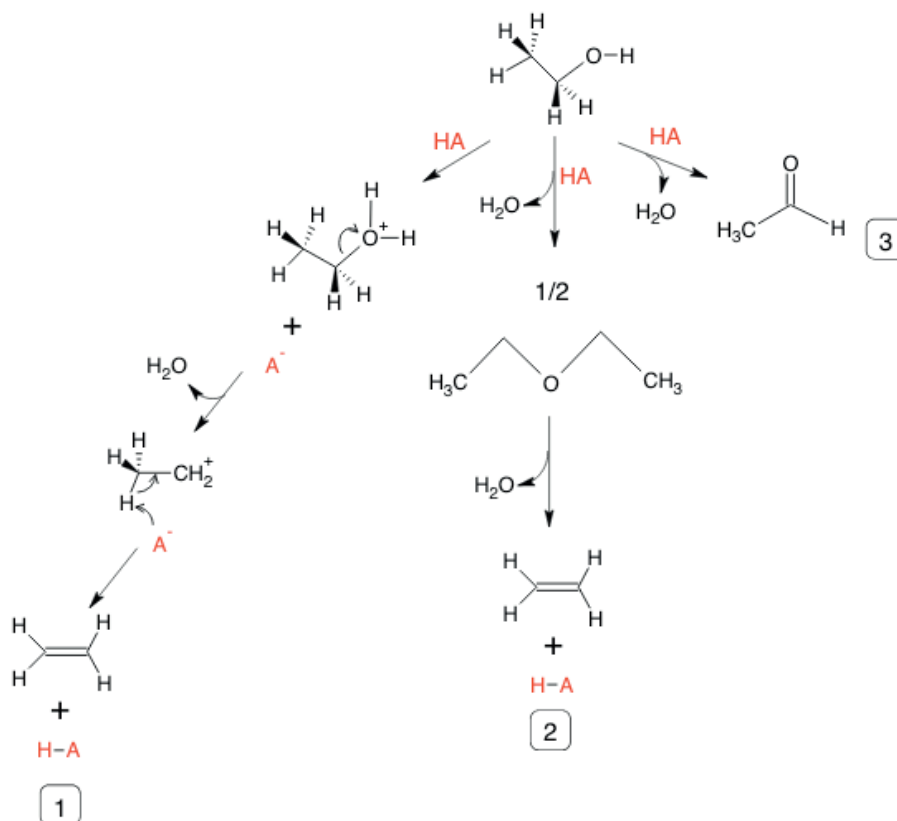
O crescimento das atividades industriais impacta no meio ambiente e preocupa a comunidade científica mundial desde meados do século XX. As mudanças climáticas e os desastres naturais cada vez mais extremos afetam as políticas públicas, acordos internacionais e até mesmo a escolha de consumidores por produtos considerados sustentáveis. A indústria química proporcionou avanços tecnológicos e melhores qualidades de vida, no entanto, por muito tempo foi apontada como vilã devido aos impactos ambientais causados por suas atividades. Atualmente, busca-se, na química, a resolução de problemas ambientais e o desenvolvimento de processos industriais sustentáveis (DE MARCO et al., 2019; MAKAROVA et al., 2017).

A Química Verde foi desenvolvida em 1991 como um movimento para utilização eficiente dos recursos e processos químicos de forma a evitar a formação de resíduos ou substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente (SOUSA-AGUIAR et al., 2014). Os pesquisadores Paul T. Anastas e John C. Warner da Agência Ambiental Norte Americana (*Environmental Protection Agency*, EPA) originaram o movimento através do programa Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção da Poluição e em 1998 criaram os 12 Princípios da Química Verde (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). Cada um dos princípios apresenta formas de minimizar os riscos ambientais inerentes das atividades industriais. Os princípios auxiliam desde o planejamento da reação até a síntese do produto, seu processamento e análise, assim como destinação final após o uso (DE MARCO et al., 2019). Entre os princípios está a catálise, que se destaca devido à eficiência dos reagentes catalíticos, que diminuem a energia reacional e aumentam a seletividade do produto desejado. Dessa forma, a catálise desempenha o papel de reduzir o uso e a geração de substâncias perigosas nas reações. Outro princípio da Química Verde, que vem influenciando as pesquisas na última década, é a preferência na utilização de fontes de energia renováveis quando for técnica e economicamente viável (ANASTAS et al., 2000).

O Brasil apresenta vantagens em relação ao aproveitamento integral de biomassa devido às diversidades climáticas, intensas radiações solares, água em abundância e por ter sido pioneiro na produção de biocombustíveis em larga escala. A indústria sucroalcooleira se destaca no Brasil e com ela a produção de etanol de primeira e segunda geração, tendo como matéria-prima o caldo e o bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. A alcoolquímica é a indústria responsável pela utilização

do etanol para fabricação de diversos produtos químicos, entre eles o eteno/etileno. A alcoolquímica vem se consolidando devido à valorização dos produtos químicos obtidos, além do baixo custo do etanol e interesse crescente de empresas por investir em negócios sustentáveis (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE, 2010).

O etileno é o produto principal da conversão catalítica do etanol (Esquema 1) e serve principalmente como matéria-prima do polietileno, polímero utilizado na fabricação de plásticos (CLEMENTE et al., 2019).



Esquema 1. Conversão catalítica do etanol. Etapa 1 (desidratação do etanol em eteno), etapa 2 (desidratação do etanol em dietil éter e posterior desidratação em eteno), etapa 3 (desidrogenação do etanol em formaldeído) (CLEMENTE et al., 2019).

A conversão catalítica do etanol ocorre por reações de desidratação, podendo formar olefinas, como o eteno (reação do tipo *Ethanol-to-olefins*, ETO), evidenciada na etapa 1 Esquema 1 ou ainda haver formação de dietil éter, DEE (etapa 2, Esquema 1) e posterior desidratação em eteno. O etanol também pode sofrer desidrogenação e produzir formaldeído (etapa 3, Esquema 1). As etapas serão determinadas pela temperatura da reação, a força ácida e tipo dos sítios do catalisador (CLEMENTE et al., 2019).

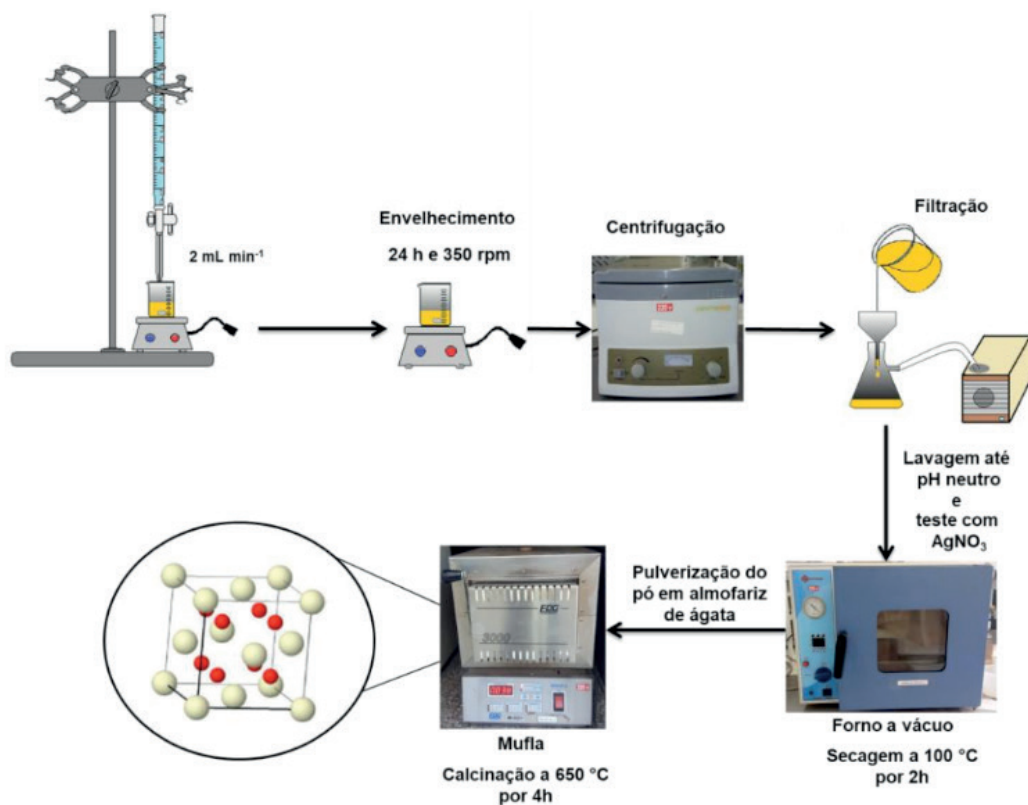
Catalisadores ácidos do tipo zeolíticos, aluminossilicatos e heteropoliácidos são frequentemente aplicados em reações de desidratação de etanol. Os heteropoliácidos (HPA's) do tipo *Keggin* apresentam elevada acidez de Brønsted,

considerável estabilidade térmica e propriedades redox que os tornam atrativos na catálise homogênea. O ácido 12-tungstofosfórico é o heteropoliácido de maior acidez de Brønsted e pode ser utilizado na catálise heterogênea ao ser suportado em um material que melhore sua eficiência catalítica. Neste trabalho, o HPA ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou H_3PW) foi suportado em diferentes proporções (m/m) no óxido misto de céria-zircônia com estequiometria $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, a fim de obter um catalisador bifuncional. O óxido misto proporcionará melhores atividades para o catalisador, uma vez que possui capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura através das vacâncias de oxigênio continuamente formadas e desfeitas. Essas vacâncias são defeitos intrínsecos da estrutura do óxido de cério (CeO_2) e decorrem da liberação de oxigênio e da redução de Ce^{+4} para Ce^{+3} . Tal característica permitirá a queima do coque depositado ao longo da reação e conseqüentemente o aumento da vida útil do catalisador (CLEMENTE, M. C. H., 2018).

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese do suporte de óxido misto de céria-zircônia ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$)

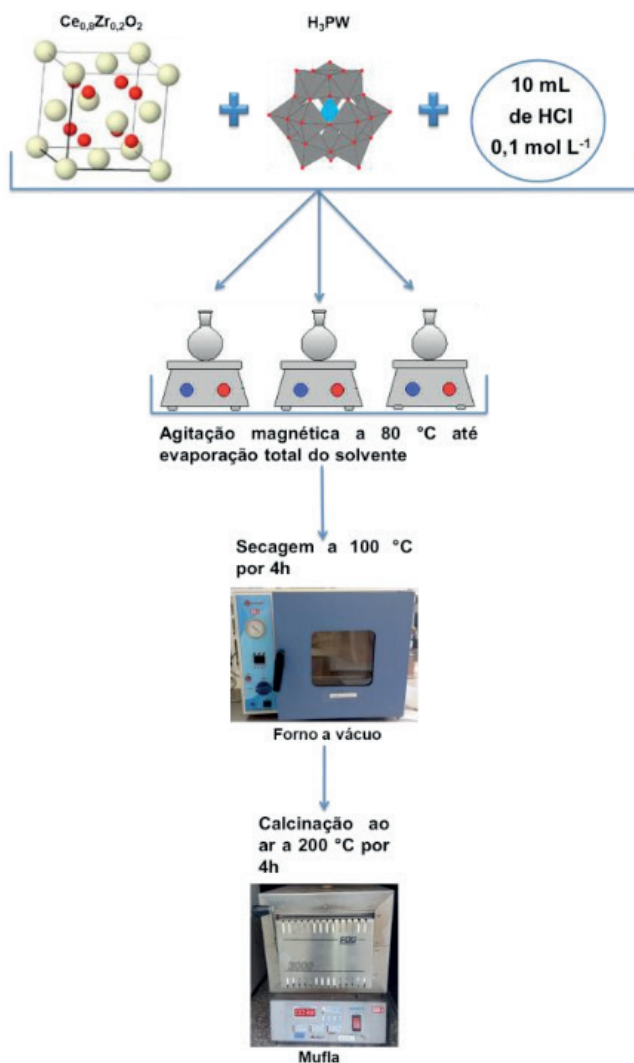
O suporte foi sintetizado pelo método sol-gel (Esquema 2). Soluções de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de zirconila octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram preparadas e misturadas na proporção de 2:8, respectivamente. Em 100 mL da solução final foi gotejada uma solução de NH_4OH (3 mol L^{-1}) sob agitação magnética até se obter o pH desejado (10,3), conferindo à solução uma coloração amarelada. Em seguida, o gel formado foi envelhecido em temperatura ambiente. Após o envelhecimento, o gel foi centrifugado, filtrado, lavado até pH neutro e testado para ausência de cloreto com AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O pó foi submetido à secagem a vácuo, pulverização e calcinação ao ar em mufla. Ao final da síntese, formou-se o suporte de óxido misto de céria-zircônia ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$) com estrutura de fluorita (CLEMENTE, M. C. H., 2018).



Esquema 2. Síntese sol-gel do suporte de óxido misto de céria-zircônia (Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂).

2.2 Impregnação do suporte com ácido 12-tungstofosfórico

Realizou-se impregnação aquosa do heteropoliácido H₃PW em diferentes proporções (m/m) no suporte Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (Esquema 3). Em três balões de fundo redondo foram adicionados 10 mL de soluções aquosas de HCl (0,1 mol L⁻¹) contendo diferentes proporções do heteropoliácido (15, 20 e 40% em massa), além de massa do suporte necessária para se obter 1 grama do catalisador. Após agitação magnética e evaporação do solvente, o sólido foi seco e ativado em mufla (CLEMENTE, M. C. H., 2018).



Esquema 3. Impregnação aquosa do suporte com 15, 25 e 40% de H₃PW em massa.

2.3 Caracterização estrutural do catalisador

As análises estruturais dos catalisadores foram realizadas por fluorescência de raios X (FRX/EDX) no equipamento *Shimadzu* modelo EDX 720 HS com tubo de ródio; por ressonância magnética nuclear 600 MHz da marca *Bruker* modelo *Magneto Ascend* 600 calibrado para detecção de ³¹P e por difração de raios X (DRX) em um difratômetro da marca *Bruker* e modelo *D8 Focus* contendo tubo de cobre e monocromador de grafite. Os planos cristalográficos foram varridos com incremento (*step*) de 0,05°, entre ângulos 2θ de 10 a 70° com velocidade de 0,5° min⁻¹. Calculou-se o diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) através da equação de *Scherrer* (Equação 1) considerando os picos que não se deslocaram com o aumento de H₃PW.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 1

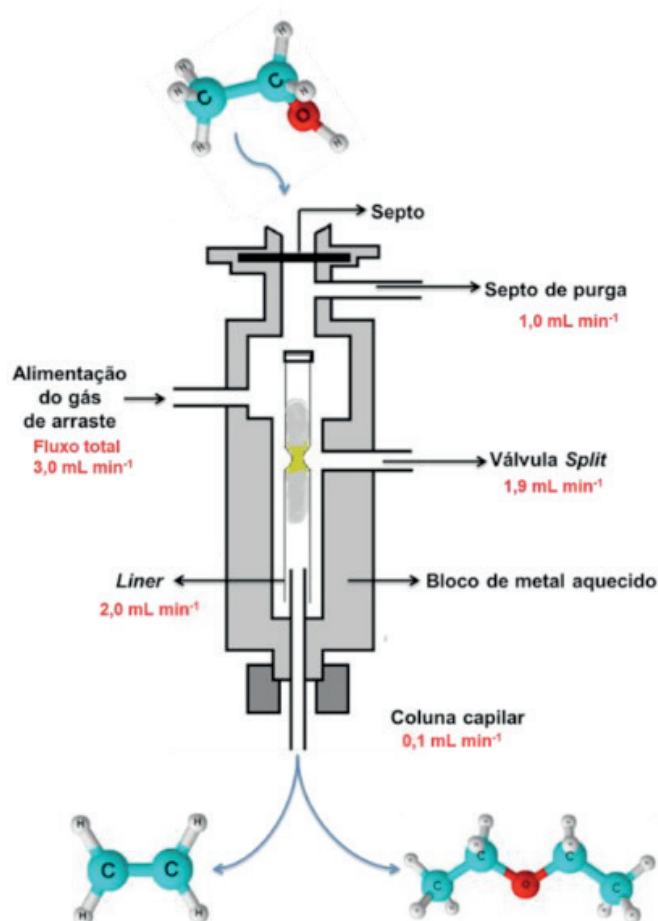
Os elementos da equação de *Scherrer* são: constante que depende da forma da partícula (K), 0,94 para uma partícula esférica; o comprimento de onda da radiação eletromagnética do tubo de cobre ($\lambda=0,15418$ nm); θ o ângulo de difração e β (2θ) a largura na meia altura do pico.

Análises texturais foram realizadas em um equipamento de adsorção de gases da *Micromeritics*, modelo ASAP 2020C (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). O suporte de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ foi pré-tratado (degaseificação) a 300 °C por 5 h sob vácuo e os catalisadores contendo H_3PW a 200 °C. As amostras foram analisadas por meio do método de adsorção/dessorção física de nitrogênio líquido na temperatura de -196 °C.

2.4 Aplicação dos catalisadores na conversão catalítica do etanol

Para monitorar os produtos da conversão catalítica do etanol, utilizou-se um sistema de temperatura programada de reação da *Altamira Instruments* (AMI-90R), acoplado a um espectrômetro de massas da *Ametek* (0-100 u.m.a) com detecção contínua e simultânea de oito canais. O catalisador (100 mg) foi colocado em um reator em “U” por onde passaram-se pulsos de etanol (10 μL) nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. O etanol foi carregado sob fluxo de argônio de 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Os fragmentos de massa (m/z) seguidos relacionam-se a etanol, água, dietil éter (DEE), etileno e formaldeído. Após as reações de 250-400 °C, os catalisadores foram submetidos à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) em um equipamento da *Perkin Elmer*, série II, modelo 2400.

Para determinar o tempo de vida dos catalisadores foram injetados pulsos simultâneos de 0,1 μL de etanol em 10 mg de catalisador, o qual estava disposto em um *liner* de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). Utilizou-se a coluna capilar *Shimadzu* CBP1 PONA-M50-042 de polimetil-polioxano siloxano (50,0 m x 0,15 mm x 0,33 mm) para separação cromatográfica dos picos de etanol, etileno e DEE. A temperatura das reações foi 250 °C. O Esquema 4 demonstra os fluxos utilizados nas reações.



Esquema 4. Reator (*liner*) com catalisador (amarelo) e fluxos utilizados na reação de ETO.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos catalisadores

Análises elementares (FRX/EDX) permitiram determinar a porcentagem mássica de óxido de cério (CeO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2) presentes no óxido misto e as porcentagens reais de H_3PW impregnadas no suporte. As porcentagens reais se aproximam da teórica segundo a Figura 1.

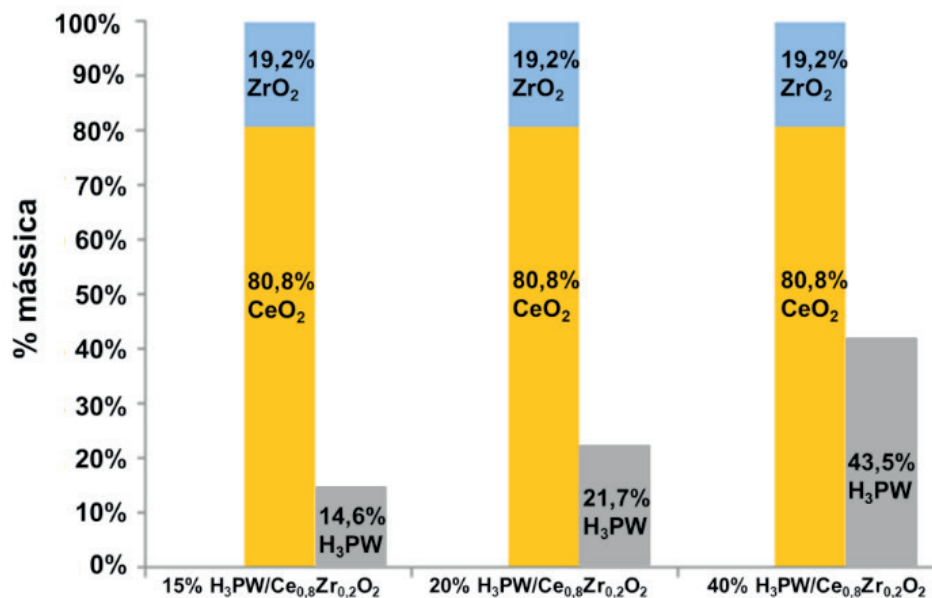


Figura 1. Resultados de FRX/EDX dos catalisadores sintetizados

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido (MAS RMN) de ^{31}P (Figura 2) demonstram que a estrutura de *Keggin* do H_3PW foi preservada após as impregnações devido ao aparecimento do sinal característico de fósforo na posição tetraédrica (-15,1 ppm). O alargamento dos picos é causado por variações no ambiente químico do HPA puro e suas interações quando ele está suportado no óxido misto.

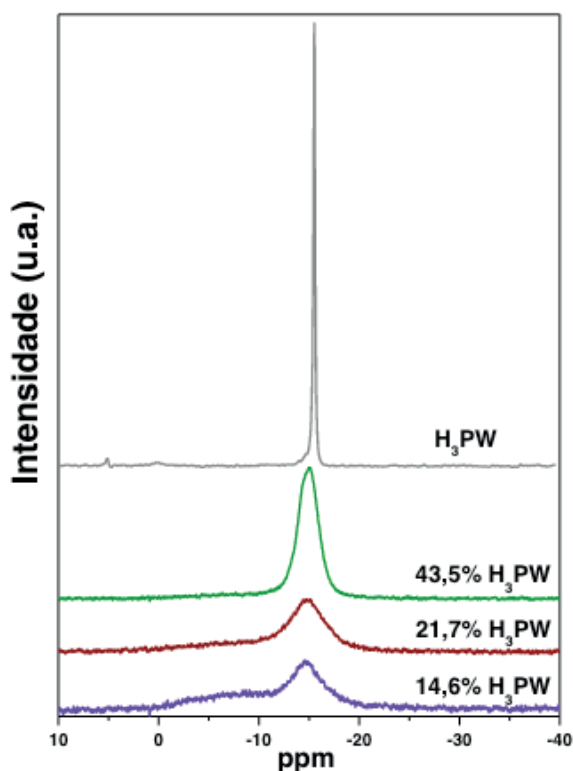


Figura 2. Espectros de MAS RMN de ^{31}P dos catalisadores.

Os padrões de raios X (Figura 3) permitiram determinar a cristalinidade do óxido misto de céria-zircônia, cujo difratograma é dominado pelo óxido de cério (CeO_2). Nota-se, pela ausência de picos característicos do óxido de zircônio (ZrO_2) que não houve segregação de fases e que cátions Zr^{+4} substituíram cátions Ce^{+4} com sucesso, causando apenas um pequeno deslocamento dos picos dos catalisadores devido a inserção de cátions menores. Os catalisadores com H_3PW (14,6 e 21,7%) não apresentaram picos característicos do HPA, indicando que houve boa dispersão no suporte. Entretanto, com uma maior porcentagem mássica impregnada (43,5% H_3PW), sinais do HPA puro foram detectados (Figura 3), demonstrando que em porcentagens maiores ocorre polidispersão.

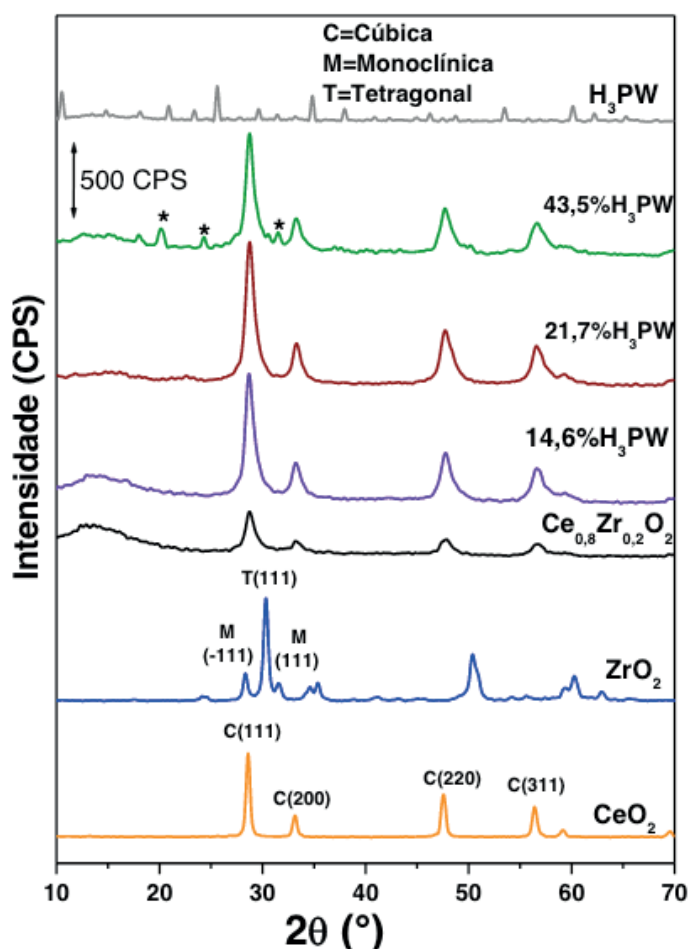


Figura 3. DRX dos óxidos puros e seus planos cristalográficos, do óxido misto ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$) e dos catalisadores contendo H_3PW . As fases do H_3PW são indicadas (*).

O diâmetro médio dos cristalitos (Figura 4) foi calculado pela equação de *Scherrer* (Equação 1) utilizando os picos $2\theta = 28,52$; 32 ; $47,40$ e $56,52^\circ$. Como não houve variação significativa após a impregnação com H_3PW , a estrutura do óxido misto de céria-zircônia permaneceu intacta.

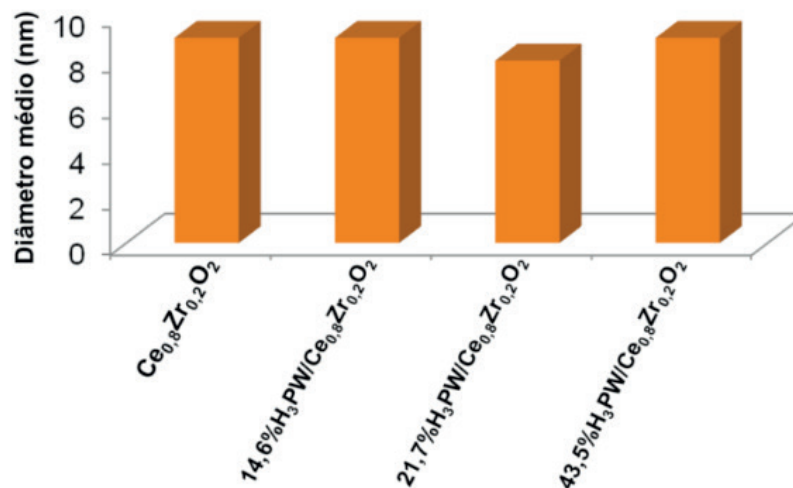


Figura 4. Diâmetro médio dos cristalitos de $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$.

Análises texturais são mostradas na Figura 5. O óxido misto de céria-zircônia puro não apresentou microporos. No entanto, conforme o suporte é impregnado com H_3PW a área mesoporosa diminui e a microporosa aumenta. O aumento do % de heteropoliácido na superfície do suporte aumenta a quantidade de espaços intersticiais entre os cristalitos de H_3PW .

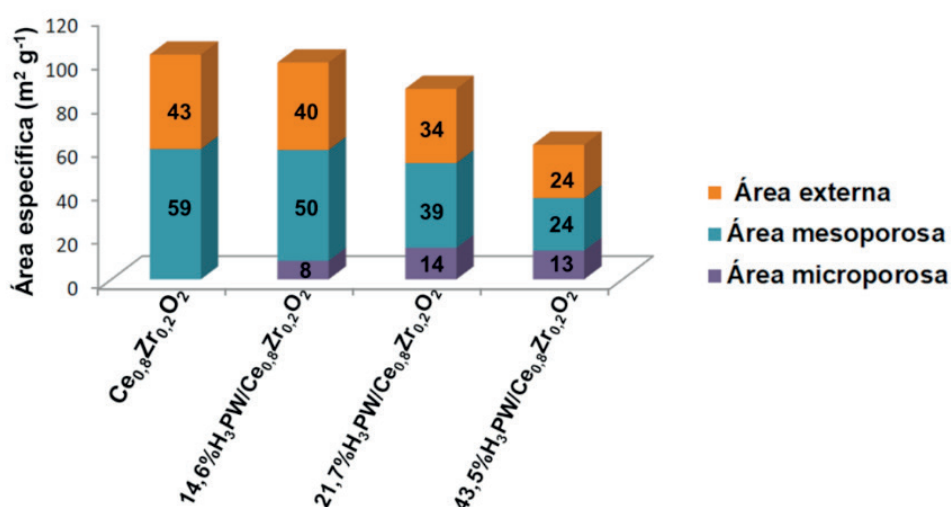


Figura 5. Área superficial externa obtida pelo método *t-plot*, área microporosa (área superficial específica BET – área externa *t-plot*) e área mesoporosa obtida pelo método BJH.

3.2 Conversão catalítica do etanol

Resultados da conversão catalítica do etanol se encontram na Figura 6.

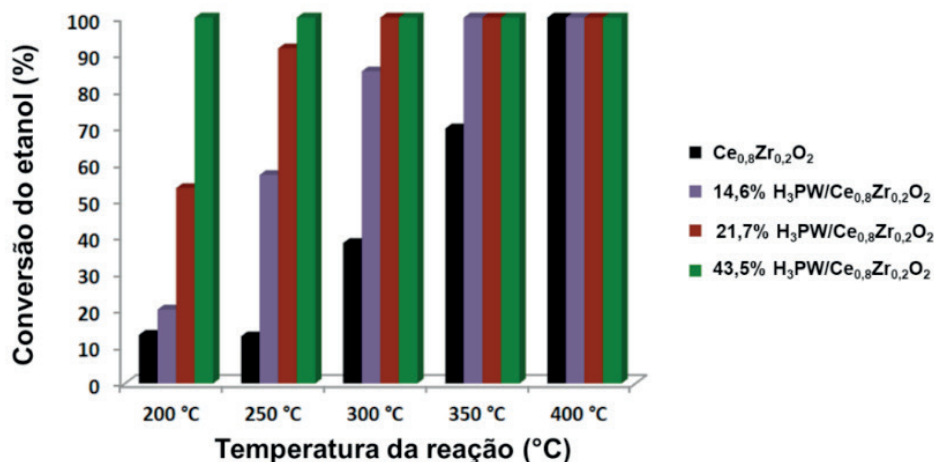


Figura 6. Conversão catalítica do etanol de 200 – 400 °C.

A conversão do etanol em produtos é diretamente proporcional à temperatura de reação e ao teor de H₃PW no catalisador. Conforme aumenta-se a proporção do heteropoliácido impregnado, maior o número de sítios ácidos de Brønsted que atuarão na conversão do etanol. Na temperatura de 250 °C foi convertido mais de 90% do etanol em produtos para a amostra com 21,7% e 43,5% de H₃PW. Por ser considerada uma temperatura baixa para ser utilizada na indústria e apresentar resultados de conversão elevados, essa temperatura foi escolhida na formulação dos espectros de massa (m/z) dos produtos da conversão do etanol (Figura 7).

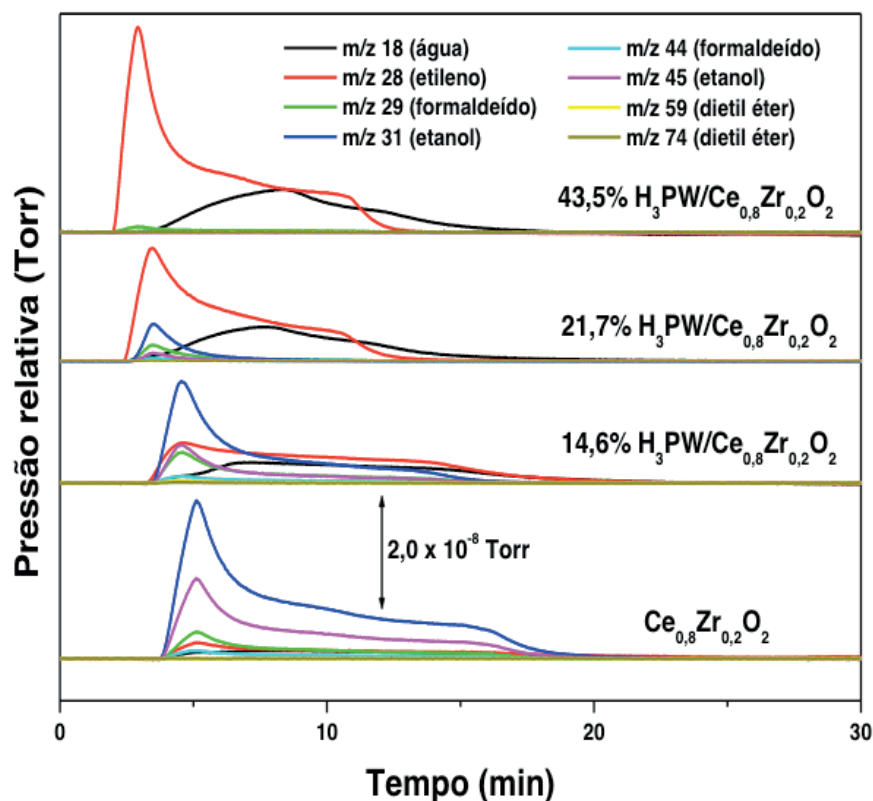


Figura 7. Espectros de massas (m/z) da conversão catalítica do etanol a 250 °C.

Analisando a Figura 7 é possível notar um aumento na seletividade da reação para o etileno (m/z 28) com o crescimento do teor de H_3PW impregnado. O espectro de massas da água (m/z 18) cresce juntamente com o do etileno, uma vez que água também é produto da desidratação do etanol. Essas informações corroboram com as da Figura 6. Além do aumento na acidez do catalisador favorecer a conversão catalítica do etanol, a seletividade da reação para etileno também é igualmente afetada. A conversão em outros produtos, formaldeído (m/z 29 e 44) e dietil éter (m/z 59 e 74), foi considerada insignificante.

Após as reações, foram realizadas análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN). As porcentagens mássicas de carbono presentes nos catalisadores pós-reação (Figura 8) indicam o coque depositado. O catalisador 21,7% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ apresentou menor quantidade de coque depositado, logo maior queima durante a reação. A queima de coque é favorecida pelo aumento de temperatura durante a reação e pela mobilidade de oxigênio na rede do suporte $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$.

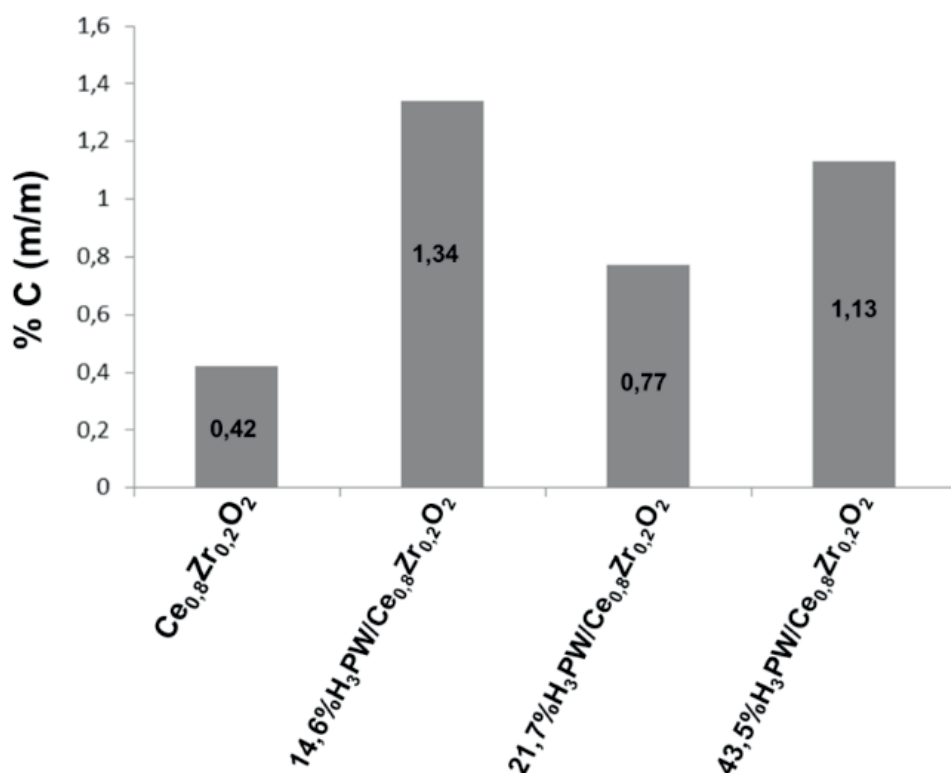


Figura 8. Resultados de %C (m/m) obtidos por análises de CHN dos catalisadores.

Análises de cromatografia gasosa (CG-FID) permitiram confirmar a ausência de formaldeído. O cromatograma do suporte puro (Figura 9) evidencia que não houve conversão do etanol já no primeiro pulso injetado. No entanto, o cromatograma do H_3PW demonstra que todo o etanol foi convertido em etileno após a primeira injeção. Esse comportamento se estende ao longo de vários pulsos até a desativação do catalisador (etanol e etileno com mesma intensidade). Assim, conforme o suporte é

impregnado com H_3PW o tempo de vida do catalisador tende a aumentar (CLEMENTE, et al., 2019). O gráfico de colunas do CHN (Figura 8) após as reações no Altamira demonstram menor quantidade de coque formada na amostra com 21,7% de H_3PW . Isso ocorre porque essa proporção é ideal para que se tenham sítios ácidos de Brønsted suficientes para que a reação aconteça com alta seletividade para o etileno e ao mesmo tempo não obstrua toda a superfície do suporte, permitindo a mobilidade do oxigênio na rede do óxido misto de céria-zircônia. Desta forma, haverá a queima do coque formado melhorando a atividade do catalisador. O tempo de vida dos catalisadores de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ e H_3PW testados nas reações a 250 °C é mostrado na Figura 9.

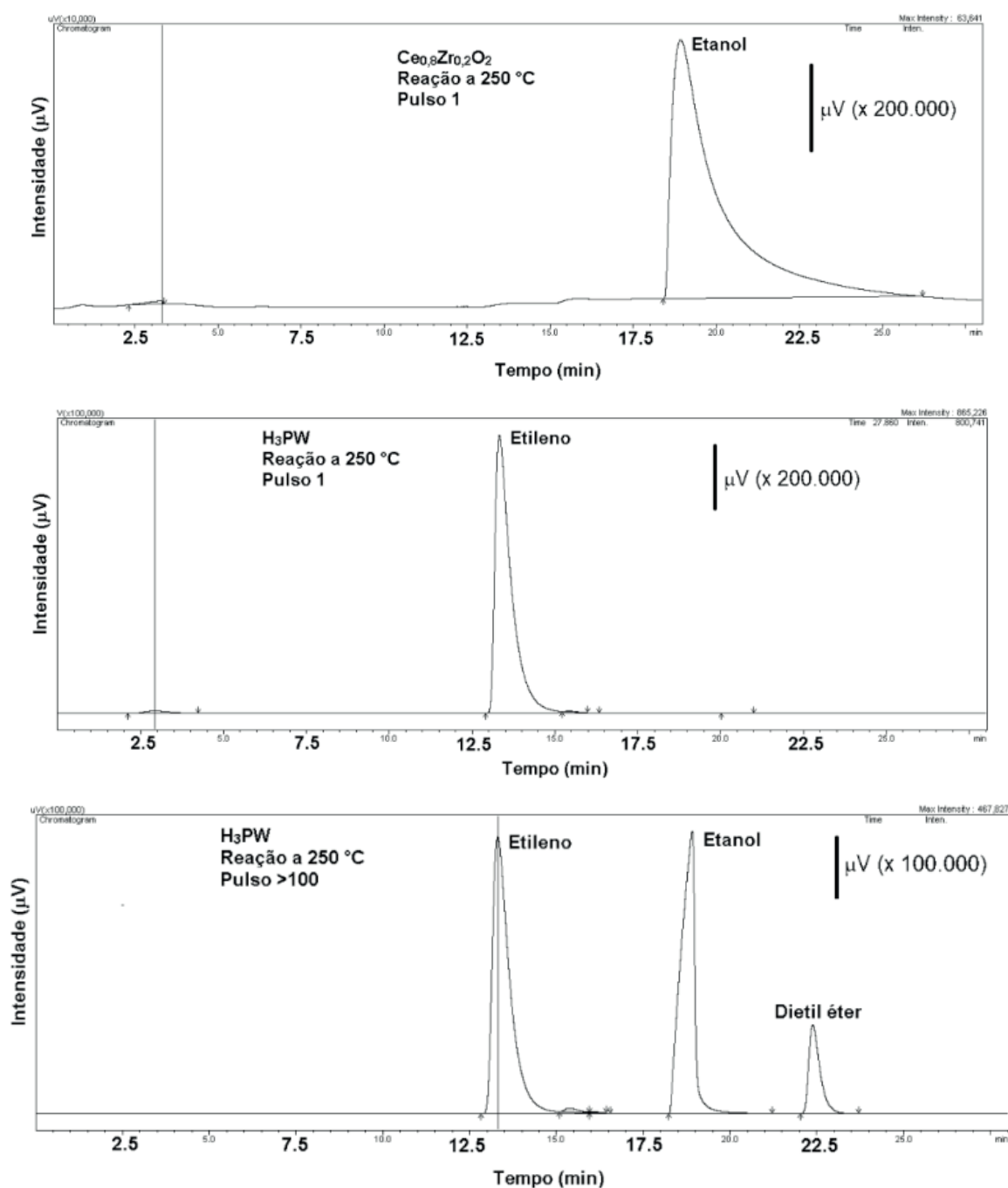


Figura 9. Cromatogramas da conversão catalítica do etanol a 250 °C.

4 | CONCLUSÃO

Suporte de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ apresentou alta cristalinidade sem segregação de fases. A impregnação do suporte com H_3PW em diferentes proporções preservou a estrutura de *Keggin* do HPA (RMN de ^{31}P). O catalisador com 43,5% de H_3PW mostrou polidispersão, evidenciado pelos picos característicos do H_3PW no padrão de DRX. Houve um aumento da área de microporos com o aumento da proporção de H_3PW impregnado. As reações de conversão catalítica do etanol demonstraram que conforme se aumenta a temperatura da reação e/ou a porcentagem de H_3PW impregnada, tanto a conversão do etanol quanto a seletividade para etileno aumentam. Outros produtos possíveis da conversão catalítica (dietil éter e formaldeído) não mostraram resultados expressivos nos espectros de massas. Apenas uma pequena quantidade de dietil éter foi formada na reação após a exaustão do catalisador, de acordo com os cromatogramas de mais de 100 pulsos de etanol. A deposição de coque ao longo da reação, a qual causa a desativação dos catalisadores, foi amenizada pela capacidade do suporte em oxidar os depósitos carbonáceos. Isso é explicado pela alta mobilidade de oxigênio na rede estrutural do óxido misto de céria-zircônia, principalmente no catalisador 21,7%/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂.

REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T. et al. **The Role of Catalysis in the Design, Development, and Implementation of Green Chemistry**. *Catalysis Today*, v. 55, n. 1–2, p. 11–22, 2000.
- Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Química Verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, Ed. rev. e atual, 2010.
- CLEMENTE, M. C. H. et al. **Ethylene production via catalytic ethanol dehydration by 12-tungstophosphoric acid@ceria-zirconia**. *Fuel*, v. 239, n. June 2018, p. 491–501, 2019.
- CLEMENTE, M. C. H. **Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12- tungstofosfórico suportado em óxido misto de céria- zircônia na conversão de etanol em etileno**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
- DE MARCO, B. A. et al. **Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review**. *Saudi Pharmaceutical Journal*, v. 27, n. 1, p. 1–8, 2019.
- GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. **The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices**. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 50, p. 78–84, 2013.
- MAKAROVA, A. S. et al. **Green chemistry for the optimum technology of biological conversion of vegetable waste**. *Sustainable Production and Consumption*, v. 10, p. 66 – 73, 2017.
- SOUSA-AGUIAR, E. F. et al. **Química verde: A evolução de um conceito**. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1257 – 1261, 2014.

USO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS ELETROQUÍMICA DIFERENCIAL ON-LINE (DEMS) NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL OBTIDO DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU SOBRE ELETROCATALISADORES DE PT/C E PT80SN20/C

Data de aceite: 16/12/2019

Ziel Dos Santos Cardoso

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão – IFMA, Campus São
Luís – Monte Castelo.

Deracilde Santana da Silva Viégas

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Campus universitário do Bacanga - Av. dos
Portugueses, s/n - CEP: 65085-580 São Luís –
MA

Cáritas de Jesus Silva Mendonça

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Química.
Campus Bacanga - Centro de Ciências Exatas e
Tecnologia

Adeilton Pereira Maciel

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Química.
Campus Bacanga - Centro de Ciências Exatas e
Tecnologia

Isaide de Araujo Rodrigues

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Química.
Campus Bacanga - Centro de Ciências Exatas e
Tecnologia

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de CO₂ gerado a partir da reação de eletro-oxidação de etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu utilizando espectrometria de massas

eletroquímica diferencial on-line (DEMS) sobre eletrocatalisadores a base de platina suportados em carbono Vulcan. A obtenção do etanol ocorreu em duas etapas, hidrólise e fermentação, e os eletrocatalisadores utilizados foram sintetizados usando o método de redução por álcool. O álcool obtido foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIRS) e os eletrocatalisadores de Pt/C e Pt80Sn20/C foram caracterizados utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Stripping de CO e DEMS. Os resultados mostraram que a eficiência de corrente para a produção de CO₂ para ambos os eletrocatalisadores sintetizados foi menor que 1%, revelando que a oxidação de etanol de mesocarpo de coco babaçu emite menos poluente para o meio ambiente que o etanol comum.

PALAVRAS-CHAVE: Babaçu. Etanol. Eletrocatalisadores. Eletro-oxidação.

USE OF ON-LINE DIFFERENTIAL
ELECTROCHEMICAL MASS
SPECTROMETRY (DEMS) ON
ELECTROOXIDATION OF ETHANOL
OBTAINED FROM BABASSU COCO
MESOCARP ON PT/C AND PT80SN20/C
ELECTROCATALYSTS

ABSTRACT: The objective of this work was to evaluate the CO₂ content generated from the electrooxidation reaction of ethanol obtained from the babassu coconut mesocarp using on-line Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) on platinum-based electrocatalysts supported on Vulcan carbon. Ethanol was obtained in two stages, hydrolysis and fermentation, and the electrocatalysts used were synthesized using the alcohol reduction method. The obtained alcohol was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIRS) and the Pt/C and Pt₈₀Sn₂₀/C electrocatalysts were characterized using X-ray Diffraction (XRD), X-ray Dispersive Energy (EDX), Stripping of CO and DEMS techniques. The results showed that the current efficiency for CO₂ production for both synthesized electrocatalysts was less than 1%, revealing that the alcohol oxidation of babassu coconut mesocarp emits less pollutant to the environment than ordinary ethanol.

KEYWORDS: Babassu. Ethanol. Electrocatalysts. Electro-oxidation.

1 | INTRODUÇÃO

Nas regiões Norte e Nordeste do Brasil há uma grande predominância de diversos tipos de palmeiras, dentre estas, destaca-se a palmeira do babaçu (*Orbignya* sp), cujo fruto apresenta um mesocarpo com alta porcentagem de amido que pode ser usado como biomassa para a produção do etanol (CINELLI, B. A. et al. 2014, 2015).

O fruto da palmeira do babaçu possui grande potencial econômico, do qual pode ser obtido grande variedade de produtos, tais como: carvão, azeite, etanol, etc. (CINELLI, B. A. et al. 2014).

O etanol é um combustível proveniente de fontes naturais renováveis, apontado como uma das principais alternativas para substituir a gasolina, pois é menos poluente e pode ser obtido em larga escala a partir de fontes renováveis de matéria prima (ZHENG, Y. et al. 2012)

Dentre os diversos álcoois estudados para o uso direto em células a combustível, o etanol é o que mais se destaca, principalmente devido a sua alta densidade energética, baixa toxicidade e a possibilidade de ser produzido em larga escala através de fermentação de biomassa, o que oferece sustentabilidade ambiental e economia (RIBEIRO, J. et al, 2007; MAKSIĆ, A. et al, 2016).

A oxidação do etanol ocorre a potenciais baixos, com espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho que levam a formação de acetaldeído e ácido acético como produtos principais (RIBEIRO, J. et al, 2007; MAKSIĆ, A. et al, 2016).

Neste contexto, apesar de todas as propriedades atrativas que o etanol apresenta, encontrar um catalisador que permita sua completa oxidação para produzir 12 elétrons por molécula de etanol ainda é um grande desafio.

A cinética de oxidação eletroquímica do etanol é lenta (MAKSIĆ, A. et al, 2016),

por isso, há necessidade no desenvolvimento de novos catalisadores para a eletro-oxidação deste álcool (MAKSIC, A. et al, 2016), sendo os catalisadores a base de platina os mais estudados e aplicados para a oxidação de álcoois (LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R.; 2008; GRANJA, D. S. S.; SILVA, L. M.; RODRIGUES, I. A. 2015). A platina é um metal que possui elevada atividade catalítica, entretanto, não é capaz de oxidar a molécula de monóxido de carbono (CO) à dióxido de carbono (CO₂) a baixos potenciais, necessitando do emprego outro metal junto a platina, favorecendo assim a oxidação de CO à CO₂ em potenciais menores.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de eletrocatalisadores, a base de platina, através da quantificação do teor de CO₂ gerado a partir da reação de eletro-oxidação de etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu, utilizando espectrometria de massas eletroquímica Diferencial on-line (DEMS).

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais utilizados

O mesocarpo de coco Babaçu foi obtido da Associação das Quebradeiras de Coco Babaçu de Itapecuru Mirim - MA. As enzimas α -amilase e glucoamilase foram fornecidas pela Novozymes Latin America Ltda. O fermento biológico foi obtido no comércio local. Os demais reagentes utilizados, Carbone Vulcan XC72R (Cabot), Ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O) (Aldrich), Cloreto de estanho (SnCl₂) (Aldrich), Ácido sulfúrico (95% - 98%) (H₂SO₄) (Isofar), Ácido nítrico (65% - 70%) (HNO₃) (Synth), Etileno glicol 99,5% (C₂H₆O₂) (Isofar), Metanol 99,8% (CH₃OH) (Merck) e Náfion 5% (Aldrich) são todos de grau analítico.

2.2 Obtenção e caracterização do etanol de mesocarpo de babaçu

A produção de etanol a partir do mesocarpo do coco de babaçu ocorreu em duas etapas: Hidrólise e fermentação. As etapas de aquecimento foram realizadas em banho-maria e as etapas de resfriamento em banho de gelo. O controle de pH foi feito usando um pHmetro. A etapa de destilação foi feita com o uso de um rota-evaporador.

As amostras de etanol foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIRS) em um equipamento IRPrestige-21 da Shimadzu, aplicando uma pequena alíquota das amostras de álcool em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com leitura realizada na faixa de 4000-400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

2.3 Tratamento do carbono Vulcan XC – 72R

Carbono Vulcan XC-72R foi tratado com HNO_3 5,0 mol L^{-1} em um sistema de refluxo durante 5 horas a temperatura controlada entre 70 – 80°C, com o propósito de aumentar sua atividade catalítica frente as reações de oxidação de etanol (GRANJA, D. S. S.; SILVA, L. M.; RODRIGUES, I. A. 2015; NETO, A. O. et al. 2006) Após o refluxo, o carbono Vulcan foi lavado com água deionizada até atingir o pH = 5. Em seguida a fase sólida, retida no filtro, foi colocada para secar em estufa a 60°C durante 24 horas. O teste para verificar a eficácia do tratamento ácido foi realizando usando uma faixa de potencial de 0,03 – 1 V, para o carbono Vulcan antes e após o tratamento ácido.

2.4 Síntese dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores Pt/C 20% e Pt80Sn20/C foram preparados pelo método de redução por álcool, também conhecido como método de poliol, método fácil de executar e que possibilita a obtenção de nanopartículas.⁷ Os eletrocatalisadores foram sintetizados empregando 20% de massa dos metais e 80% do suporte de carbono Vulcan.

A impregnação dos metais platina e estanho sobre o Carbono Vulcan tratado ocorreu com a adição das soluções dos sais precursores de modo a obter a massa desejada de cada metal e a adição de uma solução de etileno glicol/água (75/25, v/v). Essa mistura foi submetida a um sistema de refluxo a temperatura controlada entre 70 °C e 80 °C durante 2 horas. Após o refluxo, a mistura foi lavada e filtrada. A fase sólida resultante foi levada a estufa a 70 °C por 24 horas, sendo em seguida macerada e armazenada em eppendorf (GRANJA, D. S. S.; SILVA, L. M.; RODRIGUES, I. A. 2015; NETO, A. O. et al. 2006)

2.5 Difração de Raios X – DRX e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, usando radiação K_{α} do Cu. Os tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores foram calculados a partir dos resultados das análises de DRX do plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina usando a equação de Scherrer (1) e a equação 2, respectivamente (NETO, A. O. et al. 2006; PECH-RODRÍGUES, W. J. et al, 2017)

$$d = \frac{k\lambda_{\text{K}\alpha}}{B_{2\theta} \cos \theta}$$

Equação 1

$$p = \frac{\sqrt{2\lambda}}{\sin \theta}$$

Equação 2

Onde d é o tamanho médio do cristalito, p é o parâmetro de rede, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, neste caso a do Cu k_{α} , igual a 1,54056 Å, k é uma constante igual a 0,9 (pois assume-se que os cristalitos tem morfologia esférica), $B_{2\theta}$ é a largura do pico de difração a meia altura em radiano e θ é o ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (PECH-RODRÍGUES, W. J. et al, 2017; QUEIROZ, A. C. et al. 2014). As composições atômicas dos eletrocatalisadores foram determinadas por análises de Energia Dispersiva de Raios X.

2.6 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS).

Para as análises de DEMS, foi utilizada uma célula de um compartimento com entrada para os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletródo de platina, além de entrada de gás e controlador de temperatura (QUEIROZ, A. C. et al. 2014). Os eletrodos foram preparados pela deposição de ouro (Au) por pulverização (Sputtering deposition) sobre uma membrana de Teflon com espessura de 50 nm. Em seguida, sobre a membrana de Teflon, foi realizada a adição de 180 μ L de uma suspensão aquosa contendo o material catalítico, uma mistura de 2 mg de pó do catalisador mais 25 μ L de Náfon, para garantir a aderência do material catalítico (QUEIROZ, A. C. et al. 2014).

Os produtos voláteis produzidos a partir da oxidação do etanol foram monitorados a partir dos sinais de massa/carga (m/z) 44 e 22, que correspondem a molécula de CO_2 ionizado [CO_2^+] e duplamente ionizado [CO_2^{+2}], além dos sinais do acetaldeído m/z 29 e 44, que correspondem [CHO^+] e [CH_3CHO^+], respectivamente. Como o sinal m/z 44 pode corresponder tanto para o CO_2 ionizado [CO_2^+] como para a espécie [CH_3CHO^+], optou-se por acompanhar a formação de CO_2 e acetaldeído através dos sinais m/z 22 e 29 que correspondem as espécies [CO_2^{+2}] e [CHO^+], respectivamente (QUEIROZ, A. C. et al. 2014; CANTANE, D. A. et al. 2012).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A figura 1 mostra o espectro de Infravermelho do etanol de mesocarpo de coco babaçu sendo comparado ao espectro de etanol obtido comercialmente. É possível observar que ambos os espectros mostrados são praticamente idênticos, ou seja, o etanol de babaçu apresenta o mesmo perfil que o etanol comercial.

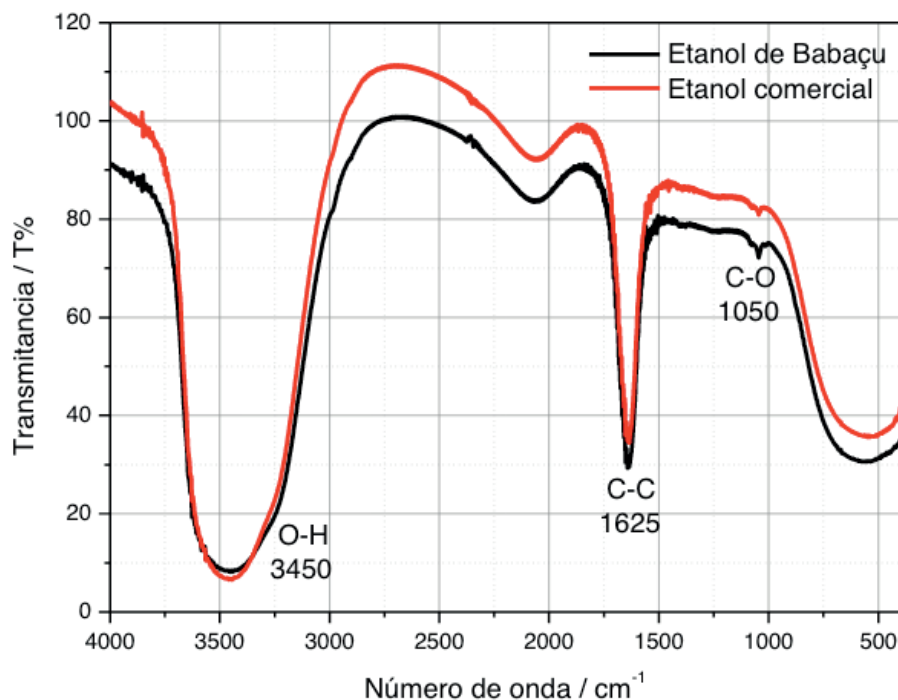


Figura 1. Espectros de infravermelho do etanol comercial (vermelho) e etanol de coco babaçu (preto).

O espectro de Infravermelho da figura 1 mostra o estiramento *OH* em aproximadamente 3450 cm^{-1} como uma banda larga e intensa, característica de amostras concentradas (LOPES, W. A.; FASCIO, M. 2004). O estiramento C-C aparece de forma bem aguda em 1625 cm^{-1} . Enquanto que o estiramento CO aparece de forma discreta, em aproximadamente 1050 cm^{-1} , uma característica de álcool primário (LOPES, W. A.; FASCIO, M. 2004).

3.2 Difração de Raios X e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os difratogramas das ligas metálicas $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$ e Pt/C são mostrados na Figura 2. Os picos em aproximadamente $2\ 39, 45, 67$ e 81 são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e ligas metálicas contendo platina.

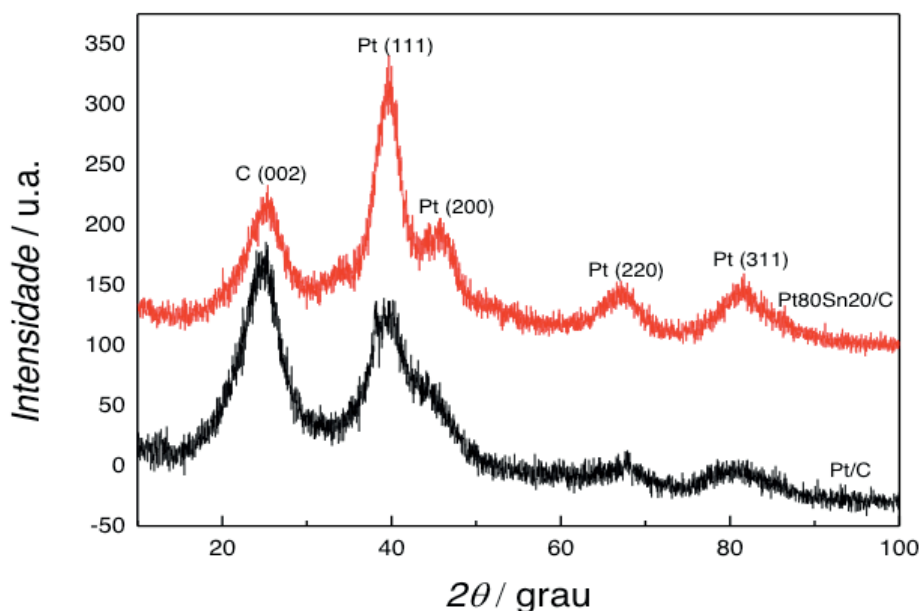


Figura 2. Difratogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt₈₀Rh₂₀/C e Pt₈₀Ru₂₀/C.

Os tamanhos dos cristalitos dos eletrocatalisadores e o parâmetro de rede foram calculados a partir do pico associado ao plano (220) da platina, aplicando a equação 2 (NETO, A. O. et al. 2006; PECH-RODRÍGUES, W. J. et al, 2017). O pico associado ao plano (220) foi usado para os cálculos por sofrer menos influência do suporte de carbono C (002) (PECH-RODRÍGUES, W. J. et al, 2017).

Os valores de tamanho médio dos cristalitos dos eletrocatalisadores são mostrados na Tabela 1. É possível observar que os tamanhos dos cristalitos do eletrocatalisador bimetálico são inferiores aos do eletrocatalisador monometálico de Pt/C, o que significa que o eletrocatalisador de estanho apresenta maior atividade catalítica (NETO, A. O. et al. 2006).

Os valores dos parâmetros de redes são mostrados na Tabela 1. Estes resultados mostram que o eletrocatalisador bimetálico apresenta menor valor de parâmetro de rede quando comparado com o catalisador de Pt/C. Os valores dos parâmetros de rede dos eletrocatalisadores são similares aos encontrados por Neto et. al, 2006 em seu trabalho sobre oxidação de etanol usando catalisadores preparados pelo método de redução por álcool.

A composição dos eletrocatalisadores sintetizados e avaliados foi definida por uso da técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), que permite avaliar a composição atômica superficial de um composto em determinada região da amostra. Por se tratar de uma técnica pontual, ela nos fornece indicativos do teor dos elementos químicos presentes em um certo ponto da amostra estudada, sendo necessária a análise em mais que uma região da amostra.

Na Tabela 1, é possível observar que os valores médios dos elementos químicos

determinados por EDX no eletrocatalisador sintetizado $\text{Pt}_{20}\text{Sn}_{80}/\text{C}$ é relativamente próximo aos valores nominais estimados.

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho do cristalito (nm)	Composição experimental-EDX (%)
Pt/C	4,0041	4,2782	-
$\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$	3,9757	3,8893	$\text{Pt}_{83}\text{Sn}_{17}$

Tabela 1. Parâmetro de rede, tamanho do cristalito e composição experimental para os eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C determinadas por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

3.3 Comportamento voltamétrico do carbono Vulcan antes e após o tratamento ácido

Na Figura 3 observa-se o voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono antes e após o processo de funcionalização com ácido nítrico. No início é possível notar um aumento significativo na área do eletrodo de carbono funcionalizado (em vermelho) em relação ao eletrodo de carbono antes da funcionalização (em preto), tal aumento demonstra eficácia no tratamento químico do carbono.

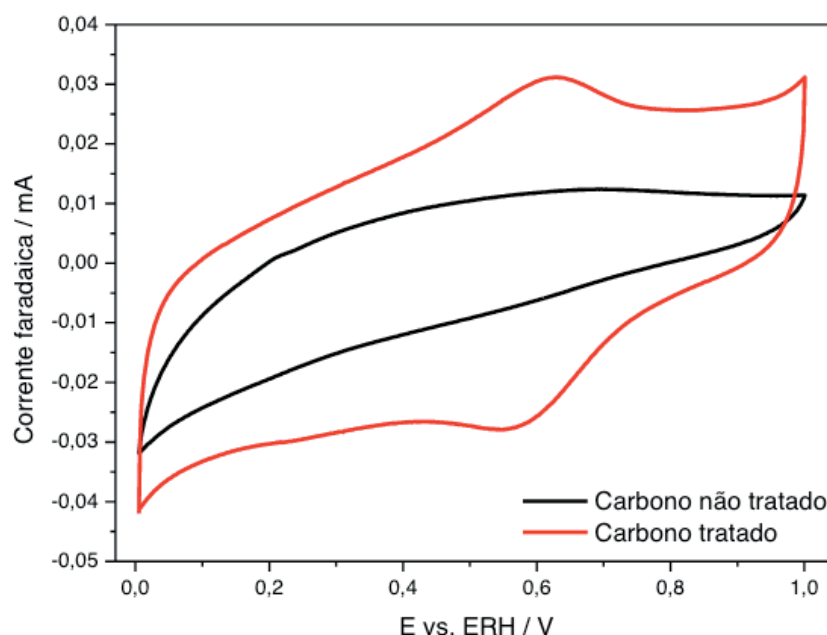


Figura 3. Voltametria cíclica do carbono Vulcan antes e após funcionalização com HNO_3 5 mol L^{-1} em meio ácido H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$, 10 mVs^{-1} e purgado com N_2 .

Além do considerável aumento na área do carbono funcionalizado, é possível notar o surgimento de um pico de corrente entre 0,5 – 0,6 V para o eletrodo de carbono funcionalizado, o qual resulta da formação de óxidos, devido ao par redox Hidroquinona - Quinona (HQ - Q) formado sobre a superfície do carbono Vulcan XC-72 durante o tratamento químico (SHAO, Y. et al. 2006; WANG, J. et al. 2007)

Após o tratamento químico do carbono Vulcan, uma grande quantidade de grupos oxigenados (fenol, ácido carboxílico, lactonas e anidridos) são formados sobre a superfície do carbono (WANG, J. et al. 2007)

Conforme os resultados, o processo de funcionalização do carbono Vulcan através de tratamento químico com ácido nítrico resulta na formação de grupos oxigenados, os quais contribuem realçando o caráter hidrofílico do suporte, o que pode favorecer a ancoragem de partículas metálicas sobre o suporte de carbono Vulcan (WANG, J. et al. 2007).

3.4 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line DEMS

3.4.1 Stripping de CO

O stripping de CO foi utilizado para a calibração do sinal de carga massa $m/z = 22$ usada para quantificar parte da corrente proveniente da eletro-oxidação total de etanol a CO_2 , conforme os resultados obtidos por espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS) (DE SOUZA, J. P.I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C.; 2000; RIZO, R. et al, 2017; DEUPEUCH, A. B. et al. 2016; FLORÉS-MOTAÑO, J. et al. 2016). A Figura 22, mostra os resultados de stripping de CO obtidos em meio ácido, H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, 10 mVs^{-1} , para os dois eletrocatalisadores utilizados.

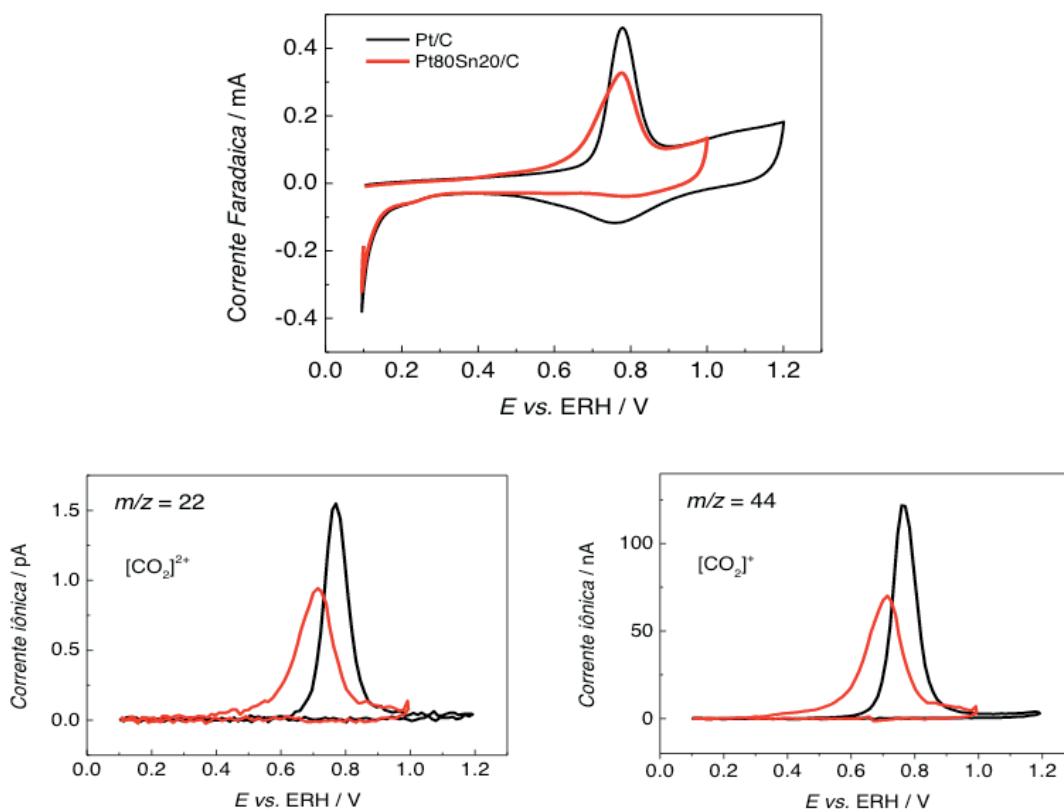


Figura 4. A) Correntes faradaicas do stripping de CO para os eletrocatalisadores sintetizados em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e B) e C) correntes iônicas para os sinais de ($m/z = 22$) e ($m/z = 44$), respectivamente.

