

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

3


Atena
Editora
Ano 2021

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

3


Ano 2021

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2021 Os autores

Copyright da edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



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

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

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



O ensino e a pesquisa em química 3

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Yaidy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E59 O ensino e a pesquisa em química 3 / Organizador
Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa -
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5983-761-8
DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.618210612>

1. Química - Estudo e ensino. I. Paniagua, Cleiseano
Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540.7

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br



Atena
Editora
Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



APRESENTAÇÃO

O e-book: “O ensino e a pesquisa em química 3” é constituído por quinze capítulos que foram organizados em três grandes áreas temáticas, a saber: *i)* ensino de química: processos formativos e a importância de atividades experimentais contextualizadas; *ii)* preparo de materiais metálicos e síntese aplicada ao desenvolvimento de materiais, substâncias com propriedades biológicas e bicomustíveis e; *iii)* avaliação e monitoramento da qualidade dos recursos hídricos.

O primeiro tema é composto por sete capítulos de livro que procuraram investigar a importância do aprendizado de conceitos técnico-científicos e de atividades experimentais para o melhor aprendizado do estudante do ensino médio na área de química. O desenvolvimento de atividades de extensão voltado para o contexto social possibilitou um maior aprendizado da química por intermédio da interdisciplinaridade com outras áreas da ciência e o desenvolvimento de uma consciência ambiental, a princípio, dentro do contexto escolar e que poderá ser disseminado por toda a sociedade a fim de se atingir uma maior conscientização coletiva, proporcionando a mudança em ações e atitudes que levam a consequências negativas para o meio ambiente e retorna a espécie humana com inúmeras consequências negativas.

A segunda temática é composta por cinco capítulos que apresentaram estudos voltados para o preparo de barras utilizando a técnica de Extração por sorção em barra de agitação (SBSE), visando aumentar a inércia química e, conseqüentemente, reduzir o processo de corrosão metálica e aumentando a vida útil deste material. Os outros quatro capítulos apresentaram processos de reação de síntese com o intuito de produzir nanomateriais enriquecidos com biomassa de origem vegetal; produção de quinolina para combater a Leishmaniose que é uma doença parasitária muito presente em países tropicais como o Brasil; a síntese da 2-metilrilquinonas com elevada propriedades biológicas que podem vir a ser utilizadas na química medicinal. Por fim a reação de síntese e avaliação de um eletrocatalisador com um enorme potencial para ser utilizado em células de combustíveis para aplicação na produção de bioetanol.

O terceiro e último tema é composto por três capítulos de livro com estudos que procuraram avaliar a degradação de biodiesel utilizando processos em condições anaeróbicas; a distribuição de gás metano presente no sedimento da superfície do Lago Paranoá em Brasília. Por último, um estudo realizado e coordenado por pesquisadores da Universidade de Brasília, que objetiva a possibilidade de monitorar o uso de drogas ilícitas por meio da excreção de usuários na rede de esgoto domiciliar.


Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando com o intuito de estimular e incentivar os pesquisadores brasileiros e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros e capítulos de livros que são disponibilizados no site da Editora e em outras plataformas digitais com acesso gratuito.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

APRESENTAÇÃO DOS CONCEITOS DE ÁCIDOS E BASES DE ARRHENIUS POR MEIO DA INVESTIGAÇÃO DAS CONCEPÇÕES ALTERNATIVAS DE ESTUDANTES DO ENSINO MÉDIO EM INSTITUIÇÕES PÚBLICAS DE ENSINO NOS ESTADOS DO ACRE E AMAZONAS

Leandro Junior Machado

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106121>

CAPÍTULO 2..... 12

A QUÍMICA NO ENSINO MÉDIO: VIDEOAULAS EXPERIMENTAIS COMO FERRAMENTAS NO ENSINO REMOTO


Oswaldo Pacheco Freitas

Ludimila Barbosa dos Santos

Jéssica Del Nero

Deise Ane Oliveira Silva

Mírian da Silva Costa Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106122>

CAPÍTULO 3..... 26

A INFLUÊNCIA DE ATIVIDADES EXPERIMENTAIS NO CONTEÚDO DE OXIRREDUÇÃO PARA O 2º ANO DO ENSINO MÉDIO

Fernanda Meneses Amaral

Maria Sorileide Costa Teixeira

Rothchild Sousa de Moraes Carvalho Filho


Antônia Flávia Silva Magalhães

Maria Tamires Cordeiro Pereira

Maria Fabiana Araujo da Silva

Ana Kerly Oliveira de Brito

Patrícia Teixeira da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106123>

CAPÍTULO 4..... 42

FABRICAÇÃO DE SABÃO ECOLÓGICO E ARTESANAL NO ALTO SERTÃO PARAIBANO: CONSCIÊNCIA AMBIENTAL ALIADA AO ENSINO DE QUÍMICA

José Manuel Amancio da Silva

Francisco Ferreira Batista

Lucas Ferreira Batista


Maíre Gomes de Meneses

José Iran Filho

Éricka Anulina Cunha de Oliveira

Pedro Nogueira da Silva Neto

Polyana de Brito Januário

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106124>

CAPÍTULO 5.....53

RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM UM COLÉGIO DA REDE ESTADUAL NA CIDADE DE PEDRO II- PIAUÍ: UM RELATO DE EXPERIÊNCIA


Fernanda Meneses Amaral
Maria Sorileide Costa Teixeira
Rothchild Sousa de Moraes Carvalho Filho
Renata da Silva Carneiro
João Breno Barros da Silva
Larissa Viana Souza
Ana Karina Borges Costa
Hisley Feitosa Meneses
Aline Maria da Silva Duarte
Heloisa de Sousa Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106125>

CAPÍTULO 6.....61

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PIGMENTOS RUPESTRES DE SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS DE INHUMA (PIAUÍ) POR MEIO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL ALIADA A TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO


Jacira Izidório de Moura
Maria Conceição S. M. Lage
Benedito Batista Farias Filho
Wilkins Oliveira de Barros
Anna Luiza Bizerra de Brito
Luanne Miranda Lustosa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106126>

CAPÍTULO 7.....78

A IMPORTÂNCIA DA ALFABETIZAÇÃO/LETRAMENTO CIENTÍFICO EM QUÍMICA PARA ESTUDANTES DA EDUCAÇÃO BÁSICA, CURSOS DE LICENCIATURA E PROFESSORES EM FORMAÇÃO CONTINUADA


Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
Anelise dos Santos Mendonça Soares
Valdinei de Oliveira Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106127>

CAPÍTULO 8.....91

PREPARO DE BARRAS PARA SBSE SOBRE SUBSTRATO METÁLICO MAGNETIZÁVEL DE ALTA INÉRCIA

José Carlos Rodrigues
Fernanda Maria Rodriguez


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106128>

CAPÍTULO 9.....107

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO REDUZIDAS COM CASCA DE ROMÃ (*Punica granatum* L.)

Rafaela Spessemille Valotto

Wanderson Juvencio Keijok
Marco Cesar Cunegundes Guimarães

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6182106129>


CAPÍTULO 10..... 117

SÍNTESES DE ANALOGOS QUINOLÍNICOS CON ACTIVIDAD LEISHMANICIDA *IN VITRO*
SOBRE *Leishmania (Viannia) panamensis*

Gilmar Gabriel Santafé Patiño

Fernis José Marin Severiche

Sara María Robledo Restrepo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.61821061210>

CAPÍTULO 11 132


SÍNTESE DE 2-METOXIARIL ALQUINONAS E AVALIAÇÃO DE SUA REATIVIDADE EM
REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO ELETROFÍLICA

Angélica Ribeiro Claus

Daniela Aline Barancelli

Estela dos Reis Crespan

Letícia Ledo Marciniuk

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.61821061211>

CAPÍTULO 12..... 143

SÍNTESES Y EVALUACIÓN DEL ELECTROCATALIZADOR $Pt/Al_2O_3/C$ PARA SU FUTURA
APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE BIO-ETANOL DIRECTO

Nallely Téllez Méndez

Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Laura Alicia Paniagua Solar

José Fermi Guerrero Castellanos

Enrique de la Fuente Morales

Beatriz Eugenia Graniel García

Jorge Cotzomi Paleta

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.61821061212>

CAPÍTULO 13..... 154

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE BIODIESEL EM PROCESSO ANAERÓBIO

Marina Sayuri Kashiwabara

Patrícia Angélica Vieira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.61821061213>

CAPÍTULO 14..... 167


DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METANO NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO LAGO
PARANOÁ, BRASÍLIA-DF

Valéria Regina Bellotto

Fernanda Vasconcelos de Almeida

Nickolas Valcarcel da Silva

Thiago Bezerra Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.61821061214>

CAPÍTULO 15..... 178


EPIDEMIOLOGIA BASEADA NO ESGOTO PARA ESTIMAR O USO DE DROGAS:
CONTRIBUIÇÕES DA QUÍMICA ANALÍTICA PARA A SOCIEDADE

Fernando Fabriz Sodré

Rafael Silva Feitosa

Alex de Sene Corado Guedes

Adriano Otávio Maldaner

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.61821061215>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 201

ÍNDICE REMISSIVO..... 202

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO DOS CONCEITOS DE ÁCIDOS E BASES DE ARRHENIUS POR MEIO DA INVESTIGAÇÃO DAS CONCEPÇÕES ALTERNATIVAS DE ESTUDANTES DO ENSINO MÉDIO EM INSTITUIÇÕES PÚBLICAS DE ENSINO NOS ESTADOS DO ACRE E AMAZONAS

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 06/09/2021

Leandro Junior Machado

Instituto Federal do Amazonas - IFAM campus Lábrea/Professor EBTT de Química/Lábrea/AM
<http://lattes.cnpq.br/6769146846301593>
<https://orcid.org/0000-0001-6860-6031>

RESUMO: A presente pesquisa expõe os procedimentos adotados em uma intervenção pedagógica que buscou observar as concepções alternativas dos discentes, referente à temática ácidos e bases, realizada em uma escola pública no estado do Acre enquanto graduando em química, sendo a mesma metodologia reaplicada decorridos 10 anos em uma instituição pública no interior do estado do Amazonas. Foram analisadas as concepções alternativas de 62 estudantes do ensino médio. A coleta dos dados foi realizada através da aplicação de questionário. As respostas obtidas em sua grande maioria faziam referência à teoria de Arrhenius. O espaço temporal e a origem do sistema de ensino distinto, não fez com que obtivéssemos alterações nas pré-concepções do público investigado. Foi observado que os alunos conseguem identificar substâncias ácidas e básicas presentes no cotidiano. A observação das concepções alternativas dos alunos permitiu planejar e organizar a sequência de ensino (aula teórica e atividade experimental), a fim de contribuir para construção do conhecimento

do tema ácidos e bases. A investigação das concepções alternativas demonstrou também a necessidade de integração entre os conceitos científicos e situações vivenciadas pelos alunos, como forma de auxiliar no processo de assimilação e apropriação do conhecimento científico.