As correntes iônicas do sinal $m/z = 22$ e corrente faradaica obtida por stripping de CO para os diferentes eletrocatalisadores podem ser correlacionadas através da equação 3 (RIZO, R. et al, 2017; DEUPEUCH, A. B. et al. 2016; FLORÉS-MOTAÑO, J. et al. 2016).

$$K_{22} = \frac{2I_{m/z=22,CO}}{I_{f,CO}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde K_{22} é a constante de calibração do sinal $m/z = 22$, necessária para quantificar parte da corrente oriunda da eletro-oxidação do etanol à CO_2 , $I_{m/z=22,CO}$ é a corrente iônica do sinal de carga/massa $m/z = 22$, $I_{f,CO}$ é a corrente faradaica do stripping de CO e 2 é o número de elétrons trocados durante a eletro-oxidação do CO a CO_2 . Os valores de K_{22} encontrados para os diferentes eletrocatalisadores utilizados neste trabalho são mostrados na Tabela 2. Os valores encontrados para K_{22} de ambos os eletrocatalisadores estudados são próximos aos encontrados na literatura para a reação de oxidação de etanol comum (QUEIROZ, A. C. et al. 2014).

Eletrocatalisadores	K_{22}	$Aq_{CO_2}/\%$
Pt/C	$1,9978 \times 10^{-6}$	0,63%
Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C	$2,9546 \times 10^{-6}$	0,19%

Tabela 2. Valores de K_{22} e taxa de eficiência de corrente de CO_2 (Aq_{CO_2}) durante a eletro-oxidação de etanol de mesocarpio de coco de babaçu na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os diferentes eletrocatalisadores sintetizados.

3.5 Reação de oxidação de etanol – ROE

A Figura 5 mostra os voltamogramas cíclicos, obtidos por DEMS, obtidos durante os experimentos de eletro-oxidação de etanol de mesocarpio de coco de babaçu a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sobre os eletrocatalisadores sintetizados (Pt/C e Pt₈₀Sn₂₀/C).

A formação de CO_2 foi monitorada usando o sinal de carga/massa $m/z = 22$, o qual corresponde ao íon duplamente ionizado [CO_2^{2+}] e a formação de acetaldeído foi acompanhada pelo sinal $m/z = 29$, que corresponde ao fragmento [CHO^+] (QUEIROZ, A. C. et al. 2014; RIZO, R. et al, 2017; DEUPEUCH, A. B. et al. 2016; FLORÉS-MOTAÑO, J. et al. 2016).

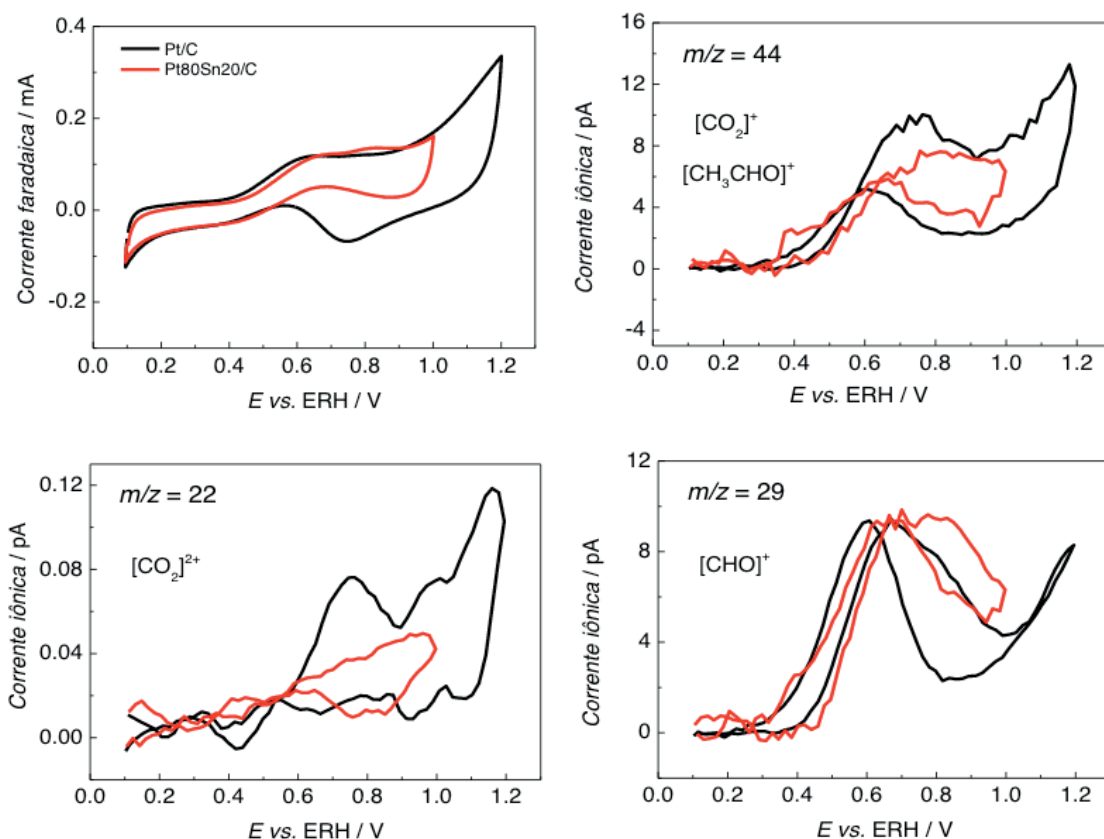


Figura 5. A) Correntes faradaicas e sinais de massas registrados para a formação de CO_2 B) e C) ($m/z = 22 \text{ CO}_2^{2+}$ e $m/z = 44 \text{ CO}_2^+$) e acetaldeído C) e D) ($m/z = 29 \text{ CHO}^+$ e $m/z = 44 \text{ CH}_3\text{CHO}^+$) para a oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os diferentes eletrocatalisadores.

A Figura 5, também mostra os sinais de massas $m/z = 22$, 29 e 44 , analisados por DEMS durante os experimentos de reação de oxidação de álcool de babaçu. Os resultados mostram que a formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+}) tem início próximo a $0,4 \text{ V}$ para os eletrocatalisadores utilizados e apresentam máximas correntes iônicas em potencial próximo a $1,0 \text{ V}$, com o eletrocatalisador monometálico apresentando maiores densidades de corrente iônica e faradaica.

Entretanto, a formação de acetaldeído, acompanhada através do sinal $m/z = 29$ que corresponde ao fragmento $[\text{CHO}^+]$, tem início em potencial por volta de $0,3 \text{ V}$ e apresenta densidades de correntes iônicas superiores as densidades de correntes iônicas atribuídas a formação de CO_2 . Esses resultados mostram que a maior parte das correntes faradaicas durante a oxidação do etanol estudado são atribuídas a formação de acetaldeído de sinal $m/z = 29$ $[\text{CHO}^+]$. Resultados parecidos são relatados por Queiroz et al., 2016, em seu estudo sobre oxidação de etanol comercial usando eletrocatalisadores a base de platina

A eficiência de corrente de CO_2 para os eletrocatalisadores utilizados foi determinada a partir dos valores das correntes faradaicas e iônicas obtidas durante a reação de eletro-oxidação do etanol de mesocarpo de coco babaçu através da equação 4 (RIZO, R. et al, 2017; DEUPEUCH, A. B. et al. 2016; FLORÉS-MOTAÑO,

J. et al. 2016).

$$Eq_{CO_2} = \frac{6I_{m/z=22}}{K_{22}I_f}$$

Equação 4

Onde Eq_{CO_2} é a eficiência de corrente de CO_2 obtida em porcentagem, 6 corresponde ao número de elétrons trocados por molécula de CO_2 produzida, $I_{m/z=22}$ é a corrente iônica correspondente ao sinal $m/z = 22$, I_f é a corrente faradaica obtida da reação de oxidação do etanol e K_{22} é a constante de calibração do sinal $m/z = 22$ (RIZO, R. et al, 2017; DEUPEUCH, A. B. et al. 2016; FLORÉS-MOTAÑO, J. et al. 2016).

Os resultados da eficiência de corrente de CO_2 , Eq_{CO_2} para os eletrocatalisadores utilizados durante a reação de oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu são mostrados na Tabela 2.

A partir dos valores de Eq_{CO_2} , mostrados na Tabela 2 é possível perceber que os eletrocatalisadores Pt/C e $Pt_{80}Sn_{20}/C$ apresentam eficiência de corrente de CO_2 aproximadas e inferiores a 1% e que o eletrocatalisador monometálico gera três vezes mais CO_2 que o eletrocatalisador bimetálico de estanho. Esses resultados mostram que a maior porção dos produtos da oxidação do etanol de mesocarpo de coco de babaçu é composta por acetaldeído. Estudos como o de Queiroz et al., 2014, apresentam cálculos de eficiência de CO_2 realizados por meio de DEMS, para a oxidação de etanol comercial, onde valores entre 2 e 20% de correntes são atribuídas a formação de CO_2 , o que demonstra que a oxidação de etanol de mesocarpo de coco babaçu, utilizando eletrocatalisadores a base de platina, leva a produção de 20 vezes menos CO_2 que a oxidação de etanol comum, o que sugere que a oxidação do álcool aqui estudado gera menos impacto ao meio ambiente.

4 | CONCLUSÃO

A análise de FTIR revelou que o etanol obtido a partir da fermentação de mesocarpo do coco babaçu apresenta perfil idêntico ao etanol comercial.

O método de preparo dos eletrocatalisadores se mostrou muito eficaz, com boa dispersão dos metais sobre o suporte de carbono Vulcan, tratado quimicamente. Os eletrocatalisadores demonstraram desempenho similares frente a reação de oxidação do etanol de mesocarpo de coco babaçu em meio ácido.

O estudo de DEMS mostrou que os eletrocatalisadores avaliados durante a reação de eletro-oxidação de etanol de mesocarpo de babaçu apresentam eficiência de corrente de CO_2 próximo a 1%, com o eletrocatalisador bimetálico gerando um percentual de CO_2 três vezes menor que o eletrocatalisador monometálico, o que leva afirmar que a maior parcela dos produtos da oxidação do etanol analisado é

composta por acetaldeído, produto menos poluente que o CO₂ liberado durante a oxidação de combustíveis.

REFERÊNCIAS

- CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATANET, M.; LIMA, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 681, 56.
- CINELLI, B. A.; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D. M. G.; CASTRO, A. M.; A brief review on the emerging technology of ethanol production by cold hydrolysis of raw starch. *Fuel* **2015**, 150, 721.
- CINELLI, B. A.; LÓPEZ, J. A.; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D. M. G.; CASTRO, A. M. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the contexto of biorefinery. *Fuel* **2014**, 124, 4.
- DE SOUZA, J. P.I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C.; Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas – A técnica de DEMS. *Química Nova* **2000**, 23, 384.
- DEUPEUCH, A. B.; MAILLARD, F.; CHATENET, M.; SOUDANT, P.; CREMERS, C.; Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 181, 672.
- FLORÉS-MOTAÑO, J.; GARCÍA, G.; GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; RODRÍGUEZ, J. L.; PLANES, G. A.; PASTOR, E.; Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic médium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. *Electrochimica Acta* **2016**, 209, 121.
- GRANJA, D. S. S.; SILVA, L. M.; RODRIGUES, I. A.; Nanomateriais aplicados como eletrocatalisadores na reação de oxidação de etanol. *Revista Virtual de Química* **2015**, 7, 1635.
- LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R.; Ethanol electrooxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 2963.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M.; Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova* **2004**, 27, 670.
- MAKSIC, A.; SMILJANIC, M.; MILJANIC, S.; RAKOCEVIC, Z.; STRBAC, S.; Ethanol oxidation on Rh/Pd(poly) in alkaline solution. *Electrochimica Acta* **2016**, 209, 323.
- NETO, A. O.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química* **2006**, 31, 81.
- PECH-RODRÍGUEZ, W. J.; GONZÁLEZ-QUIJANO, D.; VARGAS-GUTIÉRREZ, G.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; RODRÍGUEZ-VARELA, F. J.; Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 203, 654.
- QUEIROZ, A. C.; SILVA, W. O.; RODRIGUES, I. A.; LIMA, F. H.B.; Identification of bimetallic electrocatalysts for ethanol and acetaldehyde oxidation: Probing C₂-pathway and activity for hydrogen oxidation for indirect hydrogen fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 160, 423.
- RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 6999.

RIZO, R.; SEBASTIÁN, D.; LÁZARO, M. J.; PASTOR, E.; On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 200, 246.

SHAO, Y.; YIN, G.; ZHANG, J.; GAO, Y.; Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 5853.

WANG, J.; YIN, G.; SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y.; Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources* **2007**, 171, 331-339.

ZHENG, Y.; YU, C.; CHENG, Y.; LEE, C.; SIMMONS, C.; DOOLEY, T.; ZHANG, R.; JENKINS, R.; VANDER GHEYNS, J.; Integrating sugar beet pulp storage, hydrolysis and fermentation for fuel ethanol production. *Applied. Energy* **2012**, 93, 168.

EVALUACIÓN DE VINOS PERUANOS CON SIMPLES Y ECONÓMICAS NARICES ELECTRÓNICAS

Data de aceite: 16/12/2019

Ana Lucía Paredes Doig

Faculty of Sciences, National University of Engineering. Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú

Mario Hurtado-Cotillo

Faculty of Sciences, National University of Engineering. Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú

Rosario Sun Kou

Chemistry Section, Department of Sciences, Pontifical Catholic University of Perú

Elizabeth Doig Camino

Mathematic Section, Department of Sciences, Pontifical Catholic University of Peru. Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Perú.
anludoig@gmail.com

Gino Picasso

Faculty of Sciences, National University of Engineering. Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú

Adolfo La Rosa-Toro Gómez

Faculty of Sciences, National University of Engineering. Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú

RESUMEN: Los métodos analíticos existentes para analizar la calidad y composición de vinos y bebidas alcohólicas, como la cromatografía de gases, no son metodologías comúnmente

adoptadas por la industria debido al alto costo de la prueba y porque la muestra requiere un análisis a largo plazo. De hecho, el uso de la cromatografía de gases junto con la espectrometría de masas implica una instrumentación costosa y una dedicación de tiempo en la preparación de muestras, además del uso de solventes considerados en algunos casos, contaminantes. En los últimos años, ha aumentado el interés de la industria alimentaria por las técnicas o sistemas de diferenciación de muestras en la determinación de las características de calidad de los alimentos y bebidas. Estas técnicas son relativamente económicas, fáciles de usar y generalmente requieren muy poca o ninguna preparación de la muestra, además de la posibilidad de ser utilizadas en la línea de producción o fuera de ella. Uno de estos sistemas es la "nariz electrónica". Una nariz electrónica se basa en un conjunto de sensores de gas de diferentes características. La señal de respuesta temporal de cada uno de ellos cuando se expone a compuestos volátiles en una muestra genera señales eléctricas, que se digitalizan y analizan a través de métodos quimiométricos como el análisis de componentes principales (PCA) para la diferenciación de patrones. En el presente capítulo, uno de los objetivos más importantes de esta investigación fue diferenciar los vinos peruanos comerciales de vinos peruanos

desconocidos.

EVALUATION OF PERUVIAN WINES BY SIMPLE AND CHEAP ELECTRONIC NOSES

1 | INTRODUCCIÓN

Se ha comprobado que el detector de olores más sofisticado y sensible es el sistema olfativo de los mamíferos. Esta complejidad y eficiencia se debe a millones de años en constante evolución [1].

Durante muchos años, la manera principal de evaluar el aroma de alimentos y bebidas ha sido los paneles sensoriales [1]. Hasta se ha considerado esta práctica como una herramienta de cuantificación denominada olfatometría dinámica, la cual ha sido empleada ampliamente por la industria.

En la última década, un gran campo de la investigación científica se ha dedicado al desarrollo de narices electrónicas (EN), las cuales tratan de imitar el olfato humano [2]. Una nariz electrónica se define como un instrumento que comprende una agrupación de sensores químicos con sensibilidades parcialmente solapadas junto a un sistema de reconocimiento de patrones, capaz de analizar y reconocer aromas simples o complejos. En contraste con la cromatografía de gases, que es altamente específica a una sola especie química, los sensores que constituyen una nariz electrónica necesitan dar respuestas ampliamente sintonizados como los receptores olfativos en la nariz humana: en ambos casos, la información de reconocimiento de la calidad del olor está asegurada por todo el patrón de respuestas a través de la matriz de sensores en lugar de la respuesta de un solo sensor en particular [3].

Cabe indicar que los sensores de gas en estado sólido están basados en óxidos semiconductores (Por ejemplo, SnO_2 , TiO_2) cuya resistencia cambia cuando la concentración de los gases en el medio ambiente cambia. Cuando el SnO_2 se mantiene a alta temperatura (aproximadamente 400 °C) en presencia de aire, iones de oxígeno (O^- , O^{2-}) se adsorben en la superficie del sensor con una carga negativa. Los electrones del material que están en la superficie del sólido son atrapados por el oxígeno al ser adsorbido, produciéndose una capa superficial cargada positivamente. De esta manera, se ocasiona una barrera de Schottky, eVs , en los puntos de contactos intergranulares, lo que controla la conductancia de un material poroso. Esta barrera de potencial previene que los portadores se muevan libremente. La presencia de gases reductores disminuye la densidad superficial del oxígeno, y la altura de la barrera, eVs , en el borde de grano se reduce. La reducción de la barrera se evidencia por una disminución de la resistencia del sensor [2].

Las narices electrónicas pueden encontrarse en diferentes aplicaciones:

biomédicas y del cuidado de la salud [4], en agricultura y forestal [5], control de la calidad de productos alimenticios [6], farmacéuticas [7], etc.

2 I SISTEMA DE RECONOCIMIENTO DE PATRONES

El método más empleado es el Análisis de Componentes Principales (PCA). Es un método que reduce la dimensión de los datos. La matriz de datos X consiste de m experimentos, consistiendo cada uno de n variables. En el PCA, se realiza una transformación en el espacio de las variables. Dejando a Y como otra matriz de datos relacionada por una transformación lineal P [8].

$$PX=Y \quad \text{Ec. 1}$$

Donde X es el conjunto de datos originales grabados e Y es una re-representación de este set de datos. P es una rotación y un tramo que transforma X en Y . Esta transformación tiene por objeto tener una redundancia mínima y una máxima de la señal. Teniendo en cuenta la definición de matriz de covarianza, el objetivo de la PCA es encontrar alguna matriz ortonormal P cuyo resultado sea una matriz diagonalizada, donde esto se representa matemáticamente como

$$C_Y = \frac{1}{n-1} YY^T \quad \text{Ec. 2}$$

Sustituyendo la Ecuación 1 en la Ecuación 2, se vuelve a escribir en términos de una transformación lineal P .

$$C_Y = \frac{1}{n-1} (PX)(PX)^T = \frac{1}{n-1} PXX^T P^T = \frac{1}{n-1} P(XX^T)P^T$$

$$C_Y = \frac{1}{n-1} PAP^T$$

Se define una nueva matriz y se asume que A es simétrica. Una matriz simétrica se puede diagonalizar por una matriz ortogonal de sus vectores propios.

$$A = EDE^T \quad \text{Ec. 3}$$

Donde D es una matriz diagonal y E es una matriz de vectores propios de A dispuestos como columnas.

Se selecciona la matriz P por ser una matriz donde cada fila es un vector propio de XX^T , donde E es una matriz de vectores propios de A . Esto se explica matemáticamente como:

$$C_Y = \frac{1}{n-1} PAP^T = \frac{1}{n-1} P(P^T D P)P^T = \frac{1}{n-1} (PP^T)D(PP^T) = \frac{1}{n-1} (PP^{-1})D(PP^{-1}) \quad \text{Ec. 4}$$

$$C_Y = \frac{1}{n-1} D$$

Ec. 5

Donde la Ec. 5 representa una matriz diagonalizada. Para PCA, el verdadero objetivo es la obtención de vectores propios de XX^T . No hay necesidad de tener ningún conocimiento previo acerca de la clasificación de las muestras. Se trata de un análisis multivariante simple, eficaz y estable.

El Análisis Clúster

Otro método de Reconocimiento de Patrones es el análisis Clúster, el cual es la denominación de un grupo de técnicas multivariantes cuyo principal propósito es agrupar objetos a partir de las características que poseen. A estos grupos de objetos se les denomina conglomerados.

Los conglomerados de objetos resultantes deberían mostrar un alto grado de homogeneidad interna (dentro del conglomerado) y un alto grado de heterogeneidad externa (entre conglomerados).

El análisis clúster es muy útil cuando se desea desarrollar las hipótesis concernientes a la naturaleza de los datos o para examinar las hipótesis previamente establecidas de los datos [9-14]

3 | ELABORACIÓN DE LA NARIZ ELECTRÓNICA

Una nariz electrónica está conformada por un arreglo de sensores que permite clasificar muestras basándose en sus aromas. A través de la interacción que se produce por el contacto de las muestras gaseosas con el conjunto de sensores de la nariz electrónica, se obtiene una señal característica para cada muestra. Este conjunto de señales fue analizado con el software Scirius (TM) para el reconocimiento de patrones.

El sistema que conforma la nariz electrónica desarrollado en el presente trabajo está conformado por los siguientes subsistemas

- a) Arreglo de sensores
- b) Sistema hidráulico
- c) Sistema de adquisición y control de datos
- d) Procedimientos de calibración y medición
- e) Software para el tratamiento de datos

4 I PREPARACIÓN DE LOS SENSORES A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS

Se prepararon óxidos de estaño dopados con paladio y/o platino por el método de impregnación húmeda reportado en trabajos anteriores. Luego, estos óxidos fueron esparcidos en forma de una capa gruesa sobre los sensores elaborados con anterioridad siguiendo la técnica de screen printing. Después a estos sensores se les realizó un tratamiento térmico a 600 ° por 10 minutos. En el caso de los sensores modificados con zeolita Y, este aluminosilicato fue colocado sobre la capa del óxido lo más homogéneo posible. Para después también aplicarles un tratamiento térmico.

Nomenclatura	Descripción
0.1% Pd	Óxido de estaño dopado con 0.1% de paladio
0.1%Pt	Óxido de estaño dopado con 0.1% de platino
0.2%Pd	Óxido de estaño dopado con 0.2% de paladio
0.2%Pt	Óxido de estaño dopado con 0.2% de platino
M1 0.1%	Óxido de estaño dopado con una mezcla de paladio y platino (0.25 Pd/0.75 Pt) con un contenido metálico de 0.1%
M2 0.1%	Óxido de estaño dopado con una mezcla de paladio y platino (0.50 Pd/0.50 Pt) con un contenido metálico de 0.1%
M3 0.1%	Óxido de estaño dopado con una mezcla de paladio y platino (0.75 Pd/0.25 Pt) con un contenido metálico de 0.1%
M1 0.2%	Óxido de estaño dopado con una mezcla de paladio y platino (0.25 Pd/0.75 Pt) con un contenido metálico de 0.2%
M2 0.2%	Óxido de estaño dopado con una mezcla de paladio y platino (0.50 Pd/0.50 Pt) con un contenido metálico de 0.2%
M3 0.2%	Óxido de estaño dopado con una mezcla de paladio y platino (0.75 Pd/0.25 Pt) con un contenido metálico de 0.2%
0.1% Pd Z	SnO ₂ dopado al 0.1% con paladio y recubierto con zeolita Y.
0.1% Pt Z	SnO ₂ dopado al 0.1% con platino y recubierto con zeolita Y
M2 0.1% Z	SnO ₂ dopado al 0.1% con 0.5 Pd y 0.5 Pt y recubierto con zeolita Y

Tabla.1 Relación de sensores a base de óxidos metálicos

VINOS PATRONES		
VINO	CARACTERISTICAS	Rótulo
Tabernero Gran Rose	Cepa: Merlot, Chennin, Muscat de Alejandría Vino Joven Rose Semi Seco Año: 2016 G.A: 11% Temperatura de servicio: 5°C – 7°C	VP1
Tabernero Borgoña	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 11% Temperatura de servicio: 6°C – 7°C	VP2
Santiago Queirolo Magdalena	Cepa: Malbec y Tannat Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2015 G.A: 11.5% Temperatura de servicio: 16°C	VP3
Santiago Queirolo Rose	Cepa: Shiraz Vino Joven Rose Semi Seco Año: 2015 G.A: 11.5% Temperatura de servicio 14°C	VP4
Tacama Tinto	Cepa: No indica la empresa Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 12.5% Temperatura de servicio: 8°C – 10°C	VP5
Tacama Rose	Cepa: Predomina Malbec Vino Joven Rose Semi Seco Año: 2015 G.A: 12.5% Temperatura de servicio: 8°C – 10°C	VP6
Ocucaje Borgoña	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2014 G.A: 11% Temperatura de servicio: 5°C – 9°C	VP7
VINOS POSIBLEMENTE DESCONOCIDOS		
San Leonardo	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 12% Temperatura de servicio: -----	VA1
Solari	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 10% Temperatura de servicio: -----	VA2

Vino de Chíncha	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco G.A: 10% Temperatura de servicio: ---	VA3
-----------------	-----------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabla 2. Denominación de los vinos en estudio

5 | CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los resultados que se han obtenido con las diferentes técnicas de caracterización se muestran a continuación:

a) Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Mediante esta técnica de FRX se pudo detectar la presencia de paladio y platino en las muestras de óxido de estaño que se encuentran dopadas con un solo metal. Sin embargo, en las que contienen mezclas (paladio y platino) solo se observó paladio en todas y platino en la M1 (0.25Pd y 0.75Pt). Es posible que la señal de platino ya no se pueda observar en concentraciones más bajas de 0.05 % o también se esté dando una superposición del espectro de paladio con el espectro de platino.

b) Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se aplicó la técnica XPS en las muestras preparadas (0.2% Pd/SnO₂ y 0.2% Pt/SnO₂) obteniendo los siguientes resultados:

De los resultados, la señal de paladio se asocia con el pico Pd3d₅ a 336.47 eV, el cual es característico del óxido de paladio: PdO [15]. El porcentaje atómico encontrado es de 0.26%, lo que indica que el proceso de preparación ha sido el adecuado.

También se observó un contenido superficial de Sn, O y C. El carbono puede deberse a la presencia del monóxido de carbono que puede haberse adsorbido en la muestra.

La señal del platino (Pt4f₇) fue asociado a la presencia de los picos a 70.88, 72.3 y 75.29 eV respectivamente, que son los picos representativos de las tres especies superficiales (Pt metálico, PtO y PtO₂) que se pueden encontrar del platino [16].

Los porcentajes atómicos encontrados fueron: 0.04% (Pt), 0.07% (PtO) y 0.09% (PtO₂), lo que en total suma 0.2% que fue el porcentaje empleado en la preparación del óxido y nos dice que el procedimiento empleado ha sido el adecuado.

6 | PREPARACIÓN DE LAS NARICES ELECTRÓNICAS

Con los sensores preparados se conformó tres narices electrónicas formada

por cuatro sensores cada una, en donde se combinaron sensores a base de óxidos mixtos sin y con recubrimiento de Zeolita Y.

E-Nose 1	Nombre	Descripción
S1	0.1% Pd Z	SnO ₂ dopado al 0.1% de paladio y recubierto con zeolita Y.
S2	0.1% Pt Z	SnO ₂ dopado al 0.1% de platino y recubierto con zeolita Y.
S3	M2 0.1 Z	SnO ₂ dopado al 0.1% de 0.5 Pd y 0.5 Pt y recubierto con zeolita Y..
S4	S*	SnO ₂ puro dopado al 0.35% de ZnO y recubierto con zeolita Y.
E-Nose 2	Nombre	Descripción
S1	S*	SnO ₂ dopado con 0.1% de platino dopado con 0.35% de ZnO. Recubierto con zeolita Y.
S2	0.1% Pd	SnO ₂ dopado al 0.1% de paladio
S3	0.1% Pt	SnO ₂ dopado al 0.1% de platino
S4	M1	SnO ₂ dopado al 0.1% de 0.25 Pd y 0.75 Pt
E-Nose 3	Nombre	Descripción
S1	M2	SnO ₂ dopado al 0.1% con una mezcla de 0.5 Pd y 0.5 Pt
S2	M3	SnO ₂ dopado al 0.1% con una mezcla de 0.75 Pd y 0.25 Pt
S3	S*	SnO ₂ puro dopado al 0.35% de ZnO
S4	S*	SnO ₂ dopado al 0.1% de platino dopado y con 0.35% de ZnO.

Tabla 3. Nomenclatura de los sensores empleados para las Narices Electrónicas

Nota: Los sensores denominados S* son sensores preparados en el laboratorio a partir de mezclas de MOS (SnO₂ y ZnO) con el objetivo de que existan más diferencias entre los sensores de una misma nariz electrónica y cumpla esta su propósito.

6.1 E-Nose 1

Se presentarán a continuación los resultados estadísticos obtenidos a partir del método clúster haciendo uso de la nariz E-nose 1

a) Análisis Clúster No Jerárquico

De la información obtenida en un estudio previo [17], donde se realizó un análisis jerárquico a los datos de la nariz electrónica E-nose 1, se observó que las mediciones se agrupan en tres clases; sin embargo, cuando se hizo el análisis no jerárquico el que dio mejores resultados fue el que consideraba 4 clases.

Se observó 69% de heterogeneidad interclase, prácticamente el doble del porcentaje obtenido para la homogeneidad intraclase; lo que se puede interpretar como que hay más dispersión entre clases que dentro de los aglomerados.

De los resultados obtenidos se observa que, si bien no se pudo distinguir los vinos comerciales de los desconocidos, una de las muestras que corresponde a la del vino comercial VP3 logró diferenciarse de las demás, lo cual puede deberse a su

composición química. Este vino junto al vino VP5 fueron los que evidencian mayor contenido de flavonoides y fenoles totales.

6.2 E-Nose 2

Se presentarán a continuación los resultados estadísticos obtenidos a partir del método clúster haciendo uso de la nariz E-nose 2.

a) Análisis clúster Jerárquico

Se realizó un análisis jerárquico a los datos obtenidos de la nariz electrónica E-nose 2, y se pudo observar que las mediciones se agrupaban en tres clases. Los resultados se muestran en el dendrograma de la Figura 3.

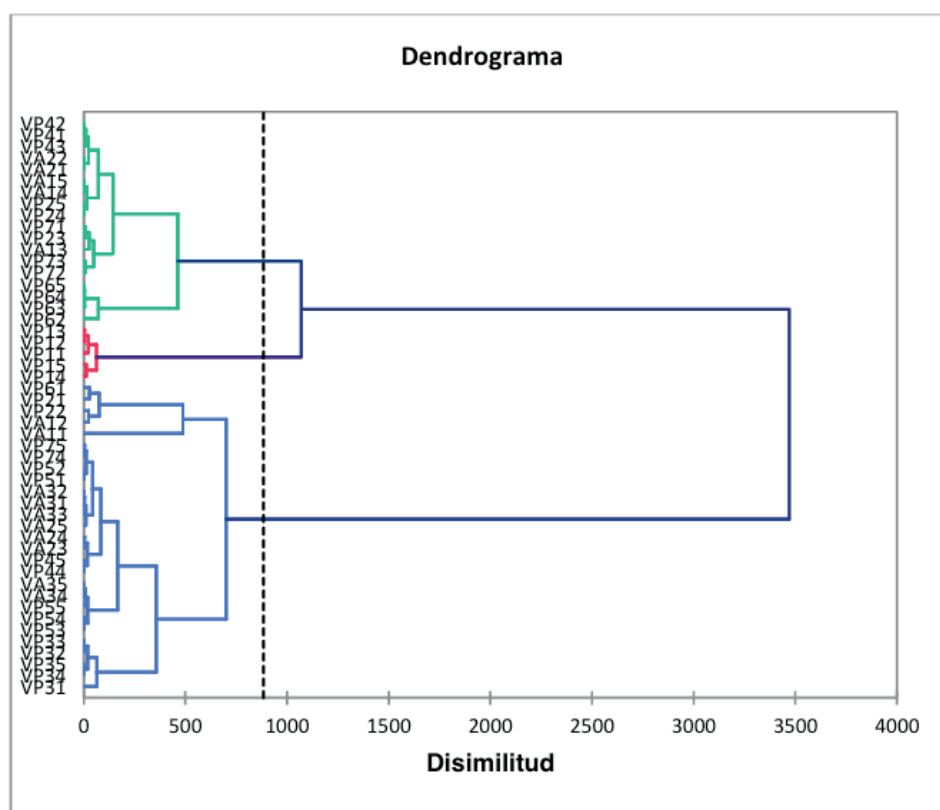


Figura 1. Dendrograma del análisis clúster jerárquico de la población de datos obtenidos con la nariz electrónica E-nose 2

Según el dendrograma, los vinos estudiados se clasifican en tres grupos; dos que muestran más homogeneidad intraclase, y uno que evidencia cierta dispersión dentro del conglomerado.

Hay poca diferencia entre heterogeneidad interclase y homogeneidad intraclase, en forma similar los porcentajes de clasificación óptima son muy cercanos en valor (alrededor cada uno del 50%)

Se apreció que en la clase 3 solo se encontraba el vino VP1. Este posiblemente

se está diferenciando de los demás por su composición química, ya que está elaborado con diferentes tipos de cepa de uva [17].

6.3 E-Nose 3

Se realizó un análisis No Jerárquico a los datos obtenidos con la nariz electrónica E-nose 3, y se fijó el Clúster K-medias en 2 clases para el conjunto de muestras. A continuación, se exponen los resultados:

a) Análisis Clúster No Jerárquico

Se observó que la variación interclases prácticamente duplica la variación para la clasificación óptima intraclase, y se observa que prevalece una heterogeneidad de los datos.

Previamente al Análisis No Jerárquico, se realizó el Análisis Jerárquico y se obtuvo que el k debía ser 3; al fijar 2 clases en el Análisis No Jerárquico se logró ver un resultado interesante. Se observó que los vinos comerciales se agrupaban en una sola clase y los desconocidos en otra. Este resultado nos dice que la tercera nariz preparada permitió diferenciar vinos con diferente proceso de elaboración

b) Análisis PCA

Al aplicar el análisis PCA a los datos obtenidos de la E-nose 1 (Figura 2) se encontró que la nariz compuesta solo de sensores modificados a base de óxidos metálicos con recubrimiento de zeolita Y presentaba la mayor varianza total (97.8%), y una buena diferenciación de los vinos según el método PCA. Las zeolitas incrementan considerablemente la sensibilidad de los sensores al etanol, como a algunos de los compuestos volátiles analizados. Es posible que también hayan mejorado la selectividad de los sensores, aportando a que los sensores utilizados tengan más diferencias entre sí; ya que, es que justamente lo que se busca con una nariz electrónica: tener un comportamiento No Específico.

En cambio, en las Figuras 3 y 4, los PCA obtenidos con la E-nose 2 y E-nose 3 se observa una acumulación de los puntos en un mismo lugar en la gráfica. Por lo tanto, con este arreglo de sensores no se logra una buena distinción de los datos. Aunque sus varianzas totales son bastante aceptables (85 y 89%, respectivamente), las correlaciones no son tan cercanas a cero como lo que se espera para conseguir una mayor independencia entre las variables y de tal manera una mejor diferenciación de los datos [17].

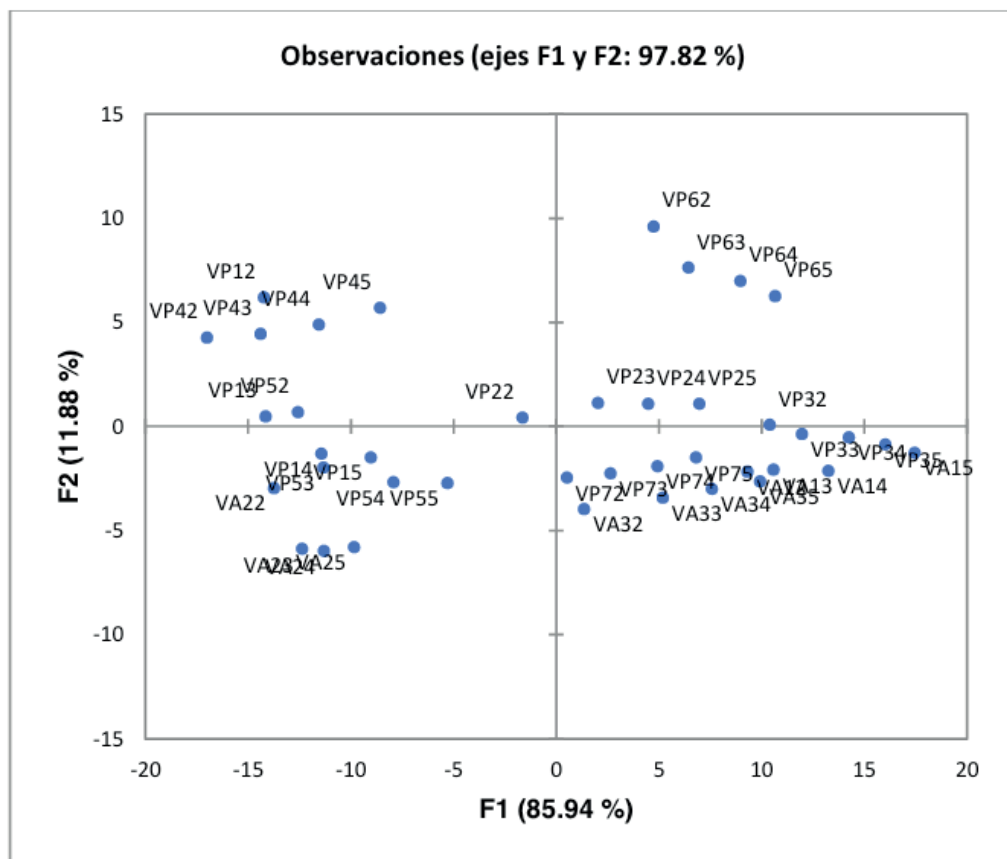


Figura 2. PCA de los vinos estudiados haciendo uso de la E-nose 1

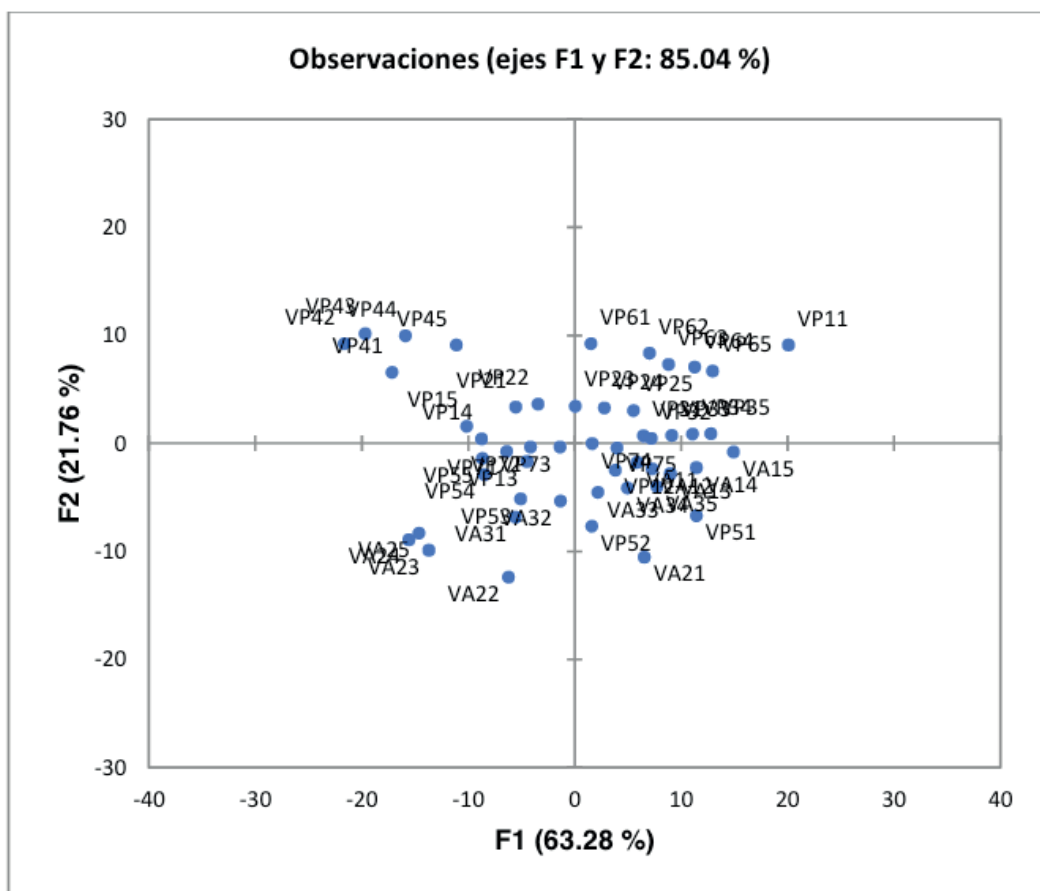


Figura 3. PCA de los vinos estudiados haciendo uso de la E-nose 2

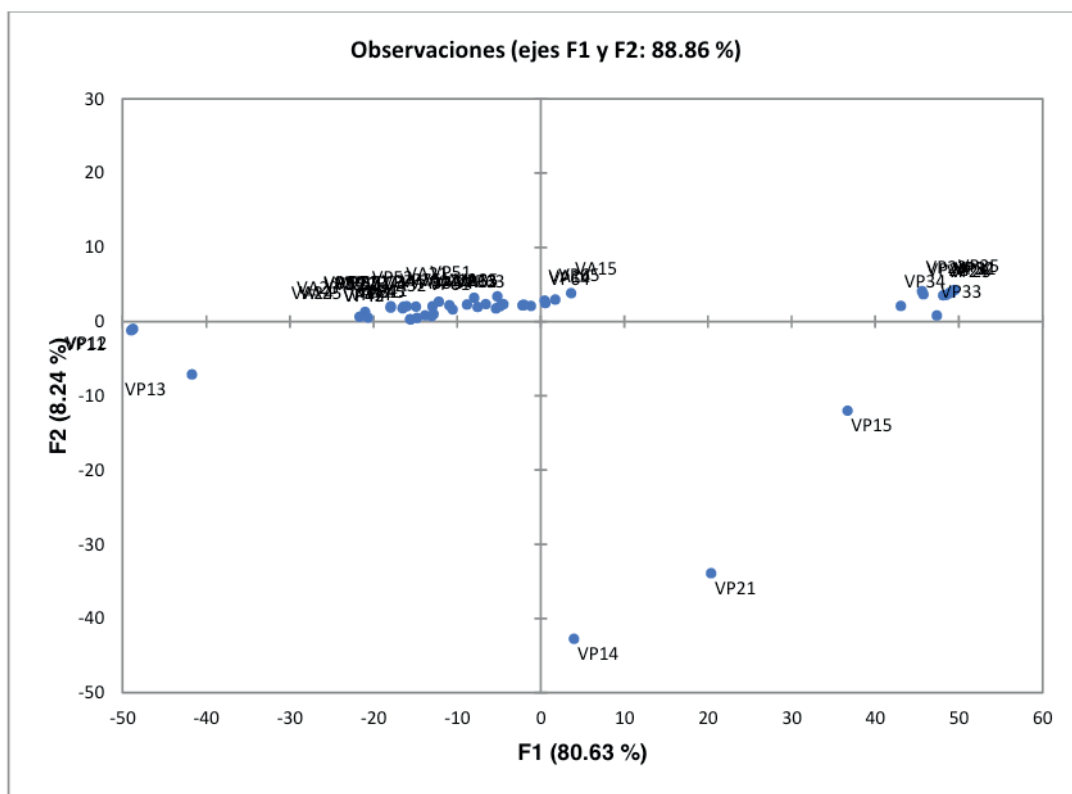


Figura 4. PCA de los vinos estudiados haciendo uso de la E-nose 3

En general los resultados obtenidos son razonables, sobre todo en el caso de los sensores modificados con zeolitas. Por otro lado, se obtuvieron que los valores de las correlaciones entre las variables fueron bajas; así como, los valores de los cosenos cuadrados.

7 | CONCLUSIONES

Se preparó y caracterizó los sensores de óxidos de estaño dopados con paladio y/o platino a las concentraciones totales de 0.1 y 0.2 %. Con estos sensores conformantes de la nariz electrónica, se hizo posible conformar un dispositivo con 4 sensores logrando diferenciar compuestos volátiles presentes en vinos peruanos y los mismos vinos peruanos permitiendo así su clasificación.

La nariz E-nose 3 permitió diferenciar los vinos comerciales de los posiblemente desconocidos, señalando que se distinguen en composición volátil.

REFERENCIAS

1. Smyth, H. and Cozzolino, D. (2013). Instrumental Methods (Spectroscopy, Electronic Nose, and Tongue) As Tools to Predict Taste and Aroma in Beverages: Advantages and Limitations. Chem. Rev., 113, 1429–1440.
2. Shanshan Qiu, Liping Gao, Jun Wang. (2015). Classification and regression of ELM, LVQ and SVM for E-nose data of strawberry juice. Journal of Food Engineering, 144, 77-85.

3. Calzado, J.; Comina, G.; Solís, J. Desarrollo de un sistema integrado de sensores para la caracterización organoléptica de pisco. *Revista de Investigación de Física* 13, (2010).
4. Wilson, A.D.; Baietto, M. (2011). Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications. *Sensors (Basel)*, 11, 1105-1176.
5. Wilson, A.D. (2013). Diverse applications of electronic-nose technologies in agriculture and forestry. *Sensors (Basel)* 13, 2295-2348.
6. Falasconi, M.; Concina, I.; Gobbi, E.; Sberveglieri, V.; Pulvirenti, A.; Sberveglieri, G. (2012) Electronic nose for microbiological quality control of food products. *Int. J. Electrochem.* 2012, 1-12.
7. Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice. *Materials Science and Engineering B.*, 139, 1-23.
8. Paulsson, N; Larsson, E; Winquist. (2000) Extraction and selection of parameters for evaluation of breath alcohol measurement with an electronic nose. *Sensors and Actuators a-physical.*, 84 (3), 187-197.
9. Aldenderfer, Mark S. Roger. K. Blashfield (1984), *Cluster Analysis*. Thousand Oaks, Calif.: Sage Publications.
10. Andeberg, M. (1973), *Cluster Analysis for Applications*. New York: Academic Press.
11. Bailey, Kenneth D. (1994), *Typologies and Taxonomies: An Introduction to Classification Techniques*. Thousand Oaks, Calif: Sage Publications.
12. Green, P.E. (1978), *Analyzing Multivariate Data*. Hinsdale, Ill.; Holt, Rinehart and Winston.
13. Punj, G. and D. Stewart (1983). Cluster Analysis in Marketing Research: Review and Suggestions for application. *Journal of Marketing Research* 20 (May): 134-48.
14. Sneath, P.H.A., and R.R. Sokal (1973), *Numerical Taxonomy*. San Francisco: Freeman Press.
15. XPS Palladium. <https://xpssimplified.com/elements/palladium.php>. Lima, Agosto 2018.
16. XPS Platinum. <https://xpssimplified.com/elements/platinum.php>. Lima, Agosto 2018.
17. Paredes-Doig, A.L. Tesis Doctoral. "Preparación y Caracterización de Materiales Compuestos a Base de SnO₂ Dopados con Pd y/o Pt y Zeolitas Tipo Y para su Aplicación como Sensores en la Diferenciación de Vinos Peruanos". Lima-Perú, 2018.

TRATAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS: IMPORTÂNCIA DE CONSCIENTIZAÇÃO DA COMUNIDADE ACADÊMICA SOBRE O DESCARTE RESPONSÁVEL

Data de aceite: 16/12/2019

Karolynne Campos de Moraes

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ Campus Duque de Caxias
Duque de Caxias– RJ

Rafaela Rocha de Paula

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ Campus Duque de Caxias
Duque de Caxias – RJ

João Marcos Silva Rosendo dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ Campus Duque de Caxias
Duque de Caxias – RJ

Iago Santos Mesquita

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ Campus Duque de Caxias
Duque de Caxias – RJ

Aline Maria dos Santos Teixeira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ Campus Duque de Caxias
Duque de Caxias – RJ

RESUMO: A gestão de resíduos químicos em laboratórios tem se tornado cada vez mais em voga no meio acadêmico, bem como práticas

de redução, conscientização e treinamento do fator humano. O descarte incorreto de resíduos químicos tem consequências, seja na destruição ou entupimento de encanamentos, seja na contaminação do meio ambiente. Destaca-se ainda que o armazenamento inadequado de resíduos gera acúmulo de recipientes e comprometem a segurança destes ambientes de ensino. Ademais, muitos resíduos químicos podem ser substâncias passíveis de tratamento ou reciclagem, termo de grande expressão nos últimos tempos. Na VIII Semana Científico-Tecnológica, do IFRJ *campus* Duque de Caxias, foi desenvolvido um projeto com foco na conscientização do impacto ambiental e relevância do gerenciamento e tratamento de resíduos. Os participantes responderam questionários, a fim de diagnosticar o conhecimento prévio e avaliar o progresso nos tópicos abordados. De acordo com os resultados, antes da apresentação, 20% dos participantes tinham pouca ou nenhuma informação sobre tratamento e armazenamento de resíduos químicos e, após as atividades evidenciou-se desenvolvimento substancial no conhecimento dos participantes. Este fato revelou a necessidade de promover pensamento crítico e conscientização sobre descarte responsável frequentemente. Também, foram aplicadas questões sobre armazenamento e tratamento de resíduos comumente encontrados em

laboratórios de ensino. A comparação entre as respostas de entrada e saída revelou que os participantes adquiriram noções básicas para aplicação em seu dia-a-dia. Além disso, o projeto surgiu como uma oportunidade para ressignificação do processo contínuo de desenvolvimento da escola, em uma abordagem enfatizada nos pilares da sustentabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos Químicos, Conscientização Ambiental, Tratamento de Resíduos, Armazenamento de Resíduos.

CHEMICAL WASTE TREATMENT: IMPORTANCE OF THE ACADEMIC COMMUNITY AWARENESS ABOUT RESPONSIBLE DISPOSAL

ABSTRACT: Chemical waste management in laboratories has become increasingly in vogue in academia, as well as reduction, awareness and person training practices. Incorrect disposal of chemical waste has consequences, whether it is the destruction or clogging of pipelines or the contamination of the environment. Inappropriate waste storage generates container accumulation and compromises the safety of these teaching environments. In addition, many chemical wastes can be treatable or recyclable substances, term of great expression currently. During the IFRJ 8th Scientific-Technological Week of Duque de Caxias campus, a project was developed focusing on awareness of the environmental impact and relevance of waste management and treatment. Participants answered questionnaires in order to diagnose prior knowledge and assess progress on the topics covered. According to the results, before the presentation, 20% of participants had little or no information on chemical waste treatment and storage, and after the activities showed substantial development in the participants' knowledge. This has revealed the need to promote critical thinking and responsible disposal awareness often. Also, questions about storage and treatment of waste commonly found in educational laboratories were applied. Comparison of input and output responses revealed that participants acquired basic concepts for their day-to-day application. In addition, the project has emerged as an opportunity to resignify the ongoing process of school development in an approach emphasized on the pillars of sustainability.

KEYWORDS: Chemical Waste, Ambient Awareness, Waste Treatment, Waste Disposal.

1 | INTRODUÇÃO

A experimentação no ensino de química possui um papel fundamental no processo de ensino-aprendizagem: por meio dela, são suscitados questionamentos, problematizações que precedem a busca por respostas para a melhor compreensão do mundo (MACHADO e MÓL, 2008). Todavia, o ensino da química na prática – e existiria a química, ou o ensino, distantes da prática? – gera, inevitavelmente, tanto efluentes que exigem tratamento prévio para descarte, como resíduos a serem

reciclados, reutilizados ou encaminhados para disposição final de acordo com a legislação.

No entanto, esta é uma questão recente: no Brasil, somente a partir de 1990 os resíduos químicos de laboratório gerados por atividades de ensino e/ou pesquisa tornaram-se uma preocupação em relação à poluição do meio ambiente (SILVA, 2010). Culturalmente, estes ambientes de ensino não eram considerados unidades poluidoras e, por isso, muitos dos procedimentos realizados geravam materiais e resíduos, que eram descartados sem critérios ou armazenados de forma inadequada (AFONSO, 2003). Este é um retrato do modelo que vigorou durante muito tempo: o do desenvolvimento a qualquer custo, distante das noções de sustentabilidade ambiental.

De fato, a transição para um novo modelo – como todas as transições – é permeada por dúvidas, incertezas, questões e erros, os quais se configuram como intermediários para diretrizes mais assertivas e eficazes. Em um momento inicial, muitas das instituições simplesmente encaram os novos encaminhamentos da legislação essencialmente como restrições. Os resíduos, então vistos como “problemas” inerentes ao funcionamento do laboratório, tiveram sua solução terceirizada, com a contratação de empresas certificadas para incinerar periodicamente os resíduos produzidos nestes ambientes. Esta contratação, além de ser custosa a níveis de processo público (pregão, licitações, pesquisa de preços), consome a verba de custeio dedicada aos laboratórios. Exemplifica-se a visão do resíduo como custo com números do pregão realizado em 2018 pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), uma das principais instituições de ensino e pesquisa na área de química no estado: em média, o custo para tratamento é de R\$ 6,00 a 8,00/kg de resíduo. O gasto máximo anual estimado por *campus* varia de R\$ 10 000,00 até R\$ 38 000,00, a depender da quantidade de laboratórios (BRASIL, 2017). Evidentemente, estes valores poderiam ser destinados a compra de novos reagentes e vidrarias que fomentassem o desenvolvimento do ensino e da pesquisa. Portanto, esta concepção de resíduo como gasto culmina na perda de investimento nestes ambientes.

Partindo deste cenário, este trabalho propõe o estudo de um caso particular no qual é incentivada uma mudança desta perspectiva. O foco desta análise é um projeto de sensibilização destinado à comunidade acadêmica do IFRJ *campus* Duque de Caxias, conduzido majoritariamente por discentes na VIII Semana Científico-Tecnológica realizada neste *campus*. Para tal, buscou-se promover a conscientização da comunidade acadêmica sobre o impacto ambiental, a gestão e tratamento de resíduos, baseando-se nas resoluções dos CONAMA 357 e 420, bem como nos princípios 5R's (Reciclar, Recusar, Reutilizar, Repensar e Reduzir). Avaliação das noções prévias e do conhecimento construído, dinâmicas e exposições dialogadas

são elementos que compuseram este projeto. Por fim, os dados obtidos pelos questionários e as impressões durante o projeto fomentam então uma reflexão mais rica sobre o gerenciamento de resíduos em laboratórios de ensino e de pesquisa.

2 | METODOLOGIA

O projeto foi constituído de 5 momentos distintos dispostos sequencialmente, conforme Figura 1. Todas as etapas foram conduzidas no laboratório – isto é, situado no ambiente do “problema” - e direcionadas à comunidade acadêmica como um todo (alunos, professores e técnicos administrativos - doravante denominados simplesmente “participantes” ou “grupo”).

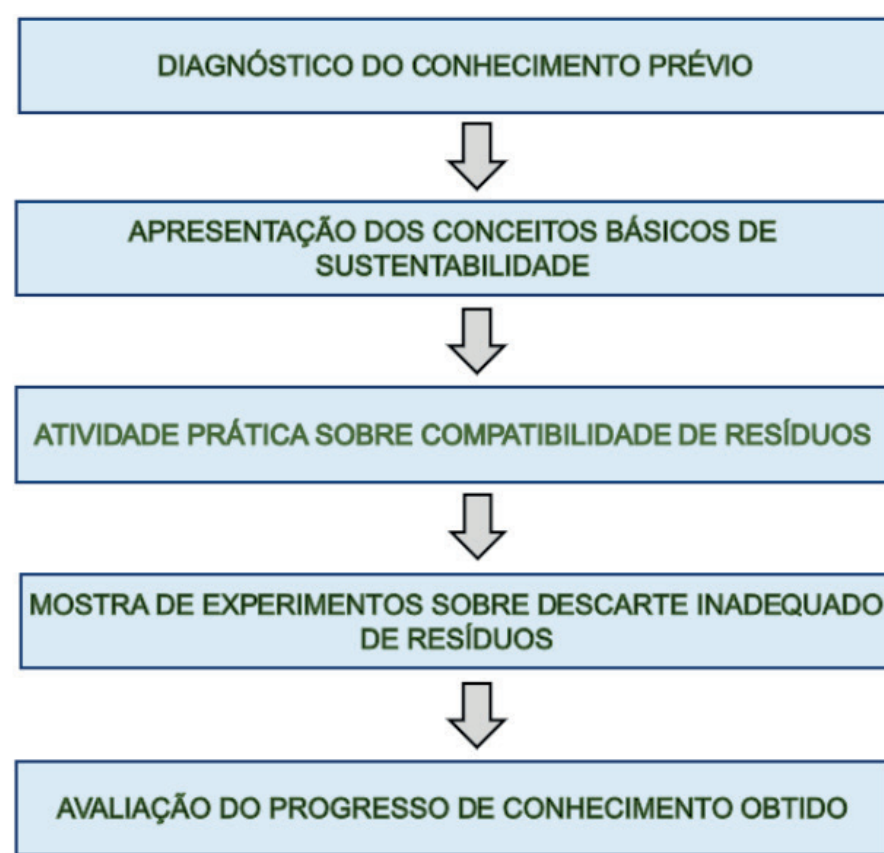


Figura 1. Descrição das etapas do Projeto

2.1 Diagnóstico do conhecimento prévio

Nesta etapa, foram levantadas as noções prévias dos participantes sobre a temática. Este levantamento foi realizado pela aplicação de questionário, o qual tinha como intenção principal o mensurar o conhecimento dos participantes antes da apresentação do projeto (SANTOS et al., 2018). Certamente, também carrega consigo uma intenção de situar o processo de ensino-aprendizagem de acordo com a carga de informações já apropriada pelo grupo em algum momento da sua

formação. Salienta-se que um processo eficiente de ensino-aprendizagem precede um diagnóstico de seus sujeitos, a fim de que a construção do conhecimento ocorra considerando suas habilidades, seus conhecimentos prévios e suas motivações (VASCONCELOS, 1992).

O questionário abordava questões fechadas como “você sabe o que são resíduos químicos?” e “você conhece as ideias 5R’s?”. Deste ponto, partia-se a uma questão prática sobre qual efluente poderia ser descartado na pia após ajuste de pH. Esta questão objetivou contrastar as noções apropriadas apenas teoricamente com um problema prático. Por fim, o questionário encerrava perguntando ao participante sua opinião sobre o acúmulo de resíduos ou descarte indevido ser prejudicial. Portanto, o diagnóstico inicial abordou questões tanto teórico-superficiais a questões práticas mais complexas.

2.2 Apresentação dos conceitos básicos de sustentabilidade

Nesta etapa, foi conduzida uma exposição dialogada sobre a definição de sustentabilidade, pontos que norteiam as ideias 5R’s e impactos do descarte inadequado de resíduos. Ademais, foram destacadas as normas: CONAMA 358 que trata sobre a disposição final de resíduos dos serviços de saúde; ABNT NBR 10004 que classifica os resíduos sólidos quanto a sua periculosidade e solubilidade, bem como as normas do CONAMA 357 e 420 que especificam os parâmetros para a qualidade da água doce e água subterrânea, respectivamente. Para guiar a apresentação dos conceitos foram utilizados slides como recurso (MORAIS et al., 2018).

2.3 Dinâmica sobre compatibilidade dos resíduos

Dados o momento expositivo, foi proposto um problema prático aos participantes, no qual eram disponibilizadas 3 caixas e 6 frascos, simulando os tipos de resíduos comumente gerados em laboratórios de ensino, identificados como: (i) resíduo contendo dicromato de potássio, (ii) resíduo contendo cloreto de potássio, (iii) resíduo contendo ácido acético, (iv) resíduo contendo ácido clorídrico, (v) resíduo contendo cianeto de potássio, (vi) resíduo contendo óxido de estrôncio, Figura 2.



Figura 2. Materiais utilizados na dinâmica sobre compatibilidade de resíduos.

Nesta etapa os participantes eram convidados a organizarem os frascos nas caixas de acordo com a compatibilidade dos resíduos. Dada a solução, o mediador realizou uma síntese das principais diretrizes sobre armazenamento de resíduos. Salienta-se que nesta dinâmica foram abordados conceitos paralelos à temática “resíduo” ou “meio ambiente”, de modo que para a solução do problema, os participantes deveriam refletir universalmente sobre aspectos de reatividade e solubilidade dos compostos. De fato, a intenção nesta etapa não se limitou ao “ensinar como se armazenar resíduos”, mas propor uma situação-problema para tornar coeso alguns conceitos de reatividade e solubilidade (MORAIS et al., 2018).

2.4 Mostra de experimentos sobre descarte inadequado de resíduos

Como última etapa do projeto, foram apresentados experimentos, de forma demonstrativa, sobre os impactos causados em uma tubulação de inox quando expostas a soluções ácidas, alcalinas ou que proporcionem a oxidação deste metal, Figura 3. Nesta etapa, o mediador falou sobre a composição da tubulação de inox e destacou a diferença entre dano estrutural e dano ambiental. Durante a apresentação da mostra de experimentos, também foram discutidas as reações que envolviam os processos de degradação da tubulação, enfaticamente sobre as reações de oxirredução (MORAIS et al., 2018).



Figura 3. Experimento da reação de tubulação de inox com solução de sulfato de cobre.

2.5 Avaliação do progresso de conhecimento adquirido

Ao final, cada participante respondeu a um questionário que tinha por objetivo avaliar noções adquiridas, que inspirado no questionário prévio, contava com questões mais elaboradas. Enquanto no questionário prévio apenas era perguntado sobre o conhecimento ou não da definição de resíduos químicos, o questionário final contrastava definições de resíduo e rejeito. O questionamento sobre o descarte de resíduo na rede de esgoto após ajuste de pH também foi retomado, a fim de se comparar as respostas de ambos questionários. Por fim, os participantes foram convidados a avaliar o projeto (SANTOS et al., 2018).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados obtidos no projeto organiza-se como uma avaliação objetiva dos conhecimentos apropriados pelos participantes, relacionando principalmente os resultados entre os questionários antes e depois a apresentação. O evento contou com a participação de 48 visitantes, dentre eles: alunos de curso de graduação e de ensino médio-técnico, bem como diversos servidores do IFRJ *campus* Duque de Caxias (docentes de diversas áreas de ensino e técnicos administrativos).

A comparação entre as definições de 5R's dos participantes antes e depois da apresentação, Figura 4, aponta que 29% dos participantes consideravam não

conhecer estes princípios, sendo que após a apresentação, 95% dos participantes foram capazes de aplicar os conceitos.

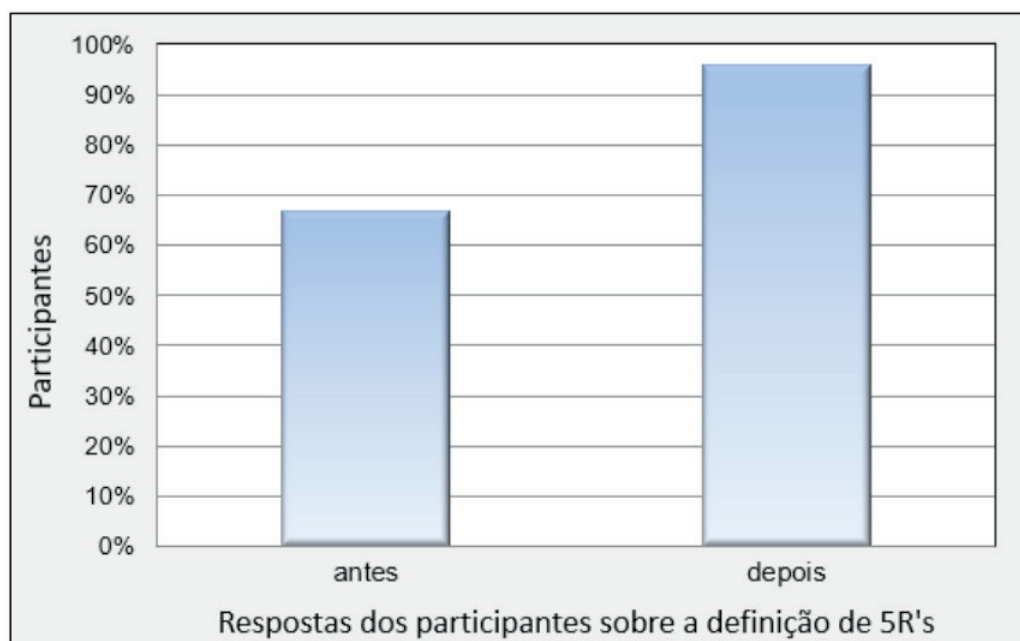


Figura 4. Avaliação do domínio das ideias sobre 5R's antes e depois do projeto.

Além disso, a comparação entre as questões envolvendo os conceitos trabalhados durante a problemática da atividade prática de classificação dos resíduos de acordo com as suas respectivas compatibilidades, revelou o desenvolvimento de habilidades para aplicar as noções adquiridas em suas rotinas laboratoriais de gerenciamento de resíduos, Figura 5.

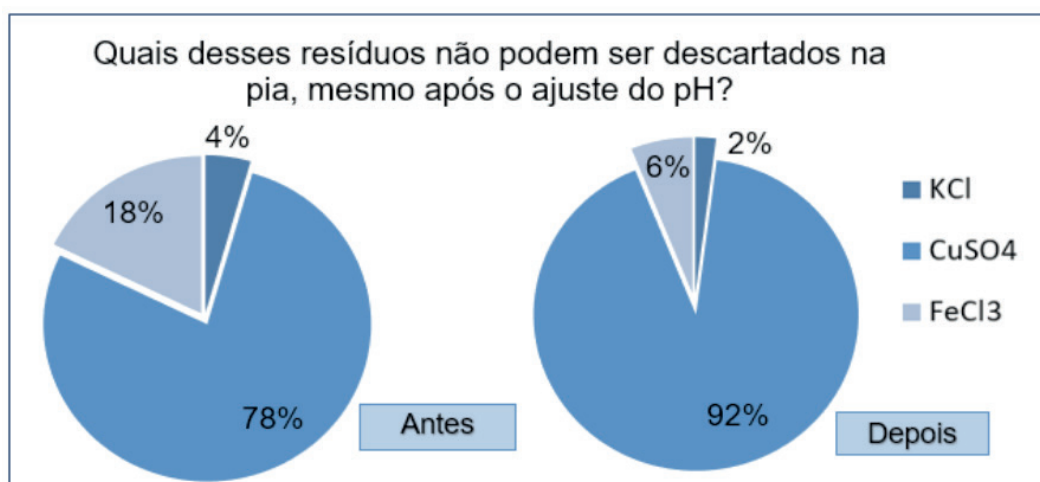


Figura 5. Respostas ao problema prático antes e depois do projeto.

De acordo com os resultados obtidos, houve um aumento de 14 pontos no percentual de participantes que foram capazes de perceber que o descarte de

sulfato de cobre culminaria em danos estruturais às tubulações do laboratório e bioacumulação deste metal pesado na natureza.

A opinião dos participantes quanto ao projeto foi positiva, Figura 6, o que reflete uma necessidade deste tipo de ações, as quais promovam interatividade, reflexão e sensibilização da comunidade aos questionamentos político-sociais atrelados à química ambiental – mesmo que na dimensão da escola.