PALAVRAS-CHAVE: Concepções alternativas, Ácidos e bases, Ensino de química.

PRESENTATION OF THE ARRHENIUS ACIDS AND BASES CONCEPTS THROUGH THE RESEARCH OF THE ALTERNATIVE CONCEPTIONS OF HIGH SCHOOL STUDENTS IN PUBLIC EDUCATION INSTITUTIONS IN THE STATES OF ACRE AND AMAZONAS

ABSTRACT: This research exposes the procedures adopted in a pedagogical intervention that sought to observe the alternative conceptions of students, regarding the theme acids and bases, carried out in a public school in the state of Acre while graduating in chemistry, with the same methodology being reapplied after 10 years in a public institution in the interior of the state of Amazonas. The alternative conceptions of 62 high school students were analyzed. Data collection was performed through the application of a questionnaire. The answers obtained mostly referred to the theory of Arrhenius. The temporal space and the origin of the distinct education system, did not cause us to obtain changes in the preconceptions of the investigated public. It was observed that students are able to identify acidic and basic substances present in everyday life. The observation of the students' alternative

conceptions allowed the planning and organization of the teaching sequence (theoretical class and experimental activity), in order to contribute to the construction of knowledge on the theme of acids and bases. The investigation of alternative conceptions also demonstrated the need for integration between scientific concepts and situations experienced by students, as a way to assist in the process of assimilation and appropriation of scientific knowledge.

KEYWORDS: Alternative Conceptions, Acids and Bases, Teaching Chemistry.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente o sistema educacional brasileiro tem passado por muitas mudanças, seja na elaboração de novas propostas para a reformulação do ensino ou nas novas leis, regulamentos ou pareceres emitidos pela Lei de Diretrizes e Base da Educação e pelos Parâmetros Curriculares Nacionais. No entanto, tais mudanças não são suficientes para reter a evasão e a defasagem do ensino brasileiro. Em virtude disto são notórias as dificuldades que os professores se deparam no momento que entram em sala de aula.

Logo, o ensino deve ser transmitido de forma que os alunos sintam-se envolvidos, por isso os professores devem fazer o uso de recursos e artifícios que estão além do quadro negro como filmes, palestras, aparelhos eletrônicos, acesso a internet, aulas práticas dentre outras opções que se encontram a disposição do professor. Contudo, nem todas as instituições de ensino dispõem de tais recursos, bem como de laboratórios para a realização de aulas experimentais, dificultando assim a prática docente dos professores que atuam na área das ciências da natureza.

Desta forma, o ensino de química em algumas escolas públicas se encontra limitado às aulas tradicionais, onde quase não há nenhuma interação de conteúdo com o cotidiano dos alunos (DANTAS, 2020). Considerando tanto o papel que o professor exerce para a aprendizagem dos estudantes quanto os aspectos abstratos de química, é importante que os educadores reflitam como planejar aulas que venham a atingir o melhor entendimento por parte dos educandos.

Conforme apresentado por Ferreira (2001) química é a ciência que estuda a estrutura das substâncias, correlacionando-a com as propriedades macroscópicas, e investiga as transformações destas substâncias. No ensino médio a química é vista pelos alunos como uma disciplina complexa de se compreender devido às inúmeras fórmulas e conceitos (SANTOS, 2013). Mediante esta apresentação segundo Maldaner (2006), o trabalho do educador se configura da seguinte forma:

O trabalho do professor de química se caracteriza por dois aspectos complementares, sendo um de cunho prático, que envolve uma maneira especial de lidar com a matéria, e o outro de cunho teórico [...] ambos os aspectos são importantes, pois o sucesso da química ou do professor de química está em saber dosar estes dois aspectos uma vez que ambos devem ser abordados. (MALDANER, 2006).

Assim, um meio de tornar uma aula mais dinâmica de forma que se possa trabalhar

um determinado tema, é investigar as concepções alternativas que os alunos apresentam dos temas que serão ministrados pelo professor. A utilização deste recurso tem por objetivo envolver os estudantes na discussão tornando a aula dinâmica, promovendo assim a interação entre as partes envolvidas neste processo de ensino e aprendizagem.

Por isso, torna – se cada vez mais necessária à busca de recursos que venham auxiliar os professores durante sua intervenção pedagógica, visando proporcionar aos estudantes uma aprendizagem significativa (SOARES; SOBRINHO, 2009). Ao se trabalhar com as pré-concepções dos alunos tem-se em mãos uma ferramenta, que visa auxiliar no processo de ensino e aprendizagem.

Rocha e Sholl (2009) relatam que a aprendizagem pode ser definida como um processo no qual um indivíduo aprende ou passa a entender um determinado assunto e por isso, a compreensão das concepções se constitui numa importante ferramenta para intervenções que levem os alunos a aprenderem significativamente.

Segundo a literatura, os autores que se destacam no que refere o estudo das concepções alternativas dos estudantes, são os teóricos Piaget e Ausubel. Na visão de Santos (1998), ambos são considerados precursores do Movimento das Concepções Alternativas (MCA). No entanto, apesar de que suas teorias apresentem algumas divergências, ambos defendem a tese de que o próprio sujeito, por suas ações, irá determinar a estruturação e a organização de seu conhecimento, sendo este parte ativa para o seu próprio desenvolvimento cognitivo.

David Ausubel defende em sua teoria da Aprendizagem Significativa que trabalhar com os preceitos pré-formados dos alunos a cerca dos temas a serem explanados devem ser levados em consideração, uma vez que, além de dinamizar a aula, este recurso tem como foco principal investigar o conhecimento empírico dos estudantes, podendo então posteriormente ser aprimorado, e a partir do intermédio do professor chegar ao conhecimento científico.

Ausubel (1968) apresenta seu ponto de vista quanto ao fato de se trabalhar com as concepções alternativas dos alunos na seguinte frase “... o fator isolado mais importante que influencia a aprendizagem é aquilo que o aluno já sabe; descubra isso e ensine-o de acordo”.

No entanto, as concepções dos educandos muitas vezes são caracterizadas por apresentarem conotações simplistas, como forma de descrever fenômenos ou até mesmos preceitos científicos. Para Pozo (1998) a inserção dessas concepções alternativas em sala de aula tem por objetivo organizar e dar sentido aos conteúdos a serem ministrados.

Deste modo a Lei de Diretrizes e Bases da Educação reafirma que são precisos novos métodos para ensinar na perspectiva de melhorar a formação do aluno, tendo em vista que o ensino é explorado de forma metódica e formal, acarretando em um menor grau de aproveitamento pelo aluno (BRASIL, 1996).

E na busca de uma proposta que permitisse auxiliar o aprendizado dos alunos na

disciplina de química, o presente trabalho relata um conjunto de atividades que buscou envolver os estudantes ativamente nas aulas de química. Procurando estabelecer atividades dinâmicas sobre o tema: Ácidos e Bases.

Sendo empregado como artifício a verificação das pré-concepções que os alunos possuem do referido tema, e a partir delas propor uma aula que permitisse os discentes fazer a associação entre a teoria e a prática, favorecendo o processo de assimilação do conteúdo.

2 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Os procedimentos metodológicos deste presente estudo foram desenvolvidos por meio da pesquisa-ação, haja vista o método utilizado para a qualificação dos dados coletados durante a realização da pesquisa, assim como a sua análise, sendo primordial a experiência dos sujeitos envolvidos e a análise documental por meio de aplicação de questionários (THIOLLENT, 2005).

A realização deste trabalho ocorreu em Instituições de Ensino e Estados Brasileiros distintos, apresentando uma diferença temporal de 10 anos. A execução desta pesquisa envolveu três etapas, sendo elas:

Etapa 1 - Trabalhando a concepção dos alunos, por meio da aplicação de um questionário contendo 3 questões discursivas sobre o tema - ácidos e bases. **Etapa 2** - Apresentação do tema através de aulas teóricas expondo o conteúdo de forma dialogada e utilizando como recurso o projetor multimídia. **Etapa 3** - Aula prática/avaliação do aprendizado dos alunos, por meio da aplicação de um novo questionário.

Inicialmente a execução desta ação ocorreu em 2010 na Escola Estadual Leônicio de Carvalho, junto à turma do 2º A - situada no Município de Rio Branco - Acre, a qual será referida ao longo do texto pela sigla (**EELC-2010**). Em 2020 a execução desta pesquisa ocorreu no âmbito do Instituto Federal do Amazonas – *campus* Lábrea, junto à turma do curso técnico integrado ao ensino médio em administração, na qual será referenciada ao longo do texto pela sigla (**IFLábrea-2020**).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme relatado a presente pesquisa buscou expor à temática: Ácidos e Bases a alunos de escolas públicas, buscando observar as pré-concepções que os discentes apresentam do referido tema. Em um 1º momento este trabalho foi realizado no estado do Acre e passados 10 anos a mesma metodologia foi apresentada aos alunos em uma instituição pública de ensino presente no sul do estado do Amazonas.

A princípio a presente investigação realizada em 2010, é fruto da execução do trabalho de conclusão de curso (TCC) enquanto graduando em química.

Inicialmente foi aplicado um questionário aos alunos cuja finalidade era de se fazer

a investigação quanto às concepções que o alunado já concebia do tema a ser trabalhado. Após a aplicação deste questionário foi possível coletar resultados que possibilitaram o aperfeiçoamento da aula teórica a ser ministrada, segundo os pontos em que os alunos apresentaram maiores dificuldades em responder, ou até mesmo respostas que os mesmos relataram de forma confusa.

Nesta etapa houve a participação de 62 alunos. Sendo 27 da turma 2º ano – A (EELC-2010) e 35 discentes do 1º Ano (IFLábrea-2020). Aos alunos foram dirigidas 3 perguntas relacionadas ao tema, para que cada discente descreve-se conforme o que entendia ou até mesmo o que já tinham ouvido falar do assunto abordado. As perguntas e as respostas frequentes apresentadas pelos alunos estão descritas na tabela 1.

Indagações Realizadas	Respostas apresentadas	
	EELC-2010	IFLábrea-2020
Questão 1 De acordo com sua experiência de vida, e sua trajetória acadêmica o que você entende ou relaciona a palavra - ÁCIDO ?	Algo que possui o poder de corroer ou queimar.	Produto químico muito perigoso.
	Substâncias perigosas ou não.	Substância corrosiva.
	Relação com o gosto azedo.	Algo que possui odor ou gosto forte.
	Substâncias encontradas em alguns produtos.	Composto utilizado para fazer experiências.
Questão 2 De acordo com sua experiência de vida, e sua trajetória acadêmica o que você entende ou relaciona a palavra - BASE ?	Estrutura para algo ou apoia/ suporta algo.	Ponto inicial de algo (suporte) – parte que segura tudo, tipo quando vamos fazer um prédio.
	Algo que corrói.	Substância que é corrosiva.
	Produtos utilizados nas unhas “esmalte”.	Substância que pode ser absorvida na água.
	Substância química.	Não sei opinar.
Questão 3 Onde você acredita que os ácidos e as bases podem ser encontrados em seu cotidiano? Se possível cite alguns exemplos.	Produtos de limpeza, creme dental, creme e tinta para cabelo.	Em frutas cítricas, sabões e detergentes.
	Nas frutas como: laranja, limão, lima, caju e banana.	Ácidos estão presentes em legumes e frutas, já as bases no sabão.
	Nos alimentos.	Nos produtos de limpeza, alimentos. Principalmente nas frutas azedas.

Tabela 1: Levantamento das concepções alternativas apresentadas pelos discentes das escolas EELC-2010 e IFLábrea-2020 referente ao tema ácidos e bases.

Conforme apresentado na tabela 1, o espaço temporal na qual a pesquisa foi realizada apresentou similaridades nas pré-concepções apresentadas pelos discentes oriundos de sistemas de ensinos distintos.

O estudo das funções inorgânicas que contemplam a abordagem dos conceitos de ácidos e bases previstos para ser aplicado no 1º ano do ensino médio, inicialmente em 2010 teve que ser trabalho junto à turma do 2º ano, pois, conforme a orientação do professor titular da turma, esta foi uma escolha adotada visando dar prioridades e possibilitar o aprofundamento a outros conteúdos.

Analisando as respostas apresentadas pelos discentes notamos que embora os alunos tenham dito que não haviam ouvido falar sobre a temática em questão as concepções alternativas apontam para relações/correlações que vão de encontro às definições e características dos ácidos e bases apresentadas por Arrhenius. Indicando que as concepções abordadas é fruto da bagagem formativa enquanto estudantes, experiências de vida por meio do acesso a leitura, acesso a internet e reportagens disponíveis nos diferentes meios de comunicações.

Dentre as indagações apresentadas, para ambos os grupos pesquisados a exposição das concepções referente ao conceito de BASE, ocasionou nos discentes certa confusão, pois, poucos alunos pensaram na base como sendo uma substância química, a palavra por si só, já proporciona essa distorção de conceito, evidenciando assim que as respostas obtidas fazem relação a vivência dos estudantes.

Quanto à presença dos ácidos e das bases no cotidiano, os alunos expuseram opções viáveis de onde se podem encontrar tais substâncias, contudo, poucos ousaram falar que tais substâncias se encontram na composição química dos exemplos citados por eles próprios. De modo geral, a aplicação do pré-questionário revela que a maior dificuldade apresentada pelos alunos foi em apresentar as concepções em relação ao conceito de base.

Contudo, sabe-se que em uma sala de aula há alunos com diferentes níveis de aprendizagem e com capacidade de se expressar de formas distintas, por meio das respostas obtidas foi possível planejar a aula teórica que deveria ser de forma clara, contextualizada para facilitar a aprendizagem dos discentes.

Após o término da 1ª etapa deu-se início à transposição do conteúdo programático por meio da aula teórica, sendo utilizado o projetor multimídia, pois, é sabido que a utilização de recursos tecnológicos se torna sempre mais interessante aos olhos dos discentes, uma vez que permite a utilização de recursos audiovisuais que despertam ainda mais o interesse e a curiosidade.

E na busca de uma participação mais efetiva dos alunos durante a aula ministrada, ao se explicar o conteúdo eram direcionados aos mesmos, perguntas e também exemplos de questões de vestibulares e até mesmo como poderia ser utilizada a temática a partir das questões mais contextualizadas do novo exame nacional do ensino médio (ENEM), tentando assim tornar a aula mais dinâmica sempre tentando correlacionar a teoria com o cotidiano dos alunos.

Com a explanação do conteúdo previsto, a etapa 3 foi iniciada com a realização da

aula prática intitulada: Identificando ácidos e bases, proposta por Santos e Mol (2005) no livro Química e Sociedade, com o objetivo de apresentar aos alunos algumas substâncias do dia-a-dia como sendo ácidas ou básicas. Inicialmente os alunos ficaram curiosos e apreensivos, pois sequer imaginaram como poderiam identificar se uma determinada substância viria ser ácida ou básica.

O ponto de partida para realização da aula prática consistiu na montagem da escala de pH (figura 1), utilizando as soluções de NaOH e HCl a 0,1M. Sendo o indicador ácido-base utilizado o extrato de repolho roxo (preparado pelos próprios alunos com antecedência em suas casas). As amostras de uso cotidiano analisadas foram: Solução de NaCl; Solução de glicose; Diluição do detergente líquido e sabão de barra e em pó; Vinagre de maçã; Água sanitária, Sucos de frutas (limão, laranja, caju e cupuaçu).



Figura 1 - Escala de pH com indicador de repolho roxo (da direita para esquerda).

Para realização da aula prática os alunos preparam as diluições quando necessárias e pegaram aproximadamente 5 mL de cada amostra e colocaram em tubos de ensaios, juntamente com 3 gotas de extrato de repolho roxo, comparando a alteração da coloração da substância analisada com a escala de pH montada, preenchendo uma tabela, conforme o modelo apresentado na tabela 2.

Amostra	Coloração Inicial	Coloração Final (adição do indicador)	Faixa de pH aproximada	Classificação da amostra (Ácida, Básica ou Neutra)
<i>Solução de NaCl</i>				
Suco de Laranja				
Diluição do Detergente				

Tabela 2: Classificação das substâncias de uso cotidiano analisadas durante a aula prática – Identificando ácidos e bases pelos discentes das escolas EELC-2010 e IFLábrea-2020.

Durante a realização da aula prática os estudantes se mostraram interessados, sendo que no decorrer da mesma, os alunos questionavam pontos que até então não

tenham sido totalmente esclarecidos durante as aulas teóricas. É evidente que a utilização de uma metodologia diferenciada, como a realização de aulas práticas, desperta a atenção e aguça a curiosidade dos alunos.

Demonstrar a partir de práticas o que ocorre na teoria é um fato muito intrigante para os discentes, no entanto, para esses alunos a demonstração visual ajudou-os a ter uma melhor percepção do que fora falado em sala de aula. Desta forma os alunos puderam perceber o quanto o tema abordado esta presente em suas vidas.

Com a conclusão da atividade experimental foi aplicado um novo questionário no intuito, de se averiguar o processo de assimilação dos conceitos apresentados. As perguntas direcionadas aos alunos e as respostas obtidas se encontram descritas na tabela 3.

Indagações Realizadas	Respostas apresentadas	
	<i>EELC-2010</i>	<i>IFLábrea-2020</i>
<p>Questão 1</p> <p>Conceitue ácidos e bases segundo a teoria de Arrhenius, se possível cite exemplos.</p>	Ácidos são substâncias que quando misturadas em água liberam (H ⁺) e as bases liberam (OH ⁻)	Os ácidos de Arrhenius são substâncias que liberam o íon (H ⁺) durante o processo de ionização, Já as bases liberam ânion (OH ⁻).
	Sempre ocorre a liberação do Hidrônio (H ⁺) se for ácido, já as bases liberam a hidroxila (OH ⁻).	Toda vez que tivermos a presença do (H ⁺) é ácido e do (OH ⁻) será base.
	Ácidos passam pelo processo de ionização e produzem um cátion positivo. As bases passam pelo processo de dissociação. Ao contrário do que eu pensei inicialmente nem todo ácido é corrosivo ou forte.	Os ácidos podem ser fortes ou fracos dependendo da quantidade de (H ⁺) da substância, da mesma forma as bases dependendo da quantidade de (OH ⁻) que a substância vai liberar.
<p>Questão 2</p> <p>Um químico preparou no laboratório três soluções "A, B e C". A solução A possui pH = 2, a solução B possui pH = 11,5 e a solução C apresentava pH = 8. Classifique - as como sendo ácidas, básicas ou neutras.</p>	Pelos valores indicados temos. Solução A é ácida. Solução B é básica. Solução C é básica	A solução de pH = 2 é ácida. pH = 11,5 é básica e a que apresenta pH = 8 também é básica.
	As soluções B e C são básicas, já a amostra A é ácida.	De acordo com o potencial Hidrogênionico (pH) a solução A é ácida, a B é básica e a C embora sendo básica se aproxima a faixa da neutralidade

<p style="text-align: center;">Questão 3</p> <p>Em nosso cotidiano consumimos ou utilizamos produtos que podem ser classificados como sendo ácidos ou básicos. Descreva como essa classificação pode ser feita. Se possível cite exemplos para melhor elucidar sua resposta.</p>	<p>É comum encontramos as bases nos produtos de limpeza, como por exemplo, no sabão temos a soda cáustica que é básica, e libera o OH⁻.</p>	<p>No vinagre temos o ácido acético, substância responsável pela presença do H⁺.</p>
	<p>Não sei bem dizer qual a substância se encontra no leite de magnésia, mas ele é utilizado para combater a acidez do estômago.</p>	<p>O ácido sulfúrico pode ser encontrado nas baterias dos automóveis, sei que é corrosivo.</p>
	<p>A identificação dos ácidos e das bases ocorre pela presença do H⁺ ou OH⁻ presentes nas substâncias. As frutas cítricas por exemplo liberam o íon H⁺.</p>	<p>De acordo com a aula, a identificação dos ácidos e bases de Arrhenius ocorre quando tem os íons (H⁺ ou OH⁻). Vi que no estômago temos o HCl, que libera o íon hidrônio.</p>

Tabela 3: Verificação da assimilação dos conceitos de ácidos e bases trabalhados com os discentes das escolas EELC-2010 e IFLábrea-2020.

Com base nas respostas obtidas na tabela 3, é possível observar que a intervenção realizada juntos aos discentes das escolas EELC-2010 e IFLábrea-2020 proporcionaram aos alunos a assimilação dos conceitos propostos, possibilitando que os mesmos pudessem associar o conteúdo de ácidos e bases as substâncias e situações presentes no cotidiano.

Logo, o que se pode observar é que em um mesmo ambiente, não importa a maneira de como uma informação é repassada, a forma como ela atinge os integrantes daquele espaço é sempre diferente. No entanto, como se sabe, dentro do ambiente escolar temos que lidar com diferentes situações como o nível de aprendizagem distinto dos educandos, as questões econômicas e sociais no qual esses alunos se encontram. Esses fatores influenciam no processo de assimilação dos conceitos abordados, tendo que considerar que nem todas as pessoas conseguem se expressar, seja de forma verbal ou escrita.