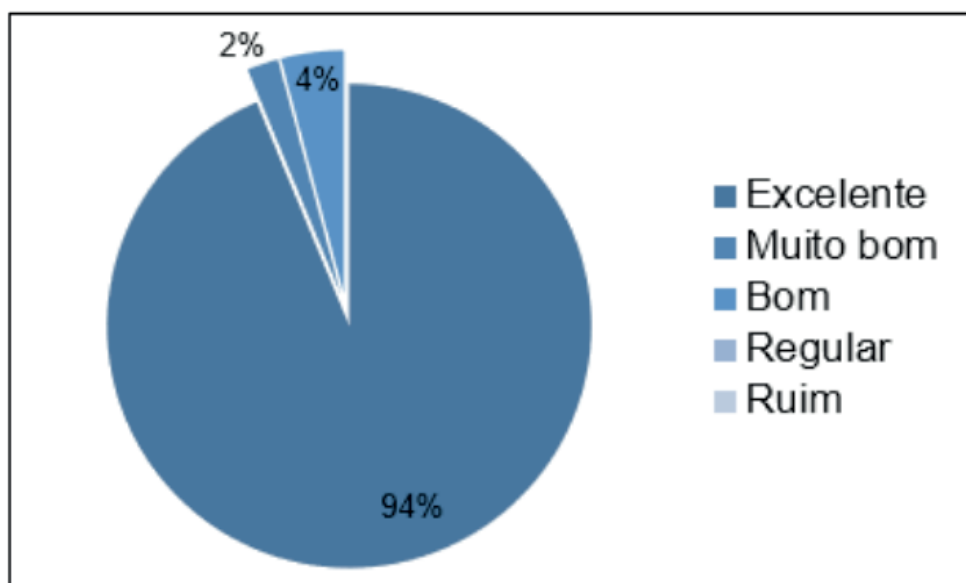


Figura 6. Avaliação dos participantes sobre o projeto.

Comprovada a eficácia do projeto, sugere-se um aprofundamento das discussões através dos seguinte questionamentos: não foram aqui utilizados os resíduos como um recurso, como um objeto de estudo para aprofundamento de conteúdos pedagógicos? O resultado mais amplo e mais transcendente do projeto não seria a ressignificação do “resíduo-problema” para o “resíduo-recurso/objeto de estudo?”. Neste momento, cabe analisar os mecanismos que, de fato, permitiram esta ressignificação.

Assim, uma reflexão sobre os possíveis motivos pelos quais culminaram no sucesso do projeto, pode-se sugerir o uso de resíduos químicos como recurso pedagógico ou objeto de estudo, tornando o processo de construção e apropriação do conhecimento eficaz. A apropriação do conhecimento ocorre com uma transformação deste para o sujeito (KOSIK, 1985), logo, o educando deve ser capaz de promover transformações ou adaptações a partir do conhecimento adquirido, trazendo para situações próximas ao seu cotidiano, devendo ser encorajado para isto. Ora, a visão pragmática e imediatista da terceirização de ações para o tratamento de resíduos químicos certamente priva o aluno de poder transformar o resíduo em um objeto de estudo, de problematizá-lo, de ser protagonista na sua gestão e no seu tratamento.

Isto é, o educando deve experienciar esta problemática, repensá-la e atribuí-la sentido.

Elucidado o processo de transformação, é natural que se questionem os meios pelos quais este seja conduzido. A educação age sobre os sujeitos da prática de modo indireto e mediato (SAVIANI, 1983), De tal forma que a transformação necessária ao processo de ensino-aprendizagem precede a prática, e não poderia a sustentabilidade ser tratada apenas por uma questão teórica, mas inserida na realidade do educando, dentro de um contexto social que a escola deve motivar discussões a partir da problematização de seu próprio espaço. Por que não imaginar os resíduos gerados nestes laboratórios como recursos para o ensino sobre química ambiental? Por que não torná-los objetos de pesquisa, comparando-os a diferentes efluentes gerados industrialmente? O que se propõe nesta discussão é uma abordagem teórico-prática dos resíduos em laboratórios de ensino e pesquisa.

No entanto, estes questionamentos não podem ser feitos em uma atividade meramente expostiva. Não são fecundos em uma escola que se identifique apenas como preparatória para algo, mas sim como um espaço de ação, de pensamento e de autonomia. Neste âmbito, John Dewey (1940) já dissertava sobre a Pedagogia de Projetos com o argumento de que a educação representa a vida presente e não uma preparação para a vida futura.

Portanto, o elo entre a ressignificação do resíduo como recurso e objeto de estudo e o processo de transformação deste objeto, pode ser considerado como Pedagogia de Projetos.

Os projetos de trabalho contribuem para uma ressignificação dos espaços de aprendizagem de tal forma que eles se voltem para a formação de sujeitos ativos, reflexivos, atuantes e participantes. (HERNANDEZ, 1998, pág. 63)

Destaca-se também a multidimensionalidade do processo de ensino-aprendizagem - técnico, humano e político-social - e que apenas um enfrentamento pela comunidade acadêmica da problemática do gerenciamento de resíduos pode, mesmo que primariamente, gerar uma mudança social. Aqui concebemos este enfrentamento, esta sensibilização e apropriação da questão para o ambiente acadêmico como centelha para ressignificação das práticas de gerenciamento de resíduos a instâncias maiores. Assim, nos cabe enxergar os recursos disponíveis no cotidiano e implementá-los como uma logística reversa, contribuindo para tornar a química mais sustentável e acessível. O ambiente escolar deve realizar reflexões do contexto sócio-político da comunidade, promovendo amplitude do conhecimento, por meio de intervenções que visem a transformação social (FREIRE, 1997).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O projeto de sensibilização sobre o gerenciamento de resíduos químicos de laboratórios de ensino representou um avanço importante para a comunidade acadêmica do IFRJ *campus* Duque de Caxias. Os questionários, as atividades, as exposições e as dinâmicas aplicadas cumpriram o objetivo de discutir com discentes, docentes, e demais funcionários da instituição sobre a responsabilidade e a ética atreladas ao gerenciamento de resíduos químicos. Ressaltando a importância de toda e qualquer atividade química estar alerta não apenas a questões técnicas ou econômicas, mas também às ambientais.

Além disso, o projeto visou o desenvolvimento de um senso de responsabilidade sobre os resíduos, despertando nos participantes essa preocupação e contribuindo com a formação destes indivíduos em um contexto no qual deve-se priorizar os pilares da sustentabilidade. Isto é, o ambiente acadêmico passa a ser visto como terreno fértil onde ocorram questionamentos, bem como a busca por respostas e pesquisas que sensibilizem a comunidade como um todo neste sentido.

Por fim, o projeto permitiu uma proposta com perspectiva sobre o gerenciamento de resíduos em laboratórios de ensino, sugerindo não se tratar de um desafio essencialmente técnico, mas epistemológico, no qual a ressignificação do gerenciamento de resíduos configure a comunidade acadêmica como agente de transformação na construção de uma sociedade intrinsecamente sustentável.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004 (Norma Técnica NBR- 10004).

AFONSO, J.C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N.; **Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final**. Química Nova. V. 26, 2003

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 358, de 29 de abril de 2005. **Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências**. DOU nº 84, de 4 de maio de 2005, Seção 1, p 63-65.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. DOU nº 249, de 30/12/2009, p. 81-84.

_____. Ministério da Educação. Pregão Eletrônico nº 04/2017. Processo Administrativo nº 23275.001020/2015-68. **Ata de Registro de Preços nº 03/2017, que entre si celebram o Instituto**

DEWEY, J. *My pedagogic creed*. In: *Education today*. New York: G. P. Putnam's Sons, 1940.

FREIRE, P. **Pedagogia da Autonomia: Saberes necessários à prática educativa**. Rio de Janeiro: Paz e Terra. 1997

HERNANDEZ, F. **Transgressão e Mudança na Educação: Os Projetos de Trabalho**. Porto Alegre: Artmed.1998.

KOSIK, K. **Dialética do Concreto**, 3a ed. Rio de Janeiro, Paz e Terra, 1985.

MACHADO, P.F.L.; MÓL, G.S.; **Resíduos e Rejeitos de Aulas Experimentais: O que Fazer?** Química Nova na Escola.V.29,p. 384. 2008.

MORAIS, K. C.; PAULA, R. R.; PEREIRA, R. S.; SANTOS, J. M. S. R.; SIQUEIRA, L. D. F; MESQUITA, I. S.; TEIXEIRA, A. M. S. **CHEMICAL WASTE TREATMENT: importance of the academic community awareness about responsible disposal**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 41.,2018, Foz do Iguaçu, PR. 41a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Livro de Resumos. Rio de Janeiro: SBQ, 2018. p. QVE-013.

SANTOS, J. M. S. R.; SIQUEIRA, L. D. F; MORAIS, K. C.; PEREIRA, R. S.; PAULA, R. R.; MESQUITA, I. S.; TEIXEIRA, A. M. S. **CHEMICAL WASTE MANAGEMENT IN TEACHING LABORATORIES: an activity proposal for academic community awareness**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 41.,2018, Foz do Iguaçu, PR. 41a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Livro de Resumos. Rio de Janeiro: SBQ, 2018. p. AMB-065.

SAVIANI, D. **Escola e Democracia**. São Paulo, Cortez/Autores Associados, 1983.

SILVA, A. F.; SOARES, T. R. S.; AFONSO, J. C. **Gestão de Resíduos de Laboratório: Uma Abordagem para o Ensino Médio**. Química Nova na Escola. V.32, p. 37. 2010.

VASCONCELLOS, C. S. **Metodologia Dialética em Sala de Aula**. Revista de Educação AEC, n. 83, Brasília, abril de 1992.

RELATO DE UMA OFICINA DE FOTOCATÁLISE COMO FORMA DE CONSCIENTIZAÇÃO AMBIENTAL E APROXIMAÇÃO ENTRE ENSINO SUPERIOR E EDUCAÇÃO BÁSICA

Data de aceite: 16/12/2019

Data de submissão: 14.10.2019

Lorena Mota Rebouças

Universidade do Estado da Bahia, Departamento
de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada.

Salvador - Bahia.

<http://lattes.cnpq.br/2506418922496307>

Marluce Oliveira da Guarda Souza

Universidade do Estado da Bahia, Departamento
de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada.

Salvador - Bahia.

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

Vanessa da Silva Reis

Universidade do Estado da Bahia, Departamento
de Ciências Exatas e da Terra.

Salvador - Bahia.

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

Abraão Felix da Penha

Universidade do Estado da Bahia, Departamento
de Ciências Exatas e da Terra.

Salvador - Bahia.

<http://lattes.cnpq.br/9983275589668249>

RESUMO: As ações humanas sobre o meio ambiente geram problemas de dimensões preocupantes, dentre estes destaca-se a contaminação dos corpos hídricos, que pode

estar associada à maneira inadequada de descarte de resíduos domésticos e industriais por falta de conscientização. Nesse contexto, a Universidade pode contribuir por meio da tríade Ensino, Pesquisa e Extensão, favorecendo a aproximação com a sociedade e possibilitando a reflexão e o debate sobre a preservação do meio ambiente. Nessa perspectiva, foi desenvolvida uma oficina experimental sobre fotocatálise heterogênea do resíduo de laboratório do corante cristal de violeta, visando contribuir para aumentar a percepção sobre os problemas ambientais a partir da interação entre as discentes de mestrado e graduação em Química (autoras) e estudantes da Educação Básica, ressaltando a importância da Química. Então, o objetivo deste trabalho é apresentar o relato de experiência da referida oficina. O desenvolvimento da proposta envolveu apresentação do espaço físico do laboratório e vidrarias que seriam utilizadas; explicação do cenário ambiental decorrente dos descartes indevidos advindos das indústrias, residências e laboratórios; discussão sobre as possíveis remediações, com destaque para os processos oxidativos avançados; execução do experimento de fotocatálise e discussões sobre este processo. No decorrer da oficina, os estudantes foram observando o experimento com interesse e levantando questionamentos, enquanto as autoras explicavam os aspectos

químicos e ambientais envolvidos. A oficina contribuiu para ampliar a consciência ambiental de estudantes da Educação Básica além de despertá-los para a importância do saber, especificamente químico e constituiu uma oportunidade de aproximar os universos acadêmicos e escolares.

PALAVRAS-CHAVE: Experimentação, resíduo de laboratório, cristal de violeta, democracia do saber acadêmico, tratamento de efluentes.

REPORT OF A PHOTOCATALYSIS WORKSHOP AS A WAY OF ENVIRONMENTAL AWARENESS AND APPROACH BETWEEN HIGHER EDUCATION AND BASIC EDUCATION

ABSTRACT: Human actions on the environment generate problems of worrisome dimensions, among them the contamination of water bodies, which may be associated with inadequate disposal of domestic and industrial waste due to lack of awareness. In this context the university can contribute through the triad teaching, research and extension, favoring the approach to society and enabling reflection and debate on the preservation of the environment. From this perspective, an experimental workshop on heterogeneous photocatalysis of the laboratory residue of the crystal violet dye was developed, aiming to contribute to increase the perception of environmental problems through the interaction between Master and Undergraduate Chemistry students (authors) and students from Basic Education, emphasizing the importance of Chemistry. So, the objective of this paper is to present the experience report of the referred workshop. The proposal development involved the presentation of the physical space of the laboratory and glassware that would be used; explanation of the environmental scenario arising from improper disposal arising from industries, homes and laboratories; discussion of possible remedies, especially advanced oxidative processes; photocatalysis experiment and discussions about this process. During the workshop, the students were observing the experiment with interest and raising questions, while the authors explained the chemical and environmental aspects involved. The workshop contributed to broaden the environmental awareness of students of Basic Education as well as arouse them to the importance of knowledge, specifically chemical and constituted an opportunity to bring together the academic and school universes.

KEYWORDS: Experimentation, laboratory waste, crystal of violet, democracy of academic knowledge, effluent treatment.

1 | INTRODUÇÃO

As ações humanas sobre o meio ambiente geram problemas de dimensões preocupantes. O descarte indevido dos efluentes muito se deve à falta de conscientização sobre este aspecto, e não são apenas as indústrias que poluem os corpos hídricos. Os resíduos químicos provenientes das atividades de pesquisa e/ou ensino das universidades e dos centros de pesquisa constituem uma preocupação

no Brasil, devido, muitas vezes, a falta de gerenciamento adequado destes efluentes (MARINHO *et al.*, 2011). Conforme Leite e Santos (2019), a imprecisão das informações também contribui para o descarte inadequado e durante algum tempo estes resíduos foram lançados diretamente na pia dos laboratórios, sem qualquer tratamento.

Os resíduos de laboratório, em sua maioria, são formados por uma variedade de poluentes. Dentre os contaminantes possíveis, pôde-se destacar os corantes, a exemplo do cristal de violeta (CV), um corante catiônico também conhecido como violeta genciana, cuja fórmula molecular é $C_{25}H_{30}ClN_3$. O CV é nocivo à saúde humana, suspeito de ser cancerígeno e pode provocar alterações na permeabilidade das membranas e danos na estrutura do DNA (SCHOONEN; SCHOONEN, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diante dessa problemática, torna-se imprescindível tanto a busca por processos que possam tratar efluentes dessa natureza, como é o caso dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que vêm ganhando visibilidade devido a sua alta eficiência na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, quanto a iniciativa de promover uma formação mais ampla e consciente, principalmente em termos ambientais e sustentáveis, para os profissionais e discentes inseridos nessa esfera, assim como, estudiosos de outras áreas e os demais membros da sociedade. Pensamento corroborado por Marinho e colaboradores (2011) e Silva, Soares e Afonso (2010) ao destacar a importância da minimização e tratamento dos resíduos, além da necessidade das pessoas serem parte ativa e integrante da gestão desses efluentes.

Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($OH\cdot$), fortes agentes oxidantes, que por serem altamente reativos podem interagir com os compostos orgânicos, promovendo a oxidação dos mesmos e levando-os a mineralização em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Estes processos são considerados limpos e não seletivos e podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a ausência ou a presença de semicondutores sólidos, além de serem iniciados ou não pela radiação ultravioleta (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dentre os POA, têm-se a fotocatalise heterogênea, que consiste na ativação de um semicondutor por qualquer tipo de luz (solar ou artificial) que apresente energia maior ou igual a energia de *band gap*, que é a energia mínima necessária para se excitar um elétron (e^-) e promovê-lo da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução, percebe-se a geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. O par elétron/lacuna (e^-/h^+) pode ser recombinado interna ou externamente ou pode participar de reações de oxirredução na superfície do material, reagindo com aceptores ou doadores de elétrons presentes no meio (NOGUEIRA; JARDIM, 1998;

MOURÃO *et al.*, 2009; HE; ZHANG, 2019).

A fotocatalise heterogênea é um dos focos das pesquisas realizadas por estudantes de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PGQA) e de iniciação científica do Curso de Licenciatura em Química da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), mais especificamente do Grupo de Pesquisa em Materiais e Catálise (GPMC). Os testes fotocatalíticos realizados produzem um volume considerável de efluentes levando à reflexão quanto à necessidade de tratá-los nos próprios laboratórios.

Na perspectiva de minimizar os impactos dos resíduos produzidos e visando uma relação dialógica mais estreita entre a Universidade e a comunidade por meio da tríade Ensino, Pesquisa e Extensão, surge a ideia de desenvolver uma oficina experimental sobre fotocatalise heterogênea do resíduo de laboratório do corante cristal de violeta para os estudantes da Educação Básica.

Esta oficina teve como objetivo demonstrar e discutir o processo de fotocatalise do resíduo de laboratório, favorecer a aproximação da Universidade com a sociedade por meio da interação com estudantes da Educação Básica, democratizar o saber acadêmico a partir da correlação das vivências do cotidiano dos espaços não acadêmicos com o saber universitário, além de possibilitar a reflexão, o debate e a conscientização sobre a preservação do meio ambiente. Autores como Silva, Soares e Afonso (2010) afirmam ser muito importante que os estudantes tenham contato com iniciativas desse tipo, uma vez que constitui uma excelente oportunidade de aprendizagem, treinamento e conscientização.

Diante do exposto, o presente trabalho relata uma experiência didática, discutindo as reflexões e contribuições que a oficina sobre fotocatalise heterogênea pode proporcionar para a formação de estudantes da Educação Básica, além de demonstrar a necessidade de abordar e se apropriar de diversos aspectos da Cinética Química e Educação Ambiental.

2 | METODOLOGIA

A experiência relatada versa sobre as reflexões e contribuições da oficina sobre fotocatalise para a formação de estudantes da Educação Básica. A oficina foi realizada no laboratório de Materiais e Catálise da Universidade do Estado da Bahia. A concepção da oficina surgiu a partir de discussões entre os autores sobre a necessidade do tratamento dos efluentes gerados no laboratório do GPMC e a possibilidade de fortalecer a tríade Ensino, Pesquisa e Extensão entre Universidade e Educação Básica. Estas reflexões foram fortalecidas por um levantamento de referenciais acerca do tema e pelas leituras aprofundadas que fundamentaram o planejamento.

A oficina tendo como tema a fotocatalise foi planejada partindo de estudos preliminares para o desenvolvimento experimental. Inicialmente parte do resíduo de laboratório do corante cristal de violeta foi separado, filtrado e armazenado em uma bombona (Figura 1). Em seguida foram realizados testes de fotocatalise do resíduo num reator fabricado artesanalmente (Figura 2), visando definir as melhores condições para demonstração ao público alvo. Após estudos iniciais foram definidas as seguintes condições: aproximadamente 0,2 g de um semiconductor (dióxido de titânio comercial) e 400 mL do resíduo, com temperatura no interior do reator de 30 °C, mantida com o auxílio de um banho termostático (Quimis). O sistema foi mantido no escuro, sob agitação, por 15 minutos para estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre a solução do corante e o semiconductor e, posteriormente, a solução foi irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) sendo recolhidas amostras nos tempos de 0, 5 e 10 minutos de reação.

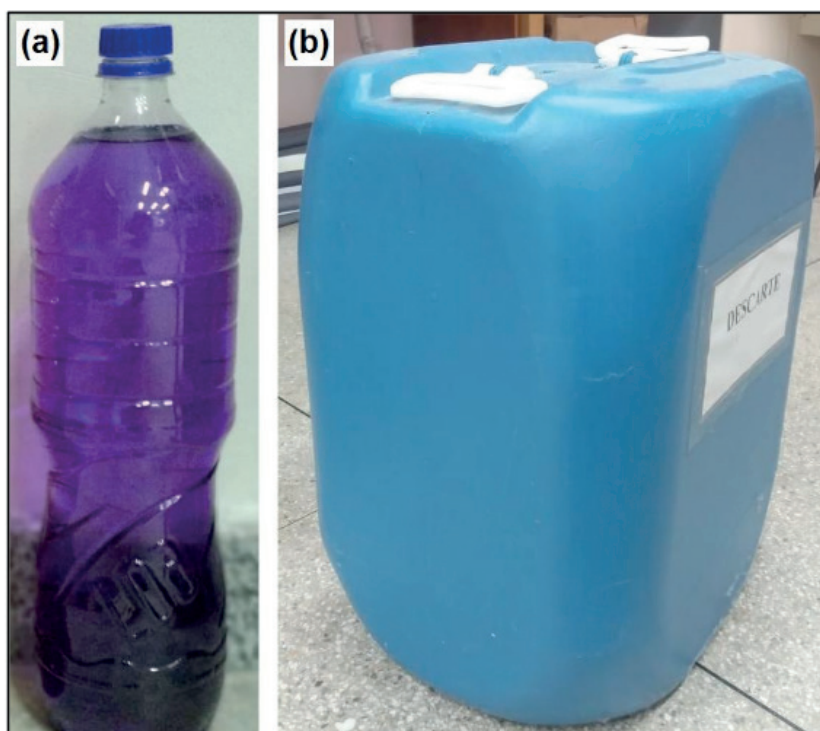


Figura 1: Resíduo de laboratório do corante cristal de violeta (a) separado, (b) armazenado em bombonas.

Fonte: Os autores, 2019.

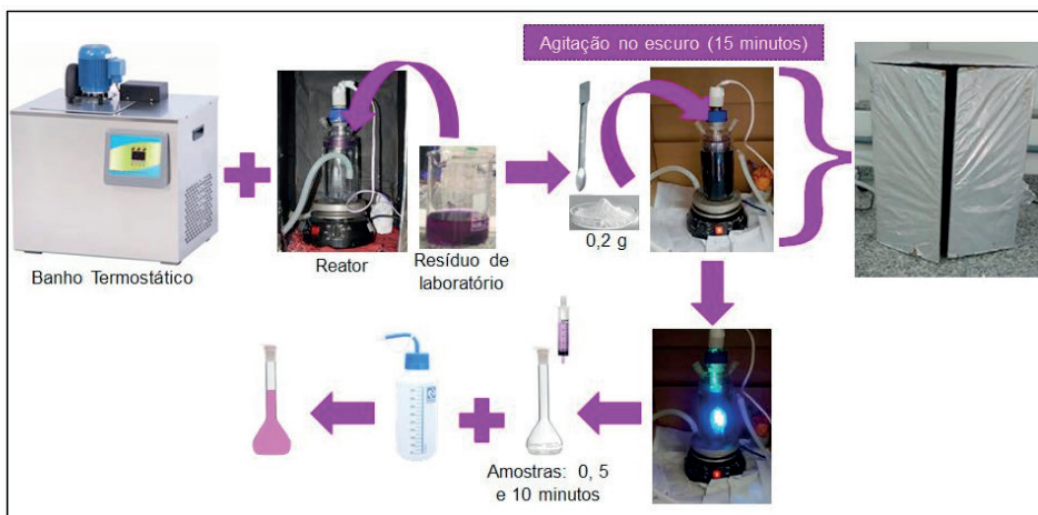


Figura 2: Sistema fotocatalítico empregado.

Fonte: Adaptado de Rebouças, 2019.

A realização da oficina foi planejada envolvendo apresentação do espaço físico do laboratório e vidrarias que seriam utilizadas; explicação do cenário ambiental decorrente dos descartes indevidos advindos das indústrias, residências e laboratórios e a urgência de amenizar esta problemática; discussão sobre as possíveis remediações, com destaque para os Processos Oxidativos Avançados; execução do experimento de fotocatalise e discussões sobre este processo.

Para execução da oficina estabeleceu-se parceria com as instituições de ensino Centro Integrado de Educação e Lazer, Instituto de Educação Vinicius Rafael e o Colégio Estadual Governador Roberto Santos, que contribuíram com a locomoção dos estudantes da Educação Básica até a Universidade.

Na etapa de apresentação do espaço físico do laboratório e das vidrarias, os discentes tiveram a oportunidade de aprender a manipular uma balança analítica e a montar o sistema fotocatalítico, ressaltando os cuidados necessários e a importância da segurança neste ambiente.

Após a execução do experimento, foi solicitado que os estudantes analisassem a diferença de coloração entre a amostra do resíduo e as amostras coletadas após 5 e 10 minutos de reação e refletissem sobre a eficiência do processo fotocatalítico.

Posteriormente, os autores refletiram sobre a experiência da oficina, analisando os questionamentos e as associações dos discentes em relação aos aspectos abordados, e produziram um relato de experiência.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabendo-se que, assim como outras Universidades (LEITE; SANTOS, 2019), a UNEB não dispõe de um sistema para tratar os resíduos gerados nos seus

laboratórios, os quais são recolhidos e tratados por uma empresa externa apenas quando o contrato de prestação de serviços está vigente, a oficina sobre fotocatalise constitui-se uma alternativa para o descarte desses efluentes, além de uma iniciativa interessante para a formação dos estudantes da instituição e disseminação de uma nova mentalidade mais consciente ambientalmente.

Em relação aos estudantes da Educação Básica, a oficina sobre fotocatalise proporcionou aos mesmos a oportunidade de conhecer a estrutura e a realidade de um laboratório de pesquisa em Química (Figura 3). Durante a apresentação do espaço físico do laboratório e das vidrarias, os discentes se mostraram entusiasmados e interessados nas explicações, e demonstraram conhecimentos sobre segurança.



Figura 3: Execução da oficina.

Fonte: Os autores, 2018.

Nas discussões iniciais sobre a questão ambiental e a necessidade de se amenizar esta problemática, percebeu-se um amadurecimento dos discentes a partir das associações feitas, ao se trabalhar exemplos do cotidiano dos espaços não acadêmicos, como o descarte do resíduo doméstico proveniente da lavagem das roupas em máquinas de lavar e/ou tanques, e ao correlacioná-los com o saber universitário.

Em relação a execução do experimento de fotocatalise, os estudantes compreenderam o passo a passo do processo fotocatalítico e constataram a eficiência do mesmo no tratamento do resíduo de laboratório do corante cristal de violeta, ao observar a mudança de coloração entre as amostras (Figura 4). Os discentes compararam as amostras consecutivas (tempos 0 e 5), constatando visualmente uma mudança muito acentuada de coloração; a descoloração foi evidenciada ainda mais ao confrontar as amostras do início do processo (tempo 0) e após 10 minutos de reação, quando verifica-se uma descoloração praticamente total.

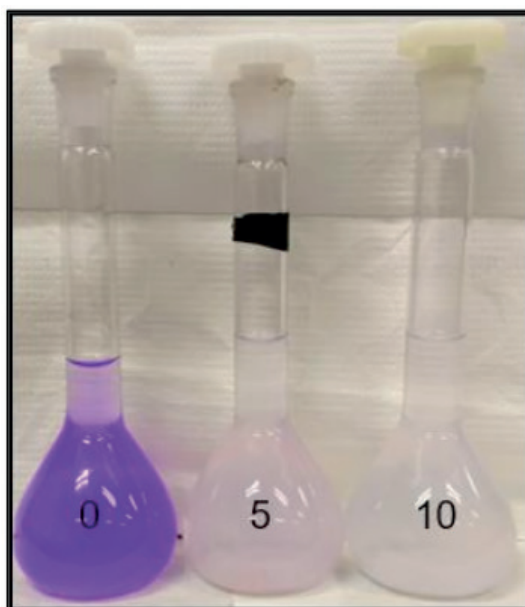


Figura 4: Resíduo de laboratório do corante cristal de violeta antes (0) e após teste fotocatalítico (5 e 10 minutos).

Fonte: Os autores, 2018.

A execução do experimento proporcionou também a oportunidade dos discentes treinarem suas habilidades ao manusear as vidrarias e realizar diluições com as amostras coletadas (Figura 5).

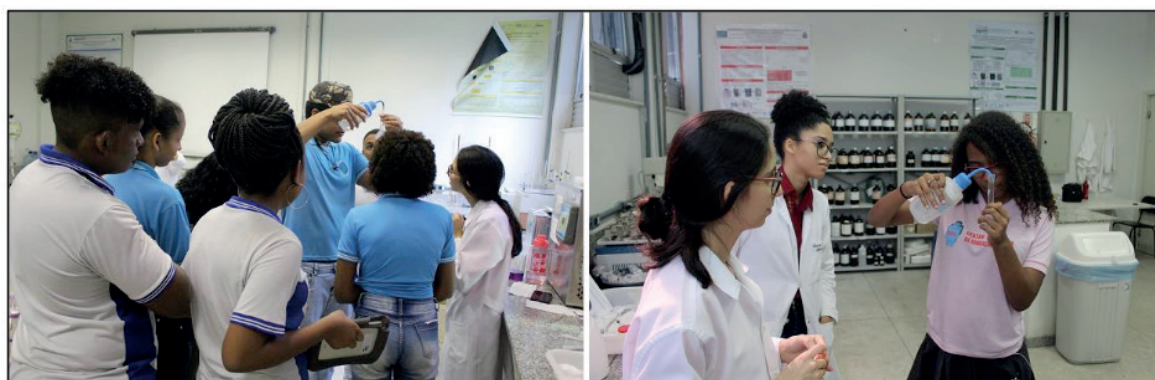


Figura 5: Participação dos estudantes na realização do experimento de fotocatalise.

Fonte: Os autores, 2018.

Além das mudanças visuais, em uma das turmas, os estudantes questionaram e conseguiram perceber a importância de alguns parâmetros do processo fotocatalítico, como a concentração do corante, a massa de semicondutor empregada, a intensidade da lâmpada e a temperatura do sistema. Por exemplo, um estudante perguntou se a quantidade de fotocatalisador empregada influenciava na descoloração do resíduo; outro, concluiu que a intensidade da lâmpada poderia modificar o resultado do experimento. Esta abordagem não era um dos objetivos da oficina, por se tratar de

uma atividade mais demonstrativa e qualitativa do que quantitativa. No entanto, chama atenção para a possibilidade de ampliação das discussões, reforça a importância de atividades dessa natureza e está em concordância com o descrito por Souza (2013) em seu trabalho:

É preciso que as atividades experimentais desenvolvidas nas aulas de Química possam propiciar aos alunos o desenvolvimento da capacidade de refletir sobre os fenômenos físicos, articulando seus conhecimentos já adquiridos e formando novos conhecimentos (SOUZA, 2013).

No que tange aos aspectos extensionistas da oficina experimental, acredita-se que a iniciativa fortaleceu a interação entre Universidade e Educação Básica, disseminando saberes produzidos na academia, além de ter possibilitado o incentivo e desenvolvimento da conscientização por parte dos estudantes da Educação Básica sobre os problemas ambientais que os cercam diante das discussões propostas e do experimento realizado, uma vez que a prática além de propor uma forma de tratar o resíduo de laboratório contribui para associação de vivências do cotidiano dos espaços não acadêmicos com o saber universitário.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados fotocatalíticos, constatou-se uma descoloração visualmente significativa, indicando a eficiência da fotocatalise do resíduo do cristal de violeta após 10 minutos de reação. Além disso, a oficina experimental sobre fotocatalise enfatizou a importância da Química Experimental na Educação Básica, contribuiu para formação mais consciente dos estudantes ao proporcionar discussões e reflexões sobre os problemas ambientais contemporâneos e aproximou os universos acadêmicos e escolares.

Alicerçado na repercussão desta experiência didática, a oficina sobre fotocatalise demonstra ainda potencial para ampliação das discussões propostas e caráter promissor no que tange a possibilidade de aplicação em outras turmas da Educação Básica.

AGRADECIMENTOS

Aos estudantes da Educação Básica, às instituições Centro Integrado de Educação e Lazer, Instituto de Educação Vinicius Rafael e o Colégio Estadual Governador Roberto Santos e seus respectivos professores pela parceria, à CAPES e ao PICIN/UNEB pelo apoio financeiro, ao PGQA/UNEB pelo espaço concedido e à professora Camila Bastos pelos registros da oficina.

REFERÊNCIAS

- HE, X.; ZHANG, C. **Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis.** Journal of Materials Science, v. 54, p. 8831-8851, 2019.
- LEITE, T. M.; SANTOS, M. V. **Tratamento de resíduos de cromo gerados nas aulas de química analítica.** Revista Eletrônica Mestrado em Educação Ambiental, Rio Grande, ed. Especial EDEA, n. 2, p. 34-47, 2019.
- MARINHO, C. C. *et al.* **Gerenciamento de resíduos químicos em um laboratório de ensino e pesquisa: a experiência do laboratório de limnologia da UFRJ.** Eclética Química, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 85-104, 2011.
- MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.** Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- NASCIMENTO, J. F. S. *et al.* **Spectrophotometric analysis of the gentian violet dye.** Periódico Tchê Química, v. 11, n. 22, p. 54-63, 2014.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- REBOUÇAS, L. M. **Obtenção de novos materiais a partir do resíduo de manga pelos métodos de combustão e mistura mecânica para emprego na fotocatalise.** 2019. 144 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada na Área de Química do Estado Sólido) – Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, Bahia, 2019.
- SCHOONEN, M. A.; SCHOONEN, J. M. T. **Removal of crystal violet from aqueous solutions using coal.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 422, p. 1-8, 2014.
- SILVA, A. F.; SOARES, T. R. S.; AFONSO, J. C. **Gestão de resíduos de laboratório: uma abordagem para o ensino médio.** Química Nova na Escola, v. 32, n. 1, p. 37-42, 2010.
- SOUZA, F. L. *et al.* **Atividades experimentais investigativas no ensino de química.** São Paulo: Edusp, 2013.

REALIZAÇÃO E EXECUÇÃO DE UM CURSO PARA CONSCIENTIZAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA COMO PRÁTICA DE ENSINO DE GRADUANDOS DO PIBID

Data de aceite: 16/12/2019

Maria Lucia Teixeira Guerra de Mendonça

Instituto Federal do Rio de Janeiro, Campus Rio
de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

Rosana Petinatti da Cruz

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Roberto Barbosa de Castilho

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Victor de Souza Marques

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Luiza Duarte Rodrigues da Costa

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Stefanie Figueira Melo Marinho

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Milena Belloni Cavalcante da Silva

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Isabella Oliveira da Silva

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Thayssa Ramos Quintaliano Lima

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Colégio Técnico da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Seropédica, RJ

Juliana Petinatti Sarmento

Universidade Estadual do Estado do Rio de
Janeiro, Campus Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,
RJ

RESUMO: O objetivo do trabalho foi promover uma atividade docente para os graduandos do PIBID do curso de Licenciatura em Química da UFRRJ. A atividade foi a elaboração e a execução de um curso para conscientização sobre poluição atmosférica sendo ministrado em um Colégio Técnico durante a Semana de Química. Ao término do curso, foram realizadas avaliações para os alunos do PIBID sobre a execução de sua prática docente, o que promoveu um enriquecimento muito grande para a formação destes futuros professores.

PALAVRAS-CHAVE: Prática docente, Graduandos do PIBID, Licenciatura

CONDUCTING AND CONDUCTING A COURSE ON AIR POLLUTION AWARENESS AS A TEACHING PRACTICE FOR PIBID STUDENTS

ABSTRACT: The objective of this work was to promote a teaching activity for the PIBID

undergraduate students of the Chemistry Degree course at UFRRJ. The activity was the elaboration and execution of a course for awareness about air pollution being taught in a Technical College during Chemistry Week. At the end of the course, evaluations were carried out for the PIBID students about the execution of their teaching practice, which promoted a great enrichment for the formation of these future teachers.

KEYWORDS: Teaching Practice, PIBID Graduates, Degree

1 | INTRODUÇÃO

Os cursos de Licenciatura, geralmente, contêm poucas atividades para que os graduandos possam exercer a prática docente, portanto, todo e qualquer evento em que possam praticar o ato docente, é de grande valia.

O foco deste trabalho foi melhorar a prática docente dos alunos do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), pertencentes ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID).

Estes alunos elaboraram e executaram um curso para conscientização sobre poluição atmosférica. O curso foi ministrado no Colégio Técnico da URRRJ (CTUR), com aulas teóricas e práticas, efetuando tipos de aulas diversificadas. Depois foram realizadas avaliações por parte dos graduandos do PIBID da sua prática docente.

2 | METODOLOGIA

A metodologia empregada foi a elaboração e execução de um curso pelos graduandos do PIBID, que foi ministrado na Semana da Química do CTUR. Este curso teve o título: "Como ser o próximo mestre do ar: o CTUR/PIBID vai ensinar tudo o que você precisa", cujo o intuito do curso foi de contribuir para formar cidadãos críticos com relação à qualidade do ar, relacionando a poluição com as atividades econômicas e como estas podem impactar o cotidiano, principalmente, na saúde e no meio ambiente.

Foram realizados também, três experimentos: um relacionado diretamente ao consumo do ozônio na estratosfera em contraste com seu papel como poluente secundário na troposfera, outra relacionada com o papel do CO₂ como gás estufa e sua solubilidade nos oceanos e o último sobre chuva ácida e suas consequências. Depois de o curso ter sido finalizado, foram feitas avaliações das aulas ministradas, onde todos os graduandos opinaram.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A elaboração do curso acarretou nos graduandos, a prática do planejamento

de aula, adequando o conteúdo a ser ministrado com o tempo de aula e a forma como ser abordado.

As aulas práticas, também promoveu a criação de experimentos relacionados com o conteúdo a ser desenvolvido. A docência dessas aulas (teórica e prática) trouxe para os graduandos uma experiência e uma desmistificação para o ato docente, por que muitos, embora estejam cursando um curso de Licenciatura, sentem receio em dar aulas. E a avaliação das aulas ministradas por eles, acarretou um enriquecimento para os futuros professores.

4 | CONCLUSÃO

Concluiu-se que o trabalho contribuiu para aumentar a prática de ensino de maneira significativa, tanto na elaboração, execução e avaliação do ato docente, contribuindo para a formação do professorado.

REFERÊNCIA

M Beltrame, A. C. F.; Stevanato, A.; Machado, T. A. M.; Proença, A. O.; Ferreira, F. C. Avaliando a importância do PIBID para estudantes de licenciatura em química da UTFPR-Campus Londrina. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 39., 2016, Goiânia. **Anais...** Goiânia: SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2016.

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS NAS AULAS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA DA 2ª ETAPA DA EJA NO MUNICÍPIO DE CONCEIÇÃO DO ARAGUAIA – PA

Data de aceite: 16/12/2019

Carlos Henrique Cordeiro Castro

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Joseph Ranei Oliveira Pereira

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Tatiani Da Luz Silva

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará,
Instituto de Geociências e Engenharias, Marabá-
Pará.

RESUMO: O presente trabalho pauta-se no estudo da experimentação em sala de aula com a utilização de materiais alternativos e de baixo custo com os alunos da Escola Estadual de Ensino Médio Profa. Bráulia Gurjão no município de Conceição do Araguaia-PA. O objetivo foi verificar se houve contribuição no processo de aprendizagem dos alunos a partir da experimentação, articulada a teoria com a prática. Para a construção deste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica e a seguir uma pesquisa de campo na escola, mediante a aplicação de dois questionários: um antes e um após a experimentação. Os resultados mostraram que a realização da atividade

experimental trabalhada em sala de aula contribuiu significativamente na aprendizagem dos alunos sobre o assunto considerado muito difícil: Eletroquímica. Pode-se concluir que as aulas práticas experimentais com a utilização de materiais alternativos despertam muito o interesse do alunado pelo aprendizado de Química, pois as aulas tornam-se mais atraentes e motivadoras onde os alunos se envolveram e participaram da construção do experimento desenvolvido em sala de aula.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino de Química; Eletroquímica; Experimentação; Materiais Alternativos.

THE USE OF ALTERNATIVE MATERIALS IN THE EXPERIMENTAL TEACHING CLASSES IN CONCEIÇÃO DO ARAGUAIA - PA

ABSTRACT: The present work is based on the study of classroom experimentation with the use of alternative materials of low cost with the students of the State School of High School prof. Bráulia Gurjão in the municipality of Conceição do Araguaia-PA. The objective was to verify if there was contribution in the learning process of the students from the experimentation, articulated the theory with the practice. For the construction of this work a bibliographical review was carried out and then a field research was carried out in the school through the application

of two questionnaires one before and one after the experimentation. The results showed that the accomplishment of the experimental activities that were worked in the classroom contributes significantly in the learning of the students on the teaching of electrochemistry. In this way it can be concluded that the practical experimental classes have aroused the interest of students in chemistry teaching, as the classes become more attractive and motivating where the students were involved and participated in the construction of the experiment developed in the classroom.

KEYWORDS: Chemistry Teaching; Electrochemistry; Experimentation; Alternative Materials.

1 | INTRODUÇÃO

A experimentação tem como perspectiva aproximar a realidade do educando com os conteúdos ministrados em sala de aula, de maneira prazerosa e educativa, sempre com objetivo de motivá-los a aprender de maneira efetiva os conteúdos de Química. Para o Ensino de Química a experimentação faz-se necessária, devido ao seu caráter investigativo, aumentando o conhecimento por meio dos fenômenos que são testados, observados e descobertos, como observado por Casteleins (2018). Porém, no Ensino de Química para o ensino básico a experimentação ainda é muito precária principalmente nas escolas públicas que sofrem com a inexistência de laboratórios e quando se tem, as escolas apresentam diversas dificuldades que muitas vezes impedem a sua utilização. Uma forma de viabilizar os experimentos nas escolas de ensino médio é a adaptação de equipamentos e materiais alternativos que podem ser construídos com utensílios do cotidiano.

Dessa forma é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos de ensino-aprendizagem com a utilização de materiais alternativos, de baixo custo, que possam ser utilizados em substituição aos materiais e equipamentos que só são possíveis de serem encontrados dentro dos laboratórios, além de uma mudança na prática pedagógica do próprio docente onde o mesmo terá que se reinventar e assim venha a estimular o aprendizado e possibilitar a compreensão do conteúdo com mais facilidade. Dessa forma o estudante poderá aprender a química não só na sala de aula, mas também identificar no seu dia-a-dia, já que isso é o que se busca numa aprendizagem significativa (FRANÇA et al., 2018).

A EJA é uma modalidade de ensino reconhecida na LDB 9.394/96, que no seu art.37 destaca: “A educação de jovens e adultos será destinada àqueles que não tiveram acesso ou continuidade de estudos no ensino Fundamental e médio na idade própria “ (BRASIL, 1999). Ensinar química, em particular, aos alunos da EJA (Educação de Jovens e Adultos) é um desafio ainda maior de acordo com Bonenberger et al. (2018), pois muitas vezes, os alunos dessa modalidade de ensino

apresentam dificuldades e, conseqüentemente, frustrações por não se acharem capazes de aprender química e por não perceberem a importância desta disciplina no seu dia a dia.

Este trabalho teve como objetivo contribuir com a aprendizagem dos alunos de uma turma da EJA através da experimentação em sala de aula com a utilização de materiais alternativos presentes no cotidiano da maioria dos alunos, abordando os conceitos de eletroquímica nas aulas; motivando a investigação científica fazendo com que o aluno compreenda a utilização de materiais alternativos em substituição de materiais e equipamentos que são utilizados em um laboratório de química e avaliando se a atividade prática facilitou o processo de ensino-aprendizagem relacionando a teoria com a prática da temática Eletroquímica.

As aulas se resumem basicamente a definições de leis e conceitos sem nenhuma interação de conteúdo com o cotidiano dos alunos (SILVA et al., 2009). Inúmeras pesquisas têm mostrado que o Ensino de Química geralmente vem sendo estruturado em torno de atividades que levam à memorização de informações, fórmulas e conhecimentos que limitam o aprendizado dos alunos e contribuem para a desmotivação em aprender conteúdos de química que para a grande maioria dos educandos, não irá contribuir para a sua formação (MELO e SANTOS, 2012), pois para eles, a disciplina se resume em fatos fora de um alcance de entendimento, isto devido a uma aversão que já foi plantada em outros momentos de sua vida estudantil relacionada ao ensino e aprendizagem dos conteúdos de química. Há então a necessidade constante de fugirmos desse monotonismo, buscando mostrar a realidade da química através de experimentos práticos, formando assim alunos curiosos, dedicados, interessados e principalmente com um conhecimento horizontal podendo relacionar fatos acontecidos no cotidiano dos mesmos, com experimentos realizados em laboratórios ou até mesmo em sala de aula (SUART; MARCODES; LAMAS, 2009).

Aulas experimentais realizadas em sala de aula abrem a possibilidade de diálogo entre professores e alunos, pois elas retiram os alunos da condição passiva de só assistir o conteúdo transmitido e proporciona a possibilidade do mesmo participar tanto da execução do experimento junto ao educador, quanto da discussão dos resultados obtidos (WOOLNOUGH, 1991).

Segundo Araújo e Abib (2003) a experimentação vem sendo proposta e discutida na literatura de forma bastante diversa quanto ao significado que tais atividades podem assumir no contexto escolar. Quando visualizamos de fato como se ocorre algo que foi explicado teoricamente a abrangência torna-se mais evidente e assim, a experimentação contribui de forma significativa para compreensão dos contextos apresentados na sala de aula.

Segundo Guimarães (2009) quando não há relação entre os assuntos que os

alunos já têm domínio com os que estão aprendendo, não há uma aprendizagem significativa. A aprendizagem significativa ocorre quando uma nova ideia é adicionada a conceitos preexistentes na estrutura cognitiva do estudante. É como uma ponte que liga aquilo que os alunos já sabem ao que eles estão aprendendo.

Para Schwahn e Oaigen (2018) o uso de atividades experimentais pode vir a ser o ponto de partida para a compreensão de conceitos e ideias discutidas em sala de aula. A inclusão da experimentação que contribui para a caracterização do método investigativo da ciência é apontada como relevante e ressaltada a sua função pedagógica como auxiliar na compreensão dos fenômenos químicos (SANTOS; SCHNETZLER, 2018). Bueno et al. (2018) argumentam sobre a função do experimento em sala de aula, pois acreditam que a prática faz com que a teoria se adapte à realidade.

Entretanto, o uso da experimentação no ensino de ciências de escolas públicas ainda é muito precário e por que não dizer raro. Logo, uma das dificuldades que os professores enfrentam para a realização de tais atividades, conforme Guedes (2018) é a falta de recursos disponíveis na escola, como por exemplo, materiais, tais como reagentes e vidrarias ou laboratórios disponíveis para tais práticas.

Pensando nisso, surge a proposta de se utilizar materiais de baixo custo, acessíveis, ou seja, materiais alternativos, encontrados em supermercados e na vida cotidiana dos alunos, em substituição aos reagentes e equipamentos tradicionais usados nos laboratórios de química. Os materiais alternativos e de baixo custo são aqueles que constituem um tipo de recurso que apresentam as seguintes características: são simples, baratos e de fácil aquisição, o que facilita o processo de ensino-aprendizagem, porque são utilizados, para a realização dos trabalhos experimentais. (GUEDES, 2018).

A experimentação de baixo custo é uma alternativa importante com foco em diminuir o custo operacional dos laboratórios e gerar menor quantidade de lixo químico (VALADARES, 2001).

Segundo Barbosa e Jesus (2018) o uso de materiais alternativos possibilita desenvolver habilidades autônomas em relação às tarefas de investigação e experimentação, bem como, análise crítica e avaliação de dados acerca do tema em estudo.

Outra dificuldade encontrada é a deficiência na formação dos professores. Segundo Salvadego, Laburú e Barros (2018) muitos professores de ciências naturais têm uma formação inicial deficiente, abordando as aulas práticas laboratoriais de forma simplista e sem o preparo didático para lidar com o ensino básico. Um educador mal preparado, não consegue explorar as potencialidades da experimentação afirma Schutz (2018). Segundo Zanon e Silva (2018) o professor tem a tarefa de ajudar os alunos a aprender através do estabelecimento das inter-relações entre os saberes

teóricos e práticos inerentes aos processos do conhecimento escolar em ciências. Sob o ponto de vista de Silva e Machado (2008) o aprendizado de química tornou-se muito difícil para os nossos alunos e, possivelmente, uma das causas desta constatação seja a completa falta de uma concepção didática capaz de promover a associação entre os aspectos teóricos e práticos da disciplina.

Para Alves (2007) quando são utilizadas apenas aulas expositivas, elas acabam se tornando monótonas, fazendo com que seus conteúdos sejam de difícil compreensão.

Em diferentes níveis de ensino, a eletroquímica vem sendo considerada, por muitos estudantes e professores, como um dos conteúdos mais difíceis da química (HUNDDLE e WHITE, 2000) e muitos conceitos a ela associados apresentam problemas de ensino e aprendizagem (OZKAYA, 2002; OZKAYA, UCE e SAHIN, 2003).

2 | METODOLOGIA

Trata-se de um estudo de caso pautado no uso de aulas experimentais utilizando materiais alternativos e de baixo custo. A pesquisa teve uma abordagem quanti-qualitativa e utilizou-se de aporte teórico para o embasamento da temática abordada.

2.1 Local de realização da pesquisa

O presente trabalho foi realizado na Escola Estadual de Ensino Fundamental e Médio Prof^a. Bráulia Gurjão que está localizada no município de Conceição do Araguaia no Estado do Pará.

2.2 Experimento realizado

A pesquisa foi desenvolvida na turma da 2^a etapa da EJA em outubro de 2018 no período noturno. Foram necessários dois dias de duas horas-aula para a aplicação dos questionários e o desenvolvimento da experimentação. Vale ressaltar que os alunos ajudaram na coleta e confecção do aparato experimental.

A atividade foi desenvolvida em dois momentos. No primeiro momento foi aplicado o primeiro questionário aos alunos para que pudéssemos avaliar o conhecimento prévio deles acerca do conteúdo de eletroquímica que foi anteriormente abordado pela professora da turma. Após a coleta dos questionários respondidos os alunos foram convidados a assistirem uma vídeo-aula com duração de 12 minutos abordando brevemente os conceitos de eletroquímica. Como o assunto já tinha sido explicado, apenas foi reforçado o conteúdo através da demonstração da montagem

da pilha além do conteúdo do vídeo para contribuir com o entendimento durante a execução da atividade experimental. Através da visualização o aluno é capaz de entender melhor os conceitos e a partir daí relacionar na prática o que não seria possível somente com as aulas que foram ministradas pela professora, como afirma Borges (2002) “ver na prática o que acontece na teoria”.

No segundo momento, após o término do vídeo, foi realizada a atividade experimental onde foram apresentados os materiais alternativos aos alunos e em seguida explicamos a importância da sua utilidade para a realização da experimentação quando a escola não disponibiliza de um laboratório e que os mesmos poderiam construir uma pilha a partir desses materiais acessíveis e de baixo custo sendo que esses materiais alternativos se encontram presente no seu cotidiano. Logo após, a turma foi dividida em quatro grupos e a seguir foram distribuídos os materiais alternativos necessários a cada grupo para a construção do experimento, além do roteiro experimental que foi entregue a cada grupo impresso, que auxiliaria na etapa de montagem do experimento proposto. Durante a realização da prática fomos acompanhados em todos os momentos pela professora que colaborou na atividade realizada em sala.

A proposta da aula prática empregada consistiu na seleção de materiais de baixo custo para montagem de uma pilha utilizando-se de copo de alumínio, fio de cobre, água filtrada, sal de cozinha, papel toalha, voltímetro e uma calculadora, seguindo-se com etapa de montagem.

Após o término do experimento foi aplicado o segundo questionário para que pudéssemos verificar se a aula prática com o uso desses materiais alternativos e de baixo custo contribuiu significativamente na aprendizagem deles sobre o conteúdo Eletroquímica.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a aula prática, procuramos sempre fazer com o que os alunos manifestassem o seu pensamento, e também promover a participação e envolvimento de todos, conduzindo a argumentação entre professor-alunos e alunos-alunos. Coletamos os dados por meio da aplicação de questionários antes e após a aplicação do experimento. A ideia era aplicar um questionário acerca do conhecimento prévio dos alunos sobre o conteúdo de eletroquímica sem que os mesmos tivessem visto o capítulo correspondente em sala de aula, mas, no período em que procuramos a escola e a professora para o desenvolvimento desta pesquisa, o conteúdo já havia sido ministrado pela mesma. De acordo com os dados coletados (Figura 1), os alunos apresentaram uma certa dificuldade em responder o questionário, pois foi verificado que eles, a priori, não tinham conhecimento nenhum sobre os conceitos

de eletroquímica, mesmo a professora já ter ministrado o assunto.

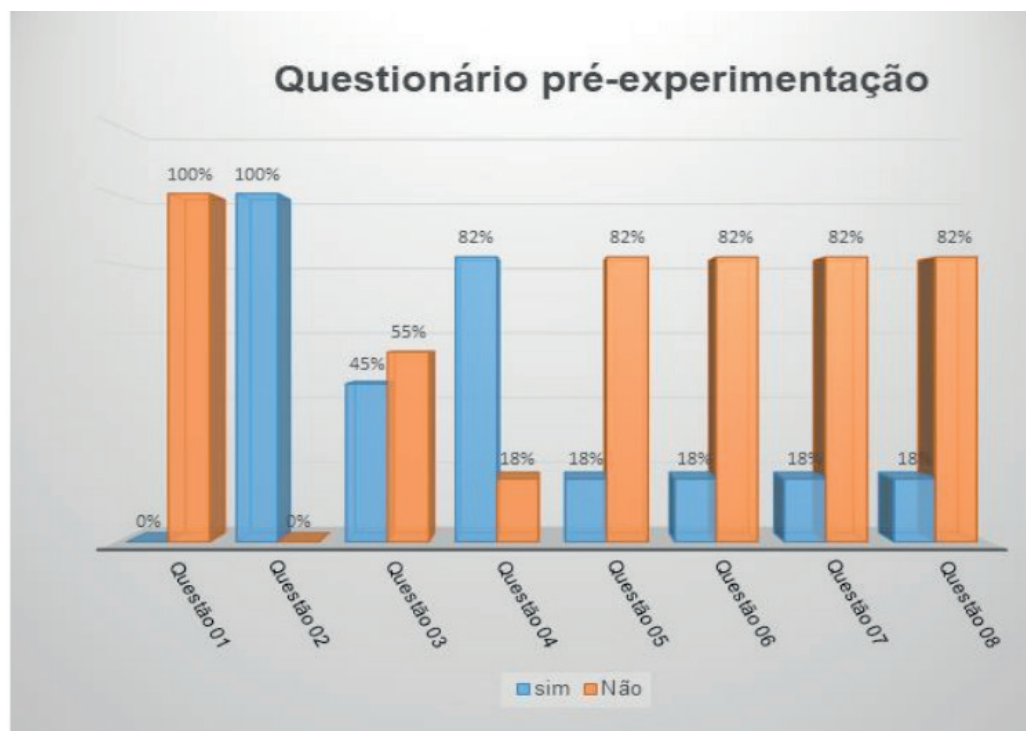


Figura 1: Respostas obtidas por alunos de turma do EJA ao questionário aplicado antes da execução da aula prática sobre eletroquímica.

Apesar deles afirmarem não ter conhecimento de eletroquímica todos os alunos afirmaram conhecer o que é uma pilha e uma bateria, pois o seu uso se faz presente no seu cotidiano. Mas, a maioria (55% dos alunos) não sabe para que serve e não conhece o seu funcionamento. Nessa perspectiva, o assunto pilhas e baterias é oportuno para ensinar o conteúdo eletroquímica por serem utensílios de uso cotidiano dos alunos, para a aquisição dos conhecimentos químicos. 82% dos alunos ressaltaram que mesmo não conhecendo o seu funcionamento, pilhas e baterias são úteis e a sua utilidade se faz necessário, pois é muito importante para o nosso dia a dia já que fazem parte da rotina diária de qualquer aluno, pois nem sempre são evidentes aos estudantes, criando-se uma indesejável separação entre conceitos e experiência. As respostas ao questionário prévio nos fizeram chegar a conclusão de que a grande maioria dos alunos não sabem os conceitos básicos de eletroquímica o que contribui para a falta de compreensão do assunto, por exemplo, 82% dos alunos responderam não saber o que é uma oxidação ou uma redução. Constatou-se que os alunos não conseguiram assimilar o conteúdo teórico ministrado previamente pelo professor ou que o conteúdo foi facilmente esquecido, não se mostrando significativo para eles.

A contextualização facilita a aprendizagem do aluno e, consequentemente, há motivação em buscar conhecimento principalmente se for alguma situação que faça

parte de sua rotina. Por isso o assunto deve ser explicado de forma contextualizada o que contribui significativamente para o aprendizado. Embora pilhas e baterias façam parte do dia-a-dia dos alunos, 82% afirmaram não ter conhecimento nenhum sobre a sua utilização e muito menos já montaram uma pilha ou bateria. Por isso é importante a experimentação para que os alunos possam participar ativamente da montagem do experimento.

Sobre contextualizar o conteúdo nas aulas de química, Bernadelli (2004) menciona que há muitas pessoas que resistem ao estudo dessa disciplina, pois falta a contextualização de seus conteúdos, de tal forma que muitos educandos do ensino médio têm dificuldades em relacioná-los em situações cotidianas. Carvalho et al (2004) defende que o papel do professor é o de construir com os alunos essa passagem do saber cotidiano para o saber científico, por meio da investigação e do próprio questionamento acerca do fenômeno. Mas, o que evidenciamos é que ainda se dá bastante ênfase a um número excessivo de conteúdos e aulas expositivas, no qual a maioria das vezes os materiais se resumem ao quadro e ao livro didático.

Ensinar eletroquímica é um desafio, pois é um conteúdo considerado de difícil compreensão por parte dos alunos, tendo sido apontadas dificuldades conceituais como: oxidação, redução, corrente elétrica, condutibilidade elétrica em soluções, representação de reações de óxido-redução e potencial de redução como citado por Sanjuan et al. (2009).

No decorrer das aulas práticas abordando o conteúdo de eletroquímica, foi observado um entusiasmo dos alunos, pois todo o material utilizado para a montagem das células eletroquímicas eram de fácil acesso e de baixo custo, além de ser realizada na própria sala de aula. A equipe executora também falou sobre as normas de segurança, utilização de EPI's, tudo para garantir um bom andamento de todo o aparato experimental juntamente com a preocupação com a segurança de seu desenvolvimento.

Os alunos ficaram surpresos ao realizar atividades experimentais utilizando recursos alternativos em substituição ao uso de aparelhos e instrumentos tradicionais realizados em laboratórios. Percebemos durante a prática que os alunos ficaram muito atentos a tudo o que era realizado. Para eles era algo novo realizarem tal prática utilizando materiais presentes no seu cotidiano. Resultado este observado com as respostas ao segundo questionário após a aula prática realizada em sala de aula (Figura 2). Todos afirmaram que não haviam participado de uma aula experimental em sala de aula com a utilização de materiais alternativos. Foi aprovado por unanimidade a utilização desses recursos pedagógicos para o ensino deste tópico do conteúdo de química. Todos gostaram muito da dinâmica abordada e observou-se que os alunos faziam questionamentos entre si e já iam esboçando respostas a respeito do que estava ocorrendo no meio reacional. Como a turma foi

dividida em várias equipes, foi possível estabelecer um grande momento de troca de saberes a respeito do que eles estavam observando e mais, eles mesmos estavam montando suas células eletroquímicas, o que aguçou muito mais a vontade de participar da aula.

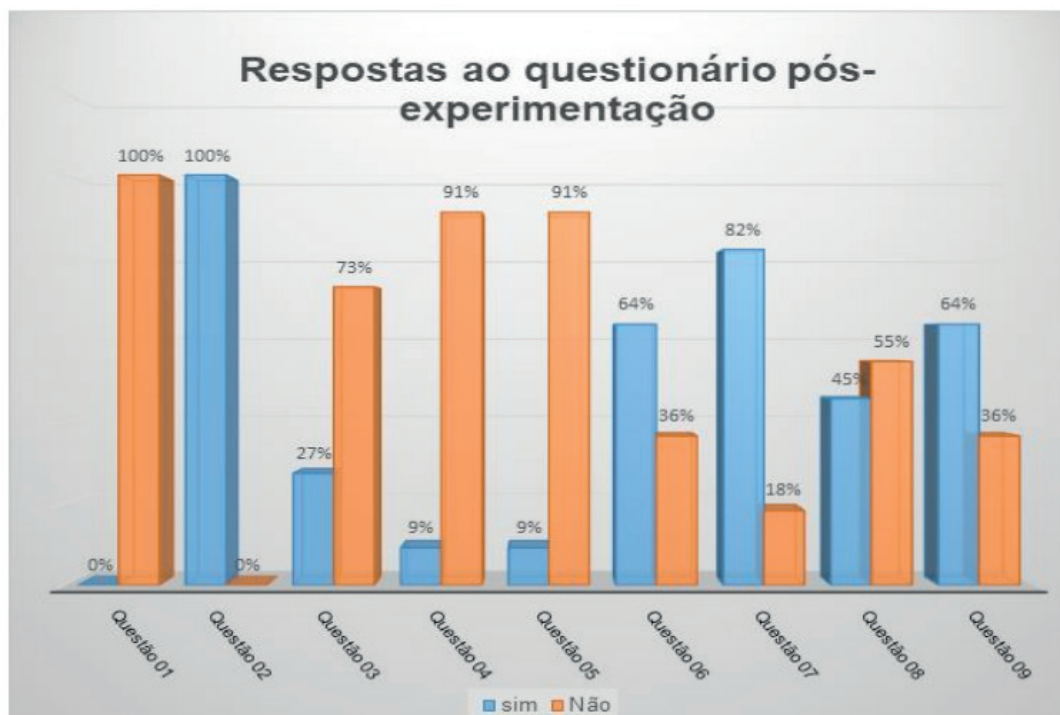


Figura 2: Respostas obtidas ao questionário aplicado após da execução da aula prática sobre eletroquímica.

A experimentação permite que os alunos passem a visualizar o que está acontecendo. A partir das suas observações surgem os seus questionamentos, por exemplo, quando um aluno do grupo (A) perguntou: professor qual é a função do sal de cozinha? Um do grupo (B) fez a seguinte pergunta: Quantos volts é necessário para ligar a calculadora?.

Assim, 64% dos alunos responderam que agora conseguem conceituar o que seria um agente redutor e oxidante. Quando perguntado se eles achavam que a aula experimental contribuiu para um aprendizado significativo para eles, 82% responderam que sim, que a experimentação contribuiu bastante para o aprendizado desse conteúdo que é considerado por eles muito difícil.

Haja vista que é de suma importância que os professores busquem trabalhar a experimentação no Ensino de Química, vale ressaltar que quando o conteúdo é dado de maneira prática a aula não se torna monótona, pelo contrário, como foi observado na turma onde todos participaram da construção da “Pilha de copo de alumínio”, despertando a curiosidade para verificar se a calculadora realmente funcionaria utilizando-se pilhas montadas em série com materiais que eles não imaginavam que poderiam ser utilizados na construção de uma pilha.

Nas atividades experimentais em sala de aula o aluno deixa de ser um sujeito passivo e passa a ser um sujeito ativo participando nos processos de manipulação dos instrumentos propostos. Quando o aluno não participa da construção do conhecimento, não há uma aprendizagem significativa.

Vale ressaltar que a teoria e a prática devem estar articuladas no processo de ensino-aprendizagem para tornar-se mais eficiente, pois possibilita que o aluno consiga relacionar os conceitos abordados pelo professor em sala de aula com a atividade experimental executada. Assim, estimula-se os alunos a questionarem fatos corriqueiros que são vivenciados por eles e seus familiares, amigos, enfim, conhecimento gerando conhecimento.

A aplicação de aulas práticas utilizando-se materiais alternativo, de baixo custo e que fazem parte do cotidiano dos alunos permitem que os mesmos façam uso das informações que receberam, apropriem-se dos conhecimentos e construam novas informações e novos conhecimentos.

Foi possível identificar que após a aula prática e as explicações dadas no decorrer do experimento e os debates que iam surgindo a medida que os experimentos eram realizados, os alunos apresentam considerações muito relevantes sobre os termos.

Os alunos tinham liberdade para construir seu próprio conhecimento. Nos momentos em que surgiam questionamentos os pesquisadores participantes, juntamente com a professora da turma, colaboraram com as discussões realizadas entre os participantes, sanando as eventuais dúvidas. As intervenções ocorriam também quando se percebia que os alunos estavam construindo ou se apropriando de conceitos de forma incorreta.

Carvalho et al (2004), defende que o papel do professor é o de construir com os alunos essa passagem do saber cotidiano para o saber científico, por meio da investigação e do próprio questionamento acerca do fenômeno. Mas, o que evidenciamos é que ainda se dá bastante ênfase a um número excessivo de conteúdos e aulas expositivas, no qual a maioria das vezes os materiais se resumem ao quadro e ao livro didático.

4 | CONCLUSÃO

O Ensino da Química como é ensinado pelos professores é transmitido de forma tradicional, mecanizada, conteudista, que pouco desperta o interesse do aluno, levando a desmotivação em querer aprender os conteúdos de Química ensinados pelos professores. Neste sentido, a pesquisa desenvolvida buscou trazer uma nova abordagem aos assuntos de química, no caso, contextualizar o conteúdo sobre eletroquímica de uma maneira que a mesma possa ser trabalhada sem que haja repulsa pelos alunos, pois o mesmo é visto ainda pela grande maioria dos alunos

como complexo e de difícil compreensão.

A realização de uma aula experimental desenvolvida em sala de aula com alunos do 2º ano da EJA, proporcionou aos mesmos uma maior motivação, despertando interesse em participar da aula. Ao responderem os questionários, afirmaram que é importante utilizar os materiais alternativos nas aulas do ensino de ciências, pois a realização da experimentação com materiais simples e de baixo custo é visto como um recurso alternativo e acessível presente no cotidiano do aluno fazendo com que o mesmo associe aquele material que ele utiliza em sua casa com os conhecimentos químicos desenvolvidos durante a aplicação da prática realizada em sala de aula utilizando-se materiais que antes eram pensados servir apenas ao uso doméstico e descarte no meio ambiente pois não apresentariam mais nenhum fim. Porém, nem todos os professores tem o interesse em estabelecer uma prática pedagógica para ser abordado na sala de aula quando a escola não disponibiliza de um laboratório de química.

Então é de grande relevância que os professores busquem métodos alternativos de ensino em que o mesmo seja o mediador desse processo e não apenas o transmissor do conhecimento, fazendo com que sua prática docente seja mais efetiva.

REFERÊNCIAS

ALVES, W.F. **A formação de professores e as teorias do saber docente: contexto, dúvidas e desafios.** Revista Educação e Pesquisa. v. 33. n. 2. São Paulo, 2007.

ARAÚJO, M. S. T; ABIB, M. L. S. **Atividades Experimentais no Ensino de Física: diferentes enfoques, diferentes finalidades.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 25, n. 2, 2003.

BARBOSA, A. R.; JESUS, J. A. **A Utilização de Materiais Alternativos em Experimentos Práticos de Química e sua Relação com o Cotidiano.** 2009. Disponível em: <<http://www.annq.org/congresso2009/trabalhos/pdf/T77.pdf>>. Acesso em outubro de 2018.

BERNARDELLI, M. S. **Encantar para ensinar - um procedimento alternativo para o ensino de química.** Convenção Brasil Latino América, Congresso Brasileiro e Encontro Paranaense de Psicoterapias Corporais. Foz do Iguaçu, Anais, 2004. Disponível em: <http://www.centroreichiano.com.br/artigos/Anais%202004/Marelize%20Spagolla%20Bernardelli.pdf>. Acesso em outubro de 2018.

BONENBERGER, C.J.; COSTA, R.S.; SILVA, J.; MARTINS, L.C. **O Fumo como tema Gerador no Ensino de Química para Alunos da EJA.** Livro de Resumos da 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP, 2006. Disponível em: <<http://www.nutes.ufrj.br/abrapec/vienpec/CR2/p1069.pdf>>. Acesso em outubro de 2018.

BORGES, A.T. **Novos rumos para o laboratório escolar de ciências.** Caderno Brasileiro de Ensino de Física, v 19, n. 3, p. 291-313, 2002.

BRASIL. Ministério da Educação e do Desporto. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: Ensino Médio** Brasília: MEC, 1999.

BUENO, L. et. al. O ensino de química por meio de atividades experimentais: a realidade do ensino nas escolas. 2011. Disponível em: <<http://www.unesp.br/prograd/ENNEP/Trabalho%...>>. Acesso em outubro de 2018.