Por fim, como apontado por Freire (1983) três pontos importantes devem ser observados visando o sucesso do processo de aprendizagem dos alunos, sendo eles: a discussão, o questionamento e a valorização dos conhecimentos prévios. Por meio da valorização desses pontos, a educação não estará voltada tão somente para a transferência de saberes. Assim, não se trata de ensiná-los, mas também, de aprender com eles.

4 | CONCLUSÃO

Embora na literatura se encontre diversos trabalhos apresentando pontos de vistas positivos no que se refere à utilização das concepções alternativas dos discentes, em sala de aula, essa proposta como recurso didático de ensino capaz de auxiliar no processo de ensino dos conceitos científicos, durante a prática docente é realizada pelos professores ao iniciar a aula como uma forma de observar o que os alunos pensam do tema a ser trabalhado, cuja apresentação das percepções dos alunos acabam não sendo exploradas

ao longo da apresentação do conteúdo aos alunos.

Por meio da análise das concepções alternativas apresentadas pelos discentes referentes ao conteúdo de ácidos e bases, foi possível planejar a aula a ser ministrada, levando em consideração as percepções e dificuldades evidenciadas, a fim de contribuir para construção do conhecimento e mudanças conceituais equivocadas que foram expostas.

Levando em consideração a necessidade de estimular o processo de ensino e aprendizagem do ensino de química a experimentação é uma opção viável a ser explorada, pois aliada a investigação das concepções alternativas, os alunos foram levados a refletir sobre os fenômenos químicos presentes em nosso cotidiano, servindo como ponte entre a teoria e a prática, e colaborando com a aprendizagem significativa dos alunos.

AGRADECIMENTOS

A equipe da Escola Estadual Leônicio de Carvalho (direção, coordenação pedagógica, professor de química Luiz Carlos e alunos da turma do 2º A - 2010). Aos discentes do Curso Técnico Integrado ao Ensino Médio em Administração do IFAM – *campus* Lábrea (2020), sou grato pela colaboração na participação desta intervenção pedagógica.

REFERÊNCIAS

AUSUBEL, D. P. **Eductional psycholog: a cognitive view**. 1ed. Nova York, Holt, Rinehart and Winston, 1968. p. 685.

BRASIL. Lei nº. 9.394, de 20 de dezembro de 1996. **Estabelece as diretrizes e bases de educação nacional**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 dez.1996.

DANTAS, D. L.; SANTOS, J. C. O. **Sequência didática com a temática frutas regionais como facilitadora do ensino de química**. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências - V CONAPESC. 2020.

FERREIRA, A. B. H. **Miniaurélio século XXI**. Escolar de Língua Portuguesa. Coordenação de Editora; Margarida. A. et al. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2001.

FREIRE, P. **Extensão ou Comunicação?** 7.ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1983.

MALDANER, O. A. **A formação Inicial e Continuada de Professores de Química**. 3 ed. Rio Grande do Sul: Unijuí, 2006.p.101.

POZO, J. I. A. **Aprendizagem e o ensino de e conceitos**. In:coll, C. et al. Os conteúdos na reforma. Porto Alegre: Artes Medicas 1998.

ROCHA, L. P; SHOLL, F. A. **Concepções e abordagens sobre a aprendizagem a construção do conhecimento dos alunos através da experiência dos alunos**. Portugal, Nov. 2006.

SANTOS, M. E. V. M. **Mudança conceitual na sala de aula: Um desafio epistemológico fundamentado**. Lisboa: Livros Horizonte, 1998.

SANTOS, W. L. P. dos; MOL, G. S. **Química e Sociedade**: V.único.1ed. São Paulo: Nova Geração, 2005. p.446-447.

SANTOS, A. O.; SILVA, R. P.; ANDRADE, D.; LIMA, J. P. M. **Dificuldades e motivações de aprendizagem em Química de alunos do ensino médio investigadas em ações do (PIBID/UFS/Química)**, Revista Scientia Plena, V.9, N° 7, 2013.

SOARES, M. F.; SOBRINHO, J. A. C. **A prática docente em química e a construção da cidadania: elementos para caracterização**. Revista do Instituto Federal do Piauí, v. 2, p. 146-160, 2009.

THIOLLENT, M. **Metodologia da pesquisa-ação**. 14. ed. São Paulo: Cortez, 2005.

CAPÍTULO 2

A QUÍMICA NO ENSINO MÉDIO: VIDEOAULAS EXPERIMENTAIS COMO FERRAMENTAS NO ENSINO REMOTO

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 17/09/2021

Oswaldo Pacheco Freitas

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri / Campus Unaí / Instituto de Ciências Agrárias
Unaí – MG, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9866268328776255>

Ludimila Barbosa dos Santos

Escola Estadual Vigário Torres
Unaí – MG, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3273807535908031>

Jéssica Del Nero

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri / Campus Unaí / Instituto de Ciências Agrárias
Unaí – MG, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2084481564702603>

Deise Ane Oliveira Silva

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri / Campus Unaí / Instituto de Ciências Agrárias
Unaí – MG, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0253491581504085>

Mírian da Silva Costa Pereira

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri / Campus Unaí / Instituto de Ciências Agrárias
Unaí – MG, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1328127213991175>

RESUMO: Neste trabalho foram elaborados vídeos experimentais com o intuito de auxiliar alunos do ensino médio da escola parceira na aprendizagem de conteúdos relacionados à Química. As práticas laboratoriais foram executadas e gravadas pelos discentes bolsistas em suas residências, devido o distanciamento social gerado pela COVID-19. Posteriormente os vídeos foram editados e disponibilizados através de postagens em plataformas de compartilhamento de vídeos, como o YouTube, quanto via aplicativos de mensagens, como o WhatsApp. Os dados demonstraram que os discentes da educação básica gostaram das videoaulas experimentais e que auxiliaram na aprendizagem e, por fim, todos demonstraram interesse em continuar usando vídeos experimentais, mesmo após o retorno do ensino presencial.

PALAVRAS-CHAVE: Vídeos experimentais; Química; COVID-19; YouTube; WhatsApp.

HIGH SCHOOL CHEMISTRY: VIDEO LABS ONLINE AS TOOLS IN REMOTE TEACHING

ABSTRACT: In this work, video labs online were created to help high school students from public schools to learning Chemistry contents. The video labs were performed and recorded by the scholarship students in their homes, due to the social distance generated by COVID-19. The videos were edited and available through posts on video sharing platforms, such as YouTube, both through messaging apps, such as WhatsApp. The data showed that basic education students liked video labs online and helped them to learn

and, finally, all showed interest in continuing to use video labs online, even after returning to traditional teaching.

KEYWORDS: Video labs online; Chemistry; COVID-19; YouTube; WhatsApp.

INTRODUÇÃO

O ano de 2020 foi repleto de novas experiências em todas as áreas e, como não poderia ficar de fora, a educação também vem sofrendo reviravoltas relacionadas à pandemia causada pela COVID-19, doença proveniente do SARS-CoV-2. (Li, Q. *et al.*, 2020; Li, J. *et al.*, 2020). Os desafios educacionais abrangem tanto alunos quanto professores devido a implementação do ensino virtual emergencial, seja síncrono ou assíncrono. Entretanto, de acordo com a UNESCO (2020), percebe-se que políticas referentes ao ensino remoto não têm sido abordadas com propriedade. Conforme relata Xiao e Li (2020), as metodologias de educação on-line são desafiadoras, principalmente no que tange à população mais carente que sofre com dificuldades de acesso digital, além da diminuição de interesse e concentração dos alunos e a baixa interação entre discentes/docentes e discentes/discentes.

Sendo assim, a importância do uso de recursos audiovisuais como instrumentos didáticos aumentou significativamente. Conforme afirma Franco (2004), esses recursos são considerados ferramentas para atrair a atenção dos alunos, bem como instigar a curiosidade, e com atenção especial, para a área de Química, como é o objetivo deste artigo, para.

Entretanto, é importante destacar que a utilização dessas ferramentas audiovisuais no ensino de Química precisa estar associada às atividades trabalhadas em sala de aula (Silva *et al.*, 2012). Moran (1995) destaca a importância da utilização de vídeos como ferramentas amplas por meio do uso de imagens e som. O autor afirma que o vídeo é um poderoso instrumento de dinamização e enriquecimento da aula.

Devido à crescente utilização de smartphones em sala de aula com fins pedagógicos, a exploração de vídeos como ferramenta de ensino ganha espaço, a partir do envolvimento dos alunos. As funções que os celulares apresentam de câmera, gravador de áudio e vídeo, aplicativos e outros, podem ser utilizadas com fins educacionais (RIBAS *et al.*, 2015), tendo o professor como mediador desta interação (CAPECCHI; CARVALHO, 2000).

No ensino de Química, além dos recursos audiovisuais, é pertinente salientar o uso de aulas práticas. A implementação de aulas laboratoriais, complementando as aulas teóricas, é um recurso didático estimulador no processo de ensino-aprendizagem. De acordo com Oliveira (2010), as atividades experimentais fornecem oportunidades de abordagens teóricas, representativas e fenomenológicas. Entretanto, conforme afirma Bizzo (2009), o experimento precisa ser mediado constantemente pelo professor para garantir a aprendizagem do aluno. O experimento não deve limitar o aluno apenas à

manipulação e mera observação, mas necessita apresentar características científicas definidas, proporcionando discussões, reflexões e explicações sobre os diversos fenômenos (CARVALHO, 2004).

Os experimentos científicos objetivam tornar o aluno um cidadão consciente daquilo que ocorre na sociedade, formando um indivíduo que apresente raciocínio lógico e reflexivo. (CARVALHO, 2011). Assim, o professor transfere ao aluno a tarefa de raciocinar ao ser proposto um problema, tornando o docente um orientador das reflexões dos estudantes com a finalidade de construir novos conhecimentos. (CARVALHO, 2013).

A falta de aulas experimentais associando teoria e prática aumenta as dificuldades apresentadas pelos alunos durante o ensino da Química (GIORDAN, 1999). A eficácia da experimentação está na inserção do aluno como sujeito ativo do processo de aprendizagem, fomentando discussões e tomadas de decisões (CACHAPUZ *et al.*, 2004). Os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) propõem que as atividades experimentais no Ensino de Química apresentem abordagens contextualizadas dos conhecimentos químicos, tornando-os socialmente relevantes (BRASIL, 2006).

Os benefícios da experimentação têm sido comprovados por diversos profissionais da área educacional. Inúmeros professores utilizam as práticas experimentais como estratégias de ensino, uma vez que, ao manusear o aparato experimental, ocorre aproximação dos conteúdos teóricos com fenômenos do cotidiano (SÉRÉ *et al.*, 2003). Entretanto, é preciso ficar atento para a atividade experimental não se tornar uma “receita culinária”, em que geralmente se conhece os resultados que serão obtidos (TAMIR, 1977; DOMIN, 1999). Neste método tradicional não é observado a problematização, que motiva o aluno a pensar e formular hipóteses na elaboração de conclusões referentes à experimentação. O enfoque das atividades experimentais investigativas, diferentemente do enfoque tradicional, baseia-se no envolvimento direto do aluno na resolução de determinados problemas.

Os autores Zanon e Freitas (2007) afirmam que no método investigativo o professor problematiza um assunto, suscitando o interesse dos alunos na elaboração de hipóteses. Logo, o experimento deixa de ser uma simples manipulação de materiais e reagentes, passando para uma atividade reflexiva, em que o aluno se torna consciente de suas ações e propõe explicações para os fenômenos observados (CARVALHO *et al.*, 1999).

Neste momento de pandemia provocada pela COVID-19, em que as atividades educacionais presenciais estão suspensas no Brasil, as videoaulas experimentais têm ganhado destaque na área de Química. Percebe-se aqui a união entre recursos audiovisuais e atividades experimentais, gerando a denominada videoaula experimental. A videoaula é uma nova ferramenta que ganhou espaço com o advento da internet. Almeida e colaboradores (2014) destacam que os avanços tecnológicos atuais são demonstrados pela ruptura com o ensino dito tradicional.

Para Watanabe e colaboradores (2018), no ensino de Química, os vídeos podem ser ferramentas de observação e análise de simulações experimentais por parte dos discentes.

Na inexistência de laboratório ou na ausência de reagentes/vidrarias, este recurso audiovisual complementa a aula teórica, estimulando a participação e o desenvolvimento do aluno (WATANABE *et al.*, 2018). Ampliando esta discussão, percebe-se que os vídeos experimentais são ferramentas que podem ser usados em situações que a experimentação não é viável, como é o caso atual devido à pandemia gerada pela COVID-19. (LI, Q. *et al.*, 2020; LI, J. *et al.*, 2020).

Nitidamente, observa-se que a experimentação e os recursos audiovisuais são ferramentas importantes no ambiente escolar, entretanto, usá-los em conjunto é um desafio. O emprego de videoaulas experimentais como instrumento metodológico deve ser utilizado com cautela, uma vez que o objetivo do experimento é auxiliar no processo de formação científica dos discentes envolvidos.

Sendo assim, um dos objetivos do presente trabalho foi elaborar vídeos experimentais com o intuito de auxiliar alunos do ensino médio na aprendizagem de conteúdos relacionados à Química. As práticas laboratoriais seriam realizadas na escola, entretanto, por causa da pandemia (COVID-19), as videoaulas experimentais foram elaboradas em casa. A próxima etapa deste trabalho foi a disponibilização dos vídeos aos alunos do ensino médio, tanto por meio de postagens em plataformas de compartilhamento de vídeos, como o YouTube, quanto via aplicativos de mensagens, como o WhatsApp. A eficácia da utilização deste tipo de material foi verificada por meio da aplicação de questionários on-line aos discentes do ensino médio, com o auxílio da professora regente de Química onde a pesquisa foi implementada.

METODOLOGIA

Neste trabalho foram produzidas 9 (nove) videoaulas experimentais para incentivar os alunos do Ensino Médio da escola parceira sobre a importância do papel da Química na vida do indivíduo.

A discente bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica para o Ensino Médio (PIBIC-EM/CNPq) realizou experimentos em sua própria residência, devido o isolamento social causado pela pandemia gerada pela COVID-19. No primeiro experimento foi realizado um “vulcão de bicarbonato de sódio” e o segundo foi sobre “água, óleo e corante”. As terceira e quarta experiências realizadas foram a “Serpente do Faraó” e “a vela que suga água”, respectivamente e a última foi o “dedo mágico de orégano”. Para a execução destes experimentos foram utilizados os seguintes materiais: água, vinagre, bicarbonato de sódio, corante alimentício, óleo, açúcar, álcool, detergente, orégano, vela, areia, copos, colheres e liquidificador. As videoaulas experimentais foram gravadas usando um celular da marca Motorola, modelo Moto G5s Plus, um editor de vídeos gratuito, que pode ser obtido em lojas de aplicativos como o YouCut.

O discente bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Extensão (PIBEX) da

UFVJM, em sua residência, realizou outras diferentes experiências: 1^a- amoeba caseira; 2^a- a lâmpada de lava; 3^a- balão que se enche automaticamente; 4^a- leite psicodélico; 5^a- mudança de cor instantânea. No primeiro experimento foram utilizados os seguintes materiais: água boricada, bicarbonato de sódio e cola. A segunda experiência foi a lâmpada de lava, onde utilizou-se água, pastilha efervescente, óleo e corante. Para a terceira experiência do balão que se enche automaticamente foram usados um balão, uma garrafa pet, vinagre e bicarbonato de sódio. Para a penúltima experiência, denominada leite psicodélico, usou-se leite, vários corantes e detergente. O último experimento sobre “mudança de cor instantânea” utilizou água, vinagre, permanganato de potássio e água oxigenada 20 volumes. Como várias experiências químicas não são perigosas foi possível realizar os cinco experimentos em casa pelo discente bolsista, com materiais alternativos. Além dos reagentes comuns citados anteriormente, utilizou-se também copos, talheres, pratos, dentre outros. A câmera usada para realizar as filmagens foi uma Cannon 60D profissional de alta resolução, com lente grande angular 18-135 mm. A edição dos vídeos foi realizada usando o programa Movie Maker.

Ao finalizar a execução dos experimentos, a filmagem dos mesmos e a edição dos vídeos, o discente bolsista elaborou questionários on-line (iniciais e finais) que foram aplicados aos alunos do Ensino Médio por meio do aplicativo Formulários Google, antes e após a disponibilização dos links dos vídeos pela professora regente da escola. Os questionários iniciais visaram analisar o conhecimento prévio dos alunos sobre o conteúdo a ser trabalhado durante os vídeos experimentais. Após a visualização dos vídeos e o apoio da professora regente, os questionários finais foram disponibilizados com o objetivo de verificar o impacto das práticas experimentais virtuais na aprendizagem dos alunos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, antes de disponibilizar os questionários referentes às experiências, foi aplicado um questionário inicial geral abrangendo todo o contexto da pesquisa (Quadro 01). O questionário continha seis questões de múltipla escolha, de acordo com a escala Likert (1932), tendo como respostas 1 para “sim, sempre” e 5 para “não, nunca”.

Analisando o Quadro 01 é possível observar que os alunos gostam da disciplina de Química, mas possuem dificuldades na aprendizagem. O percentual de alunos que tiveram aulas experimentais no ensino médio foi baixo e eles apresentaram interesse em utilizar os vídeos de práticas experimentais de química mesmo após o retorno do ensino presencial. Este é mais um incentivo para a continuação da elaboração dos vídeos experimentais de Química voltados para a educação básica. Entretanto, com relação ao ensino remoto, apenas 20 % dos discentes afirmou haver aprendizagem significativa nesse tipo de ensino. Este dado reforça a importância das aulas presenciais na educação, uma vez que a escola exerce o papel de socializar e democratizar o acesso ao conhecimento, promovendo a

construção moral e ética nos estudantes.

Após a aplicação do questionário introdutório (Quadro 01), iniciou-se a disponibilização das videoaulas experimentais aos discentes da educação básica, cujos detalhes experimentais encontram-se a seguir.

Perguntas	Respostas: Sempre e Sim, sempre
1- Você gosta da disciplina de Química?	70 %
2- Você tem dificuldade na aprendizagem de Química?	45 %
3- Você vê interação do estudo da Química com o seu dia a dia?	55 %
4- Você já teve aula experimental de Química no Ensino Médio?	30 %
5- Você acha que o ensino a distância (virtual) pode promover aprendizado significativo de Química?	20%
6- Você acha que videoaulas experimentais de Química podem auxiliar a aprendizagem durante o período de ensino a distância (virtual)?	75 %

Quadro 1. Questionário inicial on-line aplicado aos discentes da educação básica e percentual de respostas afirmativas.

Fonte: Os autores (2020).

Na primeira experiência (Figura 1) obteve-se a reação entre o vinagre (CH_3COOH) e o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), ocorrendo a liberação de gás carbônico (CO_2), parecendo formar um “vulcão” (Reação 1), daí o nome dado ao experimento. A coloração vermelha foi devido à adição de corante alimentício para tornar a visualização mais atrativa.



Figura 1 – Resultado do experimento Vulcão de bicarbonato de sódio.

Fonte: Os autores (2020).

A experiência com água, óleo e corante (Figura 2) envolve a discussão de interações químicas. A água (H_2O) é um líquido polar devido a grande diferença de eletronegatividade

entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, formando um dipolo na ligação. Na molécula da água os orbitais livres do oxigênio se repelem, e o ângulo entre as ligações O - H é diminuído de 109,5° para 104,5°. Além disso, o átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o de hidrogênio, sendo características decisivas na polaridade da molécula de água.

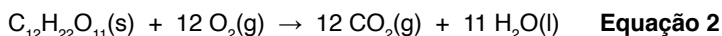
Já os lipídios são classificados em três grupos: armazenamento, membrana, sinais/cofatores/pigmentos. Os óleos (ou gorduras) são lipídios de armazenamento, ou seja, estruturas neutras, com característica apolar (não polar) e, conseqüentemente, hidrofóbicas. Assim, a água e o óleo não se misturam devido à diferença de polaridade e, ao adicionar o corante, esse se mistura com a água devido o caráter polar. Como a água é mais densa que o óleo, o corante tende ir para a parte inferior do recipiente, unindo-se à água. Esta movimentação do corante gera o efeito observado na Figura 2.



Figura 2 – Resultado do experimento Água, óleo e corante.

Fonte: Os autores (2020).

No terceiro experimento (Figura 3) ocorre a combustão do açúcar comum que é a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), conforme equação 2. A estrutura escura observada na Figura 3 é proveniente da combustão incompleta da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), em que um dos produtos é o carbono, constituinte do carvão. O gás carbônico (CO_2) liberado é proveniente tanto da combustão completa da sacarose (Reação 2) quanto da decomposição do bicarbonato (Reações 3 e 4). Esse gás faz a estrutura de carbono crescer/inflar, dando o efeito serpente (Figura 3).



Nesta etapa ocorre também a decomposição térmica do bicarbonato de sódio, conforme as equações 3 e 4:

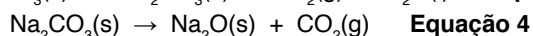
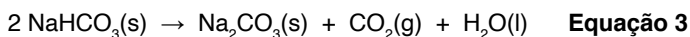




Figura 3 - Registro fotográfico ao término do experimento Serpente do Faraó.