CASTELEINS, V.L. **Dificuldades e Benefícios que o Docente Encontra ao Realizar Aulas Práticas de Química**. In: Congresso Nacional de Educação, Curitiba. Seminário Internacional de Representações Sociais, Subjetividade e Educação, 2011. Disponível em: <<http://www2.efersa.edu.br/portal/view/uploads/setores/232/TCC%20PRONTO.mONIKE%20entrega.pdf>>. Acesso em outubro de 2018.

FRANÇA, M.C. et.al. **Recurso Didático Alternativo para Aula de Eletroquímica**. 2012. Disponível em: <<http://www.santoangelo.uri.br/ciecitec/anaisciec/2012/resumos/RES>>. Acesso em outubro de 2018.

GUEDES, F. D. F. **Experimentos com materiais alternativos: sugestões para dinamizar a aprendizagem de eletromagnetismo**. Dissertação de mestrado, Catalão-Go, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/6940/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Luciano%20Dias%20Dos%20Santos%20Guedes%20-%202017.pdf>>. Acesso em: 01 out. 2018.

GUIMARÃES, C.C. **Experimentação no Ensino de Química: Caminhos e Descaminhos Rumo a Aprendizagem significativa**. Química nova na Escola, v.31, n.3, p.198-202, 2009.

HUNDDLE, P.A.; WHITE, M. D. **Using a Teaching Model to Correct Know misconceptions in Eletromistry**. Journal of Chemical Education. 77. 1. 104-110. 2000.

MELO, M.R.; SANTOS, A.O. **Dificuldades dos licenciandos em química da UFS em entender e estabelecer modelos científicos para o equilíbrio químico**. In: XVI Encontro Nacional de Ensino de Química, Salvador, UFBA, 2012.

OZKAYA, A.R. Conceptual Difficulties Experienced by Prospective Teachers in Electrochemistry: Half-Cell Potential, Cell Potential, and Chemical and Electrochemical Equilibrium in Galvanic Cells. Journal of Chemical Education. v.79. n.6. p. 735-738. 2002.

OZKAYA, A. R.; UCE, M.; SAHIN, M. Prospective teachers' conceptual understanding of electrochemistry: galvanic and electrolytic cells. University Chemistry Education. v. 7. p. 1-12. 2003.

SANJUAN, M. E. C.; SANTOS, C. V.; MAIA, J. O.; SILVA, A. F. A.; WARTHA, E. J. **Maresia: Uma Proposta para o Ensino de Eletroquímica**. Química Nova na Escola. vol. 31, n 03, 2009.

SANTOS, W. L. P.; SCHNETZLER, R. P. **Função Social: o que significa ensino de química para formar cidadão?** Química Nova na Escola, n.4, nov.1996. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc04/pesquisa.pdf>>. Acesso em: 21 set. 2018.

SALVADEGO, W.N.C.; LABURÚ, C. E.; BARROS, M. A. **Uso de atividades experimentais pelo professor da Ciências Naturais no ensino médio: relação com o saber profissional**. 2009. Disponível em: <<http://www.uel.br/eventos/cpequi/CompletoSPagina/18253746020090614.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2018.

SCHWAHN, M.C.A.; OAIGEN, E R., **Objetivos para o uso da experimentação no ensino e química: A visão de um grupo de licenciandos**. 2012. Disponível em: <<http://posgrad.fae.ufmg.br/posgrad/viienepec/pdfs/933.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2018.

SILVA, J.F.S. et al. **A Importância de Aulas Experimentais para a Aprendizagem dos Alunos do Ensino Médio: Um Estudo de Caso**. Simpequi. Salvador - BA 2009.

SILVA R.R.; MACHADO, P.F.L. **Experimentação no ensino médio de química: a necessária busca da consciência ético-ambiental no uso e descarte de produtos químicos: um estudo de**

caso. Ciências & Educação, v. 14, n.2, p. 233-249, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-73132008000200004&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 23 out. 2018.

SUART, R. C.; MARCONDES, M. E. R.; LAMAS, M. F. P. **A Estratégia “Laboratório Aberto” para a Construção do Conceito de Temperatura de Ebulição e a Manifestação de Habilidades Cognitivas.** Química Nova na Escola. n. 3, volume 32, p. 200-207, 2010. Disponível em: <<http://bdpi.usp.br/item/002139649>>. Acesso em 21 set. 2018.

SCHUTZ, D. **A Experimentação como forma de conhecimento da realidade. 2009. 41 f. Trabalho de conclusão de curso** (graduação em Química licenciatura) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/18768>>. Acesso em: 22 out. 2018.

WOOLNOUGH, B. Ciência Prática. Milton Keynes: Open University Press, 1991.

VALADARES, E. C. **Proposta de Experimentos de Baixo Custo Centradas no Aluno e na Comunidade.** Química Nova na Escola, n.13, p. 38-40. 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a08.pdf>>. Acesso em out. 2018.

ZANON, L.B. SILVA, L. D. A. **A Experimentação no ensino de Ciências.** In: SCHNETZLER, Roseli Pacheco; ARAGÃO, Rosália M. R. De (Org.). Ensino de ciências: fundamentos e abordagens. São Paulo, Ed. CAPES/UNIMEP, 2000. Disponível em: <<http://www.nutes.ufrj.br/abrapec/viiienpec/resumos/R1296-1.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2018.

DIAGNÓSTICO DE DISCENTES DO CURSO DE QUÍMICA A CERCA DO ENSINO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, COMO FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM SOCIO- AMBIENTAL (CTSA)

Data de aceite: 16/12/2019

Micheline Soares Costa Oliveira

Universidade Estadual do Ceará – UECE,
Fortaleza, Ceará

Michelle Maytre da Costa Mota

Escola Estadual Ensino Médio Adauto Bezerra,
Fortaleza, Ceará

Cristiane Duarte Alexandrino Tavares

Faculdade Cisne de Quixadá, Fortaleza, Ceará

DIAGNOSIS OF STUDENTS OF
THE CHEMISTRY COURSE ABOUT
THE TEACHING OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY, AS A TOOL FOR SOCIO-
ENVIRONMENTAL LEARNING (CTSA).

RESUMO: A Ciência e a Tecnologia vêm influenciando toda sociedade, trazendo consequências positivas ou negativas para o ambiente. Assim, é necessário que o cidadão tenha um pensamento crítico sobre o meio em que vive. Com esse intuito foi aplicado um questionário na disciplina de ciência, tecnologia e sociedade (CTS) para alunos do curso de Química, entre o 2º e 7º semestre, constituindo 19 participantes. Verificou-se melhora na percepção dos participantes e que mais intervenções são necessárias, pois o mundo ainda não tem consciência sobre os efeitos tecnológicos na sociedade atual.

PALAVRAS-CHAVE: Ciência, Tecnologia, Sociedade, Educação.

ABSTRACT: Science and technology have been influencing every society bringing positive or negative consequences for the environment. Thus, it is necessary that the citizen has a critical thinking about the environment in which he lives. To this end, a questionnaire was applied in the discipline of science, technology and society (CTS) for students of the chemistry course, between the two and seven semester, around 19 participants. There was an improvement in the perception of participants and that more interventions are needed, because the world is not yet aware of the technological effects on today's society.

KEYWORDS: Technology. Science, Technology, Society, Education.

INTRODUÇÃO

Desde o primeiro momento em que o homem passou a viver em sociedade surgiu à necessidade de se comunicar uns com os outros, para expressarem seus sentimentos e até mesmo sua cultura, por muitas vezes

também se comunicavam no intuito de alertarem para algum perigo próximo.

Acredita-se que a escrita originou a partir dos desenhos de ideogramas, em que o desenho de uma laranja a representaria, ou o desenhos de duas pernas, poderiam representar tanto o ato de andar como o de ficar de pé, com o processo de evolução os símbolos acabaram por se tornarem abstratos e evoluíram de forma a não terem nenhuma relação com os caracteres originais.

A escrita é um processo simbólico que possibilitou ao homem expandir suas mensagens para muito além do seu próprio tempo e espaço, criando mensagens que se manteriam inalteradas por séculos e que poderiam ser proferidas a quilômetros de distância. O surgimento da escrita é de grande importância para a história, pois a partir desse momento que se encontram os primeiros registros de comunicação, no qual datam acontecimentos considerados importantes para a época vivida, e que seriam passados não só de um indivíduo para outro, mas de geração em geração.

Com o passar do tempo o homem evoluiu e procurou desenvolver técnicas que facilitasse sua vida em sociedade, e um dos pontos principais para a melhoria da vida em grupo é a comunicação, pois é através desta que nos tornamos sujeitos ativos e capazes. Nesse processo de evolução muito se inventou e desenvolveu o que nos levou a chegar à era da comunicação tecnológica, mas todo esse processo passou por várias fases e invenções que acabaram se tornando de grande importância para toda sociedade.

As tecnologias da informação ou como conhecemos atualmente as novas tecnologias da informação e comunicação (TIC) são o resultado da fusão de três vertentes técnicas: a informática, as telecomunicações e as mídias eletrônicas. Elas criaram no meio educacional um encantamento em relação aos conceitos de espaço e distância, como as redes eletrônicas e o telefone celular, que nos proporcionam ter em nossas mãos o que antes estava a quilômetros de distância (CARMO, 2012).

O computador interligado a internet extrapolou todos os limites da evolução tecnológica ocorrida até então, pois rompeu com as características tradicionais dos meios de comunicação em massa inventados até o presente momento, enquanto o rádio, o cinema, a imprensa e a televisão são elementos considerados unidirecionais, ou seja, são meios de comunicação em que a mensagem faz um único percurso, do emissor ao receptor, os sistemas de comunicação que estão interligados à internet propiciam aos usuários que ambos, emissor e receptor interfiram na mensagem.

Além disso, a rapidez com que a internet foi disseminada pelo mundo é enorme diante das outras tecnologias, pois, o rádio levou 38 (trinta e oito) anos para atingir um público de 50 (cinquenta) milhões nos Estados Unidos, o computador levou 16 (dezesseis) anos, a televisão levou 13 (treze) anos e a internet levou apenas 04 (quatro) anos para alcançar 50 (cinquenta) milhões de internautas. Essas novas tecnologias transformaram a vida e o cotidiano das pessoas, tanto em seu meio de

comunicação, como em todos os campos da sociedade.

Desde que a internet trouxe consigo uma série de funções que veio facilitar a vida das pessoas, não só a comunicação se tornou mais ágil e fácil, como se tornou um meio facilitador das atividades realizadas no nosso dia a dia, pois por intermédio desta tecnologia é possível fazer praticamente tudo que se tenha necessidade sem sair de casa, como por exemplo, a efetuação de compras, tanto de alimentos, como medicamentos, roupas, calçados, etc. Também pode-se realizar transações bancárias sem ter que ir até o banco, o que é um ato muito importante visto que perante os perigos de assalto conseguimos realizar funções dentro de casa sem que se coloque a própria vida em risco. O mais interessante ainda é poder realizar cursos à distância. Atualmente é possível se qualificar para o mercado de trabalho sem que aja a necessidade de ter que se deslocar até um determinado local. Tudo isso são apenas algumas das facilidades que a internet proporcionou a vida humana, e é quase impossível enumerar todos os dispositivos que se tem ao alcance graças a este advento tecnológico (CARMO, 2012).

Atualmente a tecnologia está tão evoluída que o telefone celular que antes era usado somente para a comunicação oral, já é usado para enviar mensagens eletrônicas, tirar fotos, filmar, gravar lembretes, jogar, ouvir músicas e até mesmo como despertador, mas não para por aí, nos últimos anos, tem ganhado recursos surpreendentes até então não disponíveis para aparelhos portáteis, como GPS, videoconferências e instalação de programas variados, que vão desde ler e-book (livro eletrônico) a usar remotamente um computador qualquer, quando devidamente configurado.

As ferramentas digitais apresentam uma extensa lista de oportunidades, a sociedade em geral vislumbra um período onde todos tem acesso por meio da internet a cursos não presenciais, materiais pedagógicos virtuais, acesso a biblioteca online, banco de dados compartilhados, interação por teleconferência, blogs e grupos de discussão, fatores esse que tornam possível a universalização do ensino superior, que imprescindivelmente é um fator de grande importância para o desenvolvimento de qualquer nação.

As tecnologias de informação e comunicação tem desempenhado um papel importante na comunicação coletiva, pois através dessa ferramenta a comunicação flui sem que aja barreira. Segundo Lévy (1999), novas maneiras de pensar e de conviver estão sendo elaboradas no mundo da informática.

Como podemos observar o avanço tecnológico se colocou presente em todos os campos da vida social, invadindo a vida do homem no interior de sua casa, na rua onde mora, e como na educação não poderia ser diferente, invadiu também as salas de aulas com os alunos, possibilitando que condicionasse o pensar, o agir, o sentir e até mesmo o raciocínio com relação às pessoas.

O movimento CTS (ciência, tecnologia, sociedade), trata do estudo das inter-relações entre a ciência, a tecnologia e a sociedade, busca entender os aspectos sociais do desenvolvimento técnico – científico, analisa os benefícios, consequências sociais e ambientais que podem causar, e também a busca por um maior envolvimento da população nas decisões que envolvem o contexto a qual pertencem, tornando-se assim um importante campo de trabalho voltado para a investigação acadêmica e para as políticas públicas (PINHEIRO, 2005, p.02).

As primeiras manifestações do movimento CTS (ciência, tecnologia e sociedade), ocorreram em países desenvolvidos apartir dos anos sessenta, pelas comunidades acadêmicas da época, que estavam descontentes e preocupadas com os problemas políticos e econômicos do desenvolvimento científico – tecnológico, onde foram levantadas as primeiras questões acerca das implicações éticas e sociais relacionadas ao uso da ciência e tecnologia (BAZZO,1988, p.11).

Muitos autores em seus estudos sobre CTS (ciência, tecnologia, sociedade) têm apresentado a importância para a educação dos aspectos históricos e epistemológicos da ciência e sua interdisciplinaridade na alfabetização em ciência e tecnologia. Eles têm demonstrado a necessidade de explorar os conhecimentos de forma a obter uma reflexão crítica mais ampla, são citados alguns como: Auler 2002, Bazzo 1998/2001/2003, Mortimer e Santos 2002, Pinheiro 2005, Pinheiro e Bazzo 2004, Pinheiro et al. 2007, entre outros.

Dessa forma, o enfoque CTS ganhou espaço no contexto educacional, visando à promoção do letramento científico e tecnológico, assim como ultrapassar conteúdos isolados, inclusos no currículo dos alunos sem a devida contextualização. Além disso, o enfoque CTS permite uma ação conjunta com as várias disciplinas que compõem o currículo, desenvolvendo um trabalho que leva o aluno a compreender a influência da ciência e da tecnologia e a interação entre elas.

É nessa perspectiva, que a necessidade de relacionar a ciência e a tecnologia com as demais instâncias sociais encontra respaldo nas várias competências constantes nos Parâmetros Curriculares Nacionais do Ensino Médio (PCNEMs), distribuídas entre as suas três áreas: Linguagens, Códigos e suas tecnologias; Ciências da Natureza, Matemática e suas tecnologias; Ciências Humanas e suas tecnologias (BRASIL, 1999).

METODOLOGIA

Esse trabalho foi resultado da aplicação do Projeto de Extensão da Universidade Estadual do Ceará – UECE, “Ciências, Tecnologia e Sociedade: Construindo aprendizagens Significativas”, na disciplina de ciência, tecnologia e sociedade (CTS) para alunos do curso de Química, entre o 2º e 5 semestre, tendo em torno de 19

participantes.

Durante a disciplina, foram ministradas demais palestras com exposição de material que puderam expandir os conceitos do CTS e temas específicos como: Lixo Nuclear, Desastres Ambientais, Uso de aplicativos e mídias sociais, Tecnologia nas Escolas, Biotecnologia, Nanotecnologia, Tecnologias do futuro, Impactos sociais de CTS, entre outros.

Ao final da disciplina foi aplicado um novo questionário, mais elaborado que investiga a crença e os conhecimentos dos indivíduos: o Questionário de Opiniões sobre a Ciência e a Tecnologia (COCTS) do Projeto Ibero-americano de Atitudes Relacionadas com Ciência, Tecnologia e Sociedade (PIEARCTS), baseado no modelo de respostas múltiplas e na escala de Likert, Vázquez et al. (2005). Com 30 perguntas e diversas alternativas para as quais o participante teve que atribuir uma numeração de 1 a 9 de acordo com o grau de concordância sobre a alternativa proposta. Para expressar esses resultados foi calculado o Índice Atitudinal (Ia) de todas as respostas com valores que vão de -1 a +1. Quanto mais positivo e próximo ao valor máximo (+1) for um índice, a atitude passa a ser considerada como mais adequada e informada, e quanto mais negativo e mais próximo estiver da unidade negativa (-1), representa uma atitude mais ingênua ou desinformada (ACEVEDO et al., 2001; MANASSERO et al., 2001). Neste trabalho das 30 questões do COCTS, utilizamos para analisar as questões 30111, 40221 e 40531, ambas relacionadas com a tecnologia e a aprendizagem e/ou aprimoramento desta:

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira questão (30111) foi questionado que diagrama representa melhor as interações mútuas entre Ciência, Tecnologia e Sociedade. A questão conta com sete itens que deveriam ser avaliados de acordo com o grau de concordância. Teve Índice Atitudinal Médio de 0,2877, gráfico 01.

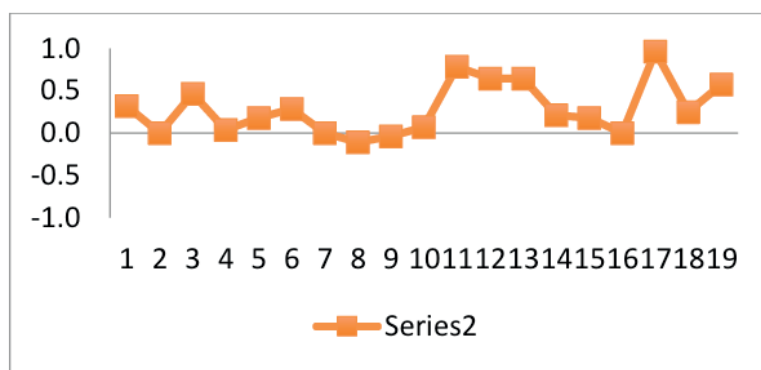


Gráfico 01 – Índice Global Atitudinal da questão F1 – 30111.

Dos 19 participantes apenas dois obtiveram índices atitudinais abaixo de zero, isso mostra que grande parte dos entrevistados conseguiram após o curso compreender e relacionar corretamente a interação entre Ciência, Tecnologia e Sociedade, percebendo a dinâmica e o fluxo de informação entre essa tríade. Ainda não é um índice ideal, mas deve-se levar em conta que ou não havia conhecimento prévio ou era um conhecimento restrito por parte dos participantes acerca do tema. No entanto, conseguem compreender que a interação não é linear onde as três vertentes se complementam e interagem influenciando uma a outra de maneira única e peculiar.

Na tabela abaixo se pode ver um resumo da porcentagem de concordância de cada item:

Item	A	B	C	D	E	F	G
Concordância (%)	52,63	31,58	73,68	42,1	84,47	84,21	10,52

Tabela 01 – índice de concordância por item de questão.

Analisando os itens percebeu-se que no item A, um pouco mais da metade, 52,63% dos participantes acreditam que a tecnologia deriva da ciência e só aí a segunda consegue manter contato e chegar até a sociedade. E no item B apenas 31,58% concorda que a ciência deriva da tecnologia (existe tecnologia para haver ciência). Embora sejam visões simplistas que devem ser melhoradas à medida que se compreende a verdadeira relação CTS, é interessante observar que a maioria acha que a Ciência é a provedora das ideias e que é através dela que a Tecnologia é desenvolvida onde a Sociedade é mera consumidora dos produtos originados das ideias desenvolvidas.

O item C teve 73,68% de concordância. É interessante porque neste item há uma tríplice relação entre os termos. Em um primeiro momento a sociedade influencia a ciência que vai produzir a tecnologia gerando o que a sociedade quer/precisa, mas em um segundo momento a tecnologia influencia/escraviza a sociedade que precisa de mais saberes científicos para produzir tecnologia, gerando um ciclo vicioso. Essa alternativa embora ainda contenha uma visão ingênua é mais elaborada que a visão linear das duas primeiras alternativas e mais próxima da verdadeira relação.

No item D também apresenta uma perspectiva simplória e 42,10% dos respondentes concordam que a sociedade influencia a ciência e a tecnologia; ou ainda que a tecnologia juntamente com a sociedade possa influenciar a ciência. Uma relação muito parecida com a do item C, e similar em equivalência. Uma possibilidade são os participantes acharem, ingenuamente, que a tecnologia é produzida pelos cientistas apenas para consumo da sociedade; quando há também um fluxo, onde

a própria sociedade exige que haja tecnologia para suprir sua crescente demanda.

O item E obteve 89,47% de concordância. Aqui os participantes acham que existe uma relação entre os três âmbitos, indicando uma visão mais realista e aceitável. Valor semelhante é observado no item F, quando 84,21% concordam que há uma maior relação entre a sociedade tecnologia, e entre a tecnologia e a ciência; afirmando assim que a tecnologia seria o elo principal que liga a ciência e a sociedade. O interessante é verificar que mesmo havendo ligação entre ciência e sociedade e que o intenso progresso das últimas décadas tem trazido, ainda há a visão de que fazer ciência é algo inalcançável, implicando que o cientista é visto como um ser isolado, super inteligente e inatingível; que faz parte da sociedade e que nunca é visto. Este item também indica uma visão mais real e aceitável.

Já o item G, apenas 2 participantes concordam com ele e acham que a sociedade está excluída da relação, caracterizando que a 89,46% compreendem que a sociedade é parte integrante e fundamental dessa composição.

A questão 40221 expõe as decisões morais. Conta com 6 itens e teve Índice Atitudinal Médio de 0,2017. Essa questão é dividida em outras duas afirmações: 1. Ciência e Tecnologia podem ajudar nas decisões morais e 2. Ciência e Tecnologia não podem ajudar nas decisões morais.

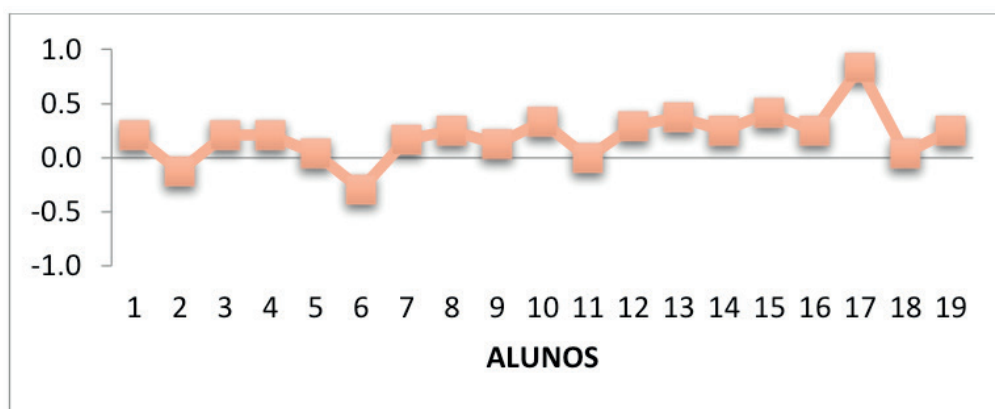


Gráfico 02 – Índice Global Atitudinal da questão F1 – 40221.

Novamente, dos 19 participantes apenas 2 obtiveram Índices Atitudinais abaixo de zero, mantendo assim uma atitude adequada compreendendo que as decisões devem ser tomadas pelas pessoas se essas obtiverem previamente as informações básicas; e que essas informações podem ajudar a confrontar os fatos repensando as atitudes e modos como a sociedade age. Compreendem que as descobertas e invenções da Ciência e suas possíveis aplicabilidades na área tecnológica dependem das decisões humanas envolvidas e que estas devem ser tomadas conscientemente baseadas no entendimento de cada um, as repostas positivas foram bem diferentes dos valores atitudinais médios visto por Silva (2012), quando aplicado o mesmo

questionários em alunos e professores do CEFET-RJ. Mesmo o item A sendo considerado plausível pelos juízes, o lag obtido foi de $-0,177$, ou seja, quanto mais próximo de -1 , menos informados os respondentes estão. Isso nos mostra que nossos alunos apesar de todas as dificuldades sociais que os rodeiam, estão bem informados sobre a evolução da Tecnologia para o bem comum.

Analisando a porcentagem de concordâncias dos itens avaliados, pode-se ter uma visão mais objetiva na Tabela 02.

Item	A	B	C	D	E
Concordância (%)	57,63	94,74	52,63	42,10	15,79

Tabela 02 – índice de concordância por item de questão.

Analisando mais atentamente, notou-se que o item A tem 57,89% de concordância, afirmando que a informação obtida pode ajudar a confrontar os dados e se tomar a melhor decisão. É um item considerado plausível.

Os 97,74% de concordância do item B afirmam que as pessoas devem decidir podendo se basear nas informações adquiridas. No entanto, as decisões devem ser unicamente das pessoas. Essa é uma atitude considerada já que por si só a C&T não podem decidir, sendo necessária a intervenção humana.

No item C pouco mais da metade dos participantes, 52,63% dos participantes acham que a ciência pode ajudar a decidir, pois algumas áreas são especializadas nos julgamento de atitudes e direcionamento de ações. Esse pensamento demonstra a dualidade da mente humana, a imprevisibilidade do ser humano; pois mesmo com todo o estudo já existente nem sempre é possível confirmar a ocorrência de uma atitude, embora áreas como a psicologia e a psicanálise já consigam trazer perfis adequados para várias situações.

O item D tem 10,53% de concordância, ou seja, 89,47% não concordam com este item; já que ele afirma que a ciência e tecnologia nada têm a ver com as decisões morais. Aqui fica claro, comprovando a resposta do item B, que a decisão cabe somente ao homem.

O item E também tem uma relação com o item B. Como vimos, no item B 94,74% concordaram que as pessoas devem tomar as decisões. Já o item E afirma que “somente com base em valores e crença de cada pessoa se pode decidir”. A diferença crucial está na palavra “somente”. Enquanto no item B a ciência e tecnologia ajudam a decidir moralmente as situações, o item E afirma que somente os conhecimentos das pessoas são necessários para se decidir, usa-se, portanto, os valores e crenças na decisão. Esse é um pensamento plausível já que as decisões são tomadas com base no que se acredita; no entanto devemos lembrar que os

valores e crenças mudam à medida que se tem contato com o mundo, e em nossa atual sociedade é quase impossível não manter esse contato.

No item F apenas 15,79% concordam com o item. É um item considerado ingênuo ou desatualizado, notando assim que os participantes estão antenados com a percepção que a ciência vem para agregar e unir as pessoas e não separá-las, e muito mesmo conduzir ao racismo; afinal já foi comprovado que todos os povos descendem de um ancestral comum.

Na terceira pergunta (40531) foi questionado se a tecnologia melhorará o nível de vida do país. Questão com seis itens e Índice Atitudinal Médio Global de - 0,1360, gráfico 03.

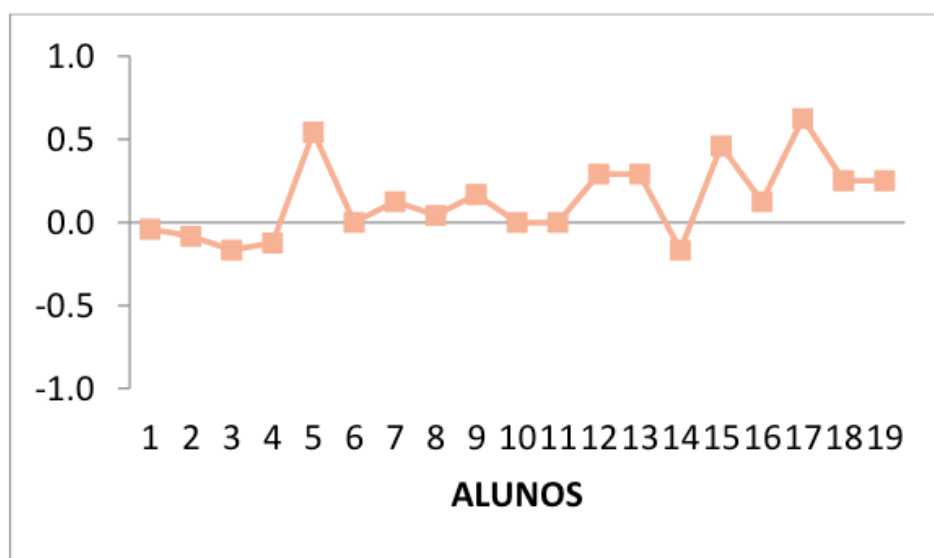


Gráfico 03 – Índice Global Atitudinal da questão F1 – 40531.

O item A apresentou 73,68% de concordância, assim a maioria dos participantes ainda creem que a tecnologia sempre melhorou o nível de vida e que esse processo irá continuar. No entanto, essa é uma visão irrefletida já que nota-se que desde a Primeira Revolução Industrial o homem tem aumentado a produção de bens variados e ao mesmo tempo tem perdido espaço para as máquinas. É notável que a qualidade de vida tem aumentado e se beneficiado com o crescimento da tecnologia do desenvolvimento científico, afinal nunca se viveu tanto e tão bem, mas até que ponto todo esse progresso irá nos levar? Quais serão as consequências para as gerações futuras?

O item B é um item com uma ideia plausível: "porque quanto mais sabemos, melhor podemos resolver os nossos problemas e cuidar de nós mesmos." Por um lado é aceitável tal pensamento, mas sabemos que a natureza humana é um pouco destrutiva: Será que sabemos mesmo resolver nossos problemas e cuidar de nós mesmo?

O item C traz uma visão ingênua e mais da metade dos participantes aceitou-a como verdadeira. É bem verdade que a tecnologia ajuda a tornar a vida mais agradável, mais eficiente e mais divertida; mas, novamente, devemos lembrar que postos de trabalho foram diminuídos, e que embora outros tenham sido criados para absorver a mão de obra abundante; com o crescente número de trabalhadores desempregados e aumento da população mundial no futuro, teremos trabalho para todos? Se na situação atual os que procuram trabalho já tem que se reinventarem para conseguir um trabalho honesto deve-se imaginar que a conjuntura futura não será tão amigável quanto 57,89% dos respondentes acham.

O interessante é que no item D, esse momento fica claro; pois se afirma que só aqueles que podem usar a tecnologia poderão usar a tecnologia, já que mais tecnologia poderá "destruir postos de trabalho e fará com que haja mais gente abaixo da linha de pobreza". E 78,95% responderam adequadamente. Isso contradiz a ideia do item passado. O que se nota é uma pequena contradição, já que as diversas nuances do item C não foram percebidas completamente.

O item E tem mais de 90% de concordância revelando, talvez, a real opinião dos respondentes: onde eles consideram que a "tecnologia tornaria a vida mais agradável e mais eficiente, mas também causaria mais contaminação, desemprego e outros problemas. O nível de vida pode melhorar, mas a qualidade de vida pode não melhorar."

O item F é um item considerado plausível, mas por conter uma ideia extremista apenas 31,58% dos participantes concordam com esse item. Entende-se que os participantes ou não compreenderam o questionamento ou o medo do uso inadequado da tecnologia é maior do que aparentava anteriormente, Tabela 03.

Item	A	B	C	D	E	F
Concordância (%)	73,68	26,32	57,89	78,95	94,74	31,58

Tabela 03 – índice de concordância por item de questão.

CONCLUSÃO

Observou-se que a interação da sociedade com a tecnologia está cada dia mais permanente no cotidiano, trazendo algumas perspectivas ruins no que diz respeito à substituição do homem por máquinas. Em contraposição tem-se o uso crescente da tecnologia como meio de comunicação colaborando assim de forma positiva.

A temática coloca de forma consciente de CTSA foi extremamente importante para ajudar a aprimorar os conceitos antes imaturos e tornar os cidadãos mais críticos e mais afinados às mudanças do meio. Os participantes puderam interagir e aguçar seus conceitos. Notou-se uma melhora em suas percepções, mas ainda há

conceitos a serem aprimorados, no entanto é um processo, que deve ser alimentado constantemente através de debates e discussões sobre os mais variados temas.

REFERÊNCIAS

- Auler, D. (2002). Interações entre Ciência-tecnologia-sociedade no contexto da formação de professores de ciências. Tese de Doutorado em Educação – Universidade de Santa Catarina, Brasil.
- Bazzo, W. A. (1998): Ciência, Tecnologia e Sociedade: e o contexto da educação tecnológica. Florianópolis: Editora da UFSC.
- Bazzo, W. A.; Pinheiro, N. A. M. P.; Castilho, R. M. C. F. S. (2004): **O contexto científico tecnológico e social acerca de uma abordagem crítico- reflexiva: perspectiva e enfoque**. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- Brasil, **Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e Tecnológica**. (1999) Parâmetros Curriculares Nacionais: ensino médio. Brasília: Ministério da Educação.
- Carmo, P. E. R. (2012) **As tecnologias de informação e comunicação (TICs) no contexto escolar**. (Trabalho de conclusão de curso – Especialização). Faculdade de Quatro Marcos – MT.
- Leite, D. (2000) Conhecimento social na sala de aula universitária e a auto formação docente. In: MOROSINI, Marília Costa (Org.). Professor do Ensino Superior: identidade, docência e formação. Brasília: Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas educacionais.
- Lévy, P. (1999) Cibercultura. São Paulo: Editora 34.
- Morin, E. (2003) Ciência com consciência. Editora Bertrand Brasil. Rio de Janeiro, Brasil.
- Pinheiro, N. A. M. (2005): Educação crítico – reflexiva para um ensino médio científico tecnológico: a contribuição do enfoque CTS para o ensino aprendizagem do conhecimento matemático. Tese de doutorado em educação. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- Pinheiro, N. A. M.; Silveira, R. M. C. F.; Bazzo, W. A. (2007): Ciência, tecnologia e sociedade: a relevância do enfoque CTS para contexto do ensino médio. Recuperado de: <http://www.scielo.br/pdf/ciedu/v13n1/v13n1a05.pdf>.
- Sampaio, M. N.; Leite, L. S. (2000). **Alfabetização tecnológica do professor**. Rio de Janeiro: Vozes.
- Santos, P. P. (2014). As TIC e o aluno digital: Construindo uma nova educação. (Monografia de Especialização) Escola de Aperfeiçoamento de Profissionais da Educação. Brasília
- Santos, W. L. P.; Mortimer, E. F. (2002): Uma análise de pressupostos teóricos da abordagem CTS (ciência tecnologia sociedade) no contexto da educação brasileira. Recuperado de: <http://www2.ufpa.br/ensinofts/artigos2/wildsoneduardo.pdf>.
- Silva, M. A. F. B. DA (2012). Crença em ciência e Tecnologia: Estudo do impacto de material ensino de CTS em Curso de EAD. Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio, PPCTE, Dissertação de Mestrado, 101 pg.
- Silveira, R. M. C. F.; BAZZO, W. (2009) Ciência, tecnologia e suas relações sociais: a percepção de geradores de tecnologia e suas implicações na educação tecnológica. Bauru, v. 15, n. 3, p. 681-694.
- Vázquez, A.; Manassero, M. A.; Acevedo, J. A. (2005). Quantitative analysis of complex multiple-choice items in Science Technology and Society: item scaling. *Revista Electrónica de Investigación Educativa*, 7(1), 1-29.
- Vázquez A.; Alonso, A.; Maciel, M. D.; Chrispino, A.; Manassero, M. A. (2011) A compreensão dos temas de ciência, tecnologia e sociedade no Brasil: análise comparativa com outros países do PIEARCTS. In: Santos, W. L. P.; Auler, D. (Org.). CTS e educação científica: desafios, tendências e resultados de pesquisas. 1ed. Brasília: Editora Universidade de Brasília, (1), 211-240.

ENSINO DE QUÍMICA PARA CEGOS E A FORMAÇÃO DOS FUTUROS PROFESSORES: UM BREVE RELATO DE PESQUISA DESENVOLVIDA EM INSTITUTO FEDERAL

Data de aceite: 16/12/2019

Caroline Oliveira Santos

Licencianda em Química

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo – Campus Barretos.

Ivan Pollarini Marques de Souza

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo – Campus Barretos.

RESUMO: O ensino de Química deve promover a capacitação do estudante em interpretar fenômenos e fatos do cotidiano sob a perspectiva científica. A Química é compreendida por diversos autores como uma ciência de elevado número de conceitos abstratos, sendo necessário elevado número de imagens que representem tais conceitos, transformando a ciência Química em uma ciência pautada no sentido da visão. A literatura ainda apresenta que o elevado número de conceitos abstratos transforma a Química em uma ciência de difícil aprendizado. A partir de 1996, com a LDB, o ensino passou a ser um direito de todos, e a inclusão passou a ocorrer, preferencialmente, em classes regulares. No presente trabalho apresentamos os principais dados obtidos em pesquisa realizada em Instituto Federal

de São Paulo, em classe regular de primeira série de ensino médio que apresentava aluna cega. A pesquisa permite a compreensão das dificuldades do desenvolvimento de materiais didáticos adaptados para o ensino de Química para cegos, bem como a importância da vivência da inclusão na formação dos futuros professores.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino de Química, Inclusão, Materiais Didáticos Adaptados.

CHEMICAL TEACHING FOR THE BLIND AND TRAINING OF THE FUTURE TEACHERS: A BRIEF REPORT OF RESEARCH DEVELOPED IN FEDERAL INSTITUTE

ABSTRACT: Chemistry teaching should promote the student's ability to interpret everyday phenomena and facts from a scientific perspective. Chemistry is understood by many authors as a science with a high number of abstract concepts, requiring a high number of images that represent such concepts, transforming the chemical science into a science based on the sense of vision. The literature also shows that the high number of abstract concepts makes chemistry a science that is difficult to learn. From 1996, with LDB, teaching became a right of all, and inclusion began to occur, preferably, in regular classes. In the present work we present the main data

obtained from a research carried out at the Federal Institute of São Paulo, in a regular first grade high school class that presented blind students. The research allows the understanding of the difficulties of the development of didactic materials adapted for the teaching of Chemistry for the blind, as well as the importance of the experience of the inclusion in the formation of the future teachers.

KEYWORDS: Chemistry Teaching, Inclusion, Adapted Teaching Materials.

1 | INTRODUÇÃO

O ensino de Química deve promover ao estudante a capacidade de interpretar os fenômenos e os fatos, presentes em seu cotidiano, baseados em teorias científicas (BRASIL, 2000). Para a promoção de tais objetivos, o ensino de Química é pautado em dois princípios fundamentais, sendo esses estabelecidos pelo Plano Nacional do Livro Didático (PNLD, 2014): Identidade e Processo. O conceito de identidade química perpassa as características dos átomos, elementos, substâncias e etc., enquanto que o conceito acerca do processo tratará do fenômeno químico e suas características, formas de escrita das equações relacionadas aos fenômenos e as peculiaridades de determinadas reações e/ou sequências de reações.

Para a compreensão da Ciência Química e atendimento das metas propostas para o ensino da Química o estudante deve ser apresentado à linguagem específica de química, sendo esta composta por símbolos de elementos, fórmulas e equações, e permitindo ao aluno que, uma vez apropriada dessa linguagem, tenha a possibilidade de expressar conceitos, pensamentos e interpretar efetivamente fenômenos de seu cotidiano segundo a perspectiva da química (GIBIN; FERREIRA, 2013).

Para Habraken (1996), a compreensão dos conhecimentos químicos depende das percepções, imaginações e processamento de informações visuais e, segundo histórico da disciplina Química apresentado por Schwahn e Neto (2011), o ensino de Química se desenvolveu como uma disciplina mista entre ciência pura e laboratorial, destinada para aqueles que pudessem ingressar na universidade e pautada na observação de evidências de fenômenos, como formação de precipitados coloridos, emissão de luz, liberação de gases e mudanças de cores, sendo uma ciência fundamentada na percepção visual.

A peculiaridade visual do ensino não é exclusiva do ensino de Química, como nos mostra Camargo, Scalvi e Braga (2001), onde afirmam que a visão é o sentido mais importante no processo de ensino e aprendizagem, sendo esse o sentido que rege as atividades desenvolvidas no ambiente escolar. Vasconcellos (1993), ressalta ainda que a percepção espacial, obtida por intermédio da visão, faz parte do cotidiano humano e não pode ser transcrita e comunicada pela linguagem convencional.

A partir do exposto na literatura entende-se que a escola é um local em que se

privilegia o sentido visual e a Química, com suas peculiaridades, fundamenta-se na observação visual e em conceitos abstratos, que segundo Lima e Lima-Neto (1999) e Silva, Braibante e Pazinato (2013), transformam a Química em uma disciplina de elevado grau de dificuldade para estudantes do Ensino Médio. Todas essas situações são fatores que promovem maiores dificuldades na inserção de alunos com Necessidades Especiais Educacionais (NEE), principalmente para alunos cegos.

A partir de 1996, com a Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (BRASIL, 1996) a educação passou a ser considerado direito a todos, apresentando em seu artigo 58 a garantia de inclusão escolar, na educação básica, das pessoas com necessidades educacionais especiais, devendo essa ser realizada, de preferência, na rede regular de ensino.

Para Schwahn e Neto (2011), a inclusão de alunos com necessidades especiais em classes regulares promove, na comunidade escolar, a ressignificação de valores ligados à cidadania, promovendo a vivência com a diversidade e promovendo a formação cidadã por parte dos colegas. Mas, segundo os mesmos autores, para que uma escola seja realmente inclusiva são necessárias as atuações, em conjunção, do corpo docente, direção escolar e família, promovendo a formação significativa do aluno com necessidades especiais, e segundo Ferreira (2007), as NEE devem ser atendidas em toda sua trajetória escolar, sendo essas no acesso, ingresso, permanência e saída.

Apesar de leis que garantam a inclusão estudantil, a real inclusão muitas vezes não ocorre, mesmo o aluno ingressando na escola. Segundo Pacheco e Costas (2006), a formação docente é um dos maiores obstáculos para a inclusão de alunos com NEE, uma vez que muitos professores não apresentam conhecimento mínimo acerca da inclusão e somente buscam informações sobre processos inclusivos quando se deparam com alunos com NEE em sala de aula.

Para Camargo e Silva (2006) é muito comum ocorrerem dois tipos de exclusão por parte do docente. A primeira exclusão ocorre pela preocupação excessiva do professor com o aluno com necessidades especiais, visualizando apenas a deficiência do aluno e oferecendo mais atenção para o aluno com NEE do que para os alunos sem necessidades especiais, acabando por excluir os demais alunos para promover a inclusão. A segunda forma de exclusão se dá pela não atenção ao aluno com necessidades especiais, sendo esse deixado de lado na participação da sala de aula e sendo mascarada pelo discurso do não preparo docente para a atuação com as necessidades especiais do aluno. Tais situações antagônicas promovem a dificuldade na atuação docente em relação a turmas com alunos com NEE.

Segundo Schwahn e Neto (2011), uma das formas de combater essas dificuldades se dá na formação inicial do futuro docente, bem como na formação continuada, fornecida pela escola e associações parceiras. Schwahn e Neto (2011), ressaltam

que a formação inicial e continuada deva ser realizada em todos os segmentos internos a escola, não sendo exclusividade para o corpo docente, para que assim possa ser elaborada a escola realmente inclusiva. Outra forma para o combate à exclusão é proposto por Retondo e Silva (2008), segundo os autores os licenciados em química deveriam desenvolver atividades em instituições de educação especial e/ou em salas de aulas com alunos com NEE, possibilitando ao futuro docente a vivência e a reflexão sobre as necessidades especiais, bem como a elaboração de estratégias e metodologias para o ensino inclusivo da Química.

Para que um aluno com deficiência visual tenha condições de aprender o professor deve ter atenção diferenciada em sua prática de ensino; elaborações e/ou adaptações de materiais de ensino e avaliações; e adaptações escolares para atender as necessidades educativas específicas de aluno com NEE.

Para o presente trabalho se faz necessária a definição de deficiência visual, bem como as diferenciações internas entre cego e baixa visão. A deficiência visual representa qualquer limitação da visão, sendo conceito abrangente e que engloba não só a cegueira como também a baixa visão. Estas alterações na visão podem ser devidas a vários fatores como: fisiológicos, neurológicos, congênitos ou adquiridos de maneira accidental, e, segundo Costa, Neves e Barone (2006), o deficiente visual se encontra em quadro irreversível, mesmo sendo submetido a procedimentos clínicos e/ou cirúrgicos. Apesar da deficiência e de eventuais limitações, o deficiente visual é capaz de aprender e ensinar (LOMÔNACO; NUNES, 2010; SÁ; CAMPOS; SILVA, 2007).

Segundo Aragão (2012), o instituto Benjamin Constant, define como pessoas cegas aquelas que apresentam ausência total da visão, até perda parcial da visão, tendo seu processo de aprendizagem possibilitado por meio de outros sentidos, enquanto que pessoas com baixa visão apresentam a diminuição da capacidade óptica, podendo ou não se tornar em cega.

Para o ensino de alunos cegos a literatura ressalta a importância da descrição e o relevo das imagens. O aluno cego percebe pelo tato o que permite sentir as formas, texturas, tamanhos, pesos, volumes, pressão, dureza, densidades, além de permitir a análise de gráficos e figuras em alto relevo. Esta percepção é feita geralmente em partes para depois formar a imagem mental total. A interpretação das representações gráficas em relevo varia de acordo com a aptidão tátil de cada um, e o manuseio de diferentes materiais possibilita o treinamento da percepção e o entendimento (FERNANDES, 2014).

Assim, a representação gráfica em relevo é uma forma de linguagem que permite aos alunos o acesso à informação e proporciona maior estímulo para a aprendizagem, integrando os que possuem diferentes capacidades de percepção. Neste sentido, as imagens em relevo devem ser escolhidas e confeccionadas de

maneira a proporcionar significação tátil e visual, além de serem acompanhadas de legendas ou explicações verbais para auxiliar na interpretação da imagem (OLIVEIRA, 2014). Segundo Vasconcellos (1993), as imagens táteis permitem ao aluno cego compreender a percepção espacial no ensino de química.

O cego, geralmente, utiliza o sistema Braille para leitura e interpretação de gráficos, tabelas, diagramas, mapas e outras informações adaptadas em relevo. Entretanto a Química possui uma linguagem própria, teorias e modelos específicos, que explicam os materiais e fenômenos macro e microscópicos, e que dependem em grande parte de estímulos visuais, requerendo recursos humanos e materiais especializados (JOHNSTONE, 1982; MORTIMER; MACHADO; ROMANELLI, 2000; RAPOSO; CARVALHO, 2005).

Nesse sentido o presente trabalho apresenta os dados mais importantes obtidos em pesquisa desenvolvida em Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, onde o professor-pesquisador, junto de aluna Licencianda em Química, desenvolveu materiais didáticos adaptados para o ensino de Química de aluna cega, promovendo a dupla formação: a formação da aluna cega, nos conceitos químicos de ensino médio; e a formação da futura professora, preparando-a para possibilidades de ensino futuro.

2 | OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivos gerais (I) a adaptação de materiais didáticos para o ensino de Química de aluna cega da primeira série de ensino médio integrado a informática e (II) o estudo e vivência do processo de inclusão na formação de Licencianda em Química.

Em relação a adaptação de materiais para o ensino de química para aluna cega foram propostos como objetivos específicos (a) elaboração de materiais didáticos, (b) avaliação do material didático por parte da aluna cega e da equipe de desenvolvimento e (c) a análise da dinâmica de sala de aula em relação a inclusão. Para o estudo e vivência do processo de inclusão, a presente pesquisa contou com as observações e depoimentos da Licencianda em relação a vivência da construção de materiais, preparos de aulas, atendimento individualizados e dinâmica de sala de aula.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia selecionada foi pesquisa-ação, uma vez que os pesquisadores se encontravam inseridos ao meio de observação, promovendo modificações no meio e permitindo que os pesquisadores reavaliassem suas ações e promovessem

novas investigações.

A pesquisa foi desenvolvida por um ano junto a turma de primeira série de ensino médio integrado em informática que apresentava uma aluna cega e sendo o presente pesquisador o professor ministrante da disciplina Química. A convite do professor-pesquisador uma aluna de Licenciatura em Química ingressou como aluna de Iniciação Científica.

A organização da pesquisa se deu em quatro momentos distintos e simultâneos, sendo esses (1) Reunião da equipe de pesquisadores para elaborar a aula para a turma com aluna cega; (2) Elaboração de materiais adaptados para o ensino de Química da aluna cega; (3) Aula com aplicação de materiais desenvolvidos em (2); (4) Avaliação do material por intermédio de entrevista da aluna cega. Após a entrevista junto a aluna cega era possível saber quanto do conteúdo tratado na aula a mesma havia absorvido e se o material havia sido validado ou refutado, em caso de validação a matéria continuava sem alterações, começando-se um novo ciclo, já se o material fosse refutado esse deveria ser reelaborado e aplicado novamente, em horário diferente da aula regular. A figura 1 apresenta a sequência utilizada na metodologia da pesquisa.

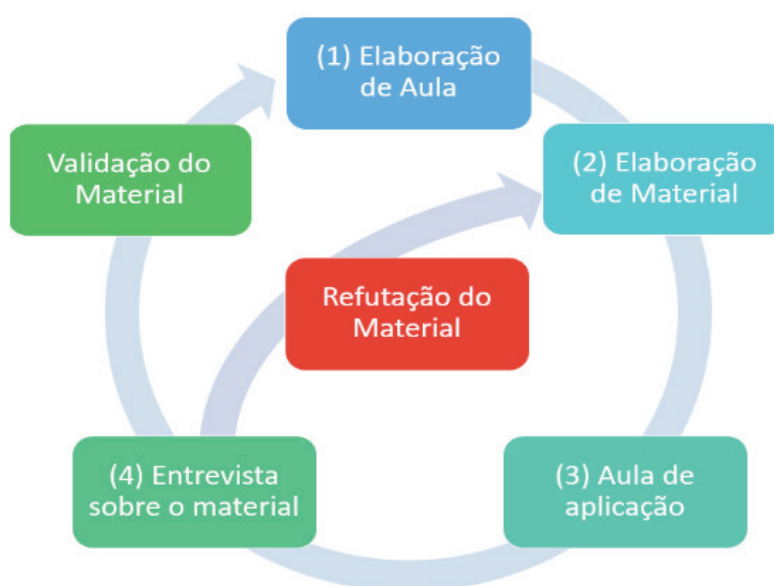


Figura 1 – Fluxograma Metodológico

Fonte: Próprio do Autor

Na elaboração de materiais optou-se pela utilização de materiais de baixo custo e/ou reutilizáveis, sendo os mesmos escolhidos para não apresentarem periculosidade à aluna cega, sempre evitando-se materiais cortantes, lixas, metalizados e materiais pequenos que poderiam se desprender e serem levados ao olho.

Foram elaborados materiais táteis para o ensino de atomística, sistemas e misturas, métodos de separação, substâncias simples e compostas, estados físicos da matéria e distribuição eletrônica. Serão apresentados os dados obtidos para estados físicos e estudo dos átomos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados os dados obtidos em relação aos materiais desenvolvidos para ensino de aluna cega sobre atomística e estados físicos, assim como trechos significativos dos relatos da Licencianda-pesquisadora em relação a importância da presente pesquisa na futura formação docente.

Para o estudo dos estados físicos foram elaborados materiais táteis estáticos, bem como materiais móveis. Para o estado sólido foram desenvolvidos materiais estáticos que visavam apresentar a organização atômica/molecular das substâncias, sendo as mesmas realizadas na forma tridimensional. Na Figura 2 é apresentada uma das estruturas criadas para o ensino do estado sólido e suas características, permitindo que a aluna cega movimente o material e a partir do tato compreenda sua organização.



Figura 2 – Material Didático para ensino do estado sólido para alunos cegos

Fonte: Próprio do Autor

Para explicação do movimento aleatório e ocupação do volume de um líquido foi proposta a criação de material utilizando pequenas esferas de isopor em uma caixa de sapato, sendo que as esferas ocupavam todo o fundo da caixa e se movimentavam com certa liberdade, permitindo a aluna compreender que as substâncias que se encontram nesse estado tendem a movimentar-se com certo grau de liberdade e adequar-se ao volume do recipiente que o contém. Já para apresentar a ideia da desordem dos gases e seu movimento caótico, construímos um sistema formado com motor de secador de cabelo, grade de proteção e tubo de PVC, sendo esse preenchido com pequenas esferas de isopor e, ao ser ligado, fazia com que as pequenas esferas se movimentassem caoticamente.

Para compreender a aleatoriedade do movimento de gases a aluna cega colocava seu braço dentro do sistema, sentindo os movimentos das esferas contra sua pele, e para os alunos videntes foi instalado uma janela de acrílico, onde era possível observar as esferas se movimentando (FIGURA 3).

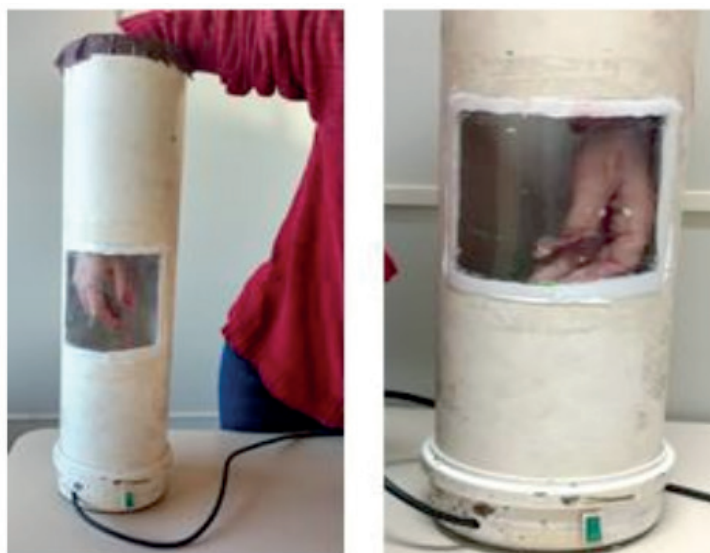


Figura 3 – Material Didático Simulado para o ensino do estado gasoso

Fonte: Próprio do Autor

Todos os materiais referentes ao estudo do estado físico apresentaram elevada aceitação pela aluna cega e pelos alunos videntes, que se mostravam interessados em manusear os materiais desenvolvidos para a colega. A aluna cega apresentou elevada compreensão dos sistemas e demonstrou elevada surpresa e felicidade ao manusear os materiais tridimensionais. Após a explicação da teoria do movimento caótico e a experimentação do sistema de simulação dos gases, a aluna, relatou “o movimento caótico nunca foi tão claro, uma coisa é a teoria e outra é sentir. Depois de sentir eu consigo imaginar os gases se movimentando”.

Para o ensino dos modelos atômicos foram necessárias as criações de materiais táteis que tratassem de experimentos que promoveriam as modificações

dos modelos atômicos, uma vez que o professor-pesquisador opta pelo ensino na perspectiva histórica. Foram elaborados materiais táteis para o modelo atômico de Dalton, Thomson e Bohr (FIGURA 4), sendo o modelo de Rutherford tratado com materiais disponibilizado pelo Instituto Benjamin Constant.

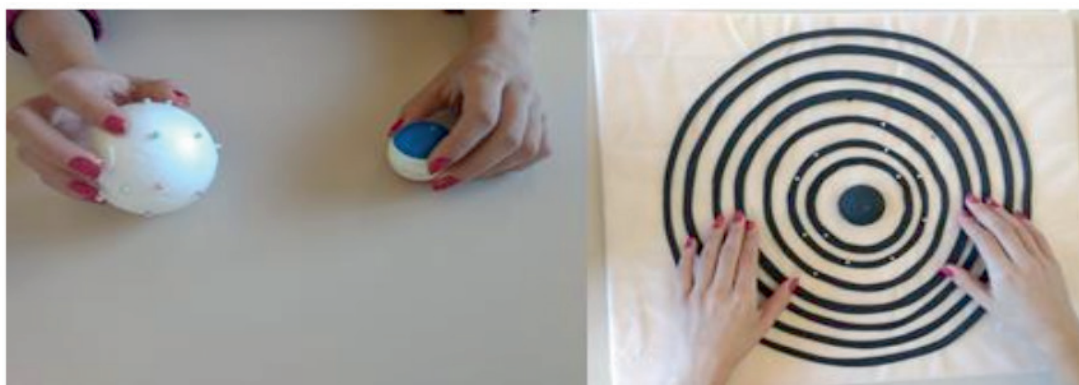


Figura 4 – Material Didático Adaptado para o ensino de Modelos Atômicos para aluna Cega

Fonte: Próprio do Autor

Para explicação dos experimentos que deram origem a novos modelos atômicos foram elaborados materiais táteis que simulavam a ampola de Crookes, o experimento da determinação dos tipos de radiação e o experimento de Geiger e Marssden.

Para a ampola de Crookes foram construídos dois materiais distintos, sendo o primeiro material, figura 5, construído para apresentar os dados obtidos em relação aos raios catódicos conseguirem movimentarem uma pequena ventoinha interna a ampola.

Para sua aplicação em sala de aula, optou-se por apresentar pequeno vídeo demonstrativo do experimento para os alunos videntes, enquanto que a aluna cega era acompanhada pela Licencianda-pesquisadora, que explicava o experimento e simulava o movimento da ventoinha.



Figura 5 – Material Didático Adaptado para o ensino do experimento da Ampola de Crookes

Fonte: Próprio do Autor

O segundo material da Ampola de Crookes, figura 6, apresentava a dispersão dos raios catódicos ao redor de um aparato interno a ampola, demonstrando que era formada uma sombra e que essa se movimentava em relação a um ímã, indicando que os raios catódicos apresentavam carga.

A apresentação do material ocorreu enquanto o professor apresentava o segundo vídeo demonstrativo à classe, sendo a aluna cega acompanhada das Licenciandas-pesquisadoras, que apresentavam o experimento e seus resultados.

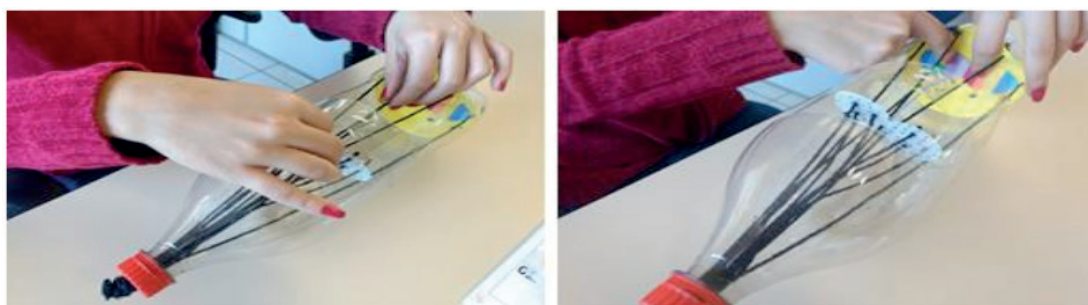


Figura 6 – Material Didático Adaptado para o ensino do experimento da Ampola de Crookes

Fonte: Próprio do Autor

Após apresentar os experimentos para os alunos videntes e para a aluna cega o professor-pesquisador conduzia a turma ao debate sobre as possíveis conclusões em relação aos experimentos, sendo que a aluna cega participava efetivamente dos debates e das conclusões científicas acerca dos experimentos.

Quando a turma chegava nas conclusões necessárias, o professor-pesquisador perguntava se o modelo vigente na aula conseguiria explicar aqueles dados obtidos e se o mesmo deveria ser reformulado ou não, promovendo grande debate e interação entre os alunos, e cabendo aos mesmos concluir se era ou não necessário a elaboração de um novo modelo atômico.

Para o ensino do modelo atômico de Rutherford, foram adaptados os experimentos da determinação dos tipos de radiação (FIGURA 7), elaborado por Rutherford em 1899, e o famoso experimento de Geiger-Marsden, orientados por Rutherford e realizado em 1911 (FIGURA 8).

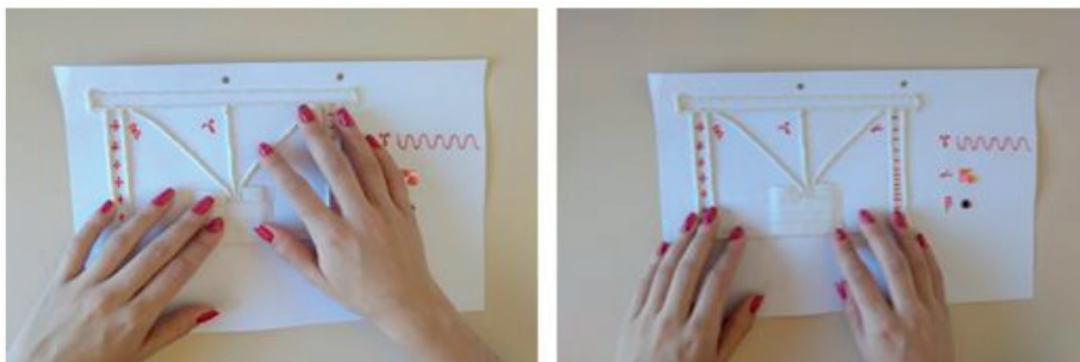


Figura 7 – Material Didático Adaptado para o ensino do experimento da determinação dos tipos de radiação

Fonte: Próprio do Autor



Figura 8 – Material Didático Adaptado para o ensino do experimento de Geiger e Marsden.

Fonte: Próprio do Autor

A compreensão dos modelos atômicos, bem como as modificações entre os mesmos, e os experimentos realizados foram bem assimilados pela aluna cega. Durante todo o processo de ensino houveram adaptações de materiais didáticos e avaliações, sendo necessárias muitas horas para sua elaboração, avaliação e validação. Sempre após a aula, a aluna cega era entrevistada, pela Licencianda-pesquisadora, em relação a dinâmica da aula e o uso do material, indicando se o mesmo havia ou não permitido que a aluna compreendesse determinado conceito tratado na aula. Todos os materiais apresentados nesse capítulo apresentaram elevada aceitação pela aluna cega.

Durante toda a pesquisa a Licencianda-pesquisadora realizava anotações sobre a aula, os materiais e as entrevistas. Ao final da pesquisa foi solicitado a Licencianda que elaborasse um pequeno relato sobre a pesquisa e quais eram os fatos mais relevantes para a formação de futuros professores de Química.

Para a Licencianda-pesquisadora o desenvolvimento da presente pesquisa promoveu um olhar mais atento em relação ao aluno com NEE e as dificuldades para a elaboração dos materiais táteis. Em relação a se sentir segura para atuar no futuro em turma com alunos cegos, a aluna afirma que se sente segura e sem

medo, uma vez que sabe minimamente como elaborar aulas e materiais adaptados, demonstrando que a pesquisa apresentou elevada importância na formação da futura professora.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A construção de materiais didáticos adaptados para o ensino de Química para alunos cegos demanda muitas horas e cuidados. No presente trabalho conseguimos criar materiais didáticos adaptados de elevada aceitação, por parte da aluna cega, e a promoção da inclusão em sala de aula, gerando uma maior autonomia e participação da aluna cega no processo de ensino-aprendizagem.

Ressaltamos ainda a importância da presente pesquisa na formação de futura docente, permitindo que a mesma desenvolvesse habilidades na construção de materiais e elaborassem roteiros didáticos voltados para o processo inclusivo. Entendemos que essa seja uma área pouco explorada por pesquisadores da área Química, uma vez que são encontrados poucos trabalhos referentes ao tema, sendo assim uma área de potencial exploração e promoção da inclusão social.

REFERÊNCIAS

- ARAGÃO, A. S. **O ensino de Química para alunos cegos: possibilidades e desafios a partir da Pedagogia Histórico-Crítica.** Encontro Nacional de Didática e Práticas de Ensino - UNICAMP - Campinas - 2012
- BRASIL. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 dez. 1996. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9394.htm>. Acesso em: 03 de out. de 2019.
- _____. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros Curriculares Nacionais: Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias.** Parte III. Brasília: MEC, 2000.
- _____. Ministério de Educação. **Guia do Livro Didático PNLD 2015 Ensino Médio - Química**, Brasília, 2014.
- CAMARGO E. P., SCALVI L. V. A., BRAGA T. M. S. **O Ensino de Física e os Portadores de Deficiência Visual: Aspectos Observacionais Não-Visuais de Questões Ligadas ao Repouso e ao Movimento dos Objetos.** In: NARDI, R. (Org.), Educação em Ciências da Pesquisa à Prática docente, Ed. Escrituras, V. 3.2001.
- CAMARGO, E.P., SILVA, D., **O ensino de Física no contexto da deficiência visual: Análise de uma atividade estruturada sobre um evento sonoro- posição de encontro de dois móveis.** Revista Ciência & Educação, v. 12, n. 2, p. 155-169, 2006.
- COSTA, L.G, NEVES, M.C.D, BARONE, D.A.C, **O ensino de Física para deficientes visuais a partir de uma perspectiva fenomenológica**, Ciência e Educação, v. 12, n. 2, p. 143-153, 2006
- FERNANDES, T. C. **Ensino de química para deficientes visuais: a importância da experimentação e dos programas computacionais para um ensino mais inclusivo.** Dissertação

(Mestrado em Formação Científica, Educacional e Tecnológica). 2014. 88 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FERREIRA, S. L. Ingresso, permanência e competência: uma realidade possível para universitários com necessidades educacionais especiais. **Revista Brasileira de Educação Especial**, Marília, v. 13, n. 1, p. 43-60, 2007.

GIBIN, G.B.; FERREIRA, L.H. **Avaliação dos estudantes sobre o uso de imagens como recurso auxiliar no ensino de conceitos químicos**, Química Nova na Escola, v.35, n.1, p.19-26, 2013.

HABRAKEN, C.L. **Perceptions of chemistry**: Why is the common perception of chemistry, the most visual of sciences, so distorted? *Journal of Science Education and Technology*, v.5, n.3, p.193-201.1996.

JOHNSTONE, A. H. **Macro and microchemistry**. *The School Science Review*, v. 64, n. 227, 1982.

LOMÔNACO, J. F. B.; NUNES, S. **O aluno cego**: preconceitos e potencialidades. *Psicologia Escolar e Educacional*. *Psicol. Esc. Educ.* v.14, n.1, 2010.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H.; ROMANELLI, L. I. **A proposta curricular de Química do estado de Minas Gerais**: fundamentos e pressupostos. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 273-283, 2000.

OLIVEIRA, U. F. C. **Representação gráfica para a pessoa com deficiência visual**: limites e possibilidades de aprendizagem por meio do desenho. Dissertação (Mestrado em Desenho, Cultura e Interatividade). 2014. 128 f. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2014.

PACHECO, R. V.; COSTAS, F. A. T. O processo de inclusão de acadêmicos com necessidades educacionais especiais na Universidade Federal de Santa Maria. **Revista Educação Especial**, Santa Maria, n. 27, p. 151-170, 2006. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/educacaoespecial/article/view/4360>>. Acesso em: 02 out. 2019.

RAPOSO P. N.; CARVALHO, E. N. S. de. **Inclusão de alunos com deficiência visual**. Ensaio Pedagógico: construindo escolas inclusivas. MEC. Brasília, 2005.

RETONDO, C.G. e SILVA, G.M. **Ressignificando a formação de professores de química para educação especial e inclusiva**: uma história de parcerias. *Quím. nova esc. – São Paulo-SP, BR.*, n. 30, p. 27-33, 2008.

SÁ, E. D.; CAMPOS, I. M.; SILVA, M. B. C. **Atendimento Educacional Especializado**: Deficiência Visual. Brasília: SEESP / SEED / MEC, 2007. Disponível em: http://portal.mec.gov.br/seesp/arquivos/pdf/aee_dv.pdf. Acesso em: 01 jun. 2017.

SCHWAHN, M. C. A.; NETO, A. S. A. (2011). **Ensinando Química para alunos com deficiência visual**: uma revisão de literatura. *Anais VIII ENPEC*, resumo 1557-1

SILVA, G. S. BRAIBANTE, M. E. F.; PAZINATO, M. S. **Os recursos visuais utilizados na abordagem dos modelos atômicos**: uma análise nos livros didáticos de Química. *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, v.13, n.2, 2013.

SORDI, M. R. **A prática de avaliação do ensino superior**. Editora Cortez, 135 p.1995.

VASCONCELLOS, R. **A Cartografia Tátil e o Deficiente Visual**: Uma avaliação das etapas de produção e uso do mapa. Tese de Doutorado. Orientador: Prof. Dr. José Roberto Tarifa. FFLCH – USP, 1993.

ESTUDO SOBRE AS RELAÇÕES ENTRE AS FUNÇÕES PSICOLÓGICAS SUPERIORES E OS PROCESSOS DE ELABORAÇÃO DE CONCEITOS CIENTÍFICOS

Data de aceite: 16/12/2019

Mayla Eduarda Rosa

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto

Ribeirão Preto - São Paulo

Joana de Jesus de Andrade

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto

Ribeirão Preto - São Paulo

RESUMO: O conhecimento científico é, por natureza, sistematizado, complexo, generalizante e produto do desenvolvimento histórico, de forma que sua apropriação consiste em uma atividade especificamente humana. Sendo assim, os processos de elaboração de conceitos científicos são intrínsecos ao desenvolvimento psicológico humano. Diante disso, o objetivo desse trabalho é estudar as relações entre as funções psicológicas superiores e os processos de elaboração conceitual no contexto do ensino de ciências, partindo do pressuposto de que a efetivação do ensino de ciências e a apropriação de conceitos é um processo que só ocorre mediante o exercício das funções superiores. Trata-se de um ensaio reflexivo e argumentativo acerca dos pressupostos teóricos que sustentam as relações entre as funções psicológicas

superiores e os processos de elaboração conceitual, cuja compreensão pode contribuir para a apreensão de questões a respeito do elevado nível de abstração exigido pelas ciências naturais, bem como sua linguagem científica própria.

PALAVRAS-CHAVE: Funções Psicológicas Superiores, Processos de Elaboração Conceitual, Ensino de Ciências.

ABSTRACT: The nature of scientific knowledge is systematized, complex, generalizing, and the product of historical development, so that its appropriation consists of a specifically human activity. Thus, the scientific conceptual elaboration processes are intrinsic to human psychological development. Given this, the objective of this work is to study the relationships between the higher psychological functions and the conceptual elaboration processes in the context of science teaching, assuming that the realization of science teaching and the conceptual appropriation is a process that only occurs through the exercise of the higher functions. It is a reflective and argumentative essay about the theoretical assumptions that underlie the relationships between higher psychological functions and conceptual elaboration processes, whose understanding may contribute to the apprehension of questions about the high level of abstraction required by

the natural sciences, as well as its own scientific language.

KEYWORDS: Higher Psychological Functions, Conceptual Elaboration Processes, Science Teaching.

1 | INTRODUÇÃO

O cerne desse trabalho consiste em compreender as possíveis relações entre as funções psicológicas superiores (FPS) e os processos de elaboração de conceitos científicos (PECC), partindo do princípio de que a efetivação do ensino de ciências e a apropriação de conceitos são processos que só ocorrem mediante o exercício das funções superiores (DEL RÍO e ÁLVAREZ, 2013). Nesse sentido, considera-se pertinente esclarecer alguns aspectos a respeito das FPS, como também da natureza do conhecimento científico no contexto do ensino de ciências naturais. Tais esclarecimentos indicam o vínculo desse trabalho com a linha temática linguagem e cognição, uma vez que se trata de um ensaio reflexivo e argumentativo, para análise da significação de palavras e expressões utilizadas no meio científico e em sala de aula, especificamente FPS e PECC.

Os PECC requerem um elevado nível de abstração, além disso, a linguagem científica tem características próprias, cuja apropriação é um dos objetivos do ensino de ciências. Recorrendo a Gonçalves (1996, p.55), com o exemplo da Química: “A Química tem uma linguagem própria, uma simbólica própria, propriedades ocultas e transformações. Uma escrita decifrável, fórmulas, grafismos, insuficiências e níveis de significância. ” Através desse exemplo é possível perceber o quanto a apropriação da linguagem científica e a elaboração de conceitos científicos são processos complexos e esse trabalho permite compreender que as FPS contribuem significativamente para apreender essas questões.

2 | FUNÇÕES PSICOLÓGICAS SUPERIORES

Quando a psicologia passou a ser considerada uma disciplina científica, a psicologia geral estudava as funções superiores nos adultos e a psicologia evolutiva estudava o desenvolvimento funcional da criança, incluindo tanto as funções naturais como as superiores (DEL RÍO e ÁLVAREZ, 2013).

As funções complexas ou superiores eram caracterizadas pelas funções características apenas dos humanos, como “[...] a linguagem, o desenho infantil, a leitura e a escrita, as operações matemáticas, o pensamento lógico, a formação de conceitos, e a concepção do mundo da criança (construção da realidade) [...] ” (DEL RÍO e ÁLVAREZ, 2013, p. 16) (tradução e grifo nossos). Nota-se nessa citação que a formação de conceitos era considerada como uma das funções superiores, o que

já estabelece logo de início uma relação entre as funções psicológicas superiores (FPS) e os processos de elaboração de conceitos científicos (PECC).

De acordo com Vigotski (2004, p. 93), “no comportamento do homem surge uma série de dispositivos artificiais dirigidos para o domínio dos próprios processos psíquicos”. Esses dispositivos artificiais podem ser entendidos como instrumentos psicológicos, dispositivos sociais que modificam as funções psicológicas quando inseridos no processo de comportamento, tanto que:

Como exemplo de instrumentos psicológicos e de seus complexos sistemas podem servir a linguagem, as diferentes formas de numeração e cálculo, os dispositivos mnemotécnicos, o simbolismo algébrico, as obras de arte, a escrita, os diagramas, os mapas, os desenhos, todo tipo de signos convencionais etc. (VIGOTSKI, 2004, p. 93).

Os exemplos de instrumentos psicológicos citados por Vigotski representam de maneira clara, muitos dos requisitos inerentes à compreensão e interpretação das ciências naturais, além disso, como já mencionado, sua inserção no processo de comportamento modifica as funções psicológicas. Sendo assim, os instrumentos psicológicos (ou signos) influenciam tanto as FPS quanto os PECC.

O comportamento humano se constitui de processos de comportamento naturais (comuns aos animais) e comportamentos artificiais ou instrumentais (específicos dos humanos, produto do desenvolvimento histórico). Sendo que “ [...] os atos artificiais são precisamente os mesmos atos naturais, que podem ser decompostos até o fim e reduzidos a estes últimos [...] ” (VIGOTSKI, 2004, p. 94).

Partindo desse pressuposto, as FPS podem ser entendidas como formas superiores de memória, atenção, pensamento verbal ou matemático entre outras funções que estão relacionadas com a maneira com a qual “ [...] o homem maneja as propriedades naturais de seu tecido cerebral e como controla os processos que nele ocorrem [...] ” (VIGOTSKI, 2004, p. 95), processando as operações psíquicas necessárias para a resolução de um problema.

Diante disso, fica claro que as FPS são imprescindíveis para os PECC (dentre eles os conceitos das ciências naturais), uma vez que a natureza da ciência se fundamenta na elaboração de métodos e aplicação de princípios para a resolução de problemas, o que demanda a utilização de instrumentos psicológicos, caracterizando-a como uma atividade especificamente humana.

3 | CONHECIMENTO CIENTÍFICO

O conhecimento científico tem especificidades em relação a outras fontes de conhecimento, uma vez que ele se constitui do conjunto de explicações e conceitos considerados lógicos e razoáveis, fundamentados em constructos teóricos,

desenvolvidos ao longo da história cultural, cuja complexidade é sintetizada por uma terminologia científica razoavelmente estável, que compacta informações de maneira precisa, e as afirmações são, na medida do possível, generalizáveis, podendo ser aplicadas em diferentes contextos (BIZZO, 2002).

No desenvolvimento psicológico a realidade na consciência humana sofre cada vez mais “intervenções simbólicas” (OLIVEIRA, 2009, p. 243) e, considerando que “ [...] o conhecimento científico tem uma clara preferência pelo abstrato e pelo simbólico [...]” (BIZZO, 2002, p. 25), os PECC são intrínsecos ao desenvolvimento psicológico.

A compreensão de como um conteúdo científico é dominado por um aprendiz requer uma explicitação da histórico-gênese (história virtual do conceito) das operações envolvidas com o conceito em questão, ou seja, compreender quais foram os instrumentos psicológicos concretos que permitiram às culturas primitivas e aos homens da ciência ao longo da história ter acesso a tais conceitos pela primeira vez (VIGOTSKI, 2004).

Essa compreensão é algo urgente, pois “ [...] a democratização do ensino de ciências, objetivo declarado de muitos governos e autoridades, aguarda ainda soluções de diversos problemas nas relações ensino-aprendizagem [...]” (BIZZO, 2002, p. 13). Além disso, a escola “ [...] é uma das poucas instituições que tem por obrigação, constitucional inclusive, proporcionar o acesso a outras formas de conhecimento como o artístico, cultural e científico” (BIZZO, 2002, p. 22).

4 | ENSINO DE CIÊNCIAS

O objetivo do educador histórico-cultural seria produzir desenvolvimento, ou seja, construir funções, de forma que a aprendizagem não seria o objetivo educativo fundamental, tendo como conteúdo apenas informação e conhecimento, mas sim atividades, ou seja, criação de novas formações corticais, envolvimento total (motriz e emocional) do indivíduo na ação real (DEL RÍO e ÁLVAREZ, 2013).

Considerando que “ [...] a ciência é muito mais uma postura, uma forma de planejar e coordenar pensamento e ação diante do desconhecido [...] ” (BIZZO, 2002, p. 14), o ensino de ciências pode ser uma ferramenta através da qual “ [...] os saberes são instrumentalmente incorporados, como meios para realizar os propósitos da vida [...] ” (DEL RÍO e ÁLVAREZ, 2013, p. 59) (tradução nossa).

É importante que a incorporação de saberes na vida de cada indivíduo tenha sentido para os seus propósitos de vida, pois alguns mecanismos psicológicos teriam a sua origem em sistemas conceituais, mediante o valor que se atribui à determinada função psicológica. Um exemplo disso é que:

No princípio os homens primitivos resistiam à leitura de livros. Depois de terem recebido alguns simples instrumentos de lavoura e terem visto a relação entre a leitura do livro e a prática, começaram a apreciar de outra maneira as ocupações dos homens brancos (VIGOTSKI, 2004, p. 116-117).

Esse exemplo revela a importância de que, para a compreensão de um objeto, seu sentido é mais importante que sua denominação, uma vez que “ [...] o sentido da palavra refere-se a processos psicológicos despertados pela palavra em questão [...] ” (Ibidem, p. 179). Pensar a questão da escola, das relações de ensino e do ensino de ciências nesse contexto demanda, portanto, que se estude como essas interações acontecem em sala de aula e como são possibilitadas (ou não) as condições de aprendizagem dos conhecimentos científicos.

As dificuldades do ensino de ciências nas escolas brasileiras são discutidas há décadas, tanto que Bizzo (2002) cita uma obra de Frota-Pessoa datada de 1961, na qual essas dificuldades são discutidas, e que são muito semelhantes às atuais. Além disso, muitas notícias são veiculadas pela mídia sobre esse tema, devido ao baixo rendimento dos alunos na área de ciências, como também, uma diminuição do interesse de jovens por carreiras científicas e tecnológicas.

Essa diminuição do interesse de jovens por carreiras científicas e tecnológicas pode ser justificada pelo fato de que, os saberes que têm sido incorporados nas escolas, não se constituem como meios para se cumprir os propósitos de vida de cada um, ou seja, há um distanciamento entre o que os alunos devem (segundo a instituição) aprender e o que é relevante para a sua vida em termos de mercado de trabalho e interesses pessoais diversos.

A razão para esse distanciamento pode ser entendida pelo fato de que o ensino brasileiro tem sido voltado para o vestibular, porém, de acordo com o sociólogo Simon Schwartzman, “ [...] temos até sete milhões de pessoas fazendo provas do Enem e menos de 250 mil vagas [...] ”. Além disso, o economista Ricardo Henriques aponta que “ [...] há uma grande parcela de jovens que abandonam a escola porque ela não faz sentido para eles [...] ” (grifo nosso).

Diante disso, vale retomar o princípio de que, para a compreensão de um objeto, seu sentido é mais importante que sua denominação, portanto, se não há sentido, dificulta-se a compreensão. Sendo assim, as metodologias de ensino de conceitos científicos devem ser pautadas no contexto no qual o ensino é realizado, pois “ [...] os conteúdos selecionados pela escola têm grande importância e devem ser ressignificados e percebidos em seu contexto educacional específico ” (BIZZO, 2002, p. 14). Dessa forma, o papel da escola se ressalta como um lugar da (re) produção da cultura passada, presente e berço da futura (Ibidem).

Concordando com Freire (1996, p. 16), essa perspectiva:

Coloca ao professor ou, mais amplamente, à escola, o dever de não só respeitar os saberes com que os educandos, sobretudo os das classes populares, chegam a ela - saberes socialmente construídos na prática comunitária - mas também, como há mais de trinta anos venho sugerindo, discutir com os alunos a razão de ser de alguns desses saberes em relação com o ensino dos conteúdos.

A partir disso, situar o ensino de ciências nesse contexto requer a consideração de que: “A ciência sabe como procurar, mas não conhece resultados de antemão. O ensino, ao contrário, conhece muito bem quais são os objetivos a encontrar, mas as discussões de como proceder para alcançá-los apontam para diferentes caminhos” (BIZZO, 2002, p. 14).

Na escola, os objetivos a encontrar podem ser considerados como resultados do trabalho escolar, de forma que as relações presentes na escola tomam o lugar de instrumentos de mediação para que esses objetivos sejam alcançados. Porém:

Muitos estudos têm demonstrado que os estudantes não atingem os objetivos planejados. Fazer o estudante memorizar uma longa lista de fatos, muitas vezes nomes exóticos e pomposos, parece ser a única façanha que o modelo tradicional tem conseguido alcançar (BIZZO, 2002, p. 13).

Diante de tantos caminhos sobre como proceder para alcançar os objetivos educacionais, a escola acaba traçando o mesmo caminho pelo qual trilhou no passado, o modelo tradicional, tornando-se um instrumento de mediação que não sabe como proceder. Esse cenário aponta para uma problemática que requer perseverança para que haja mudanças, pois:

É preciso insistir: este saber necessário ao professor - que ensinar não é transferir conhecimento - não apenas precisa ser apreendido por ele e pelos educandos nas suas razões de ser - ontológica, política, ética, epistemológica, pedagógica, mas também precisa ser constantemente testemunhado, vivido (FREIRE, 1996, p. 27).

Compreender como ocorrem os processos de elaboração conceitual pode ser o primeiro passo em direção a um caminho mais assertivo sobre como proceder para alcançar os objetivos educacionais, e para alcançá-los é necessário “[...] saber que ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção [...]” (FREIRE, 1996, p. 27), o que envolve diretamente as funções psicológicas superiores.

5 | RELAÇÕES ENTRE AS FPS E OS PECC

O estudo sobre as relações entre as FPS e os PECC requer a priori a abordagem de alguns aspectos a respeito das FPS, como também da natureza do conhecimento científico e, no âmbito desse trabalho, esses aspectos são abordados no contexto do ensino de ciências naturais. A continuidade desse estudo parte dos pressupostos

acima anunciados visando um aprofundamento da discussão sobre as relações entre as FPS e os PECC. Tal aprofundamento é descrito nessa seção do trabalho, uma vez que, antes de relacionar mais diretamente as FPS e os PECC, é importante estudá-los individualmente, com o intuito de identificar as intersecções teóricas que eles apresentam.

Vigotski elaborou a “lei genética geral do desenvolvimento cultural”, na qual discorre sobre as origens sociais do funcionamento mental individual (WERTSCH e TULVISTE, 2002). Essa lei pode ser sumariamente definida pela premissa de que “toda função psicológica foi anteriormente uma relação entre duas pessoas, ou seja, um acontecimento social” (PINO, 2000, p. 46).

De acordo com Wertsch e Tulviste (2002), a “lei genética geral do desenvolvimento cultural” considera que os processos mentais ocorrem primeiramente entre pessoas, no plano social, como uma categoria intermental e, só depois, mediante o controle e internalização dos processos sociais, os processos mentais são levados à categoria intramental, no plano psicológico. No contexto apresentado pelo autor, processos mentais se referem a qualquer função no desenvolvimento cultural da criança, quanto ao termo intermental, pode ser designado como interpsicológico e ocorre no plano social entre pessoas e o termo intramental, pode ser designado como intrapsicológico e ocorre no plano psicológico, ou seja, tem caráter individual e subjetivo.

Diante disso, é possível destacar uma forte relação entre os PECC e as FPS, pois, considerar que essas funções “[...] são relações sociais internalizadas [...]” (PINO, 2000, p. 71), significa que “o que, no plano social, é feito por indivíduos diferentes, no plano pessoal é feito pelo mesmo indivíduo” (Ibidem, p. 72), ou seja, também se trata de um processo dialógico, seja no plano social ou pessoal.

De acordo com Oliveira (2009), os processos de formação de conceitos científicos passam por três estágios que envolvem generalização, abstração e pensamento reflexivo. Esses estágios, além de serem essenciais para os PECC, são também características do desenvolvimento do pensamento humano, o que revela uma nova intersecção entre as FPS e os PECC.

Um dos grandes desafios da psicologia é compreender qual a relação do desenvolvimento das funções superiores com o sistema cultural externo e o sistema interno, tal desafio é também do campo do ensino de ciências, uma vez que o ensino de conceitos científicos é realizado no sistema cultural externo, mas sua efetivação, com a apropriação de tais conceitos, se dá no sistema interno, mediante as funções superiores (DEL RÍO e ÁLVAREZ, 2013). Nesse momento não vamos discutir o que entendemos por sistema interno, porém de acordo com o autor sistema interno se refere aos processos neuropsicológicos, portanto funcionamento cerebral. Partindo desses pressupostos, as FPS e os PECC estão intimamente intrincados no desenvolvimento psicológico humano e entender suas relações é um desafio com

grande potencial para contribuir para o aprimoramento do ensino de ciências.

REFERÊNCIAS

BIZZO, N. **Ciências: fácil ou difícil?** 2ª Edição. ed. São Paulo: Ática, 2002.

DEL RÍO, P.; ÁLVAREZ, A. El desarrollo cultural y las funciones superiores: del pasado al futuro. In: SMOLKA, A. L. B.; NOGUEIRA, A. L. H. **Estudos na perspectiva de Vigotski**. 1ª Edição. ed. Campinas: Mercado de Letras, 2013. p. 15-69.

FREIRE, P. **Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa**. 25ª. ed. São Paulo: Paz e Terra, 1996a.

GONÇALVES, R. A Palavra das Coisas ou a Linguagem da Química: A Química no Presente, no Pretérito e no Futuro. **Química**, 60, p. 55, 1996.

OLIVEIRA, M. K. D. **Cultura e Psicologia: questões sobre o desenvolvimento do adulto**. São Paulo: Hucitec, 2009.

PINO, A. O social e o cultural na obra de Vigotski. **Educação & Sociedade**, Campinas, n. 2, p. 45-78, Outubro 2000. ISSN ISSN 0101-7330.

VIGOTSKI, L. S. **Teoria e Método em psicologia**. 3ª edição. ed. São Paulo: Martins Fontes, 2004.

WERTSCH, J. V.; TULVISTE, P. L. S. Vygotsky e a psicologia evolutiva contemporânea. In: DANIELS, H. **Uma introdução a Vygotsky**. São Paulo: Loyola, 2002. Cap. 2, p. 61-82.

A IMPORTÂNCIA DA DISCIPLINA AVALIAÇÃO DA APRENDIZAGEM NA FORMAÇÃO DOCENTE

Data de aceite: 16/12/2019

Juracir Francisco de Brito

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina- PI

Angélica de Brito Sousa

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

Raimunda Alves Melo

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Educação do Campo, Teresina-PI

Darlisson Slag Neri Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

Samuel de Macêdo Rocha

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

Aurileide Maria Bispo Frazão Soares

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

Luciano Soares dos Santos

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

Jardel Meneses Rocha

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

Tiago Linus Silva Coelho

Universidade Federal do Piauí, Departamento de
Química, Teresina-PI

relativos a formação de professores tem recebido crescente atenção das produções acadêmico-científicas da área da educação. Em âmbito da formação inicial, tais conhecimentos devem articular-se com o conhecimento disciplinar e pedagógico com o objetivo de garantir a solidez dos processos formativos. Essa pesquisa, de aspecto qualitativo, buscou conhecer a importância da disciplina Avaliação da Aprendizagem na formação de professores, sendo utilizado um questionário aberto, para dois públicos alvo, aqueles que já tem contato com a docência e aqueles que ainda não tem. O estudo foi realizado em uma turma do curso de Química da Universidade Federal do Piauí, que estava cursando a disciplina de Avaliação da Aprendizagem sendo, portanto, destacado que essa disciplina é de fundamental importância para a compreensão da avaliação da aprendizagem e que ela contribui para quebrar paradigmas sobre as diferentes questões que envolvem a avaliação no contexto da educação básica.

PALAVRAS-CHAVE: Avaliação da aprendizagem. Formação de professores. Disciplina.

THE IMPORTANCE OF DISCIPLINE EVALUATION OF TEACHING LEARNING

ABSTRACT: Pedagogical knowledge related to

RESUMO: Os conhecimentos pedagógicos

teacher training has received increasing attention from academic-scientific productions in the area of education. In the context of initial formation, such learning must be articulated with the disciplinary and pedagogical knowledge in order to ensure the solidity of the training processes. This qualitative research sought to know the importance of the Learning Assessment discipline in teacher education, using an open questionnaire for two target audiences, those who already have contact with teaching and those who do not have. The study was conducted in a Chemistry course class of the Federal University of Piauí, which was studying the Learning Assessment discipline. Therefore, it is emphasized that this discipline is of fundamental importance for the understanding of learning assessment and that it contributes to break paradigms on the different issues surrounding assessment in the context of basic education.

KEYWORDS: Learning assessment. Teacher training. Discipline.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Formação inicial e seus desafios

A educação escolar é uma política pública endereçada à constituição da cidadania. Quando forma médicos, contribui para o sistema de saúde, da mesma forma que a preparação de um engenheiro é a contribuição da educação para o desenvolvimento das áreas de construção. Quando se trata de professores, a educação está cuidando do desenvolvimento dela mesma para que possa continuar contribuindo para a medicina, a engenharia, as artes e todas as atividades que exigem preparação escolar formal, além de sua finalidade de constituição de cidadania (MELLO, 2000).

Segundo Damasceno e Monteiro o desafio da formação de professores,

[...] consiste em conceber a escola como um ambiente educativo, onde trabalhar e formar não sejam atividades distintas. A formação deve ser encarada como um processo permanente, integrado no dia-dia dos professores e das escolas, e não como uma função que intervém à margem dos projetos profissionais e organizacionais (DAMASCENO; MONTEIRO, 2007, p. 4).

A formação inicial de professores constitui o ponto principal a partir do qual é possível reverter a qualidade da educação. É como se, ao tocá-la, fosse mais fácil provocar uma reação do sistema total, gerando um efeito em série. Assim entendida como componente estratégico da melhoria da qualidade da educação básica, a formação inicial de professores define-se como política pública, sendo, portanto, indispensável ser estabelecido critérios de financiamento, padrões de qualidade e mecanismos de avaliação e acompanhamento (MELLO, 2000).

Por este motivo, a formação inicial e continuada de professores tornou-se uma prioridade na educação brasileira no início do século XXI pois, para se ter

uma aprendizagem escolar intelectualmente estimulante e socialmente relevante, é indispensável a mediação de professores com domínio dos conhecimentos que devem ensinar e dos meios para fazê-lo com eficácia (MELLO, 2000).

A formação inicial é o momento em que o profissional da docência adquire conhecimentos pedagógicos, específicos e científicos do ensino. Esta fase de formação deve promover alterações das concepções incorretas que os indivíduos têm sobre a escola. Se o mesmo não ocorrer o ensino que esses estudantes transportam para o curso irão exercer uma influência permanente e decisiva nas suas crenças, perspectivas pedagógicas e comportamento quando forem professores (COSTA; PALMA; PALMA, 2007).

O início da carreira docente é considerado um período muito importante para a história profissional do professor, no entanto, esse período é marcado como um dos piores da vida docente. Os primeiros cinco anos são marcantes, pois, o professor passa por um “choque de realidade” na qual em um curto período de tempo ele passa de estudante para profissional da educação (SOUZA, 2009).

Segundo Souza (2009, p. 38), mesmo esse período sendo de grandes desafios, também constitui um período para mudanças e desenvolvimento profissional, pois

[...] favorecem a tomada de consciência e o debate. Enquanto os profissionais experientes não consideram ou nem percebem mais seus gestos cotidianos, os estudantes medem o que supõem ser serenidade e competência duramente adquiridas. A condição de principiante induz em certos aspectos, a uma disponibilidade, a uma busca de explicação, a um pedido de ajuda, a uma abertura à reflexão.

O professor pode até não suportar essa fase adaptativa pois nela irá surgir vários problemas no decorrer do tempo, como problemas no controle da turma, dificuldades em explicar conteúdos e entre outros. Diante dessas várias situações eles acabam muitas vezes se apoiando e reproduzindo as mesmas práticas educacionais adotadas pelos seus antigos professores e com isso não há uma inovação na prática docente (SOUZA, 2009).

Em se tratando do processo de avaliação da aprendizagem, a formação inicial pode contribuir significativamente instrumentalizando os docentes com saberes pedagógicos, metodológicos e disciplinares que contribuirão tanto para a mudança de concepção sobre educação e avaliação quanto para a capacidade de articular conhecimentos científicos e práticos que possibilitarão a compreensão do real sentido de avaliar, pois quando um professor trabalha com procedimentos padronizados, sem tentar adequar o instrumento avaliativo, aos objetivos e ao público que se quer aplicá-lo, sua prática não condiz com uma avaliação formativa, pois práticas avaliativas estreitas e padronizadas dificultam o acompanhamento individual do desempenho de cada aluno.

Dessa forma, a formação do professor deve ser sólida a tal ponto que contribua para que os futuros professores realizem avaliações que oportunizem formas diferentes para o aluno exporem seus conhecimentos, que leve em consideração os diferentes modos de aprender deles, variando os instrumentos e/ou procedimentos avaliativos a serem utilizados.

1.2 Cursos de licenciatura

As universidades formam professores e a licenciatura habilita-os para o exercício de suas atividades em salas de aula. As grades curriculares dos cursos de licenciatura evidenciam que a formação inicial oferecida aponta na direção de como os futuros professores irão conceber e se relacionar com sua profissão, os conhecimentos aprendidos pelo estudante na universidade orientam o pensar e o agir do professor na escola (LOPES; NONO, 2007).

Os cursos de licenciatura são caracterizados por uma complexidade de fatores que resultam na interação do processo de formação inicial. No processo de formação do professor é fundamental uma articulação entre os saberes disciplinares e os saberes pedagógicos, para que não tenha uma insuficiência de domínio de conhecimentos específicos da sua área de atuação, em detrimento da formação pedagógica (LOPES; NONO, 2007).

No entanto, a formação pedagógica nos cursos de licenciatura tem um caráter secundário em relação ao conhecimento disciplinar pois, mesmo diante da importância e da imprescindibilidade destes componentes para uma adequada formação do profissional da educação, eles têm sido tratados em muitos casos de maneira desconexa e desarticulada. Esse tratamento secundário da formação pedagógica pode ser observado pela própria organização e desenvolvimento dos cursos de licenciatura (CHAVES, 2012).

Para Chaves (2012, p.5) a formação pedagógica vem a ser, [...] “um conjunto de estudos e experiências que tornem o futuro professor capaz de criar situações didáticas para desenvolvimento da aprendizagem em determinado campo de conhecimentos”.

A apresentação de competências que fazem referência ao domínio dos conhecimentos pedagógicos e da recomendação e determinação da coerência entre a formação oferecida e a prática esperada do futuro professor podem evidenciar à razoável preocupação em relação à formação pedagógica dos professores (CHAVES, 2012).

Portanto, é necessário compreender a formação de professores como um processo fundamentado em princípios éticos, didáticos e pedagógicos comuns, independentemente do nível de formação tratado. Isso significa que o modelo de

ensino e conseqüentemente o modelo de professor assumido pelo sistema de ensino e pela sociedade, tem de estar presente impregnando as atividades de formação de professores a todos os níveis.

1.3 Avaliação da aprendizagem: importância e desafios

Luckesi (1996, p.33) definiu a avaliação “(...) como um juízo de qualidade sobre dados relevantes para uma tomada de decisões”. Nesta definição, a tomada de decisões marca a avaliação com a função precípua de diagnóstico, um momento dialético de conhecimento do estágio em que se encontra a aprendizagem do aluno em relação a novos conhecimentos, ao desenvolvimento da autonomia e de competências.

A avaliação nos dias de hoje é de certo modo encarada de maneira mais ampla, que englobe todos os elementos do processo de ensino e aprendizagem, com uma maior atenção ao acompanhamento e desenvolvimento do educando, sendo os instrumentos fundamentais, no entanto insuficientes na realização desse processo. A avaliação em sala de aula corresponde a aprendizagem dos alunos e é de estrita responsabilidade do professor. O valor da avaliação não está estritamente no instrumento, mas da maneira como ele é utilizado (DEPRESBITERIS; TAVARES, 2009) Segundo Rehem, Valasques e Santos (2012, p. 3) deve ficar bem claro que “[...]a avaliação torna-se um processo cuja finalidade é verificar até que ponto as experiências da aprendizagem, tais como foram desenvolvidas e organizadas, estão realmente produzindo os resultados desejados”.

Dessa forma, compreende-se a avaliação como uma ação intencional do projeto educativo. Uma avaliação como instrumento de impulso da aprendizagem, enquanto reflexão sobre a mesma, tornando-se ela própria uma ação. Nesse sentido, a avaliação é a reflexão transformada em ação, e como toda ação possui intencionalidade e, ainda, como avaliar é uma atividade inerente à ação, cabe-nos concluir que o processo de avaliação como instrumento de aprendizagem gera ação e, por conseguinte, terá consubstanciado em si a necessidade de ser avaliado, ou seja, a ação de avaliar carece de avaliação para que a mesma possa renovar-se constantemente diante das novas situações de aprendizagem (DARSIE, 1996).

Levando os pontos e contrapontos de diversos autores, é importante frisar uma disciplina que é integrada aos cursos de licenciatura, denominada Avaliação da aprendizagem. Sendo necessário destacar a importância dos estudos sobre educação, pois a referida disciplina trabalha a partir do conceito e da prática de educação que se consegue situar a avaliação (GONÇALVES; LARCHET, 2012).

A disciplina avaliação da aprendizagem traz uma compreensão da avaliação para além da nota e da tarefa burocrática, trazendo a contextualização da avaliação

a partir de seu histórico e de conceitos que lhe são atribuídos. É preciso entender que o momento de avaliar é o momento de ensino e a sua realização, tanto para o professor que avalia como para o aluno que é avaliado, constitui-se, assim, em um momento de aprendizagem (GONÇALVES; LARCHET, 2012).

A disciplina Avaliação da Aprendizagem é fundamental na formação dos novos professores e educadores, pois discute a necessidade de que a avaliação seja um instrumento formativo na educação, para favorecer o desenvolvimento integral da pessoa e do cidadão, que futuramente dará a sua contribuição social e cultural para a sociedade é bastante recorrente.

A avaliação aplicada na prática do processo de ensino aprendizagem e no processo de gestão educativa possibilita a reflexão, a análise, o diagnóstico dos processos e das necessidades educativas, ao mesmo tempo, oferece indicadores para a construção de novas metas que contribuirão para melhorar a qualidade da educação, sendo então importante o estudo da disciplina Avaliação da aprendizagem.

Desse modo, o principal objetivo da realização deste estudo, centra-se em conhecer a importância dessa disciplina para a formação de professores.

2 | METODOLOGIA

Nessa pesquisa de caráter qualitativo participaram 6 pessoas (do curso de Química) de uma turma da disciplina de Avaliação da Aprendizagem da Universidade Federal do Piauí. Utilizou-se no desenvolvimento desse trabalho um questionário com perguntas abertas, sendo esse dividido entre dois públicos, aqueles que já trabalhavam como professores e aqueles que ainda não tiveram contato com a docência.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A disciplina avaliação da aprendizagem traz dentro de seu contexto uma abordagem da avaliação do ponto de vista de vários autores, além de fazer um concílio entre teoria e prática.

O questionário foi respondido por 6 alunos, o aluno 01 e o aluno 02 são aqueles que já trabalham em escolas dando aulas, os alunos 03, 04, 05 e 06 são alunos da turma que ainda não entraram na carreira docente. A primeira questão se remete a pergunta: Você considera importante as disciplinas pedagógicas da grade curricular do seu curso?

Sobre esta questão os interlocutores responderam que:

As disciplinas pedagógicas abordadas na graduação auxiliam na minha formação profissional docente, ampliando minhas perspectivas quanto a profissão e atuação na área (ALUNO 01- ESTUDANTE E PROFESSOR).

A disciplinas de carácter pedagógica são de extrema importância para minha formação, pois a maioria das dificuldades encontradas nós professores em relação as metodologias e relacionamento com os alunos decorre de inadequações na formação, pois existe uma desvalorização pelos alunos das disciplinas pedagógicas no ensino superior (ALUNO 02 – ESTUDANTE E PROFESSOR).

As disciplinas pedagógicas são importantes, pois auxiliam a formação do professor na compreensão do processo de ensino-aprendizagem (ALUNO 03 – ESTUDANTE).

Considero as disciplinas pedagógicas de grande importância, pois se torna evidente que para a boa formação de um profissional, a área da educação é necessária, pois é de grande importância que este tenha as informações e conceitos introdutórios necessários para desempenhar o papel de educador, e isso é concedido através dessas disciplinas (ALUNO 04 – ESTUDANTE).

Considero de grande importância as disciplinas pedagógicas, uma vez que há o estudo detalhado e baseado em teorias da educação o que nos faz refletir sobre os métodos de ensino e avaliação (ALUNO 05 – ESTUDANTE).

As disciplinas pedagógicas são de grande relevância dentro dos cursos, por que nos ensinam muitas coisas necessárias para que tenhamos uma boa atuação dentro de sala de aula (ALUNO 06 – ESTUDANTE).

As respostas de cada aluno, revela a grande importância das disciplinas pedagógicas dentro do currículo de formação no ensino superior, assim como afirma Chaves,

[...] A Formação Pedagógica Geral refere-se ao conjunto de conhecimentos comuns a todo e qualquer professor, independente da área de ensino que se considere e provém do ensino ou de atividades que tratam de aspectos relativos às ciências da educação. Tais conhecimentos, ainda que não ajudem diretamente o professor a ensinar, revelam-se absolutamente indispensáveis, na medida em que nos informam a respeito de facetas de seu ofício ou da educação de um modo geral, tais como noções sobre o sistema escolar, sua administração e gestão, as políticas educacionais, os fundamentos sociais, históricos e filosóficos da educação, a evolução da própria profissão, a aprendizagem e o desenvolvimento humano, entre outros (CHAVES, 2012, p. 4).

Barbosa (2012, p. 7) também considera bastante relevante o carácter pedagógico na formação do licenciado, pois [...] “a construção da identidade profissional se dá no somatório do perfeito domínio dos conteúdos específicos da matéria na qual o licenciado se especializará e do preparo básico nas metodologias e técnicas pedagógicas”.

Em síntese, trata-se de um conjunto de conhecimentos que conferem identidade e unidade ao trabalho do professor e, portanto, representam conhecimentos pouco conhecidos e/ou desconhecidos pela maioria das pessoas e membros das outras profissões, pois é o tipo de saber que permeia a maneira de o professor

existir profissionalmente, é o que caracteriza a profissão de professor (CHAVES, 2012).

A segunda questão se remete a pergunta: Qual a importância da disciplina avaliação da aprendizagem na formação do professor?

O aluno 01 respondeu que essa disciplina fornece os instrumentos necessários para auxiliar no instrumento da aprendizagem. Tendo em vista que adequar tais instrumentos as diversas necessidades e situações, melhora a interrelação entre professor, alunos e aprendizagem. O aluno 02 respondeu que ela é de fundamental importância na formação, pois é através dela que conhecemos os métodos adequados de avaliar e compreender as suas práticas em sala de aula.

O aluno 03 afirmou que a disciplina avaliação da aprendizagem possibilita uma compreensão fundamental para a formação do professor, permitindo que o futuro profissional da educação tenha o real entendimento de distinguir determinados casos de alunos avaliados sem sobrepor a importância da avaliação além de possibilitar o conhecimento de vários instrumentos de avaliação.

Para o aluno 04, a disciplina fornece uma perspectiva mais abrangente a respeito do ato de avaliar o ensino e aprendizagem, vindo a acrescentar metodologias eficientes e eficazes, além de quebrar muitos paradigmas que podem ser observados em metodologias de ensino mais conservadoras. O aluno 05 disse que a importância da disciplina decorre do fato de a avaliação ser algo muito presente no processo de aprendizagem, e o professor tem o papel de avaliar os educandos e, para que não incorra em erros, é importante que saiba avaliar.

O aluno 06 encara a disciplina como proporcionadora da capacidade de o professor utilizar de diversos instrumentos avaliativos no ato de avaliar. Com todas essas respostas percebe-se que a disciplina avaliação da aprendizagem tem um caráter de grande importância dentro da formação do professor, isso pode ser mais evidente até mesmo pela própria resposta dos alunos 01 e 02 que já trabalham e veem na disciplina uma forma de relacionarem-se de forma melhor com o aluno e deste com a aprendizagem, respeitando as diversas situações do educando, e aprimorando os instrumentos de avaliação.

A questão 3 fez o seguinte contraponto, essa disciplina aborda aspectos teóricos e práticos? Se sim, fale qual a importância da utilização desse conjunto teoria-prática.

O aluno 01 respondeu que a disciplina aborda essa relação teoria e prática, pois a relação teoria-prática em qualquer área permite um indivíduo ter a compreensão total daquilo que é aprendido e daquilo que é exercitado mediante a prática, unindo assim as relações teóricas e práticas em todas as situações. O aluno 02 afirmou que a disciplina utiliza teoria-prática, a teoria aliada a prática permite aprofundar os conhecimentos adquiridos tornando-os significativos.

O aluno 03 falou que este conjunto é de fundamental importância para melhor compressão dos futuros professores, pois a prática vivência o conteúdo assimilado na teoria. O aluno 04 afirmou que sim e que a teoria e a prática devem funcionar de forma harmoniosa de maneira que as duas se completem. A teoria sem a prática torna os conceitos e metodologias trabalhados um tanto utópicos, enquanto práticas sem teorias se tornam sem sentido uma vez que não se há referência do como e porquê de se estar realizando uma determinada metodologia.

O aluno 05 disse que a disciplina utiliza esses dois aspectos, e que a união entre teoria e prática permite que tenhamos um melhor aproveitamento do conteúdo e, conseqüentemente, uma formação mais aprimorada. O aluno 06 disse que a disciplina é mais teoria, pois os alunos apenas recebem instruções de como avaliar.

Os aspectos teoria e prática devem ser uma priorização na formação docente, pois no processo de formação a prática, revela um sinônimo de ter efeito, ser útil, ter aplicabilidade, é necessário ajudar a resolver problemas, ter função, ser concreto, aprender fazendo, ter contato com o aluno e com o professor na escola (LARA, 2007).

Segundo Lara,

Dever-se formar uma consciência de teoria e prática que não separasse ambas de modo que a teoria fosse impotente e a prática arbitrária, nem destruísse a teoria mediante o primado da razão prática. Pensar é um agir, teoria é uma forma de prática. Formação é mais do que domínio de conhecimentos em determinado campo disciplinar e aprendizagem de técnicas de ensino ou de pesquisa. Sem negar a relevância deles, insisto que formação é sobretudo exercício permanente de presença ativa no mundo, pensada da perspectiva do compromisso ético (LARA, 2007, p.7).

Esse tipo de relação entre teoria e prática, é decisiva para o professor, pois ele terá de refazê-la com seus alunos, é relevante para qualquer situação de formação profissional: o aluno da licenciatura em matemática, por exemplo, precisa compreender o significado e a função dos vários anos de cálculo integral a que é submetido, mesmo que não se destine ao magistério da matemática (MELLO, 2000).

A questão de número 4 fez um questionamento que se insere dentro do contexto da disciplina, os alunos foram indagados a responder o que é avaliação? E porque é necessário avaliar?

O aluno 01 afirmou que avaliação é o ato de avaliar algo ou alguém, e a necessidade de avaliar se remete ao processo por meio do qual pode-se categorizar algo. O aluno 02 afirmou que é o momento de saber se houve uma fixação dos conteúdos explorados, a necessidade de se avaliar vem do fato de que esse é um meio de saber se houve aprendizado ou não.

O aluno 03 disse que avaliar no contexto escolar é um processo no qual envolve várias etapas a fim de verificar os resultados obtidos. No entanto é um processo

bem amplo que envolve uma compressão melhor e criatividade do professor em alguns momentos. O processo de avaliação é importante porque é a partir deste que é possível verificar os resultados do trabalho do professor juntamente com o desempenho dos alunos, com isso os professores podem refletir a partir desses resultados assim como os alunos.

O aluno 04 relatou que avaliar é um conjunto de métodos envolvidos para a realização da verificação da aprendizagem, essa se faz necessário para se verificar se o aluno está de fato aprendendo. A avaliação auxilia também na identificação de dificuldades associadas a aprendizagem, com isso pode-se então procurar novas estratégias para amenizar e acabar com estes problemas encontrados no meio educativo.

O aluno 05 falou que a avaliação é um momento no qual se compara o que foi trabalhado com que se aprendeu. Sendo que ela serve tanto para avaliar o aluno quanto o professor. Sendo necessária, para que o professor identifique em que situação se encontra ele e o educando e, assim, focar nos pontos fracos do ensino e da aprendizagem. O aluno 06 disse que a avaliação é a análise e julgamento sobre ensino e aprendizagem, podendo se basear em acertos e erros, é necessário avaliar para não haver uma dificuldade de detecção da evolução no processo de ensino aprendizagem.

Nota-se através da fala de alguns estudantes que a avaliação acaba por decidir sobre os conhecimentos dos alunos preconizando pela tradução do aprendido em resultados quantitativos. Pode-se destacar também que alguns alunos conceberem a avaliação como momento de refletir sobre a tarefa, o planejamento e a ação docente, deixando bem claro que avaliar é acompanhar o aluno e o professor através da prática (BARBOSA, 2012)

A ação de avaliar, portanto,

refere-se à avaliação de um indivíduo ou de um grupo de indivíduos submetidos a processos ou situações com vistas à aquisição de novo conhecimento, competências, habilidades ou atitudes; refere-se à análise de desempenho de indivíduos ou grupos, seja após uma situação de aprendizagem ou regularmente no exercício de uma atividade em geral profissional; refere-se à avaliação para análise de currículos ou programas de ensino, seja de um curso, seja de um nível de ensino (ex.: ensino fundamental), seja de uma modalidade (ex: magistério de nível médio), seja de um curso de formação profissional de curta duração (ex: panificação) (BARBOSA, 2012, p.3).

As questões de número 5 e 6 foram aplicadas aos alunos que já estavam na prática da docência. Eles foram indagados falar sobre qual a importância da disciplina para o contexto de sua prática pedagógica, e se eles obtiveram avanços com os seus alunos depois dessa disciplina.

O aluno 01 afirmou que ela é importante, pois remete perspectivas sobre a

avaliação da aprendizagem, ampliando assim melhores horizontes e rompendo paradigmas pessoais sobre a avaliação da aprendizagem. Considerando os avanços ele afirmou que, com a disciplina ele rompeu paradigmas pessoais sobre a concepção da função da avaliação da aprendizagem, melhorando sua qualidade profissional e a visão do professor como mediador do conhecimento entre os alunos e os conteúdos aprendidos e ministrados dentro e fora de sala de aula. O aluno 02 disse que ela trouxe uma modificação da percepção do instrumento de avaliação (provas), pois o processo de avaliar engloba inúmeros instrumentos, permitindo o professor avaliar o aluno de maneira completa, valorizando suas capacidades cognitivas e interpessoais, ela relatou que depois da disciplina não voltou as salas de aula, mais levará esse conhecimento para aplicar com os seus alunos.

A disciplina como parte integrada na formação docente cumpre um papel relevante na formação, sendo possível observar nas respostas dos entrevistados o grande papel formador que apresentou para eles.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Assim concluímos que prática pedagógica em turmas de futuros docentes do ensino superior sinaliza que ao serem convidados a discutir sobre a temática da avaliação da aprendizagem, os estudantes protagonizam debates férteis sobre educação, refletindo a respeito do papel do professor e principalmente sobre o que é a ação de avaliar a aprendizagem do outro, no caso o aluno.

O debate muitas vezes centra-se especialmente sobre a necessidade de modificar o resistente cenário avaliativo que ainda acompanha o ensino de maneira geral que se reflete dentro das escolas. Na perspectiva dos discentes foi possível observar, o quanto a formação pedagógica é relevante para o futuro profissional dos alunos dos cursos de licenciatura. Sendo de extrema importância frisar o grande enfoque da disciplina avaliação da aprendizagem que proporcionou uma mudança de conceito sobre o que é avaliação e o porquê de realiza-la, além de modificações na prática pedagógica de alunos que já trabalhavam.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, F. R. P. Avaliação da aprendizagem na formação de professores: estão os futuros professores preparados para avaliar? In: IX ANPED sul, 9. 2012, Caxias do Sul. **Anais....** Caxias do Sul: UCS, 2012. p. 1-15.

CAMPOS, L. M. L.; DINIZ, R. E. S. Licenciatura em ciências biológicas e atuação profissional: o que dizem os ex alunos, atuais professores. In: IX Congresso Estadual Paulista sobre Formação de Educadores, 2007, Paulistana. **Anais....** Paulistana: UNESP, 2007. p. 1-9.

CHAER, L.; DINIZO, R. R. P.; RIBEIRO, E. A. A técnica do questionário na pesquisa educacional.

CHAVES, T. V. Formação pedagógica em cursos de licenciatura: um relato sobre as produções acadêmicas encontradas nos anais da ANPED e do ENDIPE. In: IX ANPED Sul, 9., 2012, Caxias do sul. **Anais....** Caxias do Sul: UCS, 2012. p. 1-14.

COSTA, A. L. A.; PALMA, A. P. T. V.; PALMA, J. A. C. Os (des)caminhos da formação inicial e as influências nas ações pedagógicas do professor de educação física. In: IX Congresso Estadual Paulista sobre Formação de Educadores, 2007, Paulistana. **Anais....** Paulistana: UNESP, 2007. p. 1-12.

DAMASCENO, K. K; MONTEIRO, F. M. A. A formação contínua das professoras do 1º ciclo de uma escola da rede pública estadual do município de várzea grande/mt. In: IX Congresso Estadual Paulista sobre Formação de Educadores, 2007, Paulistana. **Anais....** Paulistana: UNESP, 2007. p. 1-11.

DARSIE, M. M. P. Avaliação e aprendizagem. **Cad. Pesq.**, São Paulo, n. 99, p.47-49, nov. 1996.

DEPRESBITERIS, L.; TAVARES, M. R. **Diversificar é preciso....**: instrumentos e técnicas de avaliação de aprendizagem. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2009.

GATTI, B. A. O professor e a avaliação em sala de aula. **Estudos em avaliação educacional**, São Paulo, n. 27, p. 97-114, jan. / jun. 2003.

GONÇALVES, A. L.; LARCHERT, J. M. **Avaliação da aprendizagem**. Ilhéus-BA: Editus, 2011.

LARA, A. F. L. A psicologia na formação de professores: a desconstrução do modelo tecnicista. In: IX Congresso Estadual Paulista sobre Formação de Educadores, 2007, Paulistana. **Anais....** Paulistana: UNESP, 2007. p. 1-14.

LOPES, R. P.; NONO, M. A. Aprendizagens sobre a docência na Formação inicial: uma investigação Analítico-descritiva das concepções de futuros professores sobre a sua profissão. In: IX Congresso Estadual Paulista sobre Formação de Educadores, 2007, Paulistana. **Anais....** Paulistana: UNESP, 2007. p. 1-10.

LUCKESI, C. C. **Avaliação da aprendizagem escolar**. São Paulo: Cortez, 1996.

MELLO, G. N. **Formação inicial de professores para a educação básica**: uma (re)visão radical. São Paulo em perspectiva, São Paulo v. 14 n.1, p. 98-110, jun. 2000.

REHEM, C. C. F.; VALASQUES, D. O.; SANTOS, N. S. A avaliação da aprendizagem na educação infantil e anos iniciais do ensino fundamental: reflexões sobre a prática. In: Semana de pedagogia, 2012, Jequié. **Anais....** Jequié: UESB, 2012. p. 1-11.

RICHARDSON, R. J. **Pesquisa social**: métodos e técnicas. 3. ed. São Paulo: Atlas, 1999.

SOUZA, D. B. Os dilemas do professor iniciante: reflexões sobre os cursos de formação inicial. **Revista Multidisciplinar da UNIESP**, São Paulo, n. 8, p. 35-44, dez. 2009.

A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA COMUM COMO ATIVIDADE EXPERIMENTAL PARA O ENSINO DE QUÍMICA NA EDUCAÇÃO DE JOVENS E ADULTOS

Data de aceite: 16/12/2019

Carlos Cézar da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Goiás (IFG)

Jataí – Goiás

Eulália Cristina Rodrigues Ficks

Secretaria de Estado de Educação
Santa Rita do Araguaia – Goiás

RESUMO: Este estudo, inserido no arcabouço teórico da Química, teve como objetivo promover a aprendizagem no Ensino de Química na Educação de Jovens e Adultos, por meio da utilização de uma Estratégia de Ensino com foco na experimentação. Para tanto, procedeu-se à construção de um material didático, cujo título “Determinação do teor de álcool na gasolina” buscou promover a relação entre o saber prévio do aluno e a construção do conhecimento científico, no que diz respeito a conceitos de Química presentes no cotidiano social tais como mistura, separação de materiais, densidade e volume. A atividade foi realizada numa turma de 16 alunos do curso Técnico em Secretariado Integrado ao Ensino Médio na modalidade de Educação de Jovens e Adultos no primeiro período durante a disciplina de Química I, sendo necessários 02 encontros de 90 minutos cada. A pesquisa foi qualitativa

apoiando-se nos três momentos pedagógicos e adaptação de metodologia com a turma sendo dividida em seis grupos de trabalho. Os dados foram coletados por meio de questionários. Os participantes demonstraram um conhecimento intuitivo sobre a gasolina comum conter álcool e formar um material homogêneo, embora houvesse dificuldade em perceber a influência da ordem de adição dos líquidos. Embora tenham conseguido responder satisfatoriamente as perguntas, observou-se muita dificuldade no cálculo do percentual de etanol na gasolina comum. A estratégia viabilizou a reflexão de práticas pedagógicas numa perspectiva científica, para apropriação dos conceitos de densidade, tipos de materiais e separação das substâncias, combustíveis e energia.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino de Química, Experimentação, Jovens e Adultos.

THE DETERMINATION OF THE ETHANOL
CONTENT IN COMMON GASOLINE AS
AN EXPERIMENTAL ACTIVITY FOR THE
TEACHING OF CHEMISTRY IN EDUCATION
OF YOUTH AND ADULTS

ABSTRACT: This study, inserted in the theoretical framework of chemistry, aimed to promote learning in Chemistry Teaching in Youth and Adult Education, through the use of a teaching strategy focused on experimentation. To this

end, we proceeded to the construction of a didactic material, whose title “Determination of alcohol content in gasoline” sought to promote the relationship between the student's prior knowledge and the construction of scientific knowledge, regarding the concepts of chemistry present. In everyday social life such as mixing, material separation, density and volume. The activity was conducted in a class of 16 students of the technical course in integrated secretariat to High School in the mode of Youth and Adult Education in the first period during the discipline of Chemistry I, requiring 02 meetings of 90 minutes each. The research was qualitative based on the three pedagogical moments and methodology adaptation with the class being divided into six working groups. Data were collected through questionnaires. Participants demonstrated an intuitive knowledge of regular gasoline containing alcohol and forming a homogeneous material, although it was difficult to understand the influence of the order of addition of liquids. Although they were able to answer the questions satisfactorily, it was very difficult to calculate the percentage of ethanol in regular gasoline. The strategy enabled the reflection of pedagogical practices in a scientific perspective, for the appropriation of the concepts of density, types of materials and separation of substances, fuels and energy.

KEYWORDS: Chemistry Teaching, Experimentation, Youth and Adults.

1 | INTRODUÇÃO

Este estudo é parte de uma dissertação de Mestrado Profissional para o Ensino de Ciências e Matemática e discute os resultados da aplicação de uma estratégia de ensino (EE) “Determinação do teor de álcool em gasolina comum” a alunos do curso Técnico em Secretariado Integrado ao Ensino Médio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Jataí na modalidade de Educação de Jovens e Adultos (EJA) durante a disciplina de Química I que na matriz curricular pertence ao primeiro período do curso.

Nesse sentido, contextualizar o ensino de Química é estabelecer uma relação direta com a vida do aluno e com suas potencialidades, promovendo, dessa forma, condições para a reflexão acerca de um problema e, conseqüentemente, a solução dele por parte dos alunos, garantindo, assim, a integração educacional e o exercício da cidadania numa relação de identificação cultural e de vínculo social do aluno com a comunidade escolar (DEMO, 1996).

Dessa forma, a contextualização dos saberes práticos, advindos das experiências pessoais do aluno, desperta nele a busca pelo novo, o diferente, ou seja, relacionar o que ele vive para construir conhecimento científico é uma forma de contextualizar a experiência do aluno no espaço escolar (BUDEL; GUIMARAES, 2009).

A valorização dos saberes populares que promovem uma aproximação entre o ensinar, aprender e cotidiano: “Segundo os princípios que defendo um dos obstáculos

a ser suplantado pelo conhecimento científico em seu processo de desenvolvimento e construção é o conhecimento do cotidiano” (LOPES, 1999, p.138).

A química possui uma linguagem exclusiva e ao mesmo tempo “universal”, todavia, essa universalidade tem um caráter hermético, pois, embora se usem códigos, mesmo decodificados, estes ainda continuarão herméticos para leigos ou não iniciados (CHASSOT, 1993).

No que diz respeito ao processo de ensino-aprendizagem da Química no contexto escolar, o que se observa, geralmente, é uma prática descontextualizada dos conhecimentos químicos, reduzida aos conteúdos dos livros didáticos utilizados pelos professores, configurando, na verdade, apenas a transmissão de conhecimentos e não a sua construção nesse espaço, implicando, dessa forma, a necessidade de se repensar as práticas pedagógicas do/no cotidiano escolar voltadas ao ensino de Química (MALDANER, 2003). Ainda segundo o autor, uma pessoa iniciada em química é aquela que, além de saber a simbologia dessa ciência, deve ser capaz de entender suas especificidades para a produção do conhecimento químico.

O ensino de Química, segundo Santos e Schnetzler (1996) é desenvolver a habilidade de tomada de decisão dos alunos, o que implica a vinculação do conteúdo trabalhado com o contexto social no qual está inserido o educando. Nesse cenário, o professor deve atuar como um problematizador, provendo meios para a construção do conhecimento a partir da vida cotidiana dos educandos.

Para Gonçalves e Brito (2014), o conhecimento se dá por meio de questionamentos, averiguações para verificar se os alunos possuem um conhecimento prévio do tema, a fim de construir atividades “de leitura, escrita, discussão e diálogo com informações empíricas”, dos conteúdos estudados.

De acordo com Santos (2016, p. 138), grande parte dos alunos da EJA consegue identificar na sociedade a importância dos conhecimentos químicos no mercado de trabalho nos quais estão inseridos, relacionando os conteúdos teóricos vistos em sala de aula com as atividades econômicas por eles desempenhadas, rompendo com a falsa sensação de que o estudo da química seria algo desnecessário, em “vão”, sem ligação entre a escola e o seu cotidiano.

Ribeiro e Barreto (2012) afirmam que os alunos da EJA conseguem relacionar a Química com situações do seu cotidiano, por meio de uma interação da Química no seu dia a dia, promovendo uma aprendizagem mais significativa.

Galiazzi et al. (2007, p. 384) pontuam que o uso de atividade experimental como instrumento pedagógico na “[...] efetiva aprendizagem do discurso químico, exige atenção do professor ao pensamento do aluno, bem como ao que ele próprio pensa e se manifesta no contexto em que a atividade está inserida”. Os autores ainda destacam que o educando necessita ter a chance de divulgar o que ajuíza e proferir de que maneira estão compreendendo as alterações que acontecem no

decorrer do experimento.

De acordo com Morin (2005, p. 101), “[...] a experimentação científica constitui por si mesma uma técnica de manipulação e o desenvolvimento das ciências experimentais promove os poderes manipuladores da ciência sobre as coisas físicas e os seres vivos”, propiciando a criação de técnicas, que desenvolvem novos modelos de experimentação e de observação. Ainda para o pesquisador, a construção do conhecimento é bastante desafiadora na formação assoalhada da concepção de mundo do indivíduo.

Fonseca (2014) identifica que o uso de atividades experimentais no ensino de química complementa o processo de ensino aprendizagem, e torna as aulas mais atrativas e dinâmicas, pelas quais os alunos visualizam os conceitos teóricos em atividades práticas. Tais atividades estimulam a criticidade e desenvolvem um caráter mais científico nas possíveis soluções dos problemas contextualizados no cotidiano dos alunos.

Este estudo teve como objetivo promover a aprendizagem no Ensino de Química na Educação de Jovens e Adultos por meio de uma Estratégia de Ensino, baseada na experimentação.

METODOLOGIA

A pesquisa aconteceu em uma turma do Curso Técnico em Secretariado, integrado ao ensino médio, na modalidade EJA, com funcionamento no turno noturno, semestre letivo 2017-2. Para tanto, foram realizados dois encontros presenciais com duração de 1,5 horas cada. Além disso, todos os participantes da pesquisa receberam e assinaram o “*Termo de Consentimento de Livre Esclarecimento*”, bem como o “*Termo de Consentimento da Participação da Pessoa como Sujeito da Pesquisa*” e a identidade deles foi preservada.

A pesquisa foi qualitativa apoiando-se nos três momentos pedagógicos e (DELIZOICOV; ANGOTTI; PERNAMBUCO, 2011) e adaptação de metodologia (MORTIMER; MACHADO, 2014) com a turma sendo dividida em seis grupos de trabalho.

A população desta pesquisa foi constituída por 16 alunos com faixa etária de 18 a 65 anos de idade, fator característico da Educação de Jovens e Adultos.

Os resultados obtidos com a EE nesse estudo foram coletados por meio da aplicação de questionários antes e durante a atividade experimental, também foram feitas anotações pelos pesquisadores durante as discussões e debates ao longo dos encontros.

Nesse sentido, para elaboração da EE “Determinação do teor de álcool na gasolina”, tomou-se como base o proposto no livro didático adotado no ensino

médio, “*Química*” (Volume 1), de autoria de Mortimer e Machado (2014, p. 41-42), livro integrante do Programa Nacional de Distribuição do Livro Didático (PNLD) do Governo Federal.

Nessa EE, utilizaram-se os seguintes materiais para cada grupo: uma proveta de 100 mL, amostras de gasolina comum e solução salina de água e cloreto de sódio a 10%, conforme a Figura 1. Todas as medidas de conduta e equipamentos de segurança quando necessários foram utilizados.



Figura 1 – Materiais e reagentes

Fonte: Pesquisadores

Os questionários apresentados antes e durante a pesquisa estão resumidos nas questões de acordo com o momento da atividade.

Na sequência, os pesquisadores apresentaram para os grupos a questão-problema formulada por Mortimer e Machado (2014, p. 41): “A gasolina comum vendida nos postos de combustível no Brasil contém álcool etílico (etanol)”?

Esta questão tinha como objetivo estimular a discussão e diagnosticar os conhecimentos prévios dos alunos acerca do tema em questão. Nesta etapa, os alunos responderam a um questionário com duas questões preliminares que os preparavam para a execução da atividade, levando-os a propor e/ou levantar hipóteses sobre o tema, relacionando-as com suas experiências cotidianas, isto é, com seu saber prévio e popular sobre o assunto, o que também permitiu que se resgatassem alguns conceitos químicos, tais como “tipos de misturas” e “número de fases”.

Questionário Inicial:

1. Por que não conseguimos distinguir os componentes na mistura de gasolina e álcool vendidos nos postos.
2. Ao se adicionar gasolina à água:
 - a) Qual líquido vocês esperam que flutue, gasolina ou água?
 - b) A ordem em que os líquidos foram adicionados tem alguma influência sobre

qual fica embaixo e qual fica em cima?

- c) Quais as propriedades dos materiais definem o líquido que fica embaixo e qual fica em cima?

A segunda fase da atividade experimental constituiu-se de dois momentos: a apresentação do roteiro da atividade e a aplicação de um questionário pós experimento.

Assim, cada grupo recebeu uma proveta de 100 mL, duas amostras gasolina comum e água e, de acordo com o roteiro, deveria colocar, na proveta, 50 mL de gasolina e 50 mL de água respectivamente, aguardar por cerca de 05 minutos, a fim de determinar e anotar o novo volume da fase “gasolina” e da fase “água” (MORTIMER; MACHADO, 2014, p. 41).

Após os grupos executarem as orientações contidas no roteiro da atividade, eles receberam um questionário, contendo dez questões dissertativas, cujo objetivo era analisar de que forma o experimento contribuía para a compreensão de conceitos como soluções, densidade e misturas, temas abordados previamente em sala de aula.

Questionário durante:

01. Por que o volume de gasolina diminui ao se adicionar a água?
02. Determine o volume de álcool presente nos 50 mL de gasolina comum.
03. Determine a porcentagem (volume/volume) de álcool presente na gasolina (volume de álcool/volume total de gasolina usado no experimento).
04. Proponha uma forma de separar as duas fases líquidas obtidas depois do experimento e, em seguida, a aplique.
05. Seria possível separar o álcool da água? Como?
06. Por que o álcool é adicionado à gasolina?
07. A quantidade de álcool adicionada tem sido constante? Quem determina essa quantidade?
08. Descreva como o álcool combustível é obtido.
09. Descreva como a gasolina é obtida?

O terceiro “Momento Pedagógico” correspondeu à etapa na qual os alunos receberam um novo questionário que teve como objetivo avaliar a atividade experimental, visto que é preciso, nas relações interpessoais estabelecidas no contexto de sala de aula, ou mesmo num contexto de investigação científica, avaliar e ser avaliado, para que intervenções futuras sejam realizadas, caso necessário.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o questionário inicial, observou-se que os alunos possuíam conhecimento intuitivo de que a gasolina comum comercializada contém álcool, a mistura da gasolina/álcool forma um material homogêneo devido à miscibilidade entre estes componentes químicos, o que, provavelmente, se deve ao seu saber reflexivo das coisas com as quais se relacionam e afirmaram a necessidade de se realizar testes para se definir a situação proposta no experimento apresentado na atividade. Aluno 01/grupo 06 – *“Para saber quem é quem, tem que fazer teste em laboratório”*. Segundo Duarte (2014), as aulas temáticas são estratégias eficientes para a contextualização do aprendizado, visto que a experimentação contribui para auxiliar o aluno a instruir-se por meio das inter-relações entre os saberes teóricos e práticos, os quais devem ser inseparáveis no processo do ensino-aprendizagem.

Nas respostas para a questão 2, verificou-se, segundo os alunos, que a gasolina comum é o líquido flutuante, independentemente da ordem em que são adicionados os dois líquidos da mistura, dada a diferença de densidade entre eles. Nesse sentido, uma aluna pontuou que, assim como ocorre entre a mistura da gasolina e do álcool, há separação da água e do óleo, durante o cozimento de alimentos. Aluno 01/grupo 03 – *“Imiscível é quando não se mistura. A gasolina em cima e água em baixo. Densidade o peso p/ baixo”*. Ribeiro e Barreto (2012) afirmam que os alunos da EJA conseguem relacionar os conceitos com situações do seu cotidiano, por meio de uma interação da ciência no seu dia a dia, promovendo uma aprendizagem mais significativa.

Para o questionário durante a atividade, após analisar as respostas dos grupos para as questões de 01 a 9, segue um resumo das principais respostas como por exemplo, e acordo com a diminuição do volume da gasolina comum se deveu pela retirada do etanol pela água. Os participantes demonstraram muita dificuldade em relacionar as quantidades e precisaram de várias discussões para a compreensão e cálculo desta porcentagem, deixando claro que possuíam limitações de conceitos matemáticos. Kooro e Lopes (2013) apontam que os professores de matemática, que atuarem na EJA, devem valorizar os conhecimentos pessoais e culturais dos alunos como fatores extremamente importantes. A maioria dos alunos sugeriu como melhor forma de separação dos líquidos a diferença da temperatura de ebulição, no entanto utilizaram o conceito intuitivo da evaporação do álcool, o que, provavelmente, se deveu à falta de conhecimento do processo de destilação e a diferença entre a destilação simples e a fracionada. A maioria relacionou a adição de álcool na gasolina comum à redução de custo e por ser menos prejudicial ao meio ambiente e outros, além dos fatores ambientais, como o álcool ser uma fonte renovável. Os alunos apontaram que a quantidade estaria associada à variação de preço do

etanol e os períodos de safra e entre safra. A maioria respondeu que os aspectos abordados foram executados de forma satisfatória, à exceção de um que julgou a metodologia parcialmente satisfatória, porém não elaborou nenhuma sugestão para sua melhoria. Um julgou como parcialmente satisfatório a contextualização dos conceitos teóricos no experimento. Porém, outro sugeriu o uso da experimentação com maior frequência nas aulas, em acordo com o Plano Nacional do Fortalecimento do Ensino Médio, (PNFEM, 2014, P.38).

Em relação às respostas dos alunos na avaliação da EE, a maioria respondeu que os aspectos abordados foram executados de forma satisfatória, à exceção de um aluno que julgou a metodologia parcialmente satisfatória, porém não elaborou nenhuma sugestão para sua melhoria. Houve também um aluno que julgou como parcialmente satisfatório a contextualização dos conceitos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos com a atividade experimental demonstraram a relevância de se trabalhar com atividades experimentais no ensino de Química para alunos da EJA, visto que tais atividades viabilizam a reflexão de práticas cotidianas por uma perspectiva científica, levando-se em conta os saberes populares desses alunos na sua extensão para apropriação dos conceitos químicos de densidade, tipos de misturas e separação das substâncias, por exemplo.

Além disso, a estratégia de ensino contribuiu para desconstruir a resistência por parte de alguns alunos, no que diz respeito ao ensino de Química e discursos cristalizados de que o fato de ficar muitos anos distante da sala de aula impede o aluno de apreender determinado conteúdo e relacioná-lo com suas vivências.

Considerando o fato de que os participantes apresentaram dificuldade para calcular a porcentagem de álcool na gasolina, em razão da limitação de conceitos específicos da matemática, ressalta-se a importância da aplicabilidade efetiva do conceito de ensino interdisciplinar.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Educação. **Pacto Nacional pelo Fortalecimento do Ensino Médio**. CURITIBA: UFPR/Setor de Educação, 2014.

BUDEL, G. J.; GUIMARÃES, O. M. Ensino de Química na EJA: uma proposta metodológica com abordagem do cotidiano. **1º CONGRESSO PARANAENSE DE EDUCAÇÃO EM QUÍMICA** (CPEQUI), Londrina, 2009. Disponível em: <<http://www.uel.br/eventos/cpequi/Completospagina/18258846320090614.pdf>>. Acesso em: 3 mai. 2019.

CHASSOT. **A Ciência através dos tempos**. São Paulo: Moderna, 1993.

DELIZOICOV; ANGOTTI; PERNAMBUCO. **Ensino de ciências: fundamentos e métodos**. São Paulo: Cortez, 2011.

DEMO, P. **Participação é conquista**: noções de política social participativa. 3. ed. São Paulo: Cortez, 1996.

DUARTE, F. T. B. **A Fermentação alcoólica como estratégia no ensino de transformação química no nível médio em uma perspectiva interdisciplinar**. 2014, Dissertação (Mestrado Profissional), Ensino de Ciências, Universidade de Brasília, Brasília, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/17042>>. Acesso em: 30 abr. 2019.

FONSECA, M. R. M. **Química: Ensino Médio**. São Paulo: Ática, 2014.

GALIAZZI, M. C. et al. A experimentação na aula de Química: uma aposta na abordagem histórico-cultural para a aprendizagem do discurso químico. In GALIAZZI, M. C. et al. (Org.). **Construção curricular em rede na educação em Ciências**: uma aposta de pesquisa na sala de aula. Ijuí: Ed. Unijuí, 2007. p. 375-390.

GONÇALVES, F. P.; BRITO, M. A. **Experimentação na educação em química**: fundamentos, propostas e reflexões. Florianópolis: Editora da UFSC, 2014.