Fonte: Os autores (2020).

No quarto experimento, ao colocar a garrafa vagarosamente por cima da vela que está acesa dentro de um prato, a água do prato começa a subir. Esse fenômeno ocorre devido à pressão no interior da garrafa se tornar menor que a pressão atmosférica.

Quando a garrafa encosta na superfície da água, a chama da vela se apaga vagarosamente devido o consumo total de gás oxigênio. Simultaneamente, o ar no interior da garrafa que estava quente volta a esfriar. Com a diminuição da temperatura interna, ocorre a contração dos gases dentro do recipiente e, com a pressão externa sendo maior, faz com que a água suba. Este fenômeno gerado dá origem ao nome do experimento, o qual é a vela que suga água.

A quinta experiência realizada retrata a importância de higienizar as mãos, atitude bem abordada neste período de pandemia gerada pela COVID-19. Neste experimento foi usado orégano, detergente e água. Primeiramente, adiciona-se orégano na água e, posteriormente, toca-se a água com o dedo impregnado de detergente. Imediatamente ocorre o afastamento do orégano da região próxima do detergente, como pode ser observado na Figura 4. Este distanciamento acontece devido o detergente quebrar a tensão superficial da água, a qual é muito forte, originando menor atração entre as moléculas de água próximas ao dedo com detergente. Logo, as moléculas que estão mais afastadas do centro tendem a se atrair mais fortemente, levando o orégano consigo. Assim, é possível verificar na Figura 4 que o orégano se concentra preferencialmente nas extremidades.

Na experiência da amoeba caseira pode-se observar que ao misturar o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) com o ácido bórico (H_3BO_3) ocorre uma reação de dupla troca, conforme a equação 5.

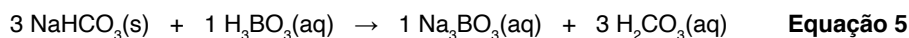




Figura 4 – Execução do experimento Dedo mágico de orégano.

Fonte: Os autores (2020).

O ácido carbônico (H_2CO_3) sofre decomposição, gerando água (H_2O) e gás carbônico (CO_2), dando origem às bolhas do experimento. Os cátions Na^+ provenientes do NaHCO_3 reagem com a cola adicionada no experimento, gerando a amoeba que apresenta alta viscosidade e característica elástica. De acordo com Cardoso e colaboradores (2019), diversos conceitos relacionados ao ensino de ciências como mistura, solução, reação, solubilidade, dentre outros, possibilitam a compreensão de seu significado e a aplicação prática de tais definições.

Na experiência da lâmpada de lava (Figura 5) ocorre uma reação entre a pastilha efervescente, composta de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e ácido acetilsalicílico ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) e a água (H_2O), liberando gás carbônico (CO_2). Como este gás fica misturado à água, algumas moléculas de CO_2 irão subir em forma de bolhas e, conseqüentemente, dará o efeito da lâmpada de lava. Quando a água chega à superfície e o gás é liberado, a água volta para baixo, por ser mais densa que o óleo, provocando uma espécie de chuva de óleo.



Figura 5 – Registro fotográfico do experimento Lâmpada de Lava.

Fonte: Os autores (2020).

Rocha e Dickman (2016), após realizarem experimentos de química com alunos do ensino médio, afirmaram que a melhora no entendimento dos conceitos abordados é nítida. É possível perceber a motivação dos discentes ao executar os experimentos e entender os conceitos trabalhados.

Na experiência do balão que se enche automaticamente (Figura 6) podemos notar que o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), ao entrar em contato com o ácido acético (CH_3COOH) presente no vinagre, libera dióxido de carbono (CO_2), conforme equação 6.



Na experiência de Silva e colaboradores (2013) os autores afirmaram que “após a aplicação da sequência ‘didática’ pudemos perceber que as respostas dos alunos às questões sobre os experimentos e o problema se mostraram mais próximas do conhecimento químico formal [...]”. Os mesmos autores ainda afirmaram que a experimentação é uma estratégia motivadora e instigadora.



Figura 6 – Registro da execução do experimento Balão que se enche automaticamente.

Fonte: Os autores (2020).

Na experiência do leite psicodélico o detergente dissolve a mistura de leite e corante devido ser um agente tensoativo. O detergente é constituído por moléculas orgânicas que apresentam longas cadeias carbônicas apolares e uma extremidade polar. Essa característica faz com que o detergente interaja tanto com a gordura (parte apolar) quanto com a água (parte polar). O efeito colorido gerado ocorre porque o detergente dissolve (emulsifica) a mistura de leite e corante. No estudo realizado por Dick (2017) ficou

comprovado que a experiência deixa todos maravilhados e, em alguns casos, é repetida várias vezes para facilitar a compreensão.

Analisando os dados obtidos por meio do aplicativo Google Formulários sobre as práticas experimentais, pode-se observar na Tabela 1 aumento significativo no índice de acertos ao comparar os questionários iniciais e finais. Assim, é possível concluir que ocorreu aumento significativo da aprendizagem após a utilização dos vídeos. Conforme relatado por Silva e Silva (2011), a videoaula experimental é um meio que pode despertar o interesse do aluno pela Química, favorecendo a compreensão e construção do conhecimento no processo ensino-aprendizagem. Moran (1995) também ressalta a importância de utilizar vídeos como ferramentas para dinamizar e enriquecer as aulas.

Experimentos	Aumento no índice de acertos
“Água, óleo e corante” e “Lâmpada de Lava”	19,46 %
“Leite psicodélico” e “Dedo mágico de orégano”	23,42 %
“Vulcão de bicarbonato” e “Como encher um balão de forma diferente?”	17,67 %
“Serpente de Faraó”	38,04 %
“A vela que suga água”	14,00 %
“Amoeba”	29,00 %

Tabela 1. Aumento no índice de acertos dos questionários após a utilização das videoaulas experimentais.

Fonte: Os autores (2020).

Após os discentes assistirem os vídeos experimentais e executarem as tarefas referentes ao conteúdo estudado, foi aplicado um questionário final (Quadro 02) de acordo com a escala Likert (1932). Esta última abordagem foi referente ao andamento da disciplina de Química durante o Regime Especial de Atividades Não Presenciais (REANP) e sobre o impacto dos vídeos experimentais na aprendizagem. É interessante observar no Quadro 02 que os alunos gostaram das videoaulas experimentais e que essas auxiliaram na aprendizagem, conforme respostas obtidas para as questões 4 e 6. Todos os alunos demonstraram interesse em continuar usando vídeos experimentais, mesmo após o ensino presencial, conforme resultado da questão 7 (Quadro 2).

De acordo com Giordan (1999) e Moran (1995), as aulas experimentais são responsáveis pelo aumento da motivação e envolvimento dos alunos durante as aulas e resultado semelhante foi observado mesmo em se tratando de videoaulas experimentais.

Sendo assim, espera-se que esta metodologia contribua para a melhora na qualidade do ensino de Química na formação básica de alunos do Ensino Médio, motivando e ampliando o interesse dentro do contexto escolar. Esta metodologia tem sido utilizada como meio de disseminar a prática experimental de conteúdos químicos entre alunos e

professores que estão passando por este momento de distanciamento social proveniente da COVID-19. Vale ressaltar que as videoaulas experimentais podem ser usadas em diversas outras situações como em escolas que não dispõem de laboratórios e/ou não possuem materiais/reagentes suficientes para todos os alunos, turmas com excesso de alunos, o que inviabiliza as práticas, dentre outros.

Perguntas	Respostas: Sempre e Sim, sempre
1- Você gostou da disciplina de Química durante o Regime Especial de Atividades Não Presenciais (REANP)?	86 %
2- Você teve dificuldades na aprendizagem de Química durante o REANP?	14 %
3- Você viu interação do estudo da Química com o seu dia a dia no REANP?	43 %
4- Você gostou das videoaulas experimentais de Química durante o REANP?	86 %
5- Você acha que durante o REANP houve boa aprendizagem de Química?	79 %
6- Você acha que as videoaulas experimentais de Química auxiliaram na aprendizagem durante o REANP?	86 %
7- Você gostaria de continuar usando videoaulas experimentais de Química mesmo se ocorrer o retorno das aulas presenciais em 2021?	100 %

Quadro 2. Questionário final on-line aplicado aos discentes da educação básica e percentual de respostas afirmativas.

Fonte: Os autores (2020).

CONCLUSÕES

Conclui-se que as atividades experimentais são necessárias e eficazes na compreensão de conteúdos químicos associados ao cotidiano do aluno. A experimentação desafia os alunos, amplia a criticidade e fomenta discussões. Este fato demonstra que, mesmo em situação de distanciamento social, como é o caso atual devido a COVID-19, é importante trabalhar a parte experimental com o corpo discente.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Bolsista do CNPq – Brasil) pela bolsa concedida através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica para o Ensino Médio (PIBIC-EM / CNPq) e à Pró-Reitoria de Extensão e Cultura (PROEXC) da UFVJM pela concessão de bolsa através do Programa Institucional de Bolsas de Extensão (PIBEX).

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. A.; CASTRO, C. F.; CAVALCANTI, E. L. D. A influência da linguagem audiovisual no ensino e na aprendizagem em aulas de química. **Revista Tecnologias na Educação**, ano 6, n. 11, 2014.

BIZZO, N. **Ciências: fácil ou difícil?** São Paulo: Biruta, 2009.

BRASIL. **Orientações curriculares para o ensino médio. Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias.** Secretaria de Educação Básica. – Brasília: Ministério da Educação, Secretaria de Educação Básica, 2006.

CACHAPUZ, A.; PRAIA, J.; JORGE, M. Da educação em ciência às orientações para o ensino das ciências: um repensar epistemológico. **Ciência & Educação**, v. 10, n. 3, p. 363-381, dez. 2004.

CAPECCHI, M. C. V. M.; CARVALHO, A. M. P. Argumentação em uma aula de conhecimento físico com crianças na faixa de oito a dez anos. **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 5, n. 3, p. 171-189, 2000.

CARDOSO, A. C. O.; BARROS, H. N. S.; OLIVEIRA, D. A. A. S.; MESSEDER, J. C. A química da Slime: implicações e perspectivas no Ensino Fundamental. **Educação Química En Punto de Vista**, v. 3, n. 2, 2019.

CARVALHO, A. M. P. Critérios Estruturantes para o Ensino das Ciências. *In*: CARVALHO, A. M. P. (org.). **Ensino de Ciências: unindo a pesquisa e a prática.** Pioneira Thomson Learning, São Paulo, p. 1-17, 2004.