KOORO, M. B.; LOPES, C. E. 2013. **O conhecimento matemático na educação de jovens e adultos**. Disponível em: <http://forumeja.org.br/go/sites/forumeja.org.br/go/files/conhecimentomatematiconaeja_0.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2019.

LOPES, A. R. C. **Conhecimento Escolar**: ciência e cotidiano. Rio de Janeiro. Ed. UERJ, 1999.

MALDANER, O. A. **A formação inicial e continuada de professores de Química**: professores/pesquisadores. Ijuí (RS): Unijuí, 2003.

MORIN, E., **Ciência com consciência**. 9. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2005.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H. **Química: ensino médio**. 2. ed. São Paulo: Scipione, 2014.

RIBEIRO, R. N.; BARRETO, S. **O papel do professor no processo de ensino – aprendizagem de química na educação para jovens e adultos (EJA)**. XVI Encontro Nacional de Ensino de Química (XVI ENEQ) e X Encontro de Educação Química da Bahia (XVI EDUQUI). Salvador, BA. Brasil, 2012. Disponível em: <file:///C:/Users/eulal/Downloads/7313-21288-1-PB%20(1).pdf>. Acesso em: 17 abr. 2019.

SANTOS, W. L.; SCHNETZLER, R.P. Função Social: o que significa ensino de Química para formar cidadão? **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 4, p. 28-34, 1996.

SANTOS, J. P. V. **O Ensino de Química na Educação de Jovens e Adultos do Ensino Médio no Município de Itumbiara - GO**. 2016. Tese (Doutorado em Educação em Química), Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

ANALISANDO NOSSA PRECIOSIDADE - ÁGUA

Data de aceite: 16/12/2019

Carla Aparecido da Silva Lopes

Escola Estadual Professora Genoveva Pinheiro
Vieira de Vitta, São Joaquim da Barra - SP

Eliane Flora

Escola Estadual Professora Genoveva Pinheiro
Vieira de Vitta, São Joaquim da Barra - SP

RESUMO: No Relatório da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (Unesco) mostra que há no mundo água suficiente para suprir as necessidades de crescimento do consumo, "mas não sem uma mudança dramática no uso, gerenciamento e compartilhamento." De acordo com a organização, nas últimas décadas, o consumo de água cresceu duas vezes mais do que a população e a estimativa é que a demanda cresça ainda 55% até 2050. (Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Recursos Hídricos 2015 – Água para um Mundo Sustentável.) Ao nos depararmos com a questão de grande importância, e visando a conscientização dos alunos da escola Estadual Professora Genoveva Pinheiro de Vitta e a uma posterior preocupação com a qualidade da água que recebemos e consumimos em nosso município sentimos a necessidade de inserirmos no currículo escolar nas classes

de ensino médio o projeto “Analisando nossa preciosidade- Água”.

PALAVRAS-CHAVE: água, conscientização, preservação.

ANALYZING OUR WATER PRECIOUSNESS

ABSTRACT: The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO) Report shows that there is enough water in the world to meet the growing needs of consumption, "but not without a dramatic change in use, management and sharing." According to the organization, in recent decades, water consumption has grown twice as much as the population and it is estimated that demand will still grow by 55% by 2050. (United Nations World Report on Water Resources Development 2015 - Water for a Sustainable World.) When faced with the issue of great importance, and aiming at the awareness of the students of the Professor Genoveva Pinheiro de Vitta State School and a subsequent concern with the quality of the water we receive and consume in our municipality we feel the need to insert in the school curriculum in high school classes the project “Analyzing our preciousness- Water”.

KEYWORDS: water, awareness, preservation.

1 | INTRODUÇÃO

No Relatório da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (Unesco) mostra que há no mundo água suficiente para suprir as necessidades de crescimento do consumo, "mas não sem uma mudança dramática no uso, gerenciamento e compartilhamento." De acordo com a organização, nas últimas décadas, o consumo de água cresceu duas vezes mais do que a população e a estimativa é que a demanda cresça ainda 55% até 2050. (Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Recursos Hídricos 2015 – Água para um Mundo Sustentável.) Ao nos depararmos com a questão de grande importância, e visando a conscientização dos alunos da escola Estadual Professora Genoveva Pinheiro de Vitta e a uma posterior preocupação com a qualidade da água que recebemos e consumimos em nosso município sentimos a necessidade de inserirmos no currículo escolar nas classes de ensino médio o projeto “Analisando nossa preciosidade- Água”.

Utilizando materiais comuns na construção de filtros caseiros como algodão, carvão, cascalho, areia, e garrafa Pet, com auxílio de fitas indicadoras de pH de água de piscina analisamos o pH da água. Análises como cor, odor, temperatura, teor de cloro, meio de cultura, titulação e solubilidade são realizadas no laboratório da escola, onde os alunos aplicam na prática o que aprendem na teoria.

2 | OBJETIVO

Integrar os alunos do ensino médio com os problemas corriqueiros da comunidade, colocando seus conhecimentos acadêmicos a serviço da população. Interagir na prática temas apresentados na grade curricular em química, física e biologia. Sua aplicação visará sensibilizar e conscientizar o aluno, (este um multiplicador de conhecimentos) atentando para o uso racional da água e da preservação do meio ambiente, como forma de garantir uma fonte futura. Favorecer a reflexão sobre os sintomas e as causas reais dos problemas que o Brasil vem enfrentando com a poluição e a falta de água. Perceber as interferências negativas e positivas das ações antrópicas sobre a natureza, a partir de sua realidade local. Enfatizar o entendimento de que o equilíbrio e o futuro do nosso planeta dependem da preservação da água e do perfeito funcionamento de seu ciclo.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Orientação dos procedimentos corretos para a coleta de água. Coleta de amostras em vários pontos e bairros de nosso município. Análises de cor, teor de

cloro, solubilização de metais, odor, pH, meio de cultura, temperatura e titulação.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em toda comunidade escolar no final de cada semestre e nos meios de comunicação da cidade, visando assim atingir o maior número de moradores para uma conscientização geral sobre a questão hídrica e a valorização da nossa água. A participação, empenho e o envolvimento das turmas e da comunidade escolar servirão para avaliar projeto e o seu potencial de promover mudanças sutis ou significativas na realidade local.



Figura – arquivo pessoal

5 | CONCLUSÕES

A legislação brasileira relativa à qualidade de águas tem melhorado bastante nos últimos anos, entretanto a prática dessa legislação e a fiscalização da qualidade microbiológica da água requerem mais cuidados e deve ser cada vez mais rigorosa. De maneira geral, a análise da água proveniente da empresa responsável pelo sistema de abastecimento na cidade tem apresentado boa qualidade do ponto de vista bacteriológico, obedecendo aos padrões exigidos para a água potável. A contaminação, na maioria das vezes, pode ser na captação da água do sistema público, nos locais de armazenamento, má condição de higiene da tubulação e tanques onde ocorre o acondicionamento da água que alimenta nosso município. Considera-se que o projeto além de ter proporcionado uma vivência prática da teoria, despertou o espírito de cidadania nas equipes formadas, motivando o interesse dos alunos e colaboradores da disciplina. Planeja-se o desenvolvimento deste projeto

em vários anos subsequentes objetivando despertar a necessidade de incorporação dessas medidas como prioridade básica de higiene e valorização de um bem maior nossa água.

AGRADECIMENTO

Alunos do Ensino Médio da EE Profª Genoveva Pinheiro Vieira de Vitta, 2017.

REFERÊNCIAS

<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002440/244040por.pdf> Acesso em 11/07/2017.

Material de Apoio ao Currículo do Estado de São Paulo – Caderno do Professor – Ensino Médio.

A UTILIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NA EXTRAÇÃO DE PROTEÍNAS: UMA REVISÃO

Data de aceite: 16/12/2019

Tiago Linus Silva Coelho

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

Jesus Antonio Duarte Gualteros

Secretaria Distrital de Educação de Bogotá
(Bogotá, Colômbia)

Darlisson Slag Neri Silva

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

Angélica de Brito Sousa

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

Fernando Pereira Lima

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

Juracir Francisco de Brito

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

Mikael Kélvyn de Albuquerque Mendes

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

Edivan Carvalho Vieira

Universidade Federal do Piauí – UFPI (Teresina,
Piauí, Brasil)

RESUMO: As proteínas são macromoléculas complexas com regiões polares, hidrofóbicas e carregadas que possuem funções como, catalisadoras, transportadoras e componentes

estruturais de tecidos. A extração deste analito, geralmente, se torna uma tarefa complexa devido a dinâmica orgânica, biomolecular e extracelular. Em vista desta complexidade, o preparo de amostra é uma etapa fundamental para obter sucesso em estudos proteômicos. A aplicação de nanocompósitos pode melhorar o tratamento da amostra, pois estes podem fazer a extração desses compostos oferecendo uma forma direta de isolá-los da matriz, pois apresentam alta capacidade de extração, enriquece o analito alvo se mostrando uma alternativa eficaz para minimizar os efeitos da matriz. Diante disto, o objetivo do trabalho foi fazer revisão do emprego de nanocompósitos utilizados na extração de proteínas. Foram utilizadas as bases de dados científicos *Science Direct* e *Web of Science*, já para patentes a *European Patent Office* (EPO), *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), *Derwent Innovations Index* (DII), *Banco Latinoamericano de Patentes* (LATIPAT). Os resultados da busca pelos artigos evidenciaram 58 documentos sendo os mesmos analisados. No ano de 2014 em diante o número de artigos publicados apresentou uma ascensão em relação aos anos anteriores e a China foi o país que mais publica o que demonstra um maior desenvolvimento de estudos tecnológicos na área. Com relação ao número de patentes, este não foi observado

com os critérios pesquisados.

PALAVRAS-CHAVE: extração de proteínas; nanocompósitos; prospecção tecnológica.

ABSTRACT: Proteins are complex macromolecules with polar, hydrophobic and charged regions that function as catalysts, carriers and selected tissue components. Extraction of this analyte usually becomes a complex task due to organic, biomolecular and extracellular dynamics. Given this complexity, sample preparation is a critical step to successful proteomic studies. The application of nanocomposites can improve the treatment of the sample, since they can extract these compounds offering a direct way to isolate them from the matrix because they have high extraction capacity, enriching the target analyte and proving to be an effective alternative to minimize the effects of matrix. Given this, the objective of this work was to review the use of nanocomposites used in protein extraction. Scientific databases Science Direct and Web of Science were used, for patents the European Patent Office (EPO), World Intellectual Property Organization (WIPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO), Derwent Innovations Index (DII), Latin American Patent Bank (LATIPAT). The results of the search for the articles showed 58 documents and they were analyzed. From 2014 onwards, the number of articles published increased in relation to previous years and China was the country that publishes the most, which demonstrates the further development of technological studies in the area. Regarding the number of patents, this was not observed with the criteria searched.

KEYWORDS: protein extraction; nanocomposites; technological prospection.

1 | INTRODUÇÃO

Diferentes áreas da ciência da vida mostram que estudos de biomoléculas são de extrema importância para a compreensão de muitos sistemas biológicos, como aqueles estudos desenvolvidos por diferentes “ômicas”, tais como a genômica, proteômica, metabolômica, metalômica, dentre outras (BARBOSA, *et al.*, 2012).

A proteômica é uma área que visa estudar como as proteínas estão em suas conformações, interações, funções e atividades biológicas. As proteínas estão presentes nos organismos dos seres vivos nas mais variadas formas, se caracterizando como macromoléculas complexas com regiões polares, hidrofóbicas e carregadas que possuem funções como, catalisadoras, transportadoras, componentes estruturais de tecidos animais, dentre outras (FUJIMOTO *et al.*, 2002). A extração deste analito, geralmente, se torna uma tarefa complexa devido a dinâmica orgânica, biomolecular, extracelular, intracelular e química inerente dos seus consórcios ambientais (LEARY, 2013).

Diante disto, o maior desafio para os estudos em proteômica é a natureza intrinsecamente complexa dos proteomas (CANAS, *et al.*, 2007). Em vista desta complexidade, o preparo de amostra é uma etapa fundamental para obter sucesso

em pesquisas proteômicas. A análise de amostras biológicas é uma tarefa complexa e difícil devido a duas questões básicas e complementares: a alta complexidade da maioria das matrizes biológicas e a necessidade de determinar pequenas quantidades de substâncias na amostra (MOEIN, *et al.*, 2014; NAZARIO, *et al.*, 2017). Neste contexto, o preparo da amostra é um passo essencial e crítico, sendo o procedimento que visa a limpeza da amostra, pré-concentração do analito, redução dos interferentes, melhoramento do sinal e da seletividade método.

De acordo com o exposto, o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras capazes de minimizar o efeito da matriz e com isso purificar e isolar as proteínas é de fundamental interesse para pesquisas em ciência da vida. Uma das formas emergentes de melhorar a eficiência nos resultados e com isso adquirir informações mais confiáveis está na utilização da nanotecnologia.

Os nanomateriais incluem partículas de tamanho nanométrico e materiais com tamanho poroso na gama de nanômetros ou agrupamentos metálicos de tamanho nanométrico dispersos dentro de uma matriz porosa (dimensões na faixa de 1-100 nm). Em comparação com os não nanomateriais, muitas vezes mostram mudanças impressionantes nas propriedades físicas e químicas, como as características ópticas, elétricas, térmicas, magnéticas, catalíticas, etc (TIAN, *et al.*, 2013).

As aplicações da nanotecnologia em proteômica têm crescido de forma constante ao longo dos anos (WU, *et al.*, 2012; LI; ZHANG; DENG, 2013). A literatura reporta a aplicação de nanocompósitos para a melhoria no tratamento da amostra, estes desempenham um papel interessante na Química Analítica. Nesse sentido, o uso de técnicas baseadas em nanocompósitos sintéticos vem se estabelecendo no campo do preparo de amostra voltado para a exploração do proteoma, pois apresentam alta capacidade de extração, reduz o tempo de análise, enriquece o analito alvo e melhora a seletividade (RODRIGUEZ-SOCAS, *et al.*, 2014; AHMADI, *et al.*, 2017).

A aplicação de nanocompósitos para extração oferece uma forma direta de isolá-los da matriz, a separação dos analitos se mostra uma alternativa eficaz para minimizar os efeitos da matriz. Os alvos são capturados em partículas revestidas com uma superfície específica para o analito de interesse, assim uma quantidade de moléculas pode ser capturada com precisão e depois purificada com um solvente apropriado (HO; LIN; CHANG, 2015).

De acordo com Sajid e Basheer (2016), há alguns tempos atrás, os nanomateriais eram utilizados principalmente na catálise, retardadores de chama, carreadores de drogas, supercondensadores, sensores eletroquímicos, biossensores e na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. No entanto, nos últimos anos, há uma tendência emergente em sua aplicação em extrações analíticas, como extração em fase sólida (SPE), microextração em fase sólida (SPME) e SPE dispersiva (DSPE).

Acerca do exposto e levando em consideração a importância da utilização dos

nanocompósitos para extrações de biomoléculas como as proteínas, o objetivo deste trabalho foi efetuar uma revisão para fornecer uma visão geral desta nova tendência para a comunidade científica.

2 | MÉTODO DE PESQUISA E CRITÉRIOS DE SELEÇÃO

A revisão sistemática foi baseada em artigos científicos e pedidos de depósitos de patentes que abordaram sobre a utilização de nanocompósitos na extração de proteínas e suas caracterizações empregando infravermelho ou raman. A busca na literatura científica foi realizada em língua inglesa utilizando as palavras-chave: *extraction protein and composite*, *extraction protein and magnetic* e *extraction protein and nanocomposites*. As bases de dados usadas foram o *Science Direct* e *Web of Science*. Em seguida, os artigos foram selecionados de acordo com os seguintes critérios de inclusão do estudo: artigos com títulos, resumos e textos completos que retratavam o as palavras chaves utilizadas na busca e continham sentido para os fins do estudo, logo após foram importados para o programa EndNote X7 para remoção de duplicatas. O espaço de tempo delimitado para o estudo foram os artigos publicados no ano de 2005 até o presente momento de 2017.

As buscas pelas patentes foram realizadas nas bases de dados tecnológicas *European Patent Office* (EPO), *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), *Derwent Innovations Index* (DII) e *Banco Latinoamericano de Patentes* (LATIPAT) utilizando como delimitação, os pedidos de depósito de patentes nos períodos das buscas dos artigos. O período de coleta dos dados se deu no mês de junho de 2017 e os resultados foram tratados utilizando o programa Origin (versão 8.0).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Prospecção científica

Segundo Oliveira (2001), estudos de revisões bibliográficas por meio de métodos qualitativos ou quantitativos facilitam a construção de soluções plausíveis para um futuro desejável. Este tipo de estudo pode fornecer informações prévias acerca do objeto de estudo para que possam subsidiar tomadas de decisões e identificar oportunidades futuras.

Observando a Tabela 1 que está de acordo com o número de artigos publicados nas bases de dados pesquisadas, o termo *extraction protein and composite* apresentou um total de 26 artigos distribuídos nas duas bases de dados utilizadas, tendo um total de 6 no Science Direct e 20 artigos no Web of Science. Quando realizada a busca relacionada a associação de *extraction protein and nanocomposites* totalizou-

se 32 artigos encontrados, divididos em 24 artigos na base de dados Science Direct e na Web of Science 8 artigos.

Palavras-chave	Science Direct	Web of Science
<i>Extraction protein and composite</i>	6	20
<i>Extraction protein and nanocomposites</i>	24	8

Tabela 1 - Número de artigos científicos publicados nas bases de dados Science Direct e Web of Science por palavras-chave.

Fonte: Autoria própria (2017).

No sentido de verificar a evolução anual das publicações, a escala de tempo do número de artigos foi observada e é mostrada na Figura 1. No decorrer dos anos é possível observar a produção de artigos sobre a temática pesquisada na qual teve início no ano de 2006 com um artigo publicado, logo em seguida observa-se uma constante no número de publicações até o ano de 2013, onde tem-se como destaque neste intervalo os anos de 2008 e 2013 com 3 artigos publicados, os demais anos ficam 1-2 documentos publicados. No ano de 2014 observa um crescimento significativo no número de publicações, já no ano de 2015 tem-se 12 publicações, ou seja, o dobro do ano anterior. O ápice no número de publicações se encontra no ano de 2016 com um total de 14 artigos e no ano de 2017 que ainda está vigente tem-se 12 publicações. O crescimento acelerado nos últimos anos está de acordo com Sajid e Basheer (2016), onde afirmam uma tendência nas aplicações de nanomateriais empregados em extrações, em especial as voltadas para proteínas. Estes resultados despertam interesse dos grupos de pesquisa sobre essa nova temática.

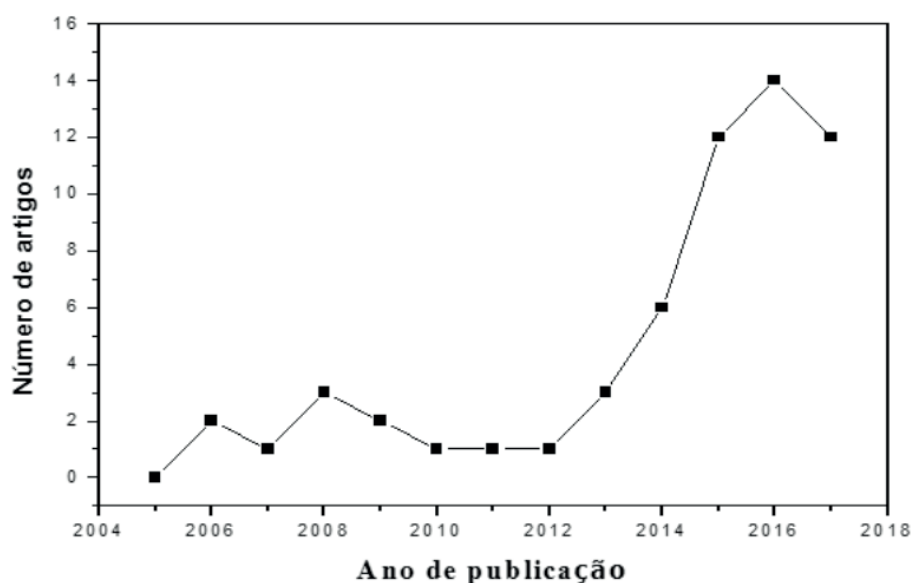


Figura 1 – Número de artigos publicados por ano.

Fonte: Autoria própria (2017).

A Figura 2 mostra a representação dos países que mais publicaram artigos com o uso de diferentes materiais para extração de proteínas. Países como a Iran com 4 artigos, Estados Unidos e Índia com 2 artigos tem destaque, além destes, a China se destaca dos demais países com 46 artigos publicados, isso pode ser devido ao fato desse país possuir um maior investimento em tecnologia.

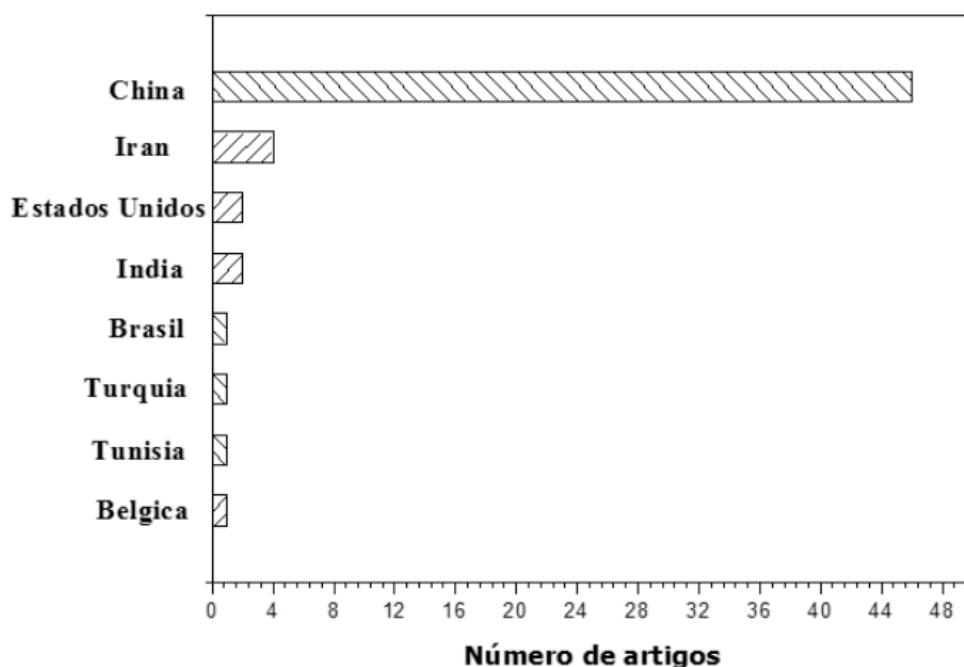


Figura 2 – Número de artigos publicados por países.

Fonte: Autoria própria (2017).

Em meio às análises dos artigos, foram encontradas algumas aplicações dos nanocompostos utilizados no estudo de proteínas. A Tabela 2 mostra uma compilação dos estudos envolvendo os materiais utilizados na extração de proteínas, onde os mesmos apresentam diversas utilizações.

Autor (Ano)	Título	Periódico	Principais resultados
Yang, et al., (2017)	A novel dianionic amino acid ionic liquid-coated PEG 4000 modified Fe_3O_4 nanocomposite for the magnetic solid-phase extraction of trypsin.	Talanta	Foi desenvolvido o material PEG 4000 modificado com Fe_3O_4 e revestido com líquido iônico ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PEG} @ \text{DAAAIL}$) para extração em fase sólida de proteínas. O nanocomposito revelou alta capacidade de extração de tripsina, demonstrou ser reutilizável e foi aplicado com sucesso em amostras reais.
Ding, et al., (2015)	Preparation of magnetic chitosan and graphene oxide-functional guanidinium ionic liquid composite for the solid-phase extraction of protein.	Analytica Chimica Acta	Um novo composto foi desenvolvido com o óxido de grafeno, quitosana magnética e líquidos iônicos. O material desenvolvido foi aplicado e se mostrou eficaz para extrair tripsina, lisozima, ovalbumina e albumina de soro bovino. Após a reutilização do material por três vezes o mesmo mostrou uma eficiência de 94% da extração inicial.
Gan, et al., (2016)	Selective extraction of endogenous peptides from human serum with magnetic mesoporous carbon composites.	Talanta	Neste trabalho, foi sintetizado um nanomaterial de $\text{Fe}_3\text{O}_4@2\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-C}$, para a separação e enriquecimento de peptídeos de baixa concentração em mistura complexa. O material desenvolvido mostrou-se eficiente na recuperação de peptídeos se tornando um candidato promissor para o isolamento de peptídeos ou proteínas de amostras complexas.

Tabela 2 – Principais artigos encontrados nas bases de dados Science Direct e Web of Science.

Fonte: Autoria própria (2017).

De acordo com os resultados expostos é notável que a aplicação dos nanomateriais para o estudo de biomoléculas está em ascendência, esta aplicação vem sendo definida como nanoproteômica (JOHNSON, et al., 2008). A aplicação de nanopartículas na proteômica vem abrindo caminho para as explorações mais aprofundadas do proteoma das matrizes de interesse, o que pode fornecer descobertas de biomarcadores e levar à identificação de um grande número de proteínas em amostras biológicas complexas (ABDELHAMID; WU, 2015).

3.2 Literatura de patentes

Para mais informações a revisão foi realizada em bases de dados de patentes

depositadas no período das buscas dos artigos. Os critérios de inclusão para a seleção de patentes foram os mesmos utilizados nas buscas pelos artigos. Tendo em vista os resultados obtidos nas buscas pelas patentes, nos documentos analisados não foi possível encontrar patentes depositadas para o tema pesquisado. Encontraram-se patentes referentes a métodos de extração de proteínas em matrizes diversas, no entanto com a utilização de nanomateriais não foi possível encontrar resultados no domínio tempo investigado. Este resultado evidencia a atualidade do tema pesquisado sendo bastante promissor para futuros estudos envolvendo a nanotecnologia e a proteômica.

4 | CONCLUSÕES

A busca literária proporcionou uma visão geral do número de publicações envolvendo a extração de proteínas com nanocompósitos, mostrando como se encontra no cenário mundial de pesquisa. Os dados refletem que o número de artigos ainda é mínimo e está aumentando a cada ano o que demonstra a relevância do estudo e o interesse cada vez maior de grupos de pesquisas. No que diz respeito à pesquisa do número de patentes depositadas, este não foi possível encontrar documentos relacionados ao objeto de estudo.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAMID, H. N.; WU, H. F. **Proteomics analysis of the mode of antibacterial action of nanoparticles and their interactions with proteins.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 65, p. 30–46, 2015.
- AHMADI, M.; ELMONGY, H.; MADRAKIAN, T.; ABDEL-REHIM, M. **Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review.** *Analytica Chimica Acta*, v. 958, p. 1-21, 2017.
- BARBOSA H. S.; ARRUDA, S. C. C.; AZEVEDO, R. A.; ARRUDA, M. A. Z. **New insights on proteomics of transgenic soybean seeds: evaluation of differential expressions of enzymes and proteins.** *Anal. Bioanal. Chem.* v. 402, p. 299-314, 2012.
- BARTH, A. **Infrared spectroscopy of proteins.** *Biochimica et Biophysica*, v. 1767, p. 1073-1101, 2007.
- BUMBRAH, G.; SHARMA, R. **Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse.** *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, v. 6, p. 209-2015, 2016.
- CANAS, B.; PINEIRO, C.; CALVO, E.; FERRER, D. L.; GALLARDO, J. M. **Trends in sample preparation for classical and second-generation proteomics.** *Journal of Chromatography A*, v. 1153, p. 235-258, 2007.
- DING, X.; WANG, Y.; WANG, Y.; PAN, Q.; CHEN, J.; HUANG, Y.; XU, K. **Preparation of magnetic chitosan and graphene oxide-functional guanidinium ionic liquid composite for the solid-phase extraction of protein.** *Analytica Chimica Acta*, v. 861, p. 36–46, 2015.

FUJIMOTO, J.; REIS, E. A. O.; PETRI, D. F. S.; CAMPANHA FILHO, S. P. **Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteínas.** *Química Nova*, v. 25, p. 757-761, 2002.

GAI, Q.; Qu, F.; ZHANG, T.; ZHANG, Y. **The preparation of bovine serum albumin surface-imprinted superparamagnetic polymer with the assistance of basic functional monomer and its application for protein separation.** *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 3489-3495, 2011.

GAN, Y.; ZHANG, Q.; CHEN, Y.; ZHAO, Y.; XIONG, Z.; ZHANG, L.; ZHANG, W. **Selective extraction of endogenous peptides from human serum with magnetic mesoporous carbon composites.** *Talanta*, v. 161, p. 647-654, 2016.

HO, C. Y.; LIN, T. H.; CHANG, Y. J. **Influence of various annealed NieCo nanowire properties upon the capability of immobilization of histidine-tagged protein.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 648, p. 726-731, 2015.

JOHNSON, C.J.; ZHUKOVSKY, N.; CASS, A.E.G.; NAGY, J.M. **Proteomics, nanotechnology and molecular diagnostics.** *Proteomics*, v. 8, p. 715-730, 2008.

LEARY, D. H.; HERVEY, W. J.; DESCHAMPS, J. R.; KUSTERBECK, A. W.; VORA, G. J. **Which metaproteome? The impact of protein extraction bias on metaproteomic analyses.** *Molecular and Cellular Probes*, v. 27, p. 193-199, 2013.

LUO, J.; HUANG, J.; CONG, J.; WEI, W.; LIU, X.; **Double Recognition and Selective Extraction of Glycoprotein Based on the Molecular Imprinted Graphene Oxide.** *ACS publications*, v. 9, p. 7735-7744, 2017.

MOEIN, M. M.; SAID, R.; BASSYOUNI, F. J.; ABDEL-REHIM, M. **Solid Phase Microextraction and Related Techniques for Drugs in Biological Samples.** *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/921350>.

NAZARIO, C. E. D.; FUMES, B. H.; SILVA, M. R.; LANÇAS, F. M. **New materials for sample preparation techniques in bioanalysis.** *Journal of Chromatography B*, v. 1043, p. 81-95, 2017.

OLIVEIRA, G. B. **Algumas considerações sobre a inovação tecnológica: crescimento econômico e sistemas nacionais de inovação.** *Revista FAE*, v. 4, n. 3, p. 8-12, 2001.

OLIVEIRA, R.; DEMUNER, A.; ALVARENGA, E.; PARMA, M.; ALMEIDA, L.; MOURA, L.; RAMOS, L. **Experimental and theoretical studies on the characterization of monocrotaline by infrared and Raman spectroscopies.** *Journal of Molecular Structure*, v. 1135, p. 228-233, 2017.

RODRÍGUEZ -SOCAS, B.; HERRERA-HERRERA, A. V.; RAMOS-ASENSIO, M.; BORGES-HERNÁNDEZ, J. **Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry.** *Journal of Chromatography A*, v. 1357, p. 110-146, 2014.

SAJID, M.; BASHEER, C. **Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical Extractions.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 75, p. 174-182, 2016.

TIAN, J.; XU, J.; ZHU, F.; LU, T.; SU, C.; OUYANG, G. **Application of nanomaterials in sample preparation.** *Journal of Chromatography A*, v. 1300, p. 2 - 16, 2013.

WU, H. F.; GOPAL, J.; ABDELHAMID, H. N.; HASAN, N. **Quantum dot applications endowing novelty to analytical proteomics.** *Proteomics*, v. 12, p. 2949-2961, 2012.

XIE, Y.; DENG, C. **Highly efficient enrichment of phosphopeptides by a magnetic lanthanide metal-organic framework.** *Talanta*, v. 159, p. 1-6, 2016.

YAN LI, Y.; ZHANG, X.; DENG, C. **Functionalized magnetic nanoparticles for sample preparation in proteomics and peptidomics analysis.** *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, p. 8517-8539, 2013.

YANG, Q.; WANG, Y.; ZHANG, H.; XU, K.; WEI, X.; XU, P.; ZHOU, Y. **A novel dianionic amino acid ionic liquid-coated PEG 4000 modified Fe_3O_4 nanocomposite for the magnetic solid-phase extraction of trypsin.** *Talanta*, v. 174, p. 139–147, 2017.

ZHANG, W. **Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 6048-6058, 2012.

ZHAO, X.; AO, Q.; CHEN, F.; XUE, W.; LI D, L.; LIU, J. **Effect of reverse micelle on conformation of soy globulins: A Raman study.** *Food Chemistry*, v. 116, p. 176–182, 2009.

ANÁLISE *IN SILICO* DE INIBIDORES DA ENZIMA 6-FOSFOGLUCONOLACTONASE DO PARASITA *Leishmania* sp. USANDO DOCKING MOLECULAR E SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

Data de aceite: 16/12/2019

Data de Submissão: 13/11/19

Alan Sena Pinheiro

Laboratório de Modelagem Molecular,
Universidade Federal do Pará
Belém – Pará

Jorddy Neves da Cruz

Faculdade de Farmácia, Universidade da
Amazônia
Belém – Pará

Renato Araújo da Costa

Programa de Pós-graduação em Química,
Universidade Federal do Pará
Belém – Pará

Sebastião Gomes Silva

Programa de Pós-graduação em Química,
Universidade Federal do Pará
Belém – Pará

João Augusto Pereira da Rocha

Campus de Bragança, Instituto Federal do Pará
Belém – Pará

Claudia Oliveira Sena

Laboratório Federal de Defesa Agropecuária,
Ministério da Agricultura, Pecuária e
Abastecimento
Belém – Pará

Jose de Arimateia Rodrigues do Rego

Departamento de Ciências Naturais, Universidade
do Estado do Pará
Belém – Pará

Isaque Gemaque de Medeiros

Programa de Pós-graduação em Química,
Universidade Federal do Pará
Belém – Pará

Fábio Alberto de Molfetta

Laboratório de Modelagem Molecular,
Universidade Federal do Pará
Belém – Pará

RESUMO: Leishmaniose é uma infecção parasitária e endêmica que acomete milhões de pessoas ao redor do mundo. Diversos compostos são utilizados para tratar essa doença, porém não existe um tratamento ideal para essa enfermidade, devido à alta toxicidade e baixa eficácia dos medicamentos. As enzimas responsáveis pelo metabolismo energético de tripanossomatídeos são alvos estratégicos no planejamento de fármacos, sendo de grande importância para a manutenção da vida do parasito. Neste trabalho, foi realizado um estudo para identificar o sítio ativo da enzima 6-Fosfogluconolactonase da espécie *Leishmania (Viannia) braziliensis*, com a aplicação de técnicas de modelagem molecular, como docagem e dinâmica molecular QM/MM. O estudo foi desenvolvido com o modelo cristalográfico da enzima 6-Fosfogluconolactonase (6-FGL) obtida do Protein Data Bank e os compostos δ -6-fosfogluconolactona e ácido 6-fosfogluconico, respectivamente, substrato e produto nativos da

enzima. A comparação da sequência de aminoácidos da enzima (6-FGL) do *Leishmania (V.) braziliensis* com do *T. brucei* apontou a conservação dos resíduos presentes no sítio de ligação da enzima do *T. brucei* do *Leishmania*. Os modos de ligação preditos pela docagem molecular mostraram a formação de interações atrativas importantes dos dois compostos, primordialmente, com os resíduos Arg77, His168 e Arg201.

PALAVRAS-CHAVE: Inibidores, 6-FGL, *Leishmania sp.*, docking, dinâmica molecular

IN SILICO ANALYSIS OF 6-PHOSPHOGLUCONOLACTONASE ENZYME INHIBITORS OF THE PARASITE *Leishmania sp.* USING MOLECULAR DOCKING AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

ABSTRACT: Leishmaniasis is a parasitic and endemic infection that affects millions of people around the world. Several compounds are used to treat this disease, but there is no ideal treatment for this disease, due to the high toxicity and low efficacy of medications. Enzymes responsible for trypanosomal energy metabolism are strategic targets in drug planning and are of great importance for the maintenance of parasite life. In this work, a study was conducted to identify the active site of the enzyme 6-Phosphoglucolactonase of the species *Leishmania (Viannia) braziliensis*, with the application of molecular modeling techniques such as docking and molecular dynamics QM / MM. The study was developed with the crystallographic model of the enzyme 6-Phosphoglucolactonase (6-FGL) obtained from Protein Data Bank and the compounds δ -6-phosphoglucolactone and 6-phosphogluconic acid, respectively, native substrate and product of the enzyme. Comparison of the amino acid sequence of *Leishmania (V.) braziliensis* (6-FGL) enzyme with *T. brucei* showed the conservation of residues at the *Leishmania T. brucei* enzyme binding site. The binding modes predicted by molecular docking showed the formation of important attractive interactions of the two compounds, primarily with the residues Arg77, His168 and Arg201.

KEYWORDS: Inhibitors, 6-FGL, *Leishmania sp.*, docking, molecular dynamics

1 | INTRODUÇÃO

A Leishmaniose é uma infecção parasitária e endêmica causada pelo protozoário *Leishmania sp.* A doença possui características clínicas e epidemiológicas variadas apresentando três formas clínicas (Leishmaniose cutânea, mucocutânea e visceral), embora alguns autores considerem também a inclusão da forma calazar, como uma forma posterior a visceral (ESTEVEZ *et al.*, 2011). Existem cerca de 20 espécies de *Leishmania* patogênicas para humanos e 30 espécies de flebótomos fêmeas (inseto-transmissor) como possíveis vetores (SINGH; KUMAR; SINGH, 2012).

Atualmente, as leishmanioses ameaçam 350 milhões de pessoas em 88 países ao redor do mundo, atingindo principalmente áreas tropicais e subtropicais do globo terrestre (SUNDAR; SINGH, 2018). Considerando que não há tratamento ideal para esta enfermidade, a doença trata-se de um severo problema de saúde pública. Acarretando sérios prejuízos socioeconômicos aos países atingidos, pois

compromete o indivíduo em sua fase mais produtiva (ARENAS *et al.*, 2017). Por muitos anos, poucos fármacos foram incluídos no tratamento da Leishmaniose desde a introdução dos agentes antimoniais por Gaspar Vianna, que constituem a primeira linha de agentes quimioterápicos (KEDZIERSKI *et al.*, 2009). Dentre os compostos, considerados como de segunda linha de quimioterápicos, utilizados no tratamento, estão a Pentamidina, Anfotericina B, Miltefosina e Paromomicina, que apresentam baixa eficácia, poucos efeitos colaterais, possibilidade de casos de resistência, além de dificuldades na administração devido aos altos custos na comercialização desses medicamentos (GHORBANI; FARHOUDI, 2018). Desta forma, há a necessidade de pesquisas com o objetivo de se obter medicamentos mais eficazes e menos tóxicos para os pacientes (TYAGI *et al.*, 2013).

A Leishmaniose Tegumentar ou Cutânea, que compreende as formas cutâneas e mucocutâneas, é a forma de infecção por *Leishmania* mais comum na América Latina, e está entre uma das doenças mais comuns em países em desenvolvimento (BACHA *et al.*, 2011). A cada ano, ocorrem cerca de 1,5 milhões de novos casos da doença no mundo. No Brasil, a Leishmaniose Tegumentar é provocada principalmente pelas espécies *Leishmania (Viannia) braziliensis* e *Leishmania (Leishmania) amazonensis*, sendo a *Leishmania (Viannia) braziliensis* o agente causador mais importante de Leishmaniose Cutânea no país (ARENAS *et al.*, 2017). Uns dos alvos estratégicos no planejamento de fármacos são as enzimas responsáveis pelo metabolismo energético, especificamente o metabolismo de carboidratos de tripanossomatídeos. Na espécie *Leishmania (Viannia) braziliensis*, uma das enzimas que participam do metabolismo de carboidratos é a 6-Fosfogluconolactonase (6-FGL). Esta enzima participa da segunda etapa da via das pentoses fosfato (Figura 1), sendo esta via encarregada de fornecer poder redutivo pela geração de NADPH na conversão da glicose-6-fosfato em ribulose-5-fosfato, e que tem por finalidade metabolizar glicose para o parasito (DUCLERT-SAVATIER *et al.*, 2009).

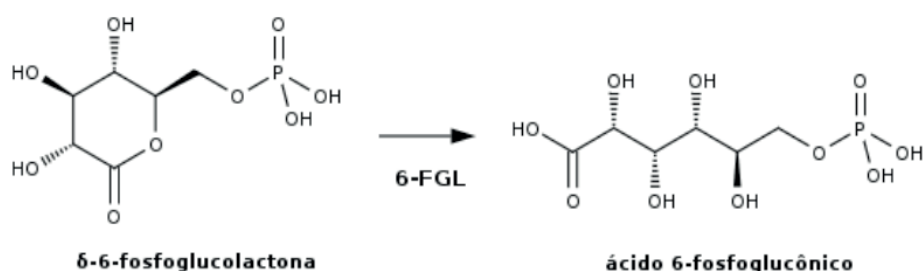


Figura 1: Segunda etapa da via das pentoses fosfato.

Nesse trabalho, foram usadas técnicas de modelagem molecular, como docagem e dinâmica molecular híbrida (QM/MM), tendo como referencial de comparação os trabalhos desenvolvidos com o modelo da enzima homóloga 6-FGL do *Trypanosoma brucei*, haja vista que dados conhecidos para o *T. brucei* podem ser estendidos para espécies de *Leishmania*, desde que as estruturas existentes nestes parasitos compartilhem de uma sequência proteômica conservada. A partir disso, a presente

pesquisa focaliza identificar o sítio de ligação da enzima em estudo e predizer as possíveis interações cruciais para a inibição deste alvo biológico, objetivando o avanço na elucidação de alvos alternativos para o desenvolvimento de fármacos contra a Leishmaniose, visto que as informações sobre esta proteína são escassas, e também visando fornecer subsídios teóricos para futuros estudos de novos inibidores para a enzima 6-FGL da *Leishmania (Viannia) braziliensis*.

2 | METODOLOGIA

2.1 Alinhamento da sequência de aminoácidos

A sequência de aminoácidos do modelo cristalográfico da enzimática 6-FGL da espécie *Leishmania (Viannia) braziliensis* foi alinhada o no servidor MultiAlign com a sequência de aminoácidos da estrutura homóloga da 6-FGL da espécie *T. brucei*. A estrutura tridimensional das enzimas foram obtidas no *Protein Data Bank* a partir do PDB ID: 3CH7 e 3E7F (DUCLERT-SAVATIER *et al.*, 2009), respectivamente.

2.2 Docking molecular

As técnicas de docking molecular buscam prever geometricamente e energeticamente a conformação e a orientação do ligante no sítio de ligação da proteína alvo. Esta busca, em nível molecular, seria observada através de interações intermoleculares (interações hidrofóbicas, eletrostáticas, de van der Waals, entre nuvens π , ligações de hidrogênio, etc.) capazes de estabilizar o ligante na cavidade de ligação para formar o complexo fármaco-receptor (VERLI; BARREIRO, 2005). Para a realização dos estudos de docagem molecular foram selecionadas, a partir dos trabalhos de Duclert-Savatier e colaboradores (2009) (DUCLERT-SAVATIER *et al.*, 2009), as moléculas δ -6-fosfogluco lactona e ácido 6-fosfogluconico (Figura 1), respectivamente substrato e produto da reação de hidrólise catalisada pela enzima 6-FGL.

A estrutura do ácido 6-fosfogluconico foi obtida do modelo cristalográfico 3E7F, onde foi retirada dessa enzima e, posteriormente, sendo adicionados os hidrogênios e calculadas as cargas pelo método AM1-BCC (JAKALIAN *et al.*, 2000), através do programa Chimera. Enquanto que, a estrutura da δ -6-fosfogluco lactona foi desenhada no software MarvinSketch 5.9. Após, a estrutura foi otimizada utilizando o programa Avogadro, empregando o campo de força MMFF94 (HALGREN, 1996), com 1000 passos de convergência e usando o algoritmo Steepest Descen. Posteriormente, a docagem molecular dessas moléculas foi realizada utilizando o programa Molegro Virtual Docker (MVD) 5 (RENÉ THOMSEN; THOMSEN; CHRISTENSEN, 2006).

Mas antes, para mostrar a capacidade do programa em reproduzir a conformação obtida pela técnica experimental e para selecionar os parâmetros para os cálculos,

foi feita a redocagem do ligante 6-fosfogluconico no modelo cristalográfico da enzima 6-FGL da espécie *Trypanosoma brucei* (PDB 3E7F).

Os cálculos de docagem foram realizados com as coordenadas cristalográficas da enzima 6-FGL da *Leishmania (Viannia) braziliensis* (de código PDB 3CH7) recuperadas através do PDB. A estrutura utilizada apresenta resolução de 2,29 Å e valor de ajuste de 19,2%, que indicam uma razoável similaridade com a estrutura experimental.

No MVD, a estrutura do receptor teve as moléculas de água removidas e as cargas atômicas atribuídas ao modelo. Em seguida, os potenciais sítios de ligação da enzima foram detectados pela ferramenta de predição de cavidades. Depois, aos resíduos de aminoácidos Ser47, Arg77, Asp166, His168, Arg201, Lys224 (resíduos críticos para a interação do ligante cristalográfico com a homóloga 3E7F) foram permitidos total flexibilidade durante os cálculos. Após, a cavidade de ligação foi computada em um espaço de 15 Å a partir das coordenadas $x = 11,32$, $y = 9,41$ e $z = -14,23$, com uma resolução de grade de 0,3 Å. Posteriormente, foram selecionadas 10 corridas e as 5 melhores conformações geradas foram armazenadas para cada ligante. Os demais parâmetros do programa foram mantidos com os valores padrões durante o processo.

2.3 Dinâmica molecular QM/MM

Em reações químicas de interesse biológico é imprescindível introduzir nos cálculos computacionais o efeito do meio, seja do solvente ou de um envoltório protéico, já que o ambiente pode modificar significativamente a estrutura e a reatividade dos compostos. Portanto, torna-se importante dispor de um método capaz de descrever a interação química e as interações do sistema químico com o meio envolvido à custa de uma demanda computacional razoável para obter precisão satisfatória dos cálculos. Por esse motivo foi escolhido o método híbrido de dinâmica molecular QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) implementado no software pDynamo (FIELD, 2008).

O primeiro passo a ser levado em consideração é a divisão do sistema estudado em quatro partes, uma região QM (trata-se mediante os métodos de mecânica quântica), uma região MM (trata-se mediante os campos de força da mecânica molecular clássica), uma região QM/MM (descreve a interação na interface entre as regiões QM e MM) e uma região de contorno, onde são aplicados um conjunto de restrições.

A região QM inclui todos os átomos envolvidos diretamente na reação química, ou seja, os átomos que podem participar de formações e rupturas das ligações, sendo abordados por meio de métodos quânticos como *ab initio*, semi-empíricos ou DFT. A zona MM contém o restante dos átomos do sistema. Estes são descritos

classicamente, e suas interações são determinadas mediante funções de energia potencial empíricas. A região de interface QM/MM abrange os átomos que estão na fronteira entre as regiões MM e QM, apresentando influência nos cálculos das duas regiões. Por último, encontra-se a região denominada de contorno, que corresponde a um conjunto de restrições a serem aplicada, como convenção de imagem mínima e adoção de distâncias de corte para interações.

Primeiramente, realizou-se cálculos de valores de pK_a para os resíduos de aminoácidos da enzima utilizando o servidor PDB2PQR (DOLINSKY *et al.*, 2004), devido os valores padrões de pK_a de grupos ionizáveis nos resíduos poderem ser deslocados pelo ambiente local da enzima. Uma série de algoritmos de otimização (gradiente conjugado, steepest descent e L-BFGS-B) foram aplicados. A enzima otimizada foi então colocada em uma caixa cúbica de moléculas de água TIP3P pré-equilibradas com dimensões (80x80x80 Å), tendo como centro de massa o ligante. As moléculas de água foram relaxadas usando algoritmos de otimização. Para evitar a desnaturação da estrutura protéica, todos os átomos pesados da proteína e do inibidor foram restringidos por meio de um oscilador cartesiano harmônico guarda-chuva com uma constante de força de $1000 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{Å}^{-2}$. Após isso, o sistema foi totalmente relaxado, mas o esqueleto peptídico foi restringido com uma constante de força com valor de $100 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{Å}^{-2}$. Em seguida, 100 ps de dinâmica molecular Langevin-Verlet híbrida QM/MM a uma temperatura de 300K e em um ensemble canônico termodinâmico NVT foram usados para equilibrar o modelo. Para os cálculos de dinâmica molecular usando o método QM/MM, os átomos do ligante e os resíduos de aminoácidos Arg77, His168 e Arg201 foram selecionados para serem tratados por QM, usando um Hamiltoniano semi-empírico AM1. O enzima e as moléculas de água foram descritos usando os campos de força OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) e TIP3P (JORGENSEN *et al.*, 1983), respectivamente. Devido à grande quantidade de graus de liberdade no sistema, para reduzir o tempo de cálculo, todos os resíduos que estavam a uma distância maior do que 20 Å do centro de massa do ligante foram congelados. Distâncias de corte para interações foram adotadas usando o esquema de mudança (switching scheme), dentro de um raio médio de 14 a 16 Å. Após o sistema ser pré-equilibrado, 3000 ps de dinâmica molecular QM/MM foram realizados para cada um dos sistemas, com passos de 0,001 ps.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Alinhamento da sequência de aminoácidos

Segundo o trabalho realizado por Duclert-Savatier e colaboradores (2009), com a enzima 6-FGL de *Trypanosoma brucei* (PDB 3E7F), o sítio ativo dessa enzima é constituído pelos seguintes resíduos de aminoácidos: Gly44, Gly45, Ser46,

Asp75, Arg77, Asp163, His165, Ser168, Phe170, Arg200, Gly220 e Lys223 que são conservados nas outras enzimas desta família, com exceção do Asp163 que é somente encontrado em algumas destas enzimas, participando ativamente de interações importantes com o substrato natural.

Após ser feito o alinhamento da sequência de aminoácidos da estrutura protéica 3E7F com a estrutura 3CH7, foi obtida uma percentagem de identidade global entre as duas sequências igual a 43,77 %, sendo considerado um valor razoável. Porém, observou-se que os resíduos pertencentes ao sítio ativo da enzima do *Trypanosoma brucei* foram conservados na enzima da *Leishmania (Viannia) braziliensis*, como apresentado na Figura 2A, numa visão 3D do alinhamento das estruturas, e na Figura 2B, no alinhamento da sequência de aminoácidos em formato FASTA, onde os resíduos marcados por retângulos verdes são os resíduos constituintes do sítio ativo da 6-FGL de *Trypanosoma brucei*.

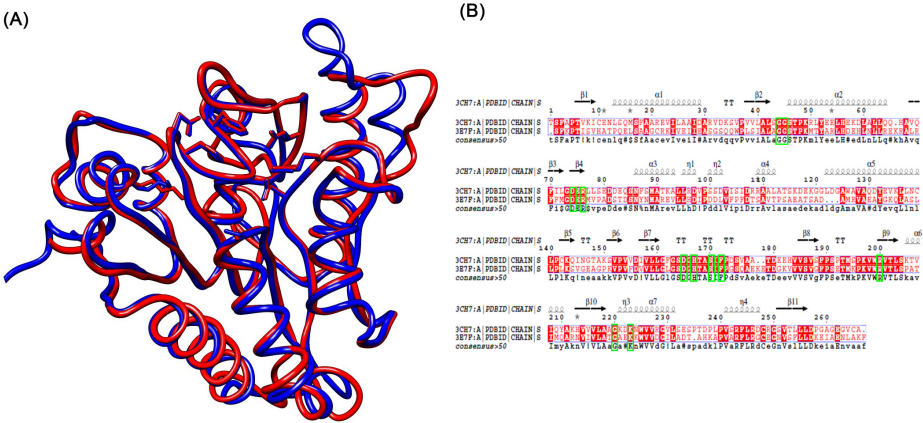


Figura 2: (A) Sobreposição das estruturas enzimáticas 3CH7 (em azul) e 3E7F (em vermelho); (B) Alinhamento da sequência de aminoácidos (em formato FASTA) da estrutura protéica 3E7F com a estrutura 3CH7. Resíduos de aminoácidos do sítio ativo da 3E7F são marcados pelos retângulos.

Para evitar confusões nas análises seguintes quanto à numeração dos resíduos de aminoácidos, a Tabela 1 mostra a correspondência na numeração dos resíduos de aminoácidos do sítio de ligação conservados entre as duas estruturas protéicas.

<i>T. brucei</i>	G44	G45	D75	R77	D163	H165	S168	F170	R200	G220	K223
<i>L. (V.) braziliensis</i>	G45	G46	D75	R77	D166	H168	S171	F173	R201	G221	K224

Tabela 1: Equivalência entre os resíduos de aminoácidos das enzimas 6-FGL do *Trypanosoma brucei* (3E7F) e da *Leishmania (V.) braziliensis* (3CH7).

3.2 Docagem molecular

A redocagem do ligante cristalográfico mostrou uma boa eficácia do programa MVD em conseguir obter com grande semelhança a conformação do ácido 6-fosfoglucônico estabelecida no complexo com a enzima 6-FGL, proveniente da técnica de cristalografia de raios-X. O valor de RMSD igual a 1.5 Å, exibe a validade desse protocolo de simulação na reprodução dos modos de ligação observados experimentalmente.

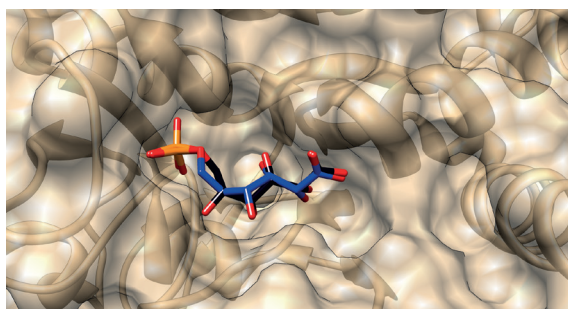


Figura 3: Sobreposição do ligante cristalográfico (em azul) e do modelo predito (em preto) na redocagem na enzima 3E7F.

Com o êxito na reprodução da conformação do ligante cristalográfico, os mesmos parâmetros utilizados na redocagem foram empregados na docagem realizada na enzima do *Leishmania* para buscar elucidar os prováveis modos de ligação da δ -6-fosfoglucolactona e do ácido 6-fosfoglucônico no sítio ativo dessa enzima.

As melhores conformações das duas moléculas preditas pela docagem molecular podem ser observadas na Figura 4.

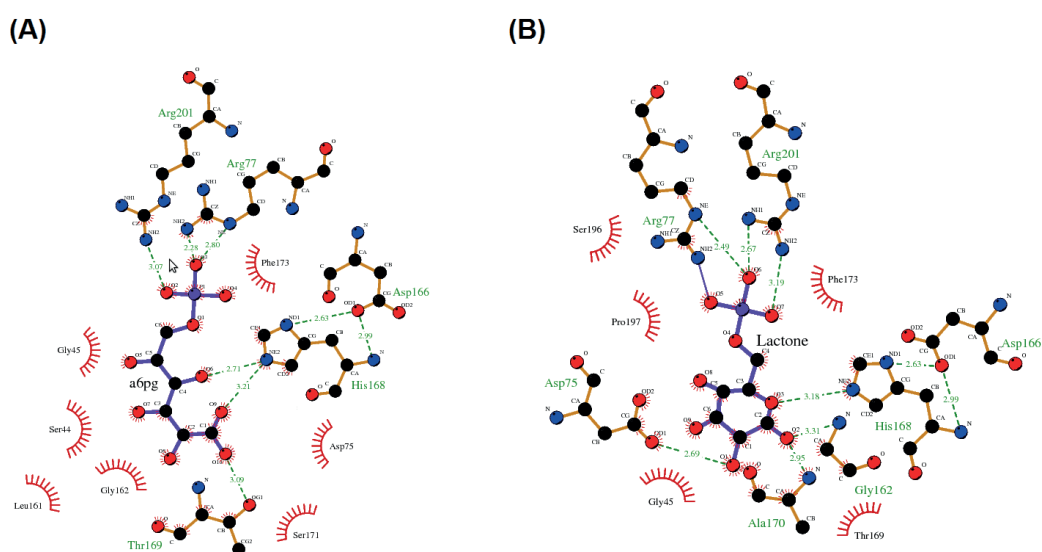


Figura 4: Modo de ligação do (A) ácido 6-fosfoglucônico e (B) δ -6-fosfoglucolactona.

Ambas poses de ligação adotaram orientações semelhantes, com o grupo fosfato, presente nas duas estruturas, posicionado próximo aos resíduos Arg77 e Arg201, onde interage por ligações de hidrogênio com esses resíduos. O resíduo de His168 e Asp166, também participa de interações de hidrogênio com o grupo carboxilato do ácido 6-fosfogluconico, e com o oxigênio cíclico da δ -6-fosfogluco lactona. Esse perfil de interações é observado no trabalho de Delarue e colaboradores (2007), sendo considerado muito importante, já que se trata de interações com os resíduos característicos da tríade catalítica da família da enzima 6-FGL. Além disso, esses resultados estão em conformidade com os encontrados em outros complexos cristalográficos conhecidos dessa família. As outras interações observadas, entre o resíduo Thr169 e o grupo carboxilato do ácido 6-fosfogluconico, e dos resíduos Asp75, Ala170 e Gly162 com a porção cíclica da δ -6-fosfogluco lactona, não são encontradas comumente nas outras representantes da família, mas devem sugerir que apresentem algum papel de fixar os compostos a esse sítio.

Com os resultados de docagem molecular, pode-se inferir que o modo de ligação dos dois compostos na enzima do *Leishmania* assemelhou-se bastante à enzima do *T. brucei*, o que pode ser explicado pela grande similaridade da sequência de aminoácidos existente na região de interesse dessas duas estruturas protéicas, indo de encontro com a proposta desse trabalho.

Com isso, as melhores conformações preditas para esses compostos foram submetidas a simulações de dinâmica molecular QM/MM para verificar se essas interações preditas pela docagem molecular serão mantidas e se os compostos apresentarão estabilidade no sítio ativo proposto da enzima do *Leishmania (V.) braziliensis*, haja vista que a dinâmica molecular é um método mais robusto que a docagem molecular, e permite uma análise mais detalhada das interações entre o ligante e o receptor.

3.3 Dinâmica Molecular QM/MM

Os cálculos de dinâmica molecular permitiram a obtenção de mais conformações de interação para os dois modelos preditos com os cálculos de docagem molecular, desta forma é possível analisar o comportamento de cada um dos complexos durante todo o tempo de simulação, gerando o gráfico de RMSD (GRANDITS et al., 2013), apresentado na Figura 5.

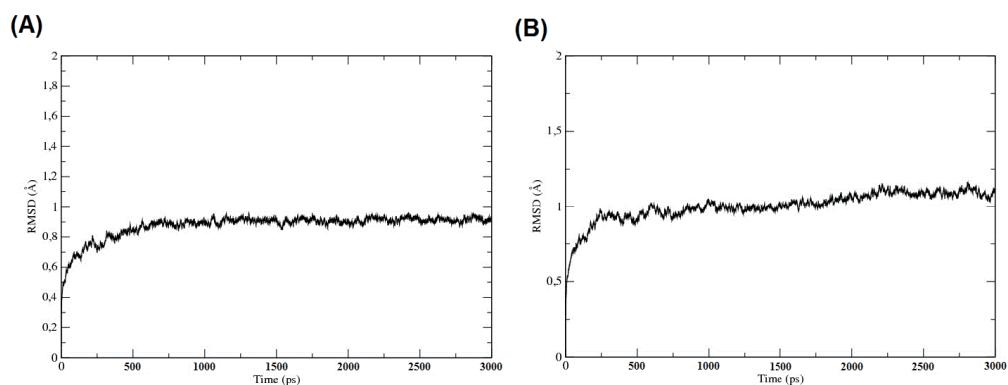


Figura 5: Gráficos de RMSD (em Å) versus Tempo (em ps) para os compostos (A) δ -6-fosfogluco lactona e (B) ácido 6-fosfogluconico.

Para obter o valor da interação energética de cada resíduo da proteína com os ligantes, foram realizados cálculos de energia de decomposição por resíduo. Os resultados obtidos para os ligantes δ -6-fosfogluco lactona e 6-fosfogluconico podem ser visualizados na Figura 6.

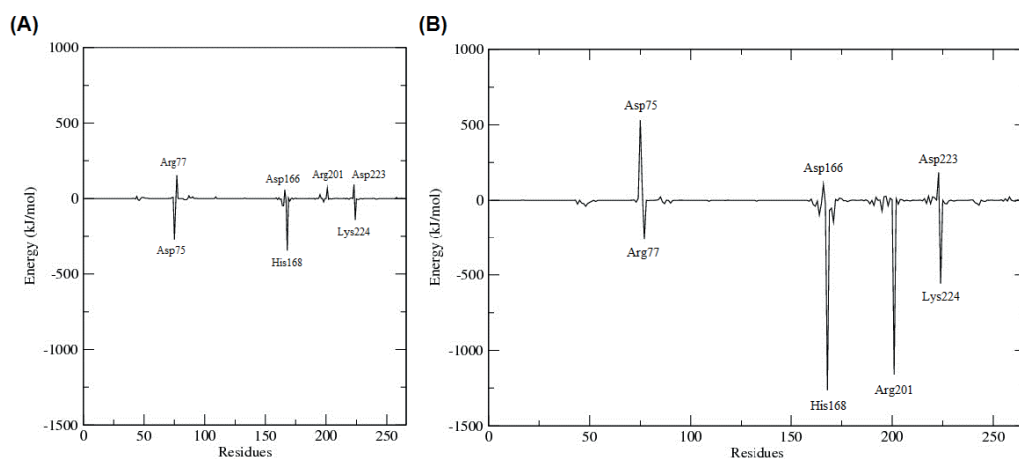


Figura 6: Gráficos de energia de interação por resíduo para os compostos (A) δ -6-fosfogluco lactona e (B) 6-fosfogluconico, obtido nos últimos 500 ps de simulação de dinâmica molecular QM/MM.

Os resultados demonstram que os resíduos Asp75, His168, Lys224 apresentaram interação favorável com o ligante δ -6-fosfogluco lactona. Enquanto que o ligante 6-fosfogluconico interagiu de forma favorável com os resíduos de Arg77, His168, Arg201 e Lys224.

4 | CONCLUSÕES

Nossos resultados de redocking demonstraram que o software MVD 5.0 foi capaz de prever o modo de interação experimental, observado na cristalografia da enzima 6-FGL interagindo o ligante 6-fosfogluconico. O valor de RMSD entre a pose obtida por docking e aquela observada experimentalmente foi de 1.5 Å. Após

os cálculos de dinâmica molecular híbrida QM/MM, foram realizados cálculos de energia de interação por resíduo, onde foi observado que os ligantes investigados foram capazes de interagir com importantes resíduos do sítio de ligação da enzima 6-FGL.

REFERÊNCIAS

- ARENAS, Roberto *et al.* *Leishmaniasis: A review. F1000Research*. [S.l.]: Faculty of 1000 Ltd. , 2017
- BACHA, H. A. *et al.* Leishmania (Viannia) braziliensis identification by PCR in the state of Para, Brazil. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, v. 105, n. 3, p. 173–178, 2011.
- DOLINSKY, Todd J *et al.* PDB2PQR: an automated pipeline for the setup of Poisson-Boltzmann electrostatics calculations. *Nucleic acids research*, v. 32, n. Web Server issue, p. W665-7, jul. 2004.
- DUCLERT-SAVATIER, Nathalie *et al.* Insights Into the Enzymatic Mechanism of 6-Phosphogluconolactonase from Trypanosoma brucei Using Structural Data and Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Molecular Biology*, v. 388, n. 5, p. 1009–1021, 22 maio 2009.
- ESTEVEZ, Yannick *et al.* Trypanocidal properties, structure-activity relationship and computational studies of quinoxaline 1,4-di-N-oxide derivatives. *Experimental Parasitology*, v. 127, n. 4, p. 745–751, abr. 2011.
- FIELD, Martin J. The pDynamo program for molecular simulations using hybrid quantum chemical and molecular mechanical potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 7, p. 1151–1161, jul. 2008.
- GHORBANI, Masoud; FARHOUDI, Ramin. *Leishmaniasis in humans: Drug or vaccine therapy? Drug Design, Development and Therapy*. [S.l.]: Dove Medical Press Ltd. , 2018
- HALGREN, Thomas A. Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, n. 5–6, p. 520–552, 1996.
- JAKALIAN, Araz *et al.* Fast, Efficient Generation of High-Quality Atomic Charges. AM1-BCC Model: I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, v. 21, n. 2, p. 132–146, 30 jan. 2000.
- JORGENSEN, William L. *et al.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 79, n. 2, p. 926–935, 15 jul. 1983. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.445869>>. Acesso em: 1 jan. 2019.
- JORGENSEN, William L.; MAXWELL, David S.; TIRADO-RIVES, Julian. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 13 nov. 1996.
- KEDZIERSKI, Lukasz *et al.* Leishmaniasis: Current Treatment and Prospects for New Drugs and Vaccines. *Current Medicinal Chemistry*, v. 16, n. 5, p. 599–614, 19 fev. 2009.
- RENÉ THOMSEN, And Mikael H. Christensen; THOMSEN, René; CHRISTENSEN, Mikael H. MolDock: A New Technique for High-Accuracy Molecular Docking. *Journal of Medicinal Chemistry*, From Duplicate 1 (MolDock: A New Technique for High-Accuracy Molecular Docking - Thomsen, René; Christensen, Mikael H), v. 49, n. 11, p. 3315–3321, 1 jun. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jm051197e>>. Acesso em: 30 jul. 2018.
- SINGH, Nisha; KUMAR, Manish; SINGH, Rakesh Kumar. Leishmaniasis: Current status of available

drugs and new potential drug targets. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, v. 5, n. 6, p. 485–497, jun. 2012.

SUNDAR, Shyam; SINGH, Bhawana. *Emerging therapeutic targets for treatment of leishmaniasis. Expert Opinion on Therapeutic Targets*. [S.l.]: Taylor and Francis Ltd. , 3 jun. 2018

TYAGI, Vikas *et al.* A natural product inspired hybrid approach towards the synthesis of novel pentamidine based scaffolds as potential anti-parasitic agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, v. 23, n. 1, p. 291–296, 1 jan. 2013.

VERLI, Hugo; BARREIRO, Eliezer J. A medicinal chemistry paradigm: Ligands and receptor flexibility. *Quimica Nova*, v. 28, n. 1, p. 95–102, 2005.

ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E ANÁLISE DOS TEORES DE COMPOSTOS FENÓLICOS E FLAVONOIDES DE AMOSTRAS DE PRÓPOLIS DO VALE DO IVAÍ, BRASIL

Data de aceite: 16/12/2019

Adriana Regina Parmegiani de Oliveira

Centro Universitário Autônomo do Brasil,
Unibrasil. Escola de Saúde, Curitiba. Paraná.

Camila Peitz

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Curitiba, Paraná

Ranieri Campos

Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara,
Amazonas

Cristina Peitz de Lima

Centro Universitário Autônomo do Brasil,
Unibrasil. Escola de Saúde, Curitiba. Paraná.

RESUMO: Própolis é um material resinoso produzido por abelhas para proteger a colmeia de danos. O própolis apresenta compostos fenólicos e flavonoides que possuem ação antimicrobiana. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o conteúdo de compostos fenólicos e flavonoides, bem como a atividade antimicrobiana de extratos de própolis de amostras provenientes do Vale do Ivaí, Brasil. Cinco amostras de própolis foram adquiridas de diferentes produtores. As amostras foram numeradas de 1 a 5 de acordo com o produtor. Os extratos de própolis foram obtidos por maceração a temperatura ambiente. A extração foi realizada utilizando 20 g de própolis em 100

mL de etanol 96% (v/v), com agitação diária. Após 20 dias o material foi filtrado e o extrato obtido utilizado para a determinação dos teores de compostos fenólicos, flavonoides e atividade antioxidante. O reativo de Folin Ciocalteu foi empregado para a determinação de compostos fenólicos, o cloreto de alumínio para a determinação de flavonoides. Para avaliação da atividade antimicrobiana foi utilizado o método da difusão em gel. As amostras foram incorporadas em discos de papel na concentração de 1000 µg. As cepas avaliadas foram: *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* e *Proteus mirabilis*. Verificou-se que os extratos promoveram inibição do crescimento das cepas de: *S.aureus*, *S.pyogenes*, *S.epidermidis* e *E.faecalis*. Constatou-se que os resultados obtidos de avaliação da atividade antimicrobiana de amostras de própolis provenientes do Ivaí, Brasil não estão correlacionadas com os teores de compostos fenólicos e flavonoides.

PALAVRAS-CHAVE: Própolis; Compostos bioativos; Atividade antibacteriana

ANTIMICROBIAL ACTIVITY AND ANALYSIS OF PHENOLIC COMPOUNDS AND FLAVONOIDS IN PROPOLIS SAMPLES FROM THE REGION OF VALE DO IVAÍ, BRAZIL

ABSTRACT: Propolis is a resinous material produced by bees to protect the hive against several damages. This crop presents phenolic compounds, flavonoids and antimicrobial action. The objective of this work was to evaluate the contents of phenolic compounds and flavonoids, as well as to perform the antimicrobial activity assay for the samples of Propolis from “Vale do Ivaí”, Brazil. Five samples of Propolis were acquired from five different producers. These samples were numbered from 1 to 5 according to the producer. The extracts of Propolis were obtained by maceration in the ambient temperature. The extraction was carried out with 20 g of Propolis in 100 mL of ethanol 96% (v/v), with daily agitation. After 20 days, the extract was filtered and used in the determination of phenolic compounds, flavonoids and antimicrobial activity. Folin Ciocalteu method was used for the determination of phenolic compounds, as well as the aluminum chloride method for flavonoids. The antimicrobial activity was determined by the gel diffusion method. The samples were incorporated into paper disks at a concentration of 1000 μ g. The strains of *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* and *Proteus mirabilis*. There was inhibition of growth of strains of *S.aureus*, *S.pyogenes*, *S.epidermidis* and *E.faecalis*. The results show that the antimicrobial activity of propolis from the Vale do Ivaí, Brazil is not related with the phenolics compounds and flavonoids content.

KEYWORDS: Propolis; Bioactive compounds; Antibacterial activity

1 | INTRODUÇÃO

O mel é um produto natural, produzido por abelhas, *Apis mellifera*, obtido a partir de açúcares presentes no néctar das flores ou de secreções procedentes de partes vivas das plantas. O mel possui uma grande variedade de propriedades terapêuticas. É utilizado na terapia natural devido as suas ações antibacteriana, anti-inflamatória e cicatrizante (FINCO; MOURA; SILVA, 2010).

Outro produto produzido pelas abelhas é o própolis, que é proveniente de uma mistura formada por um material resinoso coletado pelas abelhas, das flores, ramos, brotos e exsudatos de árvores. Além desses, as abelhas adicionam secreções salivares e enzimas. O própolis é utilizado pelas abelhas para protegê-las contra microrganismos, insetos invasores e também no reparo de frestas e danos a colmeia. O mesmo é empregado em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentos, bebidas e como conservante natural, aumentando o tempo de prateleira dos produtos. Apresenta uma alta concentração de compostos fenólicos que lhe confere amargura (OSÉS, *et al.*, 2016).

O própolis apresenta 50 a 60% de resinas e bálsamo aromático, 30 a 40% de ceras, 5 a 10% de óleos essenciais e 5% de outras substâncias. Também apresenta microelementos como: alumínio, cálcio, estrôncio, ferro, cobre, manganês, silício, titânio e zinco, além de vitaminas B1; B2; B6; C e E. A sua composição química pode variar de acordo com a sazonalidade regional, o que pode influenciar no seu efeito terapêutico. Estudos relatam que o própolis, assim como o mel, apresenta propriedades antimicrobiana e anti-inflamatória, além de propriedade antitumoral (PEREIRA, *et al.*, 2015).

Na composição do própolis é constatado compostos como polifenóis, terpenóides, esteroides e aminoácidos. Os polifenóis são divididos em ácidos fenólicos e seus ésteres e flavonoides. Estes compostos variam de acordo com a região, ecossistema e origem botânica (MIGUEL *et al.*, 2014).

O ecossistema é um fator muito importante para a produção final do mel e do própolis. Em regiões tropicais, as características físico-químicas e bioativas do mel sofrem alterações por apresentar muitas vezes uma florada não específica (FINCO; MOURA; SILVA, 2010). As características do mel e do própolis variam de acordo com a origem botânica e diversos fatores como época, clima e região geográfica (MIGUEL *et al.*, 2014).

O vale do Ivaí está localizado a aproximadamente 400 Km da capital Curitiba e é composto por 28 municípios. Apresenta 3% da população do Paraná. O Vale do Ivaí é considerado a segunda região mais populosa do norte do estado do Paraná. Apresenta um ecossistema promissor para atividades relacionadas à agricultura por apresentar um solo fértil de terra roxa e um clima tropical (FECEA, 2016)

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os teores de compostos fenólicos e flavonoides, bem como verificar a atividade antimicrobiana de extratos de própolis de amostras provenientes do Vale do Ivaí, Brasil.

2 | MATERIAL E MÉTODO

Material

Foram adquiridas cinco amostras de própolis provenientes de cinco produtores do Vale do Ivaí- Pr. As amostras de própolis foram numeradas de 1 a 5 de acordo com o produtor.

Preparo dos extratos de própolis

Os extratos de própolis foram obtidos por maceração a frio. A extração foi realizada com 20 g de própolis moído em 100 mL de etanol 96% (v/v), com agitação diária. Após vinte dias o extrato foi filtrado, acondicionado em frasco âmbar e

armazenado em temperatura ambiente, ao abrigo da luz e umidade (Barbosa et al., 2014).

Determinação de flavonoides

O conteúdo total de flavonoides foi determinado segundo Alves & Kubota, 2013, em que 2 mL de cloreto de alumínio a 2% (m/v) em metanol, foram misturados com igual volume dos extratos de própolis diluídos 1:100. A absorbância foi medida em 425 nm após dez minutos contra um branco, consistindo de uma solução de 2 mL de metanol com 2 mL de solução de cloreto de alumínio 2% (m/v) em metanol. Determinou-se o conteúdo de flavonoides usando uma curva padrão de quercetina com concentrações entre (5 a 50 $\mu\text{g/mL}$).

Determinação de compostos fenólicos

Para o doseamento dos compostos fenólicos os extratos de própolis foram diluídos 1:100 e foi utilizado o reagente de Folin Ciocalteu. Uma curva padrão foi preparada a partir de uma solução de ácido gálico utilizando concentrações entre 25 a 600 $\mu\text{g/mL}$. Em cada tubo foram colocados 200 μL de reativo de Folin Ciocalteu, 160 μL da solução de ácido gálico e 3,6 mL de água destilada. Após a agitação dos tubos esperou-se 3 minutos. Em seguida foram adicionados 0,4 mL de solução de carbonato de sódio a 35% (m/v), em cada tubo. Os tubos foram novamente agitados e deixados em repouso durante 1 hora. Realizou-se a leitura em espectrofotômetro a 760 nm. Com os resultados das absorbâncias, os dados foram interpolados e determinou-se a equação da reta. Para os extratos de própolis foi realizado o mesmo procedimento. Para o branco utilizou-se 200 μL de reativo de Folin Ciocalteu, 160 μL de etanol e 3,6 mL de água destilada. O ensaio foi realizado em triplicata (LIMA et al., 2012).

Atividade antimicrobiana

Para a avaliação da atividade antimicrobiana dos extratos de própolis foi empregado o método da difusão em gel (MENDES et al., 2011). Os extratos de própolis foram incorporados em discos de papel na concentração de 1000 μg .

Inicialmente as cepas de *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 1251), *Enterococcus faecalis* (ATCC 1221), *Escherichia coli* (ATCC 1229), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 1233), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 1239), *Shigella flexneri* (ATCC 1246), *Staphylococcus aureus* (ATCC 1248) e *Proteus mirabilis* (ATCC 1235) foram repicadas em caldo BHI (Brain Heart Infusion) e incubadas a 35 °C por 24 horas. Em seguida foram semeadas em Ágar Mueller-Hinton e as placas foram

colocadas em estufa a 35° C por 24h.

Preparou-se uma suspensão com cada bactéria em 2 mL de salina estéril comparando-se com a turbidez do tubo número 0,5 da escala Mac Farland. Um *swab* estéril foi mergulhado na suspensão bacteriana. Para retirar o excesso de líquido, pressionou-se o *swab* contra as paredes do tubo. Após o mesmo foi esfregado na superfície de cada placa de petri contendo o meio ágar Mueller Hinton em várias direções.

Após, os discos de papel impregnados com os extratos foram colocados nas placas. As placas foram incubadas invertidas na estufa a 35 °C por 24 horas. Passado este período, as placas foram retiradas da estufa e foram medidos os halos de inibição. Três controles foram realizados: o controle positivo de inibição (clorofenicol), controle do disco de papel impregnado com o solvente e controle de esterilidade do meio, em que duas placas foram incubadas nas mesmas condições do ensaio. O teste foi realizado em duplicata e os resultados foram submetidos e analisados pelo teste T de Student, com limite de confiança 95%.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta o doseamento dos teores de flavonoides e compostos fenólicos nos extratos de própolis a 20%. Verifica-se, que as amostras 3, 4 e 5 apresentam teores maiores de flavonoides e compostos fenólicos. Contata-se que a amostra 1 apresenta o menor teor de flavonoides e compostos fenólicos.

Amostras	Flavonoides totais	Fenólicos Totais
	Média mg/ mL	Média mg/ mL
1	1317 a	10864 a
2	1580 b	13441 b
3	2137 c	17927 c
4	1939 c	16860 c
5	1952 c	16984 c

Tabela 1- Teores de flavonoides e fenólicos totais em extrato de própolis 20% de cinco amostras de própolis

Nota: a letras diferentes na mesma coluna correspondem a resultados estatisticamente diferentes.

As concentrações de flavonoides e compostos fenólicos encontrados nos extratos de própolis 20% estão dentro dos valores comparados a outras literaturas. Para que o própolis tenha característica e apresente compostos ativos, recomenda-se utilizar solução extratora entre 70% e 95%, pois abaixo dessa porcentagem é

possível encontrar maior concentração de substâncias inertes (SCHMIDT *et al.*, 2014), no presente trabalho foi utilizado etanol 96%.

Os compostos fenólicos são considerados marcadores de origem botânica do mel e do própolis. São divididos em flavonoides e ácidos fenólicos (ESTEVINHO *et al.*, 2008; SOUSA *et al.*, 2016). Os flavonoides são classificados em flavonóis, flavononas e flavonas. Os flavonoides possuem diversos efeitos biológicos como ação anti-inflamatória e antibacteriana (PYRZYNSKA; BEISAGA, 2009).

Os compostos fenólicos são conhecidos por capturar radicais livres e com isso desenvolver atividade antioxidante. Os radicais livres são considerados causadores do envelhecimento precoce, contribuem para a doença de Parkinson e para distúrbios gastrointestinais. A ingestão de produtos como flavonoides e compostos fenólicos que apresentam atividade antioxidante promove melhora da atividade celular e das ações fisiológicas (SUAREZ *et al.*, 2013). Os compostos fenólicos presentes no própolis são conhecidos por sua atividade antioxidante (KUMAZAWA, HAMASAKA, NAKAYAMA, 2009), evitando a formação de radicais livres que ocorrem continuamente no organismo humano, evitando assim o desenvolvimento de diversas doenças. Por possuir atividade antioxidante o própolis é empregado como suplemento alimentar (CASTRO *et al.*, 2014).

Os compostos fenólicos encontrados no própolis variam de acordo com a época e com o local em que foi coletado, de acordo com essa variação as atividades biológicas também aumentam ou diminuem (CABRAL *et al.*, 2009). O própolis é utilizado na indústria farmacêutica, na área de cosméticos e também na indústria alimentícia na parte de bebidas e como conservante natural aumentando assim o tempo de prateleira dos produtos (KELOGEROPOULOS *et al.*, 2009).

Os halos de inibição promovidos pelos extratos de própolis na avaliação da atividade antimicrobiana estão apresentados na tabela 2. Para a bactéria *S.aureus* a amostra 1 foi a que apresentou menor halo de inibição. Para *S.pyogenes* foi observado que as amostras 2 e 3 apresentam halos de inibição maiores que as demais amostras. Para o *S.epidermides* verificou-se que as amostras 4 e 5 demonstraram maior atividade quando comparadas com as demais amostras. Para *E.fecalis* a amostra 4 foi a que apresentou menor atividade quando comparada com as demais amostras, e a amostra 3 apresenta maior halo de inibição.

Amostra de Própolis	<i>S.aureus</i> Halo mm	<i>S.pyogenes</i> Halo mm	<i>S.epidermides</i> Halo mm	<i>E.fecalis</i> Halo mm
1	6,5 a	5 a	13,5 a	9,5 ab
2	9,5 b	9,5 d	12,5 a	10,5 b
3	11 b	9 d	13 a	11 c

4	10 b	8 c	13 a	8,5 a
5	9,5 b	7 b	15 b	10,5 b
Clorofenicol	33,5 c	50 e	49,c	30 d

Tabela 2 - Halo de inibição da atividade antimicrobiana dos extratos de própolis 96% (v/v)

Nota: a letras diferentes na mesma coluna correspondem a resultados estatisticamente diferentes.

Os extratos de própolis 20% não promoveram inibição do crescimento das cepas de *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Shigella flexneri*.

O própolis apresenta atividade antimicrobiana, anti-inflamatória e cicatrizante. A atividade antimicrobiana é baseada na inibição da RNA-polimerase bacteriana, fato atribuído aos ésteres e a flavonona. Os flavonoides presentes no própolis demonstram ação anti-inflamatória inibindo a ciclooxigenase. Os ácidos fenólicos e os flavonoides atuam na cicatrização de ferimentos demonstrando uma cicatrização mais rápida quando comparado a outros cicatrizantes. O própolis é empregado para a prevenção de doenças como diabetes, câncer até tratamento de infecções de garganta, úlceras e infecções urinárias (LUTOSA, 2008).

A atividade antimicrobiana do própolis, assim como o teores de flavonoides e compostos fenólicos variam de acordo com a época em que o própolis foi coletado, além do clima e ecossistema da região. Sendo assim, se justifica alterações da atividade antimicrobiana e das propriedades terapêuticas de diferentes própolis (JÚNIOR *et al.*, 2006).

É constatado na literatura que as concentrações de compostos fenólicos presentes no própolis, aumentam a atividade antimicrobiana (LOTIFY, 2006). Contudo no presente trabalho tal fato não foi observado. Não foi verificada nenhuma correlação entre os teores de flavonoides e compostos fenólicos e aumento da atividade antimicrobiana sobre as cepas utilizadas. Visto que todas as amostras são da mesma região, os tipos de flavonoides e compostos fenólicos são provavelmente os mesmos e não contribuem de forma significativa na atividade antimicrobiana.

REFERÊNCIAS

ALVES E., KUBOTA E.H. Conteúdo fenólico, flavonoides totais e atividade antioxidante de amostras de própolis comerciais. **Revista Ciência Farmacêutica Básica Aplicada**. v.34, n.1, p. :37-41, 2013.

BARBOSA V, SCHEIFFER, G.F.C, CARDOZO, A.G.L, PIETRUCHINSKI E, SANTOS C.Z, SILVEIRA D., BERTOCCO A.R.P. Avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial de *Rosmarinus officinalis* L. E tintura de própolis frente à bactéria causadora da acne *Propionibacterium acnes*. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**. v.16, n.2, p.169-173, 2014.

CABRAL I.S.R, OLDONI, T.L.C, PRADO A., BEZERRA R.M.N, ALENCAR S.M. Composição Fenólica, atividade antibacteriana e antioxidante de própolis vermelho brasileiro. **Química Nova**. v.6, p.1523-

CASTRO C., MURA F., VELENZUELA G., FIGUEROA C., SALINAS R., ZUÑIZA M.C., TORRES J.L., FUGUET E., DELPORTE C. Identification of phenolic compounds by HPLC-ESI-MS/MS and antioxidante activity from Chielan própolis. **Food Research International**.v.64, p. 873-879, 2014.

ESTEVINHO L., PEREIRA A.P., MOREIRA L., DIAS L.G., PEREIRA E. Antioxidant and antimicrobial effects of phenolic compounds extracts of northeast Portugal honey. **Food and Chemical Toxicology**. v.46, p.3774-3779, 2008.

Fecea. território Vale do Ivaí. disponível em: <<http://www.fecea.br/valedoivai/>>. acesso em: 06/04/2016.

FINCO F.D.B.A, MOURA L.L., SILVA I.G. Propriedades físico e químicas do mel de *apis mellifera* l. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 30, n.1, p.706-712, 2010.

JÚNIOR A.F., LOPES M.M.R., COLOMBARI V., MONTEIRO A.C.M., VIEIRA E.E. Atividade antimicrobiana de própolis de *apis mellifera* obtidas em três regiões do Brasil. **Ciência Rural**. v.36, n.1, p.294-297, 2006.

KELOGEROPOULOS N., KONTELES S.J., TROULLIDOU E., MOURTZINOS J., KARATHANOS V.T. Chemical composition, antioxidanteactivity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus. **Food Chemistry**. v.116, p. 452-461, 2009.

KUMAZAWA S, HAMASAKA T, NAKAYAMA T. Antioxidant activity of própolis of various geographic origins. **Food chemistry**.v. 84, p.329-339, 2009.

LIMA C.P., CUNICO M.M., MIYAZAKI C.M.S., MIGUEL O.G., CÔCCO L.C., YAMAMOTO C.I., MIGUEL M.D. Conteúdo polifenólico e atividade antioxidante dos frutos da palmeira juçara (*Euterpe edulis* Martius). **Revista Brasileira Plantas Medicinai**s. v.14, n.2, p.321-326, 2012.

LOTIFY M. Biological activity of bee propolis in health and disease. **Asian Pac J Cancer Prev**. v. 7,p. 22-31, 2006.

LUTOSA S.R., GALINDO A.B., NUNES L.C.C., RANDAU K.P., NETO P.J.R. Própolis: atualização sobre química e a farmacologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v.18, n.3, p.447-454, 2008.

MIGUEL M.G., NUNES S., DANDLEN S.A., CAVACO A.M., ANTUNES M.D. Phenols, flavonoides and antioxidante activity of aqueous and methanolic extracts of própolis (*Apis mellifera*) from algarve, south Portugal. **Food Science and Technology** v.34, n. 1, p. 16-23, 2014.

MENDES L.P.M., MACIEL K.M., VIEIRA A.B.R., MENDONÇA L.C.V., SILVA R.M.F., ROLIM NETO P.J., BARBOSA W.L.R., VIEIRA J.M.S. Atividade antimicrobiana de extratos etanólicos de *Peperomia pellucida* e *Portulaca pilosa*. **Revista Ciências Farmacêutica Básica Aplicada**.v.32, n.1, p.121-125, 2011.

OSSES S.M., PASCUAL-MATE A., FERNANDEZ-MUNIÑO M.A., LOPEZ-DIAZ T.M., SANCHO M.T. Bioactive properties of honey with propolis. **Food Chemistry**. v. 196, p. 1215-1223, 2016;

PEREIRA D.S., ALVES F.C.I., FREITAS M.O., MARACAJÁ P.B., SILVA J.B.A., SILVA R.A., SILVEIRA D.C.D.A. Histórico e principais uso da própolis apícola. **Agropecuária Científica no Semiárido**.p.11, n.2, p. 01-21, 2015.

PYRZYNSKA K, BIESAGA M. Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey. **Trends in Analytical Chemistry**. v.28, n. 7, 2009.

BURIOL, L. *et al.* . Composição química e atividade biológica de extrato oleoso de própolis: uma alternativa ao extrato etanólico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 296-302, 2009.

SOUSA J.M., SOUZA E.L., MARQUES G., MEIRELES B., CORDEIRO A.T.M., GULLÓN B., PINTADO M.M., MAGNARI M. Polyphenolic profile and antioxidant and antibacterial activities of monofloral honeys produced by meliponini in the brazilian semiarid region. **Food Research International**. v.8, p.61-68, 2016.

SUAREZ J.M.A., TULIPANI S., DIAZ D., ESTEVEZ Y., ROMANDINI S., GIANPIER F., DAMIANI E., ASTOLFI P., BOMPADRE S., BATTINO M. Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. **Food and Chemical Toxicology**. v.48, p. 2490-2499, 2013.

ATIVIDADE DE CATALASE DE UM NOVO MATERIAL BASEADO EM QUITOSANA E UM COMPLEXO DE COBRE (II)

Data de aceite: 16/12/2019

Carla Nanci Maia Donola Pereira

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

Rio de Janeiro – RJ.

Mariana Bengaly Marques

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

Rio de Janeiro – RJ.

Felipe Pereira da Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.

Rio de Janeiro – RJ.

Thais Petizero Dionízio

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

Rio de Janeiro – RJ.

Thaís Delazare

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

Rio de Janeiro – RJ.

Annelise Casellato

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

Rio de Janeiro – RJ.

RESUMO: Atrrelados ao crescimento populacional e industrial surgem resíduos sólidos e/ou líquidos que podem ser altamente

tóxicos, necessitando de tratamento prévio antes de seu descarte. O aumento da conscientização ambiental no que rege a conservação da natureza e seus recursos faz com que empresas busquem tecnologias ou processos para minimizar esses impactos ambientais gerados. Neste sentido, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um reagente bastante aplicado em processos industriais de clareamento no ramo têxtil e de celulose. Entre as formas de remediação se encontra o uso de catalases, substâncias que atuam como catalisadores homogêneos na degradação do peróxido de hidrogênio. Na busca por uma forma de tratamento economicamente viável, este trabalho desenvolveu um catalisador heterogêneo, contendo um composto de coordenação de cobre (II) adsorvido em quitosana, substância não tóxica que atua como suporte. Portanto, foi realizada a síntese do complexo de cobre (II) e sua caracterização, seguida da caracterização da quitosana. Posteriormente, foi produzido o catalisador heterogêneo, bem como sua posterior caracterização pelas técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho e fluorescência de raios X. Por fim, foram realizados testes que avaliaram de forma qualitativa e quantitativa a atividade catalítica das esferas modificadas com o complexo (EQMC) durante a degradação do peróxido de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: peróxido de hidrogênio, catalase, quitosana, cobre (II)

CATALASE-LIKE ACTIVITY OF A NEW MATERIAL BASED ON CHITOSAN AND A COPPER (II) COMPLEX

ABSTRACT: Accompanying the population and industrial growth arise solid and / or liquid waste that can be highly toxic, requiring prior treatment before disposal. Increased environmental awareness of nature conservation and its resources enables companies to seek technologies or processes to minimize these environmental impacts. In this sense, hydrogen peroxide (H_2O_2) is a reagent widely used in industrial bleaching processes in the textile and cellulose industry. Among the forms of remediation is the use of catalases, substances that act as homogeneous catalysts in the degradation of hydrogen peroxide. In the search for an economically viable treatment, this work developed a heterogeneous catalyst, containing a copper (II) coordination compound adsorbed on chitosan, a non-toxic substance that acts as a support. Therefore, the synthesis of the copper (II) complex was performed and its characterization, followed by the chitosan characterization. Subsequently, the heterogeneous catalyst was produced, as well as its subsequent characterization by the infrared absorption spectroscopy and X-ray fluorescence techniques. Finally, tests were performed that qualitatively and quantitatively evaluated the catalytic activity of the complex modified sphere (EQMC) during the degradation of hydrogen peroxide.

KEYWORDS: hydrogen peroxide, catalase, chitosan, copper (II).

1 | INTRODUÇÃO

Frente ao crescimento populacional e industrial, tem-se o descarte de resíduos líquidos e sólidos que podem ser fortemente tóxicos, necessitando de um tratamento preliminar antes de serem lançados em corpos receptores. O progresso da conscientização ambiental no que rege a conservação da natureza e seus recursos faz com que empresas busquem tecnologias ou processos para diminuir esses impactos ambientais produzidos. Neste sentido, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente químico bastante usado em processos industriais de clareamento no ramo têxtil e de celulose. Este agente é classificado como um poluente secundário que participa indiretamente da poluição, gerando poluentes primários como, por exemplo, os óxidos de nitrogênio (CHEN *et al.*, 2012).

Entre as formas de reparação deste agente poluidor se encontra o uso de Mn-catalases, enzimas que atuam na degradação do peróxido de hidrogênio em meio celular e que têm sido estudadas amplamente pela Química Bioinorgânica (ZAMOCKY *et al.*, 2008; RODWELL *et al.*, 2017).

Assim, na busca por uma forma de tratamento economicamente viável, o presente estudo visou avaliar a degradação de peróxido de hidrogênio por um

catalisador heterogêneo obtido a partir de esferas de quitosana com e sem o composto de coordenação de cobre (II) cuja atividade mimética à catalase foi previamente estudada (SANTOS, 2017). A caracterização do material foi realizada através das técnicas de absorção no infravermelho (IV) e fluorescência de raios X (FRX).

A comparação da atividade de catalase do complexo isolado (SANTOS, 2017) com as esferas contendo ou não íons cobre (II) é de grande relevância para a área, podendo ter impacto significativo para o estudo de catalisadores bioinspirados, especialidade do grupo de pesquisa.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese do complexo de cobre (II) – Complexo 1

O complexo de cobre escolhido para este trabalho foi o bis-N-(2- hidroxietil) salicilaldiminato de cobre (II), sendo sua síntese realizada *in situ* através do método adotado por Dey, Saarenketo e Rissanen (2002), com adaptações.

O ligante utilizado foi obtido pela condensação entre a etanolamina e salicilaldeído (1:1), em meio metanólico, sob agitação magnética por 2h. Após esse tempo, procedeu-se com a adição de acetato de cobre hexahidratado (1:2) para a obtenção do complexo e acetato de sódio, a fim de manter a força iônica. O reator permaneceu em agitação por mais 1h30min quando, finalmente, o sólido obtido foi filtrado e a água mãe foi mantida em repouso até a formação do produto cristalino (Figura 1).

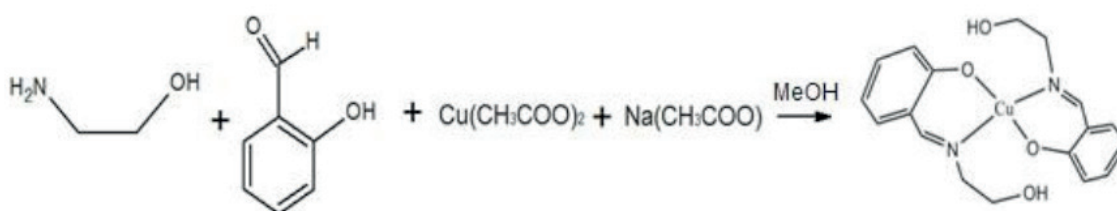


Figura 1. Síntese do **complexo 1**.

2.2 Obtenção das esferas de quitosana (EQ)

Foram dissolvidos 1,5g de quitosana em 20mL de solução de ácido acético 1%, previamente preparada, em agitador magnético até completa dissolução. Em seguida, a suspensão foi gotejada em 100mL de solução aquosa de tripolifosfato de sódio 10%, previamente preparada, com auxílio de uma pipeta de plástico. Ao final do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24h para a reticulação da quitosana pelo tripolifosfato de sódio. As esferas foram lavadas com água destilada até a água de lavagem estar com pH neutro. Por fim, as esferas foram levadas para

estufa a 50°C por 24h para secagem. Ao término da secagem, as esferas foram guardadas em um dessecador.

2.3 Obtenção das esferas de quitosana modificadas com o complexo 1 (EQMC)

A obtenção das esferas à base de quitosana e o complexo 1 seguiu o método proposto por Laus et al. (2006) com algumas modificações. Foram dissolvidos 1,5g de quitosana em solução de ácido acético 1%, previamente preparada, com agitador magnético até completa dissolução. Adicionou-se 0,75g de complexo 1, na solução de quitosana em 20mL ácido acético. A solução foi misturada com agitação magnética. Em seguida, a suspensão foi gotejada em 100mL de solução aquosa de tripolifosfato de sódio 10%. Ao final do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24h para a reticulação da quitosana pelo tripolifosfato de sódio. As esferas foram lavadas com água destilada até a água de lavagem apresentar pH neutro. Por fim, as esferas foram levadas para estufa a 50°C por 24h para secagem. Ao término da secagem, as esferas foram mantidas em dessecador para posterior utilização.

2.4 Caracterização das EQ e EQMC

As esferas obtidas EQ e EQMC foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IV) através de um espectrofotômetro Thermo Nicolet 6700 FT-/IR, com leituras na região de 4000-400 cm^{-1} , do Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. As amostras foram moídas, homogeneizadas e prensadas em pastilhas de KBr.

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

A análise por espectrometria de fluorescência de raios X foi realizada por energia dispersiva através de um aparelho Shimadzu modelo EDX-720. A amostra foi analisada utilizando um filme de polipropileno com 10mm de espessura, sob vácuo na forma de pó e onde os colimadores possuíam diâmetros de 10mm.

2.5 Estudo da atividade das esferas de Quitosana (EQ)

O estudo sobre a atividade das EQ frente à degradação de peróxido de hidrogênio foi realizado de forma qualitativa e com a finalidade de se observar qualquer efeito da matriz, garantindo subtrair este efeito do resultado global, de forma que toda a degradação de peróxido de hidrogênio seja proveniente do complexo 1 e não da

quitosana. A massa de esfera utilizada foi de 0,2g. Assim, foram adicionados em 3 tubos de ensaio diferentes a seguinte sequência: 0,2g de esferas EQem cada tubo; 1,5mL de tampão MES, HEPES e CHES (pH 3,5, 7,0 e 9,5) respectivamente nos tubos 1, 2 e 3; 0,5mL de água destilada e 1,0mL de H_2O_2 em todos os tubos.

2.6 Estudo da atividade das esferas de Quitosana com o complexo 1 (EQMC)

Inicialmente foi realizado um teste qualitativo onde foram adicionados em diferentes tubos de ensaio 0,2g de EQMC, 0,5mL de água destilada e 1,0mL de peróxido de hidrogênio. Para este experimento foram utilizadas soluções de tampões MES, HEPES e CHES com valores de pH 3,5; 7,0 e 9,5, respectivamente, em um procedimento semelhante ao empregado nos testes com as EQ.

Para as análises quantitativas, o procedimento consistiu em adicionar a um erlenmeyer de 250 mL, já disposto em um *shaker* com rotação ajustada a 90 rpm, 0,2g da EQMC, diferentes volumes de H_2O , tampão CHES 9,5, e H_2O_2 . O volume e, conseqüentemente, a concentração de H_2O_2 foram alterados, bem como o volume de água, conforme Tabela 1, garantindo 9,0 mL de volume final. A reação teve início com a adição de H_2O_2 e o erlenmeyer foi imediatamente tampado com uma rolha conectada a uma mangueira de pequeno diâmetro acoplada à tampa e a outra extremidade acoplada a uma proveta de 50 mL. preenchida com água e invertida dentro de um recipiente também contendo água. Os dados foram filmados por 10 minutos para que, posteriormente, os volumes de O_2 deslocados na coluna de água, pudessem ser tratados a cada 10s (Figura 2).

Experimentos	V tampão pH 9,5 (mL)	V H_2O_2 (mL)	V H_2O (mL)	m EQMC (g)	Concentração Final de H_2O_2 (mol L^{-1})
1	2	0,5	6,5	0,2	0,58
2	2	1	6	0,2	1,16
3	2	1,5	5,5	0,2	1,74
4	2	2	5	0,2	2,32
5	2	2,5	4,5	0,2	2,91
6	2	3	4	0,2	3,49

Tabela 1: Dados para realização das medidas quantitativas.

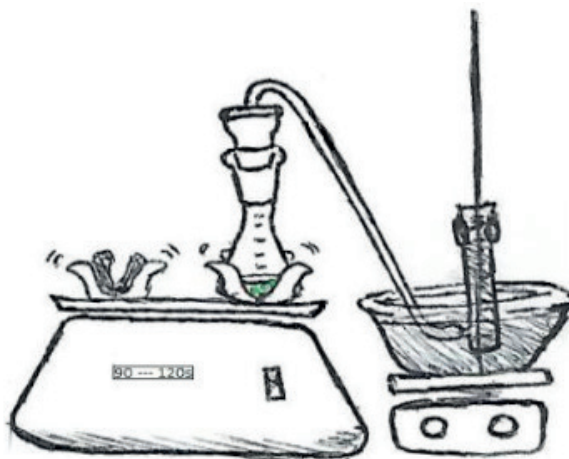


Figura 2. Ilustração representando o experimento.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da EQMC

As esferas sintetizadas neste trabalho apresentaram coloração esverdeada, semelhante à do complexo 1, além de serem visualmente porosas. Foram obtidos entre 1,0-1,5g em cada síntese. A Figura 3 apresenta as EQMC (a) após o processo de reticulação e (b) depois que elas foram mantidas na estufa por 24h para secagem.

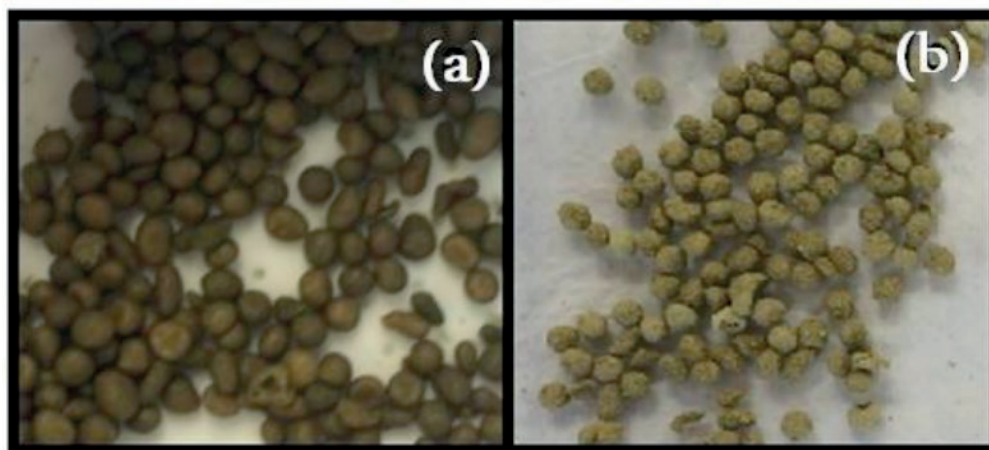


Figura 3. As imagens correspondem às EQMC (a) logo após o processo de reticulação e (b) depois de serem secas.

3.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

O espectro no infravermelho das EQMC permitiu a comparação entre a quitosana e o complexo isolado, a fim de identificar as bandas semelhantes entre eles. A Figura 4 mostra os espectros no infravermelho da EQMC, da quitosana e do complexo 1 isolado (SANTOS, 2017).

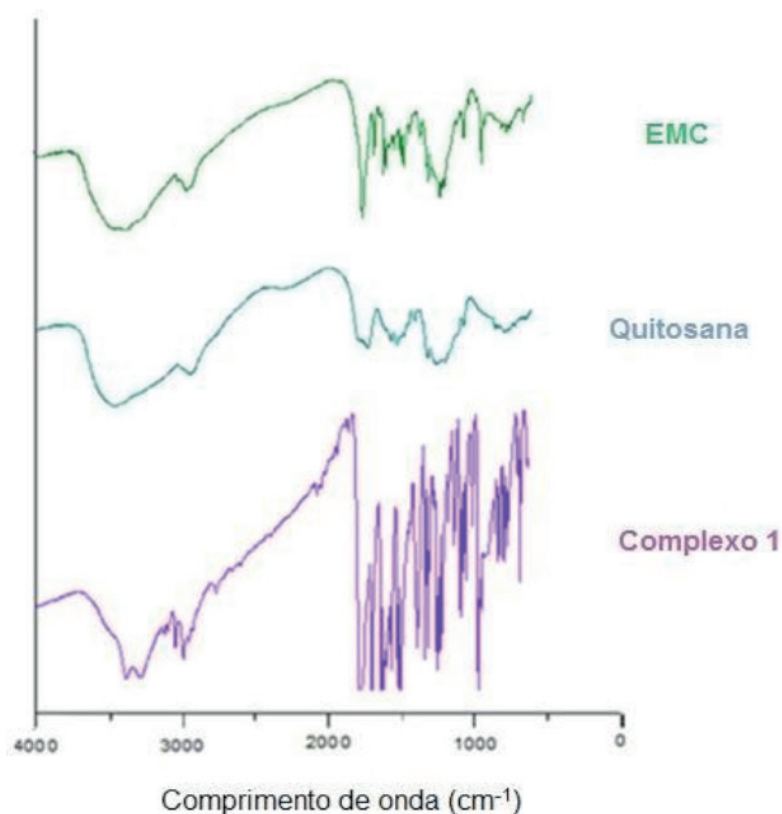


Figura 4. Espectro no infravermelho da EQMC, da quitosana e do complexo 1.

A Tabela 2 corresponde às principais bandas presentes no espectro no IV do complexo, da quitosana e das EQCM, bem como suas atribuições.

Atribuição	Complexo 1	Quitosana	EQMC
	(cm ⁻¹)		
ν N-H amina	-	Sobreposta pela banda O-H	-
ν O-H álcool	3329	3444	3444
ν C-H metila	-	2895	2905
ν C=O amida	-	1655	1648
ν N-H amina	-	1592	1590
ν C-H aromático	3051	-	3100
ν C=N imina	1624	-	1632
ν C=C aromático	1599	-	1590
ν C-O fenol	1207	-	1205
ν C-O álcool	1085	-	1081

Tabela 2. Principais bandas presentes no espectro no IV do complexo 1, da quitosana e da EQMC e suas atribuições.

Na região de 3500-3300 cm^{-1} no espectro da EQMC apresentado na Figura 4 observa-se em 3444 cm^{-1} uma banda característica do estiramento da ligação O-H do grupo álcool da quitosana. Posteriormente, pode ser atribuída em 3100 cm^{-1} a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do anel aromático e em 2905 cm^{-1} a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H da metila também da quitosana.

Na região entre 1650-1000 cm^{-1} foi possível observar bandas em 1648 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C=O da amida e ao desdobramento fora do plano da ligação N-H da amina da quitosana, respectivamente. Há também picos em 1632 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} e 1081 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C=N da imina, C=C do anel aromático, C-O do fenol e C-O do álcool, respectivamente.

Portanto, analisando o espectro obtido da EQMC, pode-se sugerir que o complexo foi inserido à esfera de quitosana após a reticulação, sem alteração de seu ambiente de coordenação uma vez que tanto a estrutura do complexo 1, quanto a da quitosana, mantiveram-se inalteradas.

3.1.2 Fluorescência de raios X

Através dessa análise foi possível identificar o quanto do complexo 1 havia sido reticulado na EQMC. Os elementos obtidos pela fluorescência das EQMC encontram-se reportados na Tabela 3.

Substância	Quitosana	Complexo 1	EQMC
P ₂ O ₅	78,02	-	39,58
SiO ₂	10,64	0,16	-
Fe ₂ O ₃	4,64	-	0,33
CaO	3,06	-	0,25
TiO ₂	2,48	-	-
PbO	0,63	-	-
Ta ₂ O ₅	0,14	-	-
ZrO ₂	0,13	-	0,15
MnO	0,10	-	-
Cr ₂ O ₃	0,08	-	0,08
Nb ₂ O ₅	0,04	-	-
ZnO	0,02	-	-
SrO	0,02	-	-
CuO	-	99,44	59,51
Al ₂ O ₃	-	0,40	-

Tabela 3. Composição percentual da quitosana, do complexo 1 e da EQMC através de

Como na esfera de quitosana (EQ) não houve a presença de cobre, todo o metal quantificado na esfera EQMC foi proveniente do complexo 1 inserido durante a reticulação. Através dos dados também foi possível observar que o SiO_2 e o Al_2O_3 presentes no complexo encontram-se com teor abaixo do limite de detecção da técnica utilizada. Também se pode observar a presença de fósforo, proveniente do agente reticulante, o tripolifosfato de sódio.

3.2 Ensaios de reatividade das EQMC frente à degradação de H_2O_2

Qualitativamente foi possível observar a maior reatividade das EQMC em pH 9,5 que nos demais valores de pH devido ao volume de oxigênio liberado. Além disso, foi observado que os tubos com as EQ não apresentavam liberação de gás, sugerindo que estas esferas não foram capazes de catalizar a degradação de peróxido de hidrogênio nos valores de pH estudados.

A análise quantitativa da reatividade das EQMC diante da degradação de H_2O_2 mostra a evolução de liberação de gás O_2 na presença das EQMC em diferentes concentrações de H_2O_2 em pH 9,5 (Figura 5) por este ter sido o valor de pH que apresentou maior atividade no teste qualitativo. Foi possível verificar que a quantidade de O_2 liberado foi maior na presença de maiores quantidades do substrato (H_2O_2), ou seja, a lei de velocidade da reação depende da concentração de substrato.

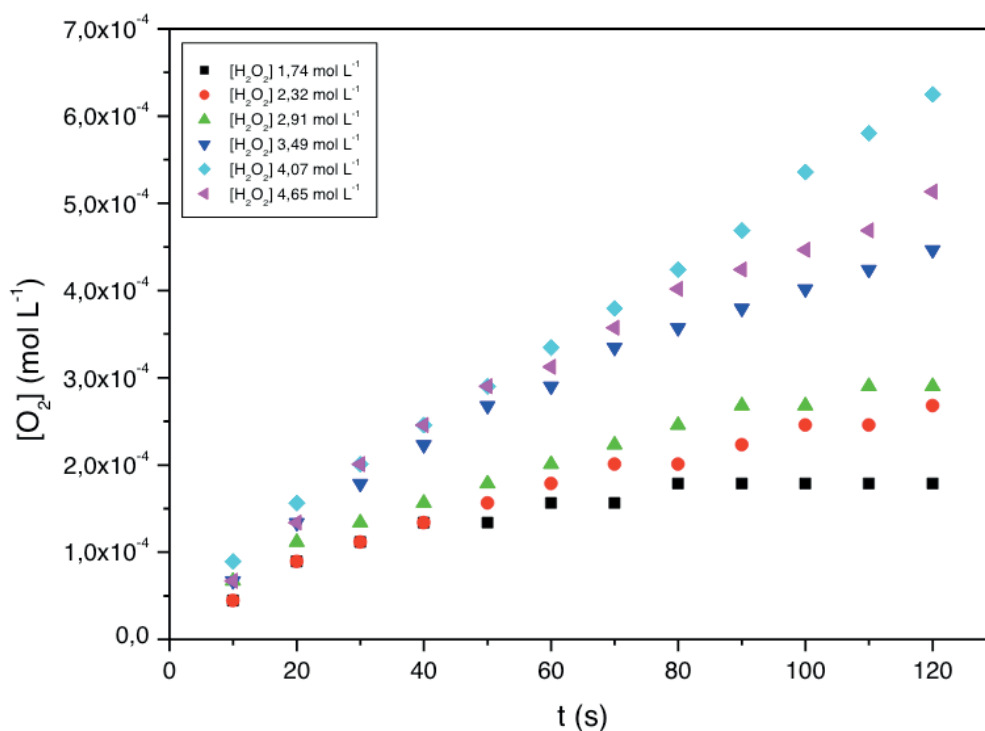


Figura 5 . Evolução de O_2 em função tempo em diferentes concentrações de H_2O_2 .

A estimativa dos parâmetros cinéticos foi determinada mediante o estudo do efeito da concentração de substrato sobre a velocidade inicial da reação de decomposição do H_2O_2 catalisada pelas EQMC no pH ótimo (Figura 6), reportado para o complexo 1 isolado (SANTOS, 2017).

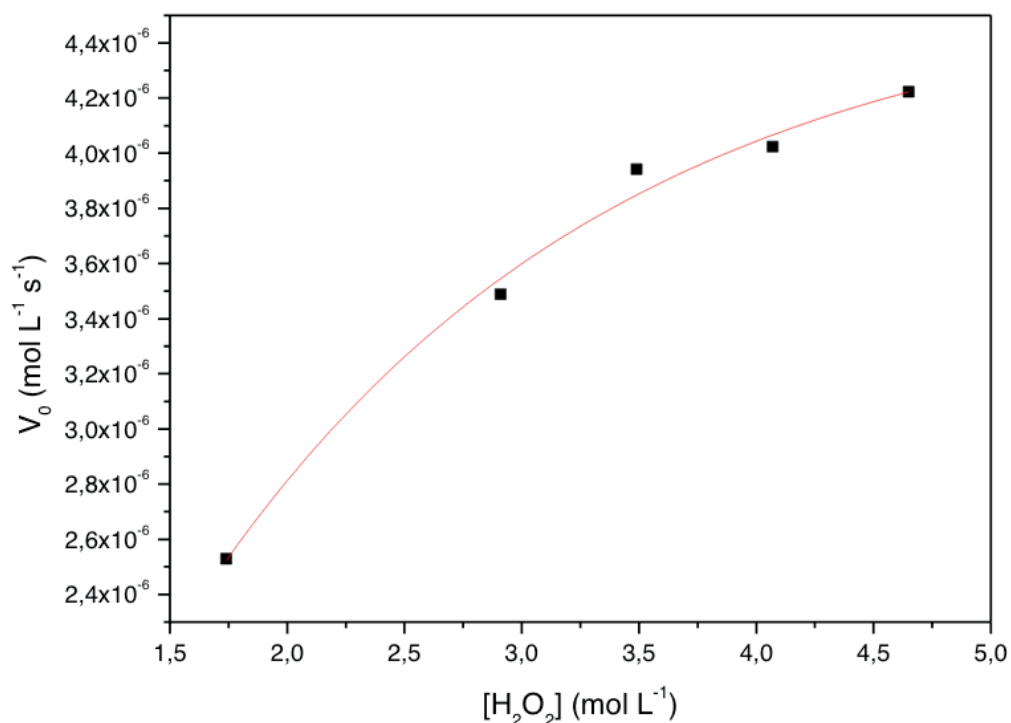


Figura 6. Dependência da velocidade da reação com a concentração de substrato utilizando as EQMC como catalisador heterogêneo.

O tratamento de dados, mostrado na Figura 6 foi realizado pelos ajustes de Michaelis-Menten e mostrou que o material obtido (EQMC) pode ser considerado um catalisador para a reação de desproporcionamento de H_2O_2 nas condições estudadas apresentando o valor máximo da velocidade inicial de reação ($V_{\text{máx}}$) de $4,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O complexo 1 isolado foi testado como catalisador para degradação do H_2O_2 na célula de Clark em pH 10. Quando comparadas as reatividades do complexo em fase heterogênea e homogênea observou-se que a taxa de conversão do H_2O_2 pelo catalisador suportado em quitosana é em torno de dez vezes menor que a apresentada em reações homogêneas. Entretanto, diante da possibilidade de reuso que o catalisador heterogêneo apresenta, este pode ser considerado um resultado bastante satisfatório.

4 | CONCLUSÃO

As esferas modificadas com complexo foram sintetizadas e caracterizadas,

através da análise dos resultados de IV e foi possível verificar que as esferas produzidas contêm o composto de coordenação adsorvido em sua estrutura, uma vez que as análises demonstram que a estrutura do complexo e da quitosana não foram comprometidas. A fluorescência de raios X também comprova a inserção de cobre nas EQMC.

O material contendo o complexo de cobre (II) / quitosana foi testado como catalisador heterogêneo na degradação do H_2O_2 em diferentes concentrações de substrato e mostrando melhor atividade em valor de pH 9,5. Conclui-se que o V_0 em reações homogêneas foi dez vezes maior do que o obtido na catálise heterogênea realizada neste estudo.

REFERÊNCIAS

CHEN, S. et al. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. **Microchim Acta**, v. 180, p. 15–32, 2012.

DEY, M. et al. Synthesis, structural diversity, inter-conversion and reactivity of Cu(II) complexes of hydroxy-rich molecules. **Inorganic Chemistry Communications**, v.5, p. 380-383, 2002.

LAUS, R., LARANJEIRA, M. C. M., MARTINS, A. O., Fávere, V. T.; Pedrosa, R. C.; Benassi, J. C.; Geremias, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v.29, pp. 34-39, 2006.

RODWELL, V. et al. **Bioquímica Ilustrada de HARPER**, 30ª ed., Porto Alegre: AMGH Editora Ltda., 2017.

SANTOS, A. C. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação e seu potencial como miméticos de catalase**. 2017. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

ZAMOCKY, M.; FURTMUELLER, P. G.; OBINGER, C. Evolution of catalases from bacteria to humans. **Antioxid. Redox Signaling**, v. 10, p.1527-1548, 2008.

AVALIAÇÃO DA ATRATIVIDADE DE FÊMEAS DE *Ceratitis capitata* PARA COMPOSTOS VOLÁTEIS DO FRUTO HOSPEDEIRO *Averrhoa carambola* L.

Data de aceite: 16/12/2019

Data de submissão: 14/10/2019

Ruth Rufino do Nascimento

Universidade Federal de Alagoas

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/7975227032836139>

Camila Pereira de Lima Chicuta

Universidade Federal de Alagoas

Maceió - AL

<http://lattes.cnpq.br/2193413164198583>

Nathaly Costa de Aquino

Universidade Federal de Alagoas

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/8050425431023649>

Raphael de Farias Tavares

Universidade Federal de Alagoas

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/1592819913753339>

Luana Lima Ferreira

Universidade Federal de Alagoas

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/4689635669183963>

Jéssica de Lima Santos

Universidade Federal de Alagoas

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/0437858617840003>

Andreza Heloiza da Silva Gonçalves

Universidade Federal de Alagoas

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/3843712455390145>

RESUMO: A mosca das frutas, *Ceratitis capitata* (WIEDEMANN, 1824), é uma das espécies mais polífagas do mundo, cuja larva se alimenta da polpa dos frutos. As fêmeas após acasalarem, depositam seus ovos na superfície do fruto, a fim de completar seu ciclo de vida, o que causa danos irreversíveis aos frutos, acarretando perdas significativas na produção destes. Para controlar ou monitorar esta praga, utiliza-se atualmente, armadilhas contendo atrativos alimentares ou iscas tóxicas, mas esses métodos têm se tornado inviáveis, já que atraem insetos não alvos ou causam uma série de problemas para o fruticultor, consumidor e o meio ambiente. Mediante esse quadro, surge então uma estratégia baseada na utilização de compostos voláteis liberados por frutos hospedeiros que tem se mostrado eficiente no controle de algumas espécies de moscas das frutas. Desta forma, o presente estudo, objetivou avaliar a atratividade de fêmeas de *C. capitata* para substâncias voláteis comuns aos compostos liberados por frutos de carambola, *Averrhoa carambola* L., e ao feromônio sexual liberado por machos de *C. capitata* a partir de

soluções formuladas em dois diferentes substratos de liberação. Para tanto, o extrato do fruto e soluções dos compostos sintéticos 2-hexanona e β -ocimeno bem como suas respectivas misturas, em diferentes concentrações, foram testados em bioensaios conduzidos em laboratório. Ambos os compostos eliciam atração semelhante em fêmeas. As fêmeas respondem igualmente a todas as doses da mistura binária testada, não havendo diferença entre a mistura testada e o extrato de carambola formulado nos substratos 1 e 2. Pelo exposto, é possível concluir que ambos os compostos contribuem para a efetiva atração de fêmeas de *C. capitata* para o extrato de carambola e que os substratos testados são adequados para a formulação dos compostos testados.

PALAVRAS-CHAVE: mosca das frutas do Mediterrâneo, cairomônio, microencapsulamento.

EVALUATION OF THE ATTRACTIVITY OF *Ceratitis capitata* FEMALES TO VOLATILE COMPOUNDS FROM ITS FRUIT HOST *Averrhoa carambola* L.

ABSTRACT: The medfly *C. capitata* is one of the most important fruit fly species, due to its capacity of adjustment and poliphagy. After mating, females place their eggs on the host fruit skin with the purpose to complete their life cycle, thus causing irreversible damages on fruits, resulting in significant losses to their production. The main control method to monitor this pest is the use of traps containing toxic baits or baits based on food attractants, but these methods become inviable because they also attract non-target insects or cause a series of problems to producers, consumers and environment. To overcome these problems, new control alternatives are being developed, for example, the use of volatile compounds released by host fruits that has been shown to be efficient in the control of some fruit flies species. Thus, the present study aimed to evaluate the attractiveness of the fruit fly *C. capitata* females to volatile compounds common to its fruit host starfruit and those released by conspecific males. Starfruit hexane extract, solutions of synthetic 2-hexanone and β -ocimene and their respective mixtures were prepared in different concentrations and formulated in two biopolymers used as releasing substrates. The bioassays were conducted under laboratory conditions to evaluate the attractiveness of mated females to these formulations. The obtained results were submitted to statistical tests to find out significant differences among treatments and the Tukey test was used for comparisons between means. The results show that the starfruit extract formulated on substrate 2 attracted more *C. capitata* females than formulations containing the individual compounds 2-hexanone and β -ocimene in different doses. Both compounds elicited similar attraction on females. Females responded equally to all tested doses of the binary mixture. Their attraction to this mixture did not differ from that given to starfruit extract formulated on substrates 1 and 2. From these results, it is possible to conclude that both compounds contribute to the effectiveness to the attraction of *C. capitata* females towards the starfruit extract and that the tested substrates are suitable to formulate those types of compounds.

KEYWORDS: Mediterranean fruit fly, kairomones, microencapsulation.

1 | INTRODUÇÃO

Ceratitis capitata é uma das espécies pertencente à família Tephritidae que mais gera prejuízos econômicos a fruticultura mundial já que é extremamente polífaga, pois se alimenta de muitas espécies de frutas e vegetais de diferentes regiões biogeográficas do planeta (MALAVASI et al., 2000).

Com o objetivo de se reproduzirem, os machos de *C. capitata*, liberam, nas proximidades de plantas e frutos hospedeiros, uma mistura de substâncias que funciona como atraentes para machos e para fêmeas. Os machos atraídos, juntamente com o emissor da mistura volátil, formam as assembleias de machos ou leks, onde exibem o comportamento de corte, caracterizado pela exibição de sinais visuais e acústicos e a liberação de sinais químicos para atrair as fêmeas maduras sexualmente que após interagirem com alguns machos, escolhem um deles para a cópula (GONÇALVES, 2001).

Após acasalarem, as fêmeas procuram um sitio apropriado para oviposição e, para tanto, utilizam compostos voláteis específicos liberados pelas plantas e/ou frutos hospedeiros; os quais funcionam como sinais químicos que auxiliam na localização do fruto hospedeiro (caíromônio) (CORRÊA; SANT'ANA, 2001). A fêmea então deposita os seus ovos no fruto e, após a eclosão, as larvas se alimentam da polpa do mesmo, causando danos diretos e indiretos aos frutos e impedindo a sua comercialização tanto na forma processada, quanto na forma in natura (NONDILLO et al., 2007).

Para minimizar os danos causados por essa praga, alguns métodos de controle têm sido utilizados, a saber: o método químico, com a pulverização dos pomares com agrotóxicos; o método biológico, com o uso de parasitoides da praga; o método cultural, retirando os frutos caídos e os enterrando e o método genético, pelo emprego da técnica do inseto estéril (TIE) (NONDILLO et al., 2007). Outros métodos alternativos que também estão sendo utilizados para o controle e monitoramento de *C. capitata* consistem no uso de atrativos alimentares e do atrativo comercial trimedlure em armadilhas, porém estas alternativas apresentam restrições de aplicação, seja devido à sua toxicidade, no caso de agrotóxicos, e da inviabilidade e/ou ineficácia das demais (CORRÊA; SANT'ANA, 2001).

Atualmente, existem estudos baseados na utilização de compostos voláteis liberados por frutos hospedeiros para a atração de moscas das frutas, e estes têm se mostrado eficiente no controle de algumas espécies destes insetos (SANTOS, 2003). Gonçalves (2001), em seu estudo, demonstrou que existem compostos comuns ao feromônio sexual de machos de *C. capitata* e um de seus hospedeiros preferenciais, a carambola (*Averrhoa carambola* L).

Devido à alta volatilidade dos compostos, o substrato biopolimérico tem a

função de proteger os compostos das condições ambientais (JANSSON-CHARRIER, 1996). Assim, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar a atratividade de fêmeas de *C. capitata* para substâncias voláteis comuns aos compostos liberados por frutos de carambola, e ao feromônio sexual liberado por machos de *C. capitata* formulados em dois diferentes substratos de liberação, denominados, 1 e 2, os quais constituem biopolímeros celulósicos modificados com agentes reticulantes.

2 | METODOLOGIA

2.1 Coleta do Material Biológico

Frutos de carambola sadios e infestados com larvas de uma população selvagem de *C. capitata* foram coletados de pomares domésticos localizados na cidade de Maceió (10°8'1"S, 36°10'34"W), no estado de Alagoas. Os frutos infestados foram colocados em caixas isopor (44 × 35 × 25 cm) cobertos por um tecido tipo *voil*, na caixa de isopor foram colados antes dos frutos infestados, vermiculita, para os insetos empuparem. As larvas, que foram capazes de empupar emergiram e as moscas foram colocadas em aquários de vidro, (30 × 20 × 15 cm), mantidos no laboratório de Ecologia Química, da Universidade Federal de Alagoas, à temperatura de 25 ± 1°C e umidade relativa de 60%. As moscas foram mantidas com uma dieta constituída por uma mistura de extrato de soja, açúcar cristal, açúcar mascavo, levedo de cerveja e gérmen de trigo na proporção (3:3:1:1:1) juntamente com água e fruto in natura (goiaba) para a domesticação da população. A troca de alimentação foi realizada duas vezes por semana e a troca de gaiolas (aquários de vidro) a cada 15 dias.

2.2 Coleta dos Voláteis de Frutos Hospedeiros

Os frutos sadios de carambola coletados, foram submetidos à técnica de aeração. Estes frutos foram colocados em um dessecador de vidro (180 mm de altura; 200 mm de diâmetro) e os compostos voláteis emitidos por eles foram recolhidos. A entrada do dessecador foi modificada pela adição de um tubo de entrada contendo Tenax® (100 mg; Chromapack) para adsorver os voláteis liberados. O ar no interior do dessecador contendo os voláteis emanados pelos frutos, foi sugado através de uma bomba de ar (Resun® AC 2600, 6 L/min), acoplado a um medidor de fluxo (Supelco®) que libera um fluxo constante de 500 mL/min, por 24 horas (das 07h00 às 07h00) e por último é adsorvido no filtro contendo Tenax®. Os voláteis retidos no filtro foram, então, eluídos com 3 mL de hexano bidestilado. Foram coletadas dez amostras de aeração do cairômonio com duração de 24h cada. As amostras foram armazenadas em ampolas, seladas após a dessorção, e posteriormente

foram colocadas no congelador (-5°C) para a posterior utilização como tratamento testemunha nos ensaios comportamentais.

2.3 Substratos de liberação testados

Os substratos de liberação utilizados neste estudo, foram preparados e disponibilizados para o preparo das formulações, pelo Laboratório de Eletroquímica e Microssistemas de Análise (LEMAN) da UFAL. Os dois substratos preparados foram denominados: 1 e 2. Os substratos testados não serão melhor detalhados porque estão sob sigilo de patente.

2.4 Preparação das Soluções e Formulação dos Compostos

Os compostos liberados por frutos de carambola, um dos hospedeiros preferenciais de *C. capitata*, desempenham um importante papel no comportamento reprodutivo destas moscas. Diante disto, os compostos testados já haviam sido identificados por Gonçalves (2001), para tanto, Gonçalves realizou a técnica de aeração para extrair os compostos liberados pelos machos em chamamento, e depois do processo de dessorção em hexano, a amostra foi injetada no CG-MS para a identificação dos mesmos, realizou as mesmas técnicas para os voláteis liberados pelos frutos. Os compostos identificados em comum entres os voláteis dos frutos e dos machos em chamamento, 2-hexanona e ocimeno são objetos de estudo deste trabalho. Os compostos anteriormente citados foram obtidos comercialmente através SigmaAldrich (Brasil) apresentando um grau de pureza $\geq 98,5\%$. Foram então preparadas soluções individuais e misturas destes compostos conforme o procedimento descrito a seguir: Transferiu-se 2,0 μL do composto sintético puro para um balão volumétrico de 10,0 mL, completando-se o seu volume com hexano [grau (HPLC)] bidestilado, em seguida homogeneizou-se a solução. A partir desta solução estoque de concentração (0,2 $\mu\text{L/mL}$), obtida através da diluição do composto sintético em hexano grau HPLC, foi realizado o procedimento de diluição para a obtenção de outras duas diferentes concentrações, a saber: 0,02 $\mu\text{L/mL}$ e 0,002 $\mu\text{L/mL}$. As soluções obtidas foram acondicionadas em freezer para posterior formulação nos substratos. Desta forma, foram preparadas as soluções dos compostos a serem testados em três concentrações diferentes, a saber: 1) 0,2 $\mu\text{L/mL}$, 2) 0,02 $\mu\text{L/mL}$, 3) 0,002 $\mu\text{L/mL}$. Em seguida, foram preparadas as misturas destes compostos nas mesmas concentrações (0,2 $\mu\text{L/mL}$, 0,02 $\mu\text{L/mL}$ e 0,002 $\mu\text{L/mL}$), misturando-se as soluções dos compostos individuais na seguinte proporção 1:1. Estas misturas foram impregnadas em 0,1 μg de dois substratos de liberação, os quais foram denominados 1 e 2, através da adsorção por contato de 50 μL de cada solução (contendo compostos individuais e misturas nas três concentrações) por 24h a 25°C, de maneira que, cada

substrato continha as doses 10 ng, 1,0 ng e 0,1 ng dos compostos individuais e de suas misturas. De maneira análoga, o mesmo volume de extrato de carambola (tratamento-testemunha) e hexano (tratamento-controle) foram adsorvidos nos dois substratos de liberação. Uma vez preparados os tratamentos, estes foram utilizados em bioensaios em condições de laboratório.

2.5 Bioensaios Comportamentais em Condições de Laboratório

A atratividade de fêmeas acasaladas de *C. capitata* para os extratos dos frutos de carambola bem como para formulações contendo os compostos sintéticos individuais e misturas, previamente identificados por Gonçalves (2001) como comuns entre o feromônio sexual e o fruto de carambola, foi mensurada através de bioensaios comportamentais realizados em uma arena de vidro (28 cm x 10 cm x 15 cm) com o lado superior aberto e coberto por um tecido tipo vual preso com um elástico. Para cada repetição, três fêmeas acasaladas, com 09 a 15 dias de idade, tempo correspondente à maturidade sexual do inseto, foram colocadas na arena de bioensaio e expostas a formulação que estava contida em um tubo tipo eppendorf, posicionado no topo central da arena de vidro. Foram observados dois comportamentos, a saber: voo direcionado e toque na fonte. A duração do bioensaio foi de 20 minutos com 6 repetições por tratamento.

2.6 Análises Estatísticas

Os dados obtidos foram analisados primeiramente com a finalidade de verificar os pressupostos paramétricos de normalidade e homogeneidade das variâncias dos resíduos. Uma vez que os parâmetros de normalidade não foram atendidos o teste não-paramétrico do *qui-quadrado* ($\chi^2 - p < 0,01^{**}$ ou $0,01 \leq p < 0,05^{*}$) foi aplicado a fim de verificar quais tratamentos influenciaram no comportamento de atração.

3 | RESULTADOS

3.1 Atratividade de fêmeas acasaladas de *C. capitata* para formulações contendo o tratamento controle (hexano) e tratamento testemunha (Extrato do fruto verde intermediário)

Com base nos dados obtidos foi possível verificar que fêmeas de *C. capitata* foram atraídas para o extrato do fruto hospedeiro com diferença estatística significativa quando comparado com o tratamento controle ($p < 0.05$). O maior número de fêmeas atraídas para o extrato do fruto foi observado quando o **Substrato 1** foi utilizado ($p < 0.05$).

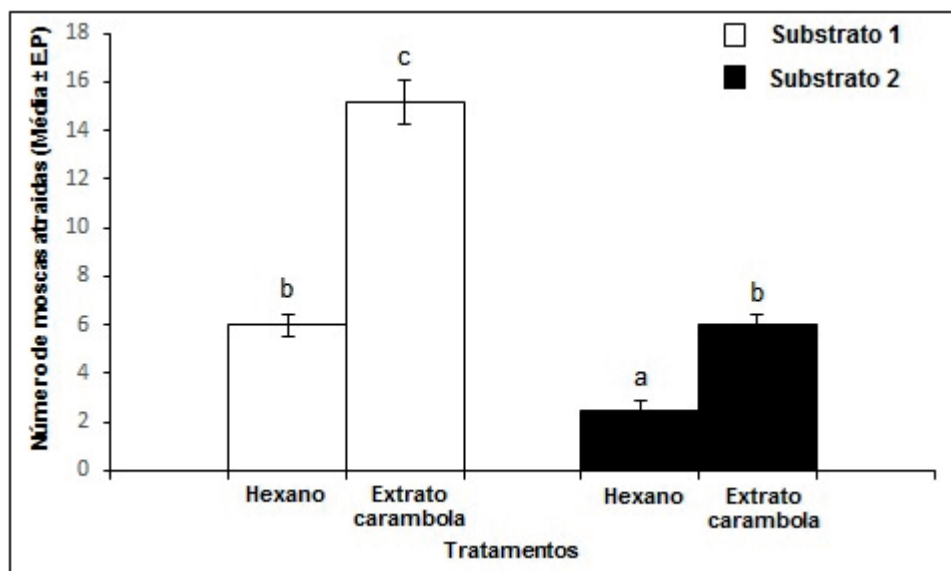


Figura 1: Resposta atrativa de fêmeas acasaladas de *C. capitata* para formulações contendo o tratamento controle (hexano) e tratamento testemunha (Extrato do fruto verde intermediário) formulados em diferentes substratos

3.2 Atratividade de fêmeas acasaladas de *C. capitata* para formulações contendo as soluções dos compostos sintéticos individuais nas três doses

De acordo com os dados obtidos pode-se verificar que mais fêmeas foram atraídas para o extrato do fruto hospedeiro com diferença estatística significativa quando este foi liberado a partir do **Substrato 1** ($p < 0.05$), no entanto, quando o **Substrato 2** foi empregado para a liberação do mesmo não foi observada diferença estatística significativa para os demais tratamentos. Para o composto ocimeno diferenças estatísticas significativas ($p < 0.05$) foram observadas quando a dose deste foi reduzida em dez e cem vezes e o mesmo foi liberado a partir do **Substrato 1**.

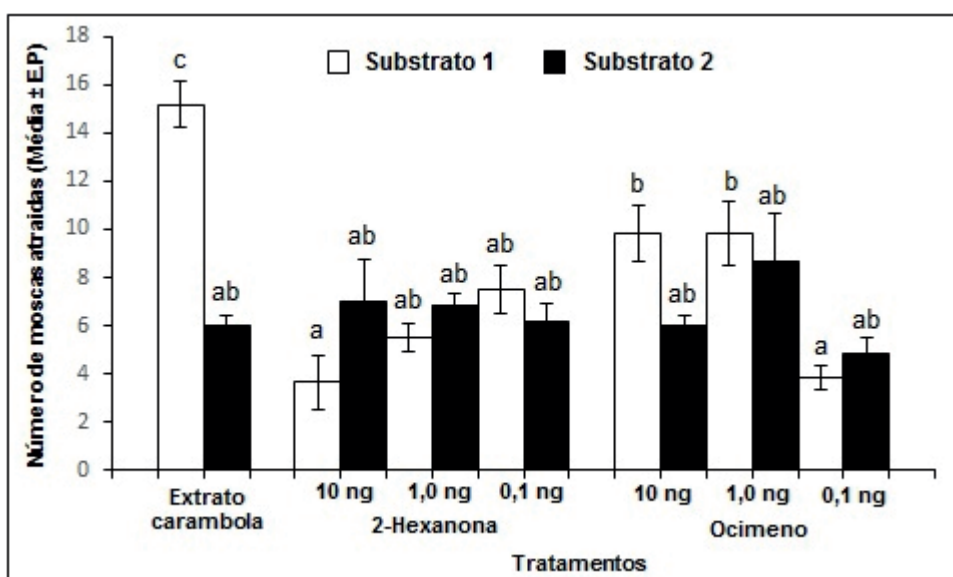


Figura 2: Resposta atrativa de fêmeas de *C. capitata* para formulações contendo as soluções dos compostos sintéticos individuais testados nas três doses formulados em diferentes substratos

3.3 Atratividade de fêmeas acasaladas de *C. capitata* para formulações contendo as soluções da mistura binária nas três doses

De acordo com o gráfico acima pode-se observar que fêmeas de *C. capitata* foram mais atraídas para o extrato do fruto hospedeiro quando este foi liberado a partir do **Substrato 1** ($p < 0.05$). O mesmo quando comparado com a mistura de dois componentes (2-hexanona e ocimeno) na dose de 10,0 ng também apresentou diferença estatística significativa ($p < 0.05$). Quando este foi liberado a partir do **Substrato 2** não apresentou diferença estatística significativa para os demais tratamentos.