CARVALHO, A. M. P. Ensino e aprendizagem de Ciências: referenciais teóricos e dados empíricos das sequências de ensino investigativas. (SEI). *In*: LONGHINI, M. D. (org.). **O uno e o diverso na educação.** Uberlândia, MG: EDUFU, p. 253-266, 2011.

CARVALHO, A. M. P. O ensino de Ciências e a proposição de sequências de ensino investigativas. *In*: CARVALHO, A. M. P. (org.) **Ensino de Ciências por investigação: condições para implementação em sala de aula.** São Paulo: Cengage Learning, p. 1-20, 2013.

CARVALHO, A. M. P.; SANTOS, E. I.; AZEVEDO, M. C. P. S.; DATE, M. P. S.; FUJII, S. R. S.; NASCIMENTO, V. B. **Termodinâmica: um ensino por investigação.** São Paulo: Editora da USP, 1999.

DICK, A. P. **Aprender Experimentando no Contexto de uma Formação Continuada de Professores dos Anos Iniciais.** 2009. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ensino) – Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2017.

DOMIN, D. S. A Review of Laboratory Instruction Styles. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 4, p. 543-547, 1999.

FRANCO, G. A. L. **O Vídeo Educativo: Subsídios para a leitura crítica de documentários.** Biblioteca On-line de Ciências da Comunicação, Universidade Beira Interior, Portugal, 2004. Disponível em: www.bocc.ubi.pt/pag/franco-geraldo-video-educativo.pdf. Acesso em: 13 jul. 2020.

GIORDAN, M. A experimentação no ensino de Ciências. **Química Nova na Escola**, n. 10, p. 43-49, 1999.

LI, J.-Y.; YOU, Z.; WANG, Q.; ZHOU, Z.-J.; QIU, Y.; LUO, R.; GE, X.-Y. The epidemic of 2019-novel-coronavirus (2019-nCoV) pneumonia and insights for emerging infectious diseases in the future. **Microbes and Infection**, v. 22, n. 2, p. 80-85, mar. 2020.

LI, Q.; GUAN, X.; WU, P.; WANG, X.; ZHOU, L.; TONG, Y.; REN, R.; LEUNG, K. S. M.; LAU, E. H. Y.; WONG, J. Y.; XING, X.; XIANG, N.; WU, Y.; LI, C.; CHEN, Q.; LI, D.; LIU, T.; ZHAO, J.; LIU, M.; TU, W.; CHEN, C.; JIN, L.; YANG, R.; WANG, Q.; ZHOU, S.; WANG, R.; LIU, H.; LUO, Y.; LIU, Y.; SHAO, G.; LI, H.; TAO, Z.; YANG, Y.; DENG, Z.; LIU, B.; MA, Z.; ZHANG, Y.; SHI, G.; LAM, T. T. Y.; WU, J. T.; GAO, G. F.; COWLING, B. J.; YANG, B.; LEUNG, G. M.; FENG, Z. Early Transmission Dynamics in Wuhan, China, of Novel Coronavirus-Infected Pneumonia. **The New England Journal of Medicine**, v. 382, n. 13, 1199-1207, 2020.

LIKERT, R. **A Technique for the Measurement of Attitudes**. **Archives of Psychology**, p. 1-55, 1932.

MORÁN, J. M. O Vídeo na Sala de Aula. **Comunicação & Educação**, n. 2, p. 27-35, jan./abr. 1995.

OLIVEIRA, J. R. S. Contribuições e abordagens das atividades experimentais no ensino de ciências: reunindo elementos para a prática docente. **Acta Scientiae**, v. 12, n. 1, p. 139-153, 2010.

RIBAS, A. S.; SILVA, S. de C. R. da; GALVÃO, J. R. **Telefone celular como recurso didático no ensino de física**. 1 ed. Curitiba: Ed. UTFPR, 2015.

ROCHA, R. F. A.; DICKMAN, A. G. Ensinando Termodinâmica por meio de Experimentos de Baixo Custo. **Abakós**, v. 4, n. 2, p. 71-93, maio 2016.

SÉRÉ, M.-G.; COELHO, S. M.; NUNES, A. D. O papel da experimentação no ensino da Física. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, Florianópolis, Santa Catarina, v. 20, n. 1, p. 30–42, abr. 2003.

SILVA, I. D. C.; SILVA, I. P. Autoria em produção de vídeos uma experiência com alunos dos projetos integradores do curso de Física licenciatura da UFAL. **Revista Científica do IFAL**, v. 1, n. 3, p. 21-32, 2011.

SILVA, J. L. da; SILVA, D. A. da; MARTINI, C.; DOMINGOS, D. C. A.; LEAL, P. G.; BENEDETTI FILHO, E.; FIORUCCI, A. R. Utilização de Vídeos Didáticos nas Aulas de Química do Ensino Médio para Abordagem Histórica e Contextualizada do Tema Vidros. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 4, p. 189-200, nov. 2012.

SILVA, W. M.; MOURA, A. L.; BATINGA, V. T. S. **Análise de uma sequência didática para abordagem do conteúdo de reações químicas**. In: Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – JEPEX 2013, UFRPE: Recife, 09 a 13 de dezembro.

TAMIR, P. How are the laboratories used? **Journal of Research in Science Teaching**, v. 14, n. 4, p. 311-216, 1977.

UNESCO. **Estratégias de ensino a distância em resposta ao fechamento das escolas devido à COVID-19**. Nota Informativa n° 2.1: Setor de Educação, abr. 2020.

WATANABE, A.; BALDORIA, T.; AMARAL, C. L. C. O Vídeo como Recurso Didático no Ensino de Química. **Novas Tecnologias na Educação**, v. 16, n. 1, jul./2018.

XIAO, C.; LI, Y. 2020. Analysis on the Influence of Epidemic on Education in China. In: DAS, Veena; KHAN, Naveeda (ed.). Covid-19 and Student Focused Concerns: Threats and Possibilities, **American Ethnologist website**, 1 maio 2020.

ZANON, D. A. V., FREITAS, D. A aula de ciências nas séries iniciais do ensino fundamental: ações que favorecem a sua aprendizagem. **Ciência & Cognição**, v. 10, p. 93-103, 2007.

CAPÍTULO 3

A INFLUÊNCIA DE ATIVIDADES EXPERIMENTAIS NO CONTEÚDO DE OXIRREDUÇÃO PARA O 2º ANO DO ENSINO MÉDIO

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 15/09/2021

Fernanda Meneses Amaral

Graduada em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/3781016060746283>

Maria Sorileide Costa Teixeira

Graduada em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/3658104768509330>

Rothchild Sousa de Moraes Carvalho Filho

Mestrando em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina - PI
<http://lattes.cnpq.br/9786031107457486>

Antônia Flávia Silva Magalhães

Graduada em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/3658976200084671>

Maria Tamires Cordeiro Pereira

Graduada em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/0706680091009921>

Maria Fabiana Araujo da Silva

Graduada em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/6004185926543461>

Ana Kerly Oliveira de Brito

Mestranda em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/6289892353818121>

Patrícia Teixeira da Silva

Graduada em Química – Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/4961177971360553>

RESUMO: O presente estudo relata como as aulas práticas influenciam no ensino de química e ao mesmo tempo descreve a importância no processo de ensino-aprendizagem como ferramenta facilitadora e motivadora do mesmo. Este trabalho objetivou realizar atividades experimentais relacionadas aos conteúdos de oxirredução e pilhas, utilizando materiais de baixo custo e de fácil acesso, auxiliando na compreensão da teoria. Inicialmente foi aplicada uma avaliação diagnóstica a fim de avaliar a metodologia utilizada pelo professor e a opinião dos alunos sobre a disciplina e outra depois da aplicação da pesquisa, de modo a fazer a análise quanto ao aproveitamento dos alunos. Por intermédio da análise dos questionários percebe-se que a atividade experimental na disciplina de química é necessária, pois a compreensão da teoria se torna mais fácil e o aluno sente-se motivado a aprender.

PALAVRAS-CHAVE: Atividades experimentais, Reações de oxirredução, Influência de aulas práticas.

THE INFLUENCE OF EXPERIMENTAL ACTIVITIES IN THE CONTENT OF OXIDATION-REDUCTION FOR THE SECOND GRADE OF HIGH SCHOOL

ABSTRACT: The present study reports how practical classes influence teaching chemistry and at the same time describes the importance in the teaching-learning process as a facilitating and motivating tool of the same. This research aimed to perform oxidation-reduction and batteries experiments in the laboratory, using materials of low cost and easy access, aiding in the understanding of the theory. Initially a diagnostic evaluation was applied to evaluate the methodology used by the teacher and the students' opinion about the discipline and another one was applied after the application of the research, in order to make the analysis regarding the students' progress. Through the analysis of the questionnaires it is possible to notice that the experimental activity in the discipline of chemistry is necessary, since it facilitates the understanding of the theory and the student feels motivated to learn.

KEYWORDS: Experimental activities, Oxidation-reduction reactions, influence of practical classes.

INTRODUÇÃO

O ensino de química oportuniza ao aluno a compreensão das transformações que ocorrem no mundo físico de forma ampla e integrada, permitindo o desenvolvimento da capacidade de observar e indagar os acontecimentos presentes no seu cotidiano, construindo um olhar do mundo mais estruturado e menos fragmentado. Porém, diversos estudos e pesquisas revelam que atualmente a disciplina de química é ensinada de forma superficial e tradicional, totalmente desvinculada do cotidiano e da realidade em que os estudantes se encontram (BRASIL, 2000; SANTANA, 2012).

A separação entre a teoria e a prática experimental continua sendo um desafio que precisa ser enfrentado com determinação na educação. O ensino de química no ensino médio ainda sofre com a divisão desses dois métodos, e isso não é contrário quando consideramos o desenvolvimento do conhecimento referente à disciplina de química. Ensinar a eletroquímica por meio de aulas práticas é de fundamental importância para o entendimento de fenômenos que ocorrem em nosso cotidiano e que passam quase sempre despercebidos (ARAÚJO *et al.*, 2012). Nessa perspectiva, os Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio (PCNEM) enfatizam a utilização de experimentos como técnica de explanar diversos assuntos por fazerem parte da vida, da escola e do cotidiano de todos (BRASIL, 2002).

As atividades experimentais integram uma orientação didático-pedagógica considerável, as quais podem melhorar o interesse dos alunos. Tais atividades não necessitam ser unicamente realizadas em um laboratório com roteiros seguidos à risca, e sim, partindo de uma dificuldade ou indagação a ser respondida, a fim de instigar o aluno a buscar uma solução e desenvolver seu senso crítico para um determinado problema (FERREIRA *et al.*, 2010; BRASIL, 2002).