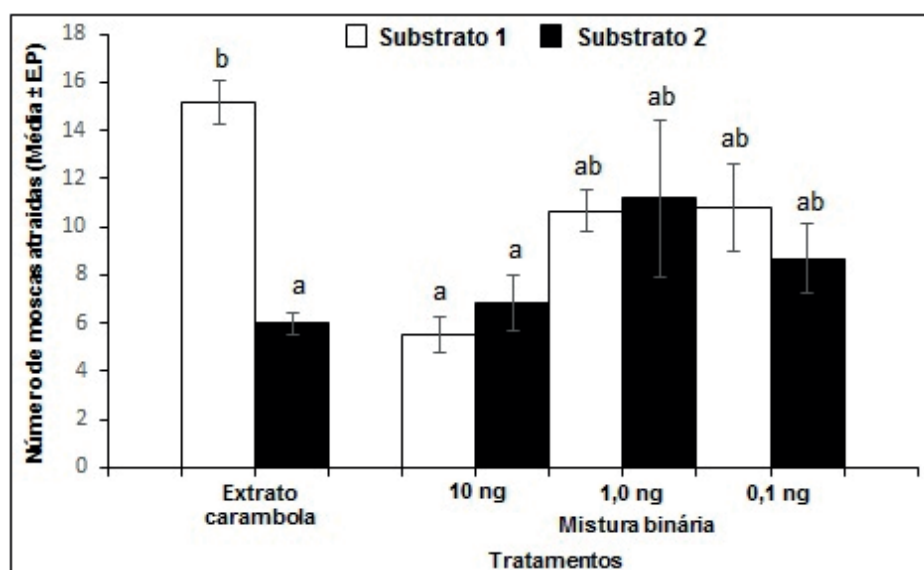


Figura 3: Resposta atrativa de fêmeas de *C. capitata* para formulações contendo as soluções da mistura binária testadas nas três doses e formuladas em diferentes substratos

4 | DISCUSSÕES

Este estudo avaliou a atratividade de fêmeas de *C. capitata*, para os compostos comuns ao feromônio liberado por machos de *C. capitata* e por seu fruto hospedeiro preferencial, carambola, os quais já haviam sido previamente identificados por Gonçalves (2001), e testou esses compostos em dois diferentes substratos de liberação. A hipótese é que esses compostos se comportariam como compostos chaves na atração das fêmeas acasaladas, já que estas, são atraídas tanto pelo fruto hospedeiro com o objetivo final de ovipositarem nestes frutos, quanto pelos compostos voláteis liberados pelos machos em chamamento para fins de acasalamento, o qual ocorre nas proximidades do frutos e/ou plantas hospedeiras.

Em pesquisas recentes sobre a mosca do Mediterrâneo, *C. capitata*, demonstrou-se um aumento na competitividade de acasalamento masculino após a exposição dos machos a estruturas de plantas ou produtos oriundos destas, a saber: óleo de laranjeiras (*Citrus sinensis*) (Papadopoulos et al., 2001, Shelly et

al. 2004), a casca e os frutos de goiabeira (*Psidium guajava* L) (Shelly & Villalobos 2004), e óleo de raiz de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) (Shelly 2001), resultando em um número maior de acasalamento dos machos expostos a esses produtos do que os machos não expostos. Um composto que estava presente em todos esses produtos foi o sesquiterpeno α -copaeno, composto presente tanto nos frutos hospedeiros estudados quanto na composição feromonal de *C. capitata*, onde Shelly e colaboradores (2008), demonstraram que tanto os machos estéreis quanto os machos selvagens expostos a uma fonte deste composto conseguiram acasalar mais do que os machos estéreis e selvagens não expostos, evidenciando que um composto presente tanto na composição feromonal quanto nos voláteis dos frutos, podem exercer forte influência no comportamento desses insetos. Este resultado foi semelhante ao obtido no presente estudo, com os tratamentos formulados nos dois substratos, já que todos esses tratamentos foram tão atrativos quanto o extrato do fruto, demonstrando assim que esses compostos são, de fato, atraentes para estas fêmeas. Além disso, os resultados deste estudo demonstraram o papel exercido por um substrato de liberação no que se refere a liberação gradual de compostos e/ou misturas neles adsorvidos, uma vez que não foram constatadas diferenças entre os dois substratos testados.

Vanicková e colaboradores (2012) identificaram os isômeros (Z)- β -ocimeno e (E)- β -ocimeno na mistura feromonal de machos de três populações diferentes de *C. capitata*. Duas destas populações foram coletadas em plantios infestados de maçã e figo, na Grécia, e a outra proveniente de uma colônia Argentina mantida em dieta artificial. Porém, esses compostos não foram identificados como bioativos para as fêmeas virgens testadas através da técnica de eletroantenografia. O presente estudo avaliou a atratividade destes compostos diante de fêmeas acasaladas, diferente do estudo conduzido por Vanicková e colaboradores (2012), que realizaram os experimentos de eletroantenografia utilizando as fêmeas virgens. Desta forma, estudos eletrofisiológicos, empregando fêmeas acasaladas deverão ser conduzidos em estudos futuros para verificar se estes compostos eliciam respostas antenais nestas fêmeas. Além de Vanicková e colaboradores (2012), Light e colaboradores (1988) e Beker e colaboradores (1995) também identificaram os isômeros do β -ocimeno como presente na composição feromonal de *C. capitata* e esse composto também foi identificado por Rocca e colaboradores (1992) como presente no feromônio de *Anastrepha suspensa*. O composto 2- hexanona não foi identificado por outros pesquisadores na mistura feromonal de *C. capitata*. Vanicková e colaboradores (2012) mencionaram, que o ambiente de origem das populações, uma vez que as condições de temperatura, umidade relativa e fotoperíodo não são compatíveis entre as regiões, também pode estar associada a genética peculiar de cada população, gerando diferenciação na composição feromonal de cada uma delas.

Vanicková e colaboradores (2012) mencionam também existir um efeito aditivo das combinações dos compostos individuais, sendo o tipo de mistura e a proporção, fatores que contribuem para a obtenção das melhores respostas por parte dos insetos. Esse efeito não foi observado neste estudo, já que a atratividade das misturas foi semelhante à do extrato do fruto, da mesma maneira que as soluções dos compostos individuais. Esse é o primeiro relato do uso de diferentes substratos biopoliméricos testados mediante moscas das frutas com intuito de discutir a sua eficácia como liberadores.

5 | CONCLUSÕES

Desta forma, percebe-se através dos resultados que ambos os compostos eliciam atração semelhante em fêmeas. As fêmeas respondem igualmente a todas as doses da mistura binária testada, não havendo diferença entre a mistura testada e o extrato de carambola formulado nos substratos 1 e 2. Assim, é possível concluir que ambos os compostos contribuem para a efetiva atração de fêmeas de *C. capitata* para o extrato de carambola e que os substratos 1 e 2 são adequados para a formulação dos compostos testados.

REFERÊNCIAS

- ALUJA, M. Bionomics and management of *Anastrepha*. Annual Review of Entomology. v. 39, p. 155-178, 1994. ALUJA, M.; JÁCOME, I.; MACÍAS-ORDÓÑEZ, R. **Effect of adult nutrition on male sexual performance in four neotropical fruit fly species of the genus *Anastrepha* (Diptera: Tephritidae)**. Journal of Insect Behavior. v. 14, n. 6, p. 759-775, 2001.
- BAKER, T.C.; COSSÉ, A.A.; TODD, L.J.; MILLAR, J.G. MARTÍNEZ, L. A. **Electroantennographic and coupled gas chromatographic electroantennographic responses of the mediterranean fruit fly, *Ceratitis capitata*, to male-produced volatiles and mango odor**. Journal of Chemical Ecology. p. 1823–1836. 1995.
- CORRÊA A.G.; SANT'ANA J. **Fundamentos da Comunicação Química de Insetos**. In: FERREIRA J.T.B., CORRÊA A.G., VIEIRA P.C. eds. Produtos Naturais no Controle de Insetos. São Carlos: EdUFSCAR. p. 9-22. 2001.
- GONÇALVES, G.B. **Influência dos constituintes voláteis dos hospedeiros *Averrhoa carambola* L. e *Mangifera indica* L. na composição química das substâncias liberadas por machos de *Anastrepha obliqua* e *Ceratitis capitata* (Diptera: Tephritidae)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, Brasil. 70p. 2001.
- JANSSON-CHARRIER, GUIBAL, M.E., ROUSSY, J., DELANGHE, B.E, LE CLOIREC, P. 1996. **Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium**. *Water Research* 30, pp. 465–475.
- LIGHT, D. M.; JANG, E.B. e DICKENS, J. C. **Electroantennogram Response of the Mediterranean Fruit Fly, *Ceratitis capitata*, to a Spectrum of Plant Volatiles**. Journal of chemical Ecology v.14. p. 159-180. 1998.
- MALAVASI, A.; ZUCCHI, R. A.; SUGAYAMA, R. L. Biogeografia In: MALAVASI, A.; ZUCCHI, R. A. Org.

- Moscas das frutas de Importância Econômica no Brasil.** Ribeirão Preto: Holos, p. 93-98. 2000.
- NONDILLO, A., ZANARDI O., AFONSO, A.P., BOTTON, M. **Efeito de Inseticidas Neonotinóides sobre a Mosca-das-Frutas Sul-Americana, *Anastrepha fraterculus* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae) na Cultura da Videira.** BioAssay. v.2, p.1-9. 2007.
- PAPADOPOULOS, N. T., KATSOYANNOS B. I., KOULOSSIS N. A, HENDRICH J. **Effect of orange peel substances on mating competitiveness of male *Ceratitis capitata*.** Entomol. Exp. Appl. 99: 253-261. 2001.
- ROCCA, JR.; NATION, J.L.; STREKOWSKI, L.; BATTISTE, M.A.; J. Chem. Ecol. 1992. ROMANO, F. C. **Utilização de atrativos alimentares e feromônios no manejo integrado de moscas-das-frutas no Brasil** In: MALAVASI, A.; VIRGINIO, J. Biologia, monitoramento e controle: V Curso Internacional de Capacitação em Moscas-dasFrutas. Juazeiro, Bahia, 2009.
- SANTOS, J.C.G.S. **Estudo da preferência alimentar de machos de *Anastrepha* spp. e dos constituintes voláteis liberados por estes machos e por seu hospedeiro principal, *Psidium guajava* L.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2003.
- SHELLY, T. E. **Exposure to α -copaene and α -copaene- containing oils enhances mating success of male Mediterranean fruit flies (Diptera: Tephritidae).** Ann. Entomol. Soc. Am. 94: 497-502. 2001.
- SHELLY, T. E., AND E. M. VILLALOBOS. **Host plant influence on the mating success of male Mediterranean fruit flies: variable effects within and between individual plants.** Anim. Behav. 68: 417-426. 2004.
- SHELLY, T. E. COWAN, A.N., EDU, J., PAHIO, E. **Mating Success of Male Mediterranean Fruit Flies following Exposure to Two Sources of α -Copaene, Manuka Oil and Mango.** The Florida Entomologist. Vol. 91, p. 9-15. 2008.
- SHELLY, T. E., D. O. MCINNIS, E. PAHIO, AND J. EDU. **Aromatherapy in the Mediterranean fruit fly (Diptera: Tephritidae): sterile males exposed to ginger root oil in prerelease storage boxes display increased mating competitiveness in field-cage trials.** J. Econ. Entomol. 97: 846-853. 2004.
- VANICKOVÁ, L. **Chemical ecology of fruit flies genera *Ceratitis* and *Anastrepha*.** PhD Thesis. Institute of Chemical Technology, Faculty of Food and Biochemical Technology, Department of Chemistry of Natural Compounds, Praga, República Theca, 2012.

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL MOLUSCICIDA DOS EXTRATOS POLARES DE *Strongylodon macrobotrys* (LEGUMINOSAE) E *Bidens Pilosa* (ASTERACEAE) SOBRE *Achatina fulica*, 1822 (MOLLUSCA, ACHATINIDAE)

Data de aceite: 16/12/2019

Data de submissão: 14/10/2019

Lúcia Pinheiro Santos Pimenta

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Química, Belo Horizonte, Minas
Gerais

<http://lattes.cnpq.br/661991910033516>.

Bruna Aparecida de Souza

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Química, Belo Horizonte-Minas
Gerais / Universidade Federal de Juiz de Fora,
Museu de Malacologia Prof. Maury Pinto de
Oliveira, Juiz de Fora, Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/8142086755509433>

Alan Rodrigues Teixeira Machado

Universidade do Estado de Minas Gerais,
Departamento de Ciências Exatas, Unidade João
Monlevade, João Monlevade, Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/9843838056118017>

RESUMO: O caracol africano *Achatina fulica* tem causado sérios problemas econômicos e de saúde pública, afetando especialmente a agricultura familiar. A fim de se obter a prevenção e o controle dessa espécie exótica invasora e minimizar os impactos ambientais, a OMS recomenda a utilização de moluscicidas de origem vegetal. Pesquisas na busca de moluscidas naturais oriundos da flora brasileira tem focalizado

moluscidas naturais oriundos da flora brasileira têm focalizado seus esforços no controle dos caramujos aquáticos, em especial àqueles do gênero *Biomphalaria*, transmissor da esquistossomose. No entanto, poucos trabalhos foram desenvolvidos visando o controle de moluscos terrestres, sobretudo em *A. fulica*. O presente estudo objetivou avaliar a atividade moluscicida dos extratos polares de *Bidens pilosa* Linné (Asteraceae) e *Strongylodon macrobotrys* (Fabaceae) sobre indivíduos jovens e recém-eclodidos da espécie *A. fulica*. Estas espécies vegetais são amplamente distribuídas em todo território brasileiro e ainda são incipientes os estudos sobre seus efeitos moluscicidas em moluscos terrestres. O extrato bruto e a fração hidrometanólica de *S. macrobotrys* apresentaram atividade moluscicida contra *A. fulica*. Este último causou a maior mortalidade em uma concentração de 1000 ppm, apresentando-se como um promissor agente moluscicida. Com relação ao extrato e frações de *B. pilosa*, somente a fração hidrometanólica mostrou discreta ação moluscicida sobre os moluscos recém eclodidos recém-eclodidos. De acordo com o nosso conhecimento, este é o primeiro relato da atividade moluscicida dessas duas espécies vegetais frente ao molusco *A. fulica*. O resultado obtido motiva o estudo fitoquímico visando isolar e identificar os metabólitos ou conjunto

deles, responsáveis por essa atividade.

PALAVRAS-CHAVE: *Strongylodon macrobotrys*; *Bidens pilosa*; controle de *Achatina fulica*;

MOLLUSCICIDAL ACTIVITY OF *Strongylodon macrobotrys* (LEGUMINOSAE)
AND *Bidens pilosa* (ASTERACEAE) POLAR EXTRACTS ON *Achatina fulica*, 1822
(MOLLUSCA, ACHATINIDAE)

ABSTRACT: The African *Achatina fulica* snail has caused serious economic and public health problems, especially affecting family farming. In order to achieve the prevention and control of this invasive alien species and minimize environmental impacts, the WHO recommends the use of plant molluscicides. Research for natural molluscicides from the Brazilian flora has focused its efforts on the control of aquatic snails, especially those of the genus *Biomphalaria*, the transmitter of schistosomiasis. However, few works have been developed aiming at the control of terrestrial molluscs, especially *A. fulica*. This study aimed to evaluate the molluscicidal activity of the polar extracts of *Bidens pilosa* Linné (Asteraceae) and *Strongylodon macrobotrys* (Fabaceae) on young and newly hatched individuals of the species *A. fulica*. These plant species are widely distributed throughout Brazil and studies of their molluscicidal effects on terrestrial molluscs are still incipient. The raw extract and the hydromethanolic fraction of *S. macrobotrys* showed molluscicidal activity against *A. fulica*. The latter caused the highest mortality at a concentration of 1000 ppm presenting itself as a promising molluscicidal agent. Regarding the extract and fractions of *B. pilosa*, only the hydromethanolic fraction showed discrete molluscicidal action on the newly hatched molluscs. According to our knowledge, this is the first report of the molluscicidal activity of these two plant species against the mollusc *A. fulica*. The results motivate the phytochemical study in order to isolate and identify the metabolites, or a group of them, responsible for this activity.

KEYWORDS: *Strongylodon macrobotrys*; *Bidens pilosa*; *Achatina fulica* control;

1 | INTRODUÇÃO

Entende-se por biodiversidade, as diversas formas de vida que são encontradas nos mais diferentes ambientes, desde os mais habitáveis aos mais hostis. Juntas contribuem para equilibrar o ecossistema (Thiengo et al., 2007). A princípio, poder-se-ia pensar a introdução de uma espécie nova em determinado ecossistema como algo positivo, uma vez que enriqueceria a biodiversidade local. Todavia, a introdução de uma nova espécie pode ocasionar um desequilíbrio no ecossistema natural e levar algumas espécies nativas à extinção. Organismos introduzidos fora de sua área de distribuição natural pela inserção mediada, voluntária ou involuntariamente por ações humanas, são denominados “Espécies exóticas invasoras” (MMA, 2006). Estas espécies têm sido motivo de preocupação mundial, sendo considerada a

segunda maior causa de ameaça à biodiversidade, causando, não somente a extinção de espécies nativas, mas também afetando a economia e a saúde humana (MMA, 2006; Oliveira et al., 2009).inserção,denominadosMinistério do meio ambiente, 2010motivoç5

SegundoDe acordo com o Relatório de Metas Nacionais de Biodiversidade para 2010, apresentado na Convenção sobre Diversidade Biológica – CDB, até outubro de 2006 havia 176 espécies exóticas invasoras em ambientes terrestres brasileiros, sendo que 76% delas foram introduzidas intencionalmente e, principalmente, com fins econômicos (Zenni, 2010). No Bioma Mata Atlântica foram relatadas 116 espécies exóticas invasoras, e dentre as 32 espécies relacionadas à fauna, está a espécie *Achatina fulica*. Esse relatório descreve a necessidade urgente de estabelecimento de medidas que minimizem as perdas econômicas ocasionadas pelas invasões biológicas, pois é estimado o custo de U\$ 50 bilhões por ano, isto sem se considerar os custos relacionados à biodiversidade (MMAZenni,, 2010).

Na década de 80, o molusco terrestre *Achatina fulica* Bowdich, 1822 foi introduzido no Brasil com o objetivo de ser incorporado à culinária em substituição ao escargot *Helix aspersa* (Muller, 1774) (Fischer et al., 2005). No entanto, essa especialidade não foi bem aceita pelos consumidores brasileiros e foram descartados, de maneira inadequada, pelos seus criadores, proliferando desordenadamente e causando desequilíbrio em diferentes ecossistemas. Nativo do leste da África este caramujo-africano ou caramujo-gigante-africano, em seu hábitat ele está distribuído entre o sul, Natal (África do Sul) e o norte, na Somália (Raut & Barker, 2002). Entretanto, atualmente, é considerada uma espécie cosmopolita presente em quase todos os continentes (África, Américas, Leste e Sul da Ásia e Oceania), inclusive em regiões temperadas como o Sul do Japão (Raut & Barker, 2002), sendo reconhecida pela União Internacional para a Conservação da Natureza (IUCN, na sigla em inglês) como uma das 100 piores espécies invasoras no mundo (Alowe et al., 2004). Esse caramujo está presente em quase todo o território brasileiro, exceto no Acre e Amapá (Agudo- & Padrón, 2009; Thiengo et al., 2007). Adultos dessa espécie podem medir de 15 a 20 cm de comprimento e atingir mais de 200 g peso total (Teles et al., 1997). No Brasil tem como hábitat, florestas, (com ou sem materiais de composição? a floresta? É isso?)materiais em decomposição, sobretudo a agricultura devido ao seu hábito alimentar generalista, prejudicando principalmente a agricultura familiar (Maldonado Jr. et al. 2010; Oliveira, 2007). Recentemente, a infestação tem sido reportada também em áreas urbanas (Ohlweiler et al., 2010; Onyshi et al., 2018). A grande preocupação que permeia a sua proliferação (no território brasileiro) é seu alto potencial reprodutivo e a ausência de predadores naturais, o que ocasiona desequilíbrio ao ecossistema (Lima e Guilhermeet al., 2018; Moreira et al., 2013).

No que diz respeito a saúde pública, muitas espécies de moluscos são

hospedeiros naturais de diversos nematoides patogênicos, nocivos a espécies vegetal, animais e aos humanos, provocando enfermidades e até mesmo a morte.

No que diz respeito a saúde pública, muitas espécies de moluscos são hospedeiros naturais de diversos nematoides patogênicos, nocivos a espécies vegetal, animais e aos humanos, provocando enfermidades e até mesmo a morte diz respeito, doenças ou até (Caldeira et al., 2007; Cuervo et al., 2013; Fischer et al., 2006; Vasconcellos et al., 2001). No Brasil, a principal doença relacionada ao caramujo africano é a angiostrongilíase (Ministério da Saúde, 2008; Souza & Lima, 1990). O controle de espécies de moluscos que atuam como hospedeiros intermediários tornou-se uma estratégia de controle dessa infecção (Marston & Hostettmann, 1985). No cenário atual, as pesquisas (?) do governo se restringem em quantificar os impactos e processos (que processos?) de invasão somente, mas não desenvolvem estratégias de prevenção, controle e definição de prioridades para ação de controle do molusco (Zenni, 2010), que seria a estratégia ideal para a redução de impactos à biodiversidade e à economia.

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a niclosamida é a substância ativa recomendada para o uso em programas de controle de moluscos (Ministério da Saúde, 2008). Porém, vale ressaltar que, apesar de ser biodegradável e de baixa toxicidade para humanos, essa substância afeta outras espécies de invertebrados e vertebrados como peixes e anfíbios, causando prejuízo econômico, onde a pesca é atividade econômica ou fonte de alimento (WHO, 2006). Trabalhos demonstram que seu uso contínuo ocasionou resistência do *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818) e as linhagens resistentes poderiam recolonizar hábitats (Souza & Mendes, 1991). Outra grande desvantagem da niclosamida é seu alto custo, a baixa efetividade sobre os ovos dos moluscos, além de (como moluscicida? Está certo disso?) (Marston & Hostettmann, 1985; Mcclough et al., 1980; Marston & Hostettmann, 1985)

O produto moluscicida disponível comercialmente é o metaldeído (Tetroxocano), comercializado em mistura com farelos e de aroma atrativo, tanto para animais domésticos, como para crianças, que é motivo de preocupação, pois se ingerido pode apresentar quadro de intoxicação e até mesmo morte. (REFERE). Assim, a Organização Mundial de Saúde vem recomendando o uso de moluscicidas de origem vegetal com o objetivo de anular ou minimizar os impactos ambientais, e de saúde pública, ocasionados pelos moluscicidas sintéticos, como aqueles a base de metaldeído (WHO 1983, 2016).

Os estudos realizados com a flora brasileira no controle de moluscos terrestre são ainda escassos, sendo a sua maioria direcionada aos aquáticos, em especial àqueles do gênero *Biomphalaria* (Preston, 1910), transmissores da esquistossomose mansônica (Bakry, 2009; Hartmann et al., 2011; Barkry, 2009; Rocha et al., 2013). A atividade moluscicida, por exemplo, de extratos vegetais tem sido relatada na literatura por alguns autores (Souza et al., 2013; Treyvaud et al., 2000; Souza et al., 2013). No início da década de 1930 começaram a surgir os primeiros trabalhos relacionados com a atividade moluscicida obtidas de extratos vegetais. *Serjania* spp e *Sapindus saponaria* L. (Sapindaceae) foram as primeiras espécies a serem estudadas no Brasil, tendo também como alvo, a atividade moluscicida sobre *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818) (Planorbidae), e sendo utilizadas ativas devido as saponinas presentes seus extratos aquosos.

Além das saponinas, diferentes classes de metabólitos que apresentam atividade biocida reconhecidos na literatura destacam-se os flavonoides, terpenos, alcaloides, antraquinonas e cumarinas (Alcanfor et al., 2001; Souza et al., 2013; Treyvaud et al., 2000; Alcanfor et al., 2001; Souza et al., 2013). Até a década de 1980 já tinham sido estudadas cerca de 1.100 espécies vegetais no mundo, buscando na busca de compostos coma atividade moluscicida(?) (Mott, 1987).

Extratos vegetais podem causar alterações tanto fisiológicas quanto estruturais no organismo animal. Eles provocam, por exemplo, a desorganização metabólica dos moluscos, não ocasionam a letalidade imediata, mas podem comprometer a reprodução e, desse modo, contribuir para a redução das populações (Mello-Silva et al; 2007; 2010). Considerando a alta capacidade reprodutiva de moluscos terrestres, em especial a de *A. fulica*, esse efeito pode ser uma medida eficaz no controle populacional.

Diversas famílias de espécies vegetais temDiversas famílias de espécies vegetais têm evidenciado a atividade moluscicida, entre elas,elas, várias espécies da família Asteraceae e Fabaceae sobre espécies aquáticas (Hmamouchiu et al., 2000; Bardón et al., 2007). No entanto, poucos trabalhos foram desenvolvidos visando o controle de moluscos terrestres, sobretudo em *A. fulica*. A família Asteraceae é considerada a maior família botânica do grupo das angiospermas, sendo a grande maioria dos gêneros constituída de plantas de pequeno porte incluindo espécies arbustivas, herbáceas, arbóreas, trepadeiras e ervas. As espécies pertencentes à Asteraceae caracterizam pela sua diversidade metabólica, tais como terpenoides, compostos acetilênicos, ácido cafeico e flavonoides (Bremer, 1994).

O presente estudo objetivou avaliar a atividade moluscicida dos extratos polares

de *Bidens pilosa* Linné (Asteraceae) e *Strongylodon macrobotrys* (Fabaceae) sobre indivíduos jovens e recém-eclodidos da espécie *A. fulica*. Estas espécies vegetais são amplamente distribuídas em todo território brasileiro e ainda são incipientes os estudos sobre seus efeitos moluscicidas em moluscos terrestres.

A espécie *Bidens pilosa* L., Asteraceae, é originária da América tropical e largamente distribuída em várias regiões do mundo, geralmente conhecida popularmente como “picão-preto” (Lorenzi, 2000). Estudos fitoquímicos realizados sobre *Bidens pilosa* detectaram (detectaram ou isolaram?relatam) a presença de aminas, fitosteróis (β -sitosterol, estigmasterol), fitosterina B, esculetina e lupeol em material vegetal proveniente do Egito (Sarg et al., 1991). Outros estudos apontam também para a presença de terpenos, flavonoides, glicosídeos de auronas e chalconas, (Valdés & Rego, 2001) além de derivados de ácido caféico (Bartolome et al., 2013). Em uma revisão foi relatado para essa espécie a presença 201 diferentes compostos em *B. pilosa*, sendo cerca de 70 alifáticos, 60 flavonoides, 25 terpenoides, 19 fenilpropanoides, 13 aromáticos, 8 porfirinas e 6 outros compostos (Bartolome et al., 2013; Silva et al., 2011). , além de destacar sua A família Fabaceae (syn. Leguminosae) tem uma distribuição cosmopolita e suas espécies apresentam hábitos variados, podendo ser herbáceas, trepadeiras, arbustivas e arbóreas. O potencial econômico desta família já é muito bem conhecido, pois são produtoras de tinturas, medicamentos e inseticidas. Essa família, de acordo com Gottlieb e Borin (2003), apresenta-se entre as dez famílias mais citadas em levantamentos etnobotânicos publicados no Journal of Ethnopharmacology. Segundo esses autores, isso se deve ao fato de espécies desta família possuir principalmente substâncias ativas em doenças infecciosas e parasitárias.

A espécie vegetal *Strongylodon macrobotrys*, pertencente à família Fabaceae, conhecida popularmente como “trepadeira-jade”, possui coloração brilhante verde e azul luminoso, que foi associada à presença dos flavonoides malvina e isovitexina-6,7-O-glicosídeo. Até o presente momento, são poucos os estudos fitoquímicos com esta espécie, o que a torna promissora para a busca de novas substâncias bioativas.

3 | ATIVIDADE MOLUSCICIDA DOS EXTRATOS BRUTOS E DAS FRAÇÕES HIDROALCOOLICAS DE *B. pilosa* E *S. macrobotrys* SOBRE *Achatina fulica*

3.1 Material vegetal e obtenção dos extratos

As flores de *S. macrobotrys* foram coletadas em maio de 2014 na Fundação Zoobotânica na cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. A espécie foi identificada e uma exsicata foi depositada no herbário Padre Leopoldo Kriegger (CES-UFJF) sob número (CESJ 69338). As partes aéreas de *B. pilosa* foram

coletadas no mesmo local e uma exsiccata depositada no mesmo herbário (CESJ 64787). Após a coleta, as espécies foram imediatamente congeladas em nitrogênio líquido e, posteriormente, liofilizadas por 48 horas. Após esse período as plantas foram trituradas e armazenadas num frasco hermeticamente fechado e ao abrigo da luz.

Flores secas e pulverizadas de *S. macrobotrys* (10 g) foram extraídas duas vezes por maceração com uma solução etanol/água (3:7, v/v) por 72 horas a temperatura ambiente (25 °C). O extrato foi filtrado e o solvente reduzido em rotaevaporador sob pressão reduzida e, em seguida, foi congelado sob nitrogênio líquido e novamente liofilizado para a obtenção do extrato bruto seco (JCE, 2,52 g, 25% de peso seco). Uma parte do extrato bruto (1,9 g) foi solubilizada em 60 mL de solução H₂O:MeOH (1:9) submetido a partições sucessivas com hexano e CH₂Cl₂, fornecendo as frações hidrometanólica (JHM, 1,481 g), hexânica (JHEX, 0,0263 g) e diclorometânica (JDCM, 0,0139 g). O extrato bruto de *B. pilosa* foi obtido a partir das partes aéreas da planta pulverizada (715,03 g) seguindo o mesmo procedimento de extração e partição descrito acima. Foram obtidos de *Bidens pilosa* nestes processos: extrato bruto seco de *B. pilosa* (EBB), fração hidrometanólica (HIDB), fração diclorometânica (DCMB) e fração hexânica (HEXB).

3.2 Atividade moluscicida

Os moluscos jovens coletados na cidade de Juiz de Fora, MG, Brasil, foram mantidos em matrizes presentes no Museu de Malacologia Professor Maury Pinto de Oliveira na Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais. Os animais passaram por um período de aclimação de 30 dias onde foram mantidos em recipientes de polietileno contendo como substrato terra vegetal esterilizada (120 °C/1h) e alimentados com ração para aves de corte acrescida de carbonato de cálcio na proporção segundo Araujo & Bessa (1993).

Para a atividade moluscicida, os caramujos jovens foram selecionados aleatoriamente com tamanho médio de concha de 40 ± 2 mm, mantidos em terrários de polietileno com diâmetro de 13,5 cm para jovens e 6 cm para os recém-eclodidos. Grupos de caracóis (10 moluscos/grupo) foram expostos ao contacto dérmico direto com 30 mL de solução aquosa JCE ou JHM 1% Tween-20 em concentrações de 0 (grupo controle), 500, 1000 e 1500 ppm em triplicado e soluções aquosas 1% Tween-20 de EBB, HIDB, DCMB e HEXB em concentrações de 0 (grupo controle), 500 e 1000 ppm. Para os moluscos recém-eclodidos 2 mL de solução teste foram utilizados. Como controle positivo foi feito uma emulsão com as iscas de metaldeído maceradas e solubilizadas em água destilada à 500 ppm com 2% de tween. Em intervalos de 24 horas, os caracóis mortos foram removidos dos terrários e descartados. Os

animais ficaram expostos aos extratos por 72 horas (para os tratados com *B. pilosa*) e 96 horas (para os tratados com *S. macrobotrys*) e observados diariamente para contabilizar os mortos. A eficiência ativa moluscicida de cada extrato foi classificada como inativa quando 30% da mortalidade foi observada; parcialmente ativa quando ocorreu mortalidade de 40% a 60%; e ativa quando a mortalidade variou de 70% a 100%. Os testes ANOVA e Tukey com 5% de significância foram aplicados para análise estatística utilizando o software BioEstat 2008.

3.3 Resultados e discussão

Ambos extratos, JCE e JHM, apresentaram atividade moluscicida frente ao *A. fulica*, mas observou-se uma diferença significativa de potência de atividade entre estes extratos em função da concentração utilizada.

A atividade moluscicida para o extrato bruto de *S. macrobotrys* (JCE) e sua fração hidrometanólica (JHM) de contra a *A. fulica* está demonstrada na Tabela 1. Após 96 h, não houve mortalidade no grupo controle e não houve diferença estatística significativa entre a maior concentração (1500 ppm) e a menor concentração (500 ppm). A maior mortalidade foi observada para o JCE (53,3%) e JHM (73,3%) nas concentrações de 1500 ppm e 1000 ppm, respectivamente. A maior mortalidade no JHM pode estar relacionada à maior concentração de metabólitos ativos quando comparada ao JCE. Além disso, diferentes comportamentos fisiológicos e/ou variação genética da população de *A. fulica* devem ser levados em consideração.

O extrato bruto e a fração hidrometanólica foram considerados ativos e apresentaram eficiência moluscicida contra *A. fulica*. Uma contração da massa cefalopediosa dos moluscos foi observada no início do experimento, o que sugeriu um possível mecanismo de defesa para evitar a absorção das soluções testadas pelo tegumento, a fim de aumentar suas chances de sobrevivência. A quantidade anormal de muco também pode ser uma tentativa de liberar os ingredientes ativos absorvidos pelos moluscos, ou seja, pode estar relacionada com o próprio mecanismo de defesa. Esta observação é consistente com a relatada por Mccullough et al. (1980) Segundo estes autores, a intoxicação por moluscicida causa ruptura do equilíbrio osmótico do molusco. Embora os autores tenham descrito dois mecanismos de defesa diferentes, apenas o encolhimento em massa do cefalópode com a liberação de hemolinfa foi observado neste experimento.

Para os grupos expostos aos extratos de *B. pilosa* não houve diferença significativa na mortalidade em relação ao controle negativo. Apenas a HDB ocasionou mortalidade nas duas concentrações avaliadas. Embora a atividade dos extratos tenha sido pequena para os indivíduos jovens, ela foi significativa contra os indivíduos recém-eclodidos, pois a fração diclorometânica ocasionou 100 % de

mortalidade ao final do experimento. Indubitavelmente, a atividade moluscicida de extratos vegetais está relacionada à presença de metabólitos secundários como saponinas, alcaloides, esteroides, flavonoides, dentre outros (Ferreira *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2010).

De acordo com Adwan *et al.*, (2006) e Maciel *et al.*, (2002), as plantas contêm inúmeros constituintes ativos em seus extratos, que podem apresentar efeitos sinérgicos entre si, pois os diferentes metabólitos presentes podem agir por diferentes mecanismos de ação. De acordo com o nosso conhecimento, este é o primeiro relato da utilização dos extratos dessas duas espécies vegetais na avaliação da atividade moluscicida frente ao molusco *A. fulica*.

O extrato bruto e a fração hidrometanólica de *S. macrobotrys* apresentaram atividade moluscicida contra *A. fulica* e podem substituir os moluscicidas comerciais altamente tóxicos atualmente disponíveis no mercado.

O resultado obtido desperta o interesse no estudo fitoquímico dessas espécies vegetais com o objetivo de isolar e identificar os metabólitos, ou conjunto deles, responsáveis pela atividade moluscicida detectada.

Tratamentos	Concentração ppm	Tempo de Exposição				Mortalidade Total (%)
		24	48	72	96	
JCE	500	6.66 ^a	13.3 ^a	20 ^a	26.6 ^a	26.6
	1000	0 ^a	6.66 ^a	26.7 ^a	33.3	33.3
	1500	0 ^a	13.3 ^a	26.7 ^a	53.3 ^b	53.3
JHM	500	0 ^a	6.6 ^a	20 ^a	33.3 ^a	33.3
	1000	6.66 ^a	26.6	53.3 ^b	73.3 ^b	73.3
	1500	20 ^a	26.6 ^a	53.3 ^b	66.6 ^b	66.6
EBB	500	0 ^a	0 ^a	0 ^a	—	0 ^a
	1000	0 ^a	0 ^a	0 ^a	—	0 ^a
	1500	-	-	-	-	-
HIDB	500	0 ^a	0 ^a	6,7 ^a	-	6,7 ^a
	1000	6,7 ^a	0 ^a	6,7 ^a	-	13,3
	1500	-	-	-	-	-
DCMB	500	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
	1000	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
	1500	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
Controle	-	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	-

Tabela 1. Mortalidade de *Achatina fulica* exposta a diferentes tratamentos para cada período de observação

*As médias com a mesma letra não diferem significativamente de acordo com o teste ANOVA ($p < 0,05\%$). JCE= Extracto etanólico bruto de Jade; JHM= Fracção hidrometanólica de Jade. EBB= extrato bruto seco de *B. pilosa*;

REFERÊNCIAS

- ADWAN, G.; ABU-SHANAB, B.; ADWAN, K.; ABU-SHANAB, F. **Antibacterial effects of nutraceutical plants growing in Palestine on *Pseudomonas aeruginosa***. Turk Journal of Biology, v. 30, p. 239-242, 2006.
- AGUDO-PADRÓN, I.A. **Recent terrestrial and freshwater molluscs of Rio Grande do Sul State, RS, Southern Brazil Region: a comprehensive synthesis and check list**. Visaya Agosto, p. 2-14, 2009.
- ALOWE, S.; M. BROWNE & S. BOUDJELAS. **100 of the world's worst invasive alien species. A selection from the global invasive species database**. 2004. Disponível em www.issg.org/database. Acessado em 09/10/2019.
- ARAUJO, J.L.B, BESSA, E.C.A. **Moluscos de importância econômica do Brasil. II Subulinidae, Subulina octona (Bruguière) (Mollusca, Gastropoda, Pulmonata, Stylommatophora)**. Revista Brasileira de Zoologia, n.10, v. 3, p. 489-497, 1993.
- BARRY, F. **Impact of some plant extracts on histological structure and protein patterns of *Biomphalaria alexandria* snail**. Global J. Molecular Sci, v. 4, p. 34-41, 2009.
- BARTOLOME, A.P.; VILLASENOR, I.M. & YANG, WEN-CHIN. ***Bidens pilosa* L. (Asteraceae): Botanical properties, traditional uses, phytochemistry and pharmacology**. Review Article. Hindawi publishing Corporation. v 2013, 2013.
- BRAY E.A., BAILEY-SERRES, J., WERETILNYK, E., **Biochemistry and Molecular Biology of Plants, Responses to abiotic stresses**. American Society of Plant Biologists, p.1158-1249, 2000.
- FERREIRA P, SOARES L.G.; D'ÁVILA, S. & BESSA E.C.A. **Influência da cafeína sobre a sobrevivência, crescimento e reprodução de *Bradybaena similaris* (Férussac, 1821) (Mollusca, Xanthonychidae), com diferentes idades**. Revista Brasileira de Zoociências, v. 12, n. 2, p.157-163, 2010.
- FISCHER, M.L., SIMIÃO, M., COLLEY, E., ZENNI, R.D.R., SILVA, D.A.T AND LATOSKI, N. **O caramujo exótico invasor na vegetação nativa em Morretes, PR: diagnóstico da população de *Achatina fulica* Bowdich, 1822 em um fragmento de floresta ombrófila densa aluvial**. Biota Neotropica, v.6, n.2, p.1-5. <http://dx.doi.org/10.1590/S1676-06032006000200029>. 2006.
- GOTTLIEB, O.R.E.; BORIN, M.R. DE M.B. **Quimiosistemática como ferramenta na busca de substâncias ativas**. In: 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: Editora da UFRGS, 2003. cap. 5, p. 91-105.
- Hartmann, D. B. et al. **Letalidade do extrato de *Synadenium grantii* hook. F. (Euphorbiaceae) frente a caramujos *Biomphalaria glabrata* Say, 1818 (Gastropoda, Planorbidae)**. Arquivos de Ciências Veterinária Zoologica, v. 14 n. 1, p. 5-11, 2011.
- LIMA, M.S., GUILHERME, E., **Diagnosis, presence of endoparasites, and local knowledge on the infestation of the exotic giant african snail (gastropoda: pulmonata: achatinidae), in the urban zone of Rio Branco, Acre, Brazil**. Biota Neotropica, v. 18, n. 3, p. 1-10, 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/1676-0611-bn-2017-0503>.
- LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas e medicinais**. 3.ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000. 608 p.
- MACIEL, M. A. M., PINTO, C. A., VEIGA JR. V. F., GRYNBERG, N. F., ECHEVARRIA, A. **Plantas**

Medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. Química Nova, v. 25, n. 3, p. 429-438, 2002.

MALDONADO JR., A.; SIMÕES, R.O.; OLIVEIRA, A.P.M.; MOTTA, E.M.; FERNANDEZ, M.A.; PEREIRA, Z.M.; MONTEIRO, S.S.; TORRES, E.J.L. & S.C. THIENGO. **First report o *Angiostrongylus cantonensis* (Nematoda: Metastrongylidae) in *Achatina fulica* (Mollusca: Gastropoda) from Southeast and South Brazil.** Memórias do Instituto Oswaldo Cruz, v. 105, n. 7, p. 1 – 4, 2010.

MARSTON, A., HOSTETTMANN K. Review article number 6: **Plants moluscicidas.** Phytochemistry, v. 24, p. 639-652, 1985.

MCCLLOUGH, F.S, GAYRAL, P, DUNCAN, J., CHRISTIE J.D. **Molluscicides in schistosomiasis control.** B World Health Organ v. 58, p. 681-689, 1980.

MELLO-SILVA, C.C., VILAR, M.M. BEZERRA, J.C.B. VASCONCELLOS, M.C. PINHEIRO, J., M.L.A. RODRIGUES. **Reproductive activity alterations on the *Biomphalaria glabrata* exposed to *Euphorbia splendens* var. *hislopil* latex.** Memórias do Instituto Oswaldo Cruz 102(6): 671674, 2007.

MELLO-SILVA, C.C.; VILAR, M.M.; BEZERRA, J.C.B. VASCONCELLOS, M.C.; PINHEIRO, J.; RODRIGUES, M.L.A. **Carbohydrate metabolism alterations in *Biomphalaria glabrata* infected with *Schistosoma mansoni* and exposed to *Euphorbia splendens* var. *hislopil* latex.** Memórias do Instituto Oswaldo Cruz, n.105, v. 4, p. 492-495, 2010.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Vigilância e Controle de Moluscos de Importância Epidemiológica. Diretrizes técnicas: Programa de Vigilância e Controle da Esquistossomose (PCE).** 2008. 2º edição, Brasília. Brasil.

MMA -. **Espécies exóticas invasoras: situação brasileira.** Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Biodiversidade e Florestas. – Brasília: MMA, 2006.24 p. Disponível em: https://www.mma.gov.br/_publicacao/174_publicacao17092009113400.

MOREIRA, V.L.C., GIESE, E.G., SIMOES, R.O., THIENGO, S.C., MALDONADO JUNIOR, A. AND SANTOS, J.N., **Endemic angiostrongyliasis in the Brazilian Amazon: Natural parasitism of *Angiostrongylus cantonensis* in *Rattus rattus* and *R. norvegicus*, and sympatric giant African land snails, *Achatina fulica*.** Acta Tropica, v.125, n.1, p.90-97, 2013.

MOTT, K. E. **Plant Molluscicides**, UNDP/World Bank/WHO, John Wiley & Sons, New York. 1987. 326 p.

OHLWEILER, F.P., GUIMARÃES, M.C.A., TAKAHASHI, F.Y. AND EDUARDO, J.M. **Current distribution of *Achatina fulica*, in the state of São Paulo including records of *Aelurostrongylus abstrusus* (nematoda) larvae infestation.** Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo, v. 52, n. 4, p. 211-214, 2010.

OLIVEIRA, A. E. S.; MACHADO, C. J. S. **Quem é quem diante da presença de espécies exóticas no Brasil? Uma leitura do arcabouço institucional legal voltada para a formulação de uma Política Pública Nacional.** Ambiente & Sociedade. Campinas v. XII, n. 2, 373-387, 2009.

OLIVEIRA, C.S. **Alterações nos depósitos de glicogênio e conteúdo de glicose na hemolinfa de *Achatina fulica* Bowdich, 1822 (Mollusca, Gastropoda), hospedeiro intermediário de *Angiostrongylus*, exposta ao látex de coroa de cristo *Euphorbia splendens* var. *hislopil*.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2007.

ONYSHI, G.C., AGUZIE, I.O., OKORO, J.O., NWANI, C.D., EZENWAJI, N., OLUAH, N.S. AND OKAFOR, F.C. **Terrestrial snail fauna and associated helminth parasites in a tropical semi-urban zone, Enugu state, Nigeria.** Pakistan Journal of Zoology, v. 50, n. 3, p. 1079-1085, 2018.

RAUT, S.K., G.M. BARKER. ***Achatina fulica* Bowdich and other Achatinidae as Pests in Tropical Agriculture**, p. 55- 114. In: G.M. BARKER (Ed.). *Molluscs as Crop Pests*. New Zealand, Ed. CAB Publishing, 2002. 576p.

ROCHA, T.J.M.; FILHO, B.P.N.; NOÉ, B.D.R.; JUNIOR, C.P.V.; COSTA, G. N.; ARAGÃO, M.B.; SANTOS, A.F. **Estudo do efeito moluscida da espécie vegetais em embriões e caramujos adultos de *Biomphalaria glabrata* SAY, 1818 (Gastropoda, Planorbidae)**. Revista de Patologia Tropical, Alagoas, n. 42, v. 2, p. 230-239. 2013.

SANTOS, N.C.; DIAS, C.N.; COUTINHO-MORAES, D.F.; VILANOVA, C.N.; GONÇALVES, J.R.S.; SOUZA, N.S E ROSA, I.G. **Toxicidade e avaliação de atividade moluscida de folhas de *Turnera ulmifolia* L.** Revista Brasileira de Biociências, *Porto Alegre*, v.8, n.4, p. 324-329, 2010.

SARG, T.M.; ATEYA, A.M.; FARRAG, N.M.; ABBAS, F.A. **Constituents and biological activity of *Bidens pilosa* L. grow in Egypt**. Acta Pharma. Hung, v. 61, p. 317-323, 1991.

SILVA, G. M.; SANTOS, M. B., MELOA, C. M. AND JERALDOA, V. L. S. ***Achatina fulica* (Gastropoda: Pulmonata): Occurrence, environmental aspects and presence of nematodes in Sergipe, Brazil**. Brazilian Journal of Biology. Julho, 2019.

SOUZA, B.A.; SILVA, L.C.; CHICARINO, E.D.; BESSA, E.C.A. **Preliminary phytochemical screening and molluscicidal activity of the aqueous extract of *Bidens pilosa* Linné (Asteraceae) in *Subulina octona* (Mollusca, Subulinidade)**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 85, n. 4, p. 1557-1566, 2013.

TELES, H. M. S., VAZ, J. F., FONTES, R.L., DOMINGOS, M. F. **Registro de *Achatina fulica* Bowdich, 1822 (Mollusca, Gastropoda) no Brasil: caramujo hospedeiro intermediário da angiostrongilíase**. Revista de saúde Pública, v. 31, n. 3, p. 310-12, 1997.

THIENGO, S.C.; F.A. FARACO, N.C.; SALGADO, R.H.; COWIE & M.A. FERNANDEZ. **Rapid spread of an invasive snail in South America: the giant African snail, *Achatina fulica*, in Brazil**. Biological Invasions v. 4, p. 1-10, 2007.

TREYVAUD V, MARSTON A, DYATMIKO W, HOSTETTMANN K. **Molluscicidal saponins from *Phytolacca icosandra***. Phytochemistry v. 55, p. 603-609, 2000.

VASCONCELLOS, M.C., PILE, E. **Ocorrência de *Achatina fulica* no Vale do Paraíba, Estado do Rio de Janeiro**. Rev. Saúde Públ. v. 35, p. 582-584, 2001.

VALDÉS, H.A.L.; REGO, H.P.L. ***Bidens Pilosa* Linné**. Revista Cubana Plantas Médicas v.1, p. 28-33, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Reports of the Scientific Group on Plant Moluscicide**. Bulletin of the World Health Organization n. 61, v.6, p. 927-929, 1983.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Memoranda: Molluscicide screening and evaluation**. Bull World Health Organ v.33, p. 567-576, 1965.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Pesticides and Their Application for the Control of Vectors and Pests of Public Health Importance**. 2006. 6th ed. World Health Organization. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69223>. Acessado em 10/10/2019.

ZENNI, R. D. - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA - **Ocorrência de Espécies Exóticas Invasoras nos ecossistemas continentais brasileiros**, 2010. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/biodiversidade/conven%C3%A7%C3%A3o-da-diversidade-biol%C3%B3gica/relatorios-brasileiros.html>. Acessado em 11/10/2019.

ESTUDO COMPARATIVO DO FEROMÔNIO SEXUAL DE DUAS POPULAÇÕES SUL AMERICANAS DE *Anastrepha obliqua*

Data de aceite: 16/12/2019

Claudinete dos Santos Silva

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Regivaldo dos Santos Melo

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Rafael Augusto Nobrega Tavares

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Nathaly Costa de Aquino

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Raphael de Farias Tavares

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Lucie Vanícková

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Adriana de Lima Mendonça

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

Nelson Augusto Canal Daza

Universidade de Tolima, Colômbia

Ruth Rufino do Nascimento

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de
Química e Biotecnologia
Maceió-Alagoas

RESUMO: A espécie *Anastrepha obliqua* (Macquart), principal praga das variedades de manga no continente americano, é encontrada infestando essa cultura nos EUA e em todos os países da América do Sul onde é cultivada. Atualmente, dentre os métodos empregados para controlar os danos causados por este inseto-praga prevalece o uso de pesticidas. No entanto, uma ferramenta poderosa que pode ser empregada em seu manejo é o uso do feromônio sexual, produzido pelos machos para atrair fêmeas coespecíficas para o acasalamento. Assim, o presente estudo objetivou extrair e identificar os compostos voláteis liberados por machos de *A. obliqua* de duas populações diferentes encontradas em dois países da América do Sul: Brasil e Colômbia, para descobrir as semelhanças e diferenças entre essas duas populações, e determinar se a composição química do feromônio sexual pode ser usada como uma ferramenta de diagnóstico para detectar a presença de uma determinada população em uma área específica. As análises de extratos de aerações de machos

virgens sexualmente maduros, por cromatografia gasosa bidimensional acoplada a espectrometria de massas (CGxCG /TOF-EM), revelaram diferenças qualitativa e quantitativa nas misturas feromonais das populações estudadas, indicando que as mesmas podem servir como uma ferramenta que permite diferenciá-las em campo.

PALAVRAS-CHAVE: mosca das frutas do Oeste Indiano, atraentes para fêmeas, semioquímicos.

COMPARATIVE STUDY OF THE MALE SEX PHEROMONE FROM TWO SOUTH AMERICAN POPULATIONS OF *Anastrepha obliqua*

ABSTRACT: The species *Anastrepha obliqua* (Macquart), also known as the main fruit fly pest of mango varieties in the American Continent, is found infesting this culture in the USA and in all South American countries where it is cultivated. Currently, the existing methods to control the damages caused by this fly on mangoes rely on the use of pesticides. However a powerful tool which can be used on its integrated management is the use of the sex pheromone, produced by virgin males to attract conspecific females for mating. Therefore, the present study aimed to extract and identify the volatile compounds released by *A. obliqua* males from two different populations found in two countries of South America: Brasil and Colômbia, to find out the similarities and differences between these two populations and also to determine if the chemical composition of sex pheromone can be used as a diagnostic tool to detect the presence of a particular population on an specific area. Analysis of aeration extracts of sexually mature virgin males, by mass spectrometry coupled two-dimensional gas chromatography (GCxGC/TOF-MS), showed quantitative and qualitative differences between the pheromonal mixtures of the studied populations, indicating that they can serve as a tool to differentiate them in the field.

KEYWORDS: West Indian fruit fly, female attractants, semiochemicals.

1 | INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva de frutas da América do Sul é uma das mais privilegiadas, em relação à posição geográfica e as condições climáticas e de solo dos países produtores, e isto se reflete na grande variedade de espécies de frutas cultivadas em seu território. No Brasil a fruticultura encontra-se em expansão, porém, o ataque de insetos-praga tem causado sérios prejuízos e as moscas-das-frutas da família Tephritidae são as que mais se destacam devido a seu alto grau de polifagia. A importância econômica das moscas das frutas está diretamente relacionada aos danos expressivos causados à produção de frutos de importância econômica e as exigências quarentenárias impostas pelos países importadores de frutos *in natura*, uma vez que os frutos destinados à comercialização no mercado interno ou para exportações são invariavelmente atacados por estas espécies (NASCIMENTO;

CARVALHO, 2000). No Brasil, o gênero *Anastrepha* é um dos mais importantes economicamente, uma vez que algumas espécies infestam a maioria dos frutos produzidos no país (ZUCCHI, 2000a). Dentre as espécies deste gênero que causam grandes prejuízos econômicos, a espécie *A. obliqua*, também conhecida como a mosca das frutas do Oeste Indiano, destaca-se no cenário econômico nacional e mundial por apresentar grande poder de adaptação a diversos hospedeiros e aos mais variados habitats.

O emprego de pesticidas em cobertura total constitui a principal forma de controle de moscas das frutas em geral; entretanto, a utilização indiscriminada destes produtos gerou, nas últimas décadas, uma série de problemas ambientais e de saúde pública. Neste cenário, o emprego de substâncias específicas e ecologicamente corretas, surge como uma ferramenta de controle promissora. Inúmeras pesquisas com várias espécies de moscas das frutas, inclusive a espécie objeto desse estudo, apresentam resultados promissores para o controle e monitoramento desse inseto-praga a partir de diversas fontes de odor, as quais oferecem recursos que são utilizados pelos insetos principalmente para o amadurecimento ovariano e para a localização e seleção de frutos hospedeiros (CANAL; PEREZO; GONZALES, 2010; COSSÉ et al., 1995; CRUZ-LÓPEZ et al., 2006; PIÑERO et al., 2003; ROBACKER; WARFIELD; FLATH, 1992). Até o momento, apenas dois trabalhos publicados reportaram os resultados de pesquisas que vem sendo conduzidas com a espécie *A. obliqua* no que se refere à identificação dos compostos atuantes na comunicação química entre indivíduos coespecíficos (LÓPEZ-GUILLÉN et al. 2011; GONÇALVES et al. 2013).

Pelo exposto, o presente trabalho objetivou determinar a composição química das misturas de compostos voláteis liberadas por machos de duas populações Sul Americanas de *A. obliqua*, para fins de comparação e posterior emprego em estratégias de monitoramento e controle baseadas no uso de semioquímicos.

2 | METODOLOGIA

Obtenção dos insetos: A população brasileira de *A. obliqua* foi obtida a partir da coleta de frutos de carambola (*Averrhoa carambola* L.) infestados coletados em pomares domésticos localizados em Santa Amélia/Maceió-AL. As moscas da população colombiana foram obtidas de frutos de manga da região de Espinal/Colômbia. Por se tratar de uma praga de restrição quarentenária, a população colombiana foi mantida no seu país de origem, adotando-se as mesmas condições que a população brasileira. Após a emergência dos adultos, os mesmos foram separados por gênero e transferidos para gaiolas pequenas (30cm x 20,5cm x 16cm) até atingirem a maturidade sexual.

Obtenção dos extratos de voláteis de machos: Os extratos de machos das duas populações em estudo foram obtidos através da técnica de aeração (*Headspace dinâmico*), na qual grupos de 30 machos virgens, sexualmente maduros (10-20 dias de idade) foram segregados em uma câmara e submetidos à aeração por um período de 24 horas. Como sistema de aeração, foi utilizada uma câmara cilíndrica contendo um filtro de carvão ativo adaptado à entrada de ar e outro tubo coletor de voláteis contendo material adsorvente (100 mg de Tenax®) acoplado à saída (**Figura 1**). Os voláteis foram dessorvidos com 3 mL de hexano bidestilado e transferido para ampolas de vidro que em seguida foram seladas e mantidas em freezer até o emprego nas análises químicas.



Figura 1: Esquema do sistema de aeração.

Identificação dos constituintes químicos dos voláteis de machos de *A. obliqua*: Os extratos de voláteis de machos de *A. obliqua* das populações estudadas foram analisados utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa bidimensional acoplada à Espectrometria de Massas (CGxCG/TOF-EM). As amostras dos extratos foram analisadas empregando o instrumento LECO Pegasus 4D (LECO Corp., St. Joseph, MI, USA) equipado com um criomodulador quad-jet estacionário. O hélio foi utilizado como gás de arraste. Os resultados obtidos foram processados e visualizados consecutivamente em cromatogramas em 2D e 3D empregando o software LECO ChromaTOF. A Análise Multivariada dos Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar o grau de diferença entre as populações. Para esta análise foi necessário o acréscimo de duas novas populações selvagens de *A. obliqua* oriundas de dois diferentes hospedeiros, carambola e manga.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por CGxCG/TOF-EM revelaram a presença de 24 compostos nos extratos hexânicos da mistura feromonal liberada por machos de *A. obliqua*

da população brasileira e apenas 15 foram identificados na população colombiana (**Tabela 1**). Os componentes dessas misturas são elencados em diferentes classes químicas, a saber: terpenos, cetonas, álcoois, éster e aldeídos. A mistura feromonal liberada por machos da população brasileira é rica em terpenos, tendo como componente majoritário o limoneno, representando 70% desta mistura, ao passo que a população colombiana é rica em cetonas, tendo a 2-hexanona como componente majoritário, representando 97% da mistura. A análise multivariada dos componentes principais das misturas feromonais das diferentes populações (**Figura 2**) demonstra claramente a existência de diferenças qualitativas e quantitativas na composição química do feromônio sexual das populações estudadas.

As diferenças qualitativas e quantitativas observadas no presente estudo podem estar associadas a pelo menos três fatores: influência genética, condições ambientais e a dieta, sendo esta última intimamente relacionada com a composição química dos frutos hospedeiros a partir do qual as larvas e os adultos das moscas das frutas se alimentam, uma vez que essas moscas apresentam elevado nível de polifagia e adaptação a diferentes hospedeiros. Estas diferenças já foram reportadas para outras espécies de mosca das frutas (VANICKOVÁ et al., 2012a, 2012b; BRIZOVÁ et al., 2013). A hipótese que trata do sequestro de componentes voláteis de plantas já foi reportada para pelo menos duas outras espécies da família Tephritidae, a saber: *Bactrocera dorsalis* e *Bactrocera correcta* (NISHIDA; SHELLY; KANESHIRO, 1997; TOKUSHIMA et al., 2010). Este mecanismo baseia-se na aquisição de compostos presentes nas plantas ou ofertado em dieta para o inseto, os quais podem ser armazenados e posteriormente usados pelo inseto como parte da mistura feromonal ou ainda serem biotransformados em outros componentes desta mesma mistura. Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos por Gonçalves (2005), que observou diferenças na composição química dos voláteis liberados por machos virgens de *A. obliqua* provenientes de frutos hospedeiros diferentes.

COMPOSTOS	IR	Média percentual	
		Santa Amélia	Espinal
2-Hexanona	792.38	0,08	96,72
3-Hexanona	789.50	3,77	0,0
2-Heptanona	889,6	1,50	0,09
3-Metil-2-Heptanona	920.36	7,68	0,38
α -Pino	930.00	6,85	0,88
β -Pino	971.52	0,40	0,07
Canfeno	947.10	0,10	0,0
Sabineno	966.63	0,20	0,0
α -Mirreno	978.82	1,65	0,0
Limoneno	1019.3	71,28	0,24
(Z)- β -Ocimeno	1037.7	0,48	0,11
Nonanal	1095.7	0,52	0,07
Decano	1000	2,36	1,17
α -Copaeno	1368.9	0,06	0,0
β -Cariofileno	1415.1	0,19	0,11
α -trans-Bergamoteno	1422.0	0,09	0,01
α -Farneseno	1492	tr	0,16
1-Nonenol	889.36	0,02	0,0
(Z)-3-Nonen-1-ol	1158	tr	0,0
(E,Z)-3,6-Nonadien-1-ol	1161	2,73	tr
1-Heptanol	969	tr	tr
Linalol	1098	tr	tr
Acetato de tujanol	1274.7	0,07	0,0
Octanoato de etila	1195	tr	0,0

Tabela 1: Percentagem relativa dos compostos voláteis liberados por machos de *A. obliqua* pertencentes ao Brasil e a Colômbia, identificados por CG×CG/TOF-EM.

GONÇALVES, G.B. **Identificação de constituintes voláteis das glândulas salivares de machos de *Ceratitis capitata* e *Anastrepha obliqua* (Diptera: Tephritidae) e de seu hospedeiro *Averrhoa carambola* L.** Tese de Doutorado. Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. 2005.

LÓPEZ-GUILLÉN, G. et al. **Olfactory responses of *Anastrepha obliqua* (Diptera: Tephritidae) to volatiles emitted by calling males.** Florida Entomologist 94(4), 874-881 p. Dezembro, 2011.

NASCIMENTO, A. S.; CARVALHO, R. S. Manejo Integrado de moscas-das-frutas. In: MALAVASI, A.; ZUCCHI, R. A. (Ed.). **Moscas das frutas de importância econômica no Brasil.** Ribeirão Preto: Holos, 2000. 169-173 p.

NISHIDA, R., T. E. SHELLY & K. Y. KANESHIRO. **Acquisition of female attracting fragrance by males oriental fruit fly from a Hawaiian lei flower, *Fagrae berteriana*.** Journal of Chemical Ecology 23: 2275-2285 p. 1997.

PIÑERO, J. et al. **Human urine and chicken feces as fruit fly (Diptera: Tephritidae) attractants for resource-poor fruit growers.** J. Econ. Entomol., v. 96, n. 2, 334-340 p. Apr. 2003. ISSN: 0022-0493.

ROBACKER, D. C., W. C. WARFIELD, and R. A. FLATH. **A four-component attractant for the Mexican fruit fly, *Anastrepha ludens* (Diptera: Tephritidae), from host fruit.** J. Chem. Ecol. 18: 1239 -1254 p. 1992.

TOKUSHIMA, I. et al. **Accumulation of phenylpropanoid and sesquiterpenoid volatiles in male rectal pheromonal glands of the guava fruit fly, *Bactrocera correcta*.** Journal of Chemical Ecology 36(12): 11327-34 p. 2010.

VANICKOVÁ, L. **Chemical ecology of fruit flies genera *Ceratitis* and *Anastrepha*.** PhD Thesis. Institute of Chemical Technology, Faculty of Food and Biochemical Technology, Department of Chemistry of Natural Compounds, Praga, República Theca, 2012b.

VANICKOVÁ, L. et al. **Are the wild and laboratory insect populations different in semiochemical emission? The case of medfly sex pheromone.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(29): 7168-76 p. 2012a.

ZUCCHI, R.A. Taxonomia. pp.13-24. In: MALAVASI A.; ZUCCHI R.A. (eds.) **Moscas-das-frutas de importância econômica no Brasil:** Conhecimento básico e aplicado. Holos, Ribeirão Preto. 2000a. 327 p.

Juliano Carlo Rufino de Freitas - Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (2008). Obteve seu título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2010) e o de Doutor em Química também pela Universidade Federal de Pernambuco (2013). É membro do núcleo permanente dos Programas de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco (desde 2013) e da Pós-Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande (desde 2015). Atua como Professor e Pesquisador da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG nas áreas da Síntese de Compostos Orgânicos; Bioquímica e Espectroscopia de Compostos Orgânicos. É consultor do Journal Natural Product Research, do Journal Planta Médica, do Journal Letters in Organic Chemistry e da Revista Educação, Ciência e Saúde. Em 2014, teve seu projeto, intitulado, “Aplicações sintéticas de reagentes de Telúrio no desenvolvimento de novos alvos moleculares naturais e sintéticos contra diferentes linhagens de células tumorais”, aprovado pelo CNPq. Em 2018 o CNPq também aprovou seu projeto, intitulado “Docking Molecular, Síntese e Avaliação Antitumoral, Antimicrobiana e Antiviral de Novos Alvos Moleculares Naturais e Sintéticos”. Atualmente, o autor tem se dedicado à síntese de compostos biologicamente ativos no combate a fungos, bactérias e vírus patogênicos, bem como contra diferentes linhagens de células cancerígenas com publicações relevantes em periódicos nacionais e internacionais.

Ladjane Pereira da Silva Rufino de Freitas - Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (2008). Em 2011, obteve seu título de Mestre em Ensino das Ciências pela Universidade Federal Rural de Pernambuco e em 2018, obteve o seu título de Doutora em Ensino das Ciências, também, pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. É Professora da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG em disciplinas da Educação Química. É avaliadora da Revista Educación Química. Atua como Pesquisadora dos fenômenos didáticos da aprendizagem no ensino das ciências. Coordena um grupo de pesquisa que desenvolve estudos sobre as Metodologias Ativas de Aprendizagem, sobre as Tecnologias da Informação e Comunicação no Ensino da Química, sobre a produção e avaliação de materiais didáticos e sobre linguagens e formação de conceitos. Atualmente, a autora, também tem se dedicado ao estudo das influências dos paradigmas educacionais na prática pedagógica. Além disso, possui vários artigos publicados em revistas nacionais e estrangeiras de grande relevância e ampla circulação.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Achatina fulica 344, 345, 346, 348, 349, 352, 353, 354, 355

Acidez estomacal 110, 111, 112, 114, 115, 120, 121

Adsorção 6, 56, 60, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 77, 160, 212, 337

Água 5, 6, 7, 8, 14, 17, 18, 19, 20, 22, 24, 43, 44, 58, 59, 61, 64, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 112, 113, 115, 117, 118, 137, 144, 145, 155, 160, 166, 172, 200, 206, 226, 282, 283, 284, 287, 288, 289, 290, 305, 306, 316, 324, 325, 326, 336, 350

Alimentos 16, 17, 24, 27, 28, 110, 111, 112, 114, 115, 116, 118, 119, 121, 122, 124, 183, 184, 236, 284, 314, 320

Aminoácidos 64, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 302, 304, 305, 306, 307, 309, 315

Atividade antimicrobiana 14, 19, 24, 313, 315, 316, 318, 319, 320

B

Babaçu 169, 170, 171, 173, 174, 178, 179, 180

Bactérias 2, 6, 14, 23, 364

Bebidas alcoólicas 125

Bidens pilosa 344, 345, 349, 350, 353, 355

Biofilme 14

Biomassa 28, 155, 170

Biomedicina 1, 2, 3, 4

Biomoléculas 65, 292, 294, 297

Biosensor 43, 44, 45, 51, 52, 54

C

Catalase 322, 323, 324, 332

Catálise 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 16, 77, 91, 92, 98, 102, 155, 157, 211, 293, 332

Compostos bioativos 313

Conscientização ambiental 197, 208, 322, 323

Cronoamperometria 44

D

Dinâmica molecular 301, 302, 303, 305, 306, 309, 310, 311

Docking molecular 301, 304, 364

E

Educação ambiental 211, 217

Educação básica 208, 209, 211, 213, 214, 216, 247, 266, 267, 277

Eletrocatalisadores 169, 171, 172, 173, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181

Ensino de Química 141, 197, 217, 221, 222, 223, 229, 231, 232, 245, 249, 256, 278, 281, 285, 286

Espectrofotometria 68, 139, 142, 145

Espectrometria de massas 105, 169, 171, 173, 177, 181, 357

Experimentação 197, 209, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 228, 229, 231, 232, 233, 252, 256, 278, 281, 284, 285, 286

F

Formação de professores 244, 257, 266, 267, 269, 270, 271, 276, 277

Funções psicológicas superiores 258, 259, 260, 263

G

Grafeno 56, 57, 58, 61, 62, 63, 297

I

Inclusão social 256

M

Materiais didáticos 245, 249, 255, 256, 364

Matriz de sílica mesocelular 56, 58

Microencapsulamento 334

Microextração 142, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 293

Mosca das frutas 333, 334, 357, 358

N

Nanomateriais 3, 4, 5, 181, 293, 295, 297

Nanopartículas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 15, 77, 93, 104, 172, 297

P

Parâmetros físico-químicos 68

Patentes 291, 294, 297, 298

PIBID 218, 219, 220

Prática docente 218, 219, 231, 256

Produtos naturais 122, 342

Propriedades mecânicas 14, 16, 17, 23, 24

Prospecção tecnológica 292

Q

Quitosana 297, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332

R

Redução catalítica 77

Ressonância magnética nuclear 96, 159, 162

S

Semioquímicos 357, 358

Strongylodon macrobotrys 344, 345, 349

T

Tratamento de resíduos 16, 135, 141, 196, 197, 198, 204, 217