Diante da realidade das escolas públicas, que em sua maioria não possuem

laboratório e equipamentos, é incorreto afirmar que é impossível realizar experimentos com os alunos, pois a experimentação pode suceder-se na própria sala de aula, com materiais alternativos e de baixo custo. Assim, não é preciso ter um laboratório completo para alcançar resultados significativos no ensino, e sim, é necessário que as atividades práticas sejam planejadas e aplicadas, para melhor entendimento do conteúdo abordado (GALIAZZI *et al.*, 2001; SUOTA e WISNIEWSKI, 2008).

Nesse sentido a experimentação se encaixa como uma excelente estratégia de ensino, e muitos professores acreditam que tal atividade facilita a aprendizagem dos alunos, porém devido a diversos fatores ainda é pouco utilizada (SILVA e NEVES, 2006).

Segundo Ataíde (2010, p. 23), esses fatores podem ser:

[...] de natureza filosófica (a realização de atividades experimentais de forma livre ou sem orientação); natureza cognitiva (a adequação ou não das atividades experimentais às habilidades dos estudantes na escola) e de natureza pedagógica (o espaço físico como os laboratórios, condições dos materiais como vidrarias, reagentes e preparação de professores).

Dos aspectos anteriormente citados, o de natureza pedagógica é o mais ressaltado por docentes em atividades. Alguns professores destacam a falta de laboratório, a inexistência de reagentes e materiais, e uma deficiência na preparação para este tipo de atividade como sendo os principais obstáculos para o aspecto citado (SILVA e NEVES, 2006).

Os experimentos propiciam aos discentes a oportunidade de praticar, registrar, interagir com os colegas, pensar, construir, analisar e explicar as hipóteses, argumentando com o docente em todas as etapas do experimento (FRANCISCO *et al.*, 2008). Os temas oxirredução e pilhas fazem parte da eletroquímica, conteúdo programático do 2º ano do ensino médio da disciplina de química, várias situações do cotidiano podem ser entendidas ao estudar estas transformações que envolvem a transferência de elétrons.

Pesquisas sobre a concepção dos discentes do ensino médio com relação a reações de oxirredução e pilhas, divulgadas nas últimas décadas, constataram que ainda que muitos estudantes possam resolver problemas quantitativos em eletroquímica, como pode se observar nos exames de química, poucos são capazes de responder questões qualitativas que exige um conhecimento mais profundo (CAMEL e PACCA, 2004). Tendo em vista essa dificuldade é de fundamental importância, ao tratar sobre esses temas, realizar aulas experimentais para que os alunos possam entender melhor e de forma mais abrangente os processos que ocorrem durante as reações de oxirredução e os que ocorrem nas pilhas.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo verificar o desenvolvimento do processo de ensino-aprendizagem de alunos relacionados aos conteúdos oxirredução e pilhas por meio do desenvolvimento de atividades experimentais, relativo ao 2º ano do ensino médio, em uma escola da rede estadual da cidade de Piracuruca-PI. O trabalho foi realizado de duas formas distintas, em umas das turmas foram realizadas apenas aulas

teóricas e na outra, aulas teóricas aliadas a atividades experimentais. Para realização dos experimentos utilizou-se materiais de fácil acesso e baixo custo, com o objetivo de proporcionar aulas mais atrativas e fazer um comparativo entre as duas formas de metodologia, por meio de um questionário aplicado.

METODOLOGIA

A presente pesquisa foi realizada em uma escola da rede estadual pública de ensino, em duas turmas do segundo ano do ensino médio. O percurso metodológico utilizado foi implantado em quatro etapas. As etapas realizadas são descritas no Fluxograma 1.

1ª Etapa

- Visita a instituição de ensino, onde foi analisado se a mesma apresentava condições adequadas para a aplicação da pesquisa;
- Escolha das turmas: 2º ano "B" do turno vespertino com o total de 28 alunos e 2º ano "C" do turno noturno com o total de 26 alunos.

2ª Etapa

- Aplicou-se nas duas turmas uma avaliação diagnóstica com cinco questões objetivas, com o intuito de analisar a habilidade dos alunos sobre a disciplina de química, a metodologia utilizada pelos professores de cada turma e a opinião dos alunos sobre a utilização de aulas experimentais, como mostra o Anexo I.

3ª Etapa

- Esta etapa foi realizada de forma diferenciada nas duas turmas:
 - Na turma do 2º ano "B" realizaram-se apenas aulas teóricas;
 - No 2º ano "C" foram realizadas aulas teóricas aliadas a aulas experimentais, durante as aulas realizou-se três experimentos;
 - Em ambas as turmas foram abordados os mesmos conteúdos, sendo eles: número de oxidação, balanceamento de reações de oxirredução e pilhas ou células eletroquímicas.

4ª Etapa

- Com o propósito de verificar o aprendizado dos alunos com relação aos conteúdos abordados durante as aulas e de comparar a aprendizagem entre ambas as turmas, aplicou-se uma avaliação diagnóstica com cinco questões (uma objetiva e quatro subjetivas), onde foram utilizadas metodologias diferentes, como mostra o Anexo II.

Fluxograma 1: Percurso metodológico utilizado.

ATIVIDADES EXPERIMENTAIS REALIZADAS EM SALA DE AULA

- Reação de oxidação da glicerina pelo permanganato de potássio

Materiais e reagentes: um cadinho; uma colher de sopa; permanganato de potássio em pó (marca Farmax) e glicerina líquida (marca UNIPHAR).

Procedimento experimental: colocar no centro do prato uma porção de permanganato de potássio equivalente a meia colher de sopa e adicionar quatro gotas de glicerina líquida sobre o permanganato de potássio. Observar o que acontece, anotar e discutir a reação ocorrida.

- Pilha de limão

Materiais e reagentes: fios elétricos de cobre; quatro moedas de cobre; quatro cliques de zinco tamanho 1 da marca ACC; uma lâmpada LED; uma faca e quatro limões.

Procedimento experimental: conectar os fios, uma ponta na moeda e outra no clipe, deixando dois fios com uma ponta desconectada, um com a moeda e o outro com o clipe; em cada limão fazer dois pequenos cortes, enfiar uma moeda de cobre e um clipe de zinco em cada limão (os metais não podem se tocar), conectando cada limão entre si, ligar no LED as extremidades dos fios não conectados e por fim se o LED ascende ou não.

- Pilha de coca cola

Materiais e reagentes: fios elétricos de cobre; três placas de cobre; seis cliques de zinco tamanho 6, marca ACC; uma lâmpada LED; três béqueres de 100 mL e um refrigerante de sabor coca-cola original da empresa Coca-cola *Company* de 350 mL.

Procedimento experimental: conectar os fios, uma ponta na placa de cobre e a outra em dois cliques, deixar dois fios com uma ponta desconectada, um com a placa de cobre e o outro com dois cliques; colocar o refrigerante em cada copo, em seguida mergulhar em cada um uma placa de cobre e dois cliques (os metais não podem se tocar), conectando os

copos entre si, ligar no LED as extremidades dos fios não conectados e observar se o LED ascende ou não.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

De início realizou-se a aplicação da primeira avaliação diagnóstica para avaliar a relação dos alunos com a disciplina de química, a metodologia utilizada pelo professor e a opinião dos discentes sobre aulas experimentais. Participaram da avaliação 22 alunos do 2º ano “B” e 19 alunos do 2º ano “C”.

A Figura 1 apresenta os resultados da primeira pergunta realizada aos alunos de ambas as turmas, onde foram questionados se gostam de estudar química.

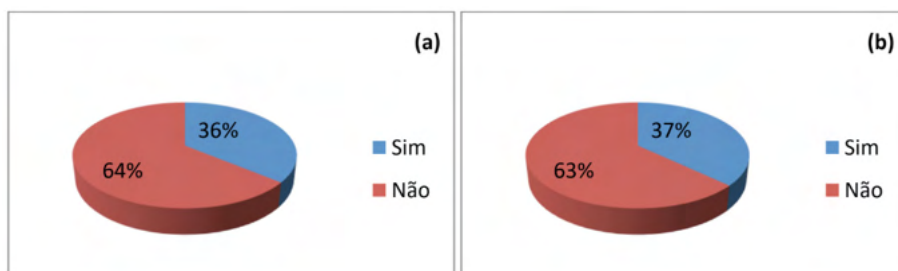


Figura 1: Percentual de alunos que gostam de estudar química – (a) 2º ano “B”; (b) 2º ano “C”.

Ao analisar o gráfico (a) desta figura nota-se que 64% dos alunos responderam que não gostam de estudar química e praticamente a mesma porcentagem pode ser observada no gráfico (b), onde 63% dos alunos do 2º ano “C” concordam com a mesma resposta dos alunos da outra turma.

Segundo Silva (2011), das disciplinas ministradas no ensino médio, a química é citada como uma das mais difíceis e complicadas para estudar, e que sua dificuldade aumenta por ser complexa. Os alunos alegam a necessidade de memorizar fórmulas, propriedades e equações químicas. Desta forma é grande a responsabilidade do professor, que tem o papel de desmistificar o que os alunos pensam sobre esta ciência.

A Figura 2 apresenta o resultado de quando os discentes foram questionados sobre a importância da química no seu dia-a-dia.

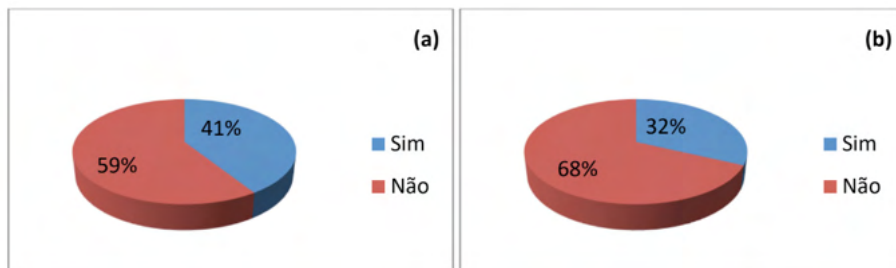


Figura 2: Percentual da opinião dos alunos sobre a importância da química em seu dia-a-dia – (a) 2º ano “B”; (b) 2º ano “C”.

De acordo com o gráfico (a) da Figura 2, é possível ver que apenas 41% dos alunos da turma “B” consideram a química importante e um resultado de aproximadamente 10% menor pode ser visto no gráfico (b), em que apenas 32% dos alunos da turma “C” concordam com a turma “B”. A grande maioria dos alunos não considera a química importante, mas segundo Cardoso e Colinvaux (2000) o estudo da química tem sua importância, pois possibilita ao homem o desenvolvimento de uma visão crítica do mundo que o cerca, podendo analisar, compreender e empregar esta ciência no cotidiano, tendo condições de entender e intervir em circunstâncias que colaboram para a deterioração de sua qualidade de vida.

A Figura 3 mostra os resultados de quando os discentes foram questionados sobre a metodologia que é mais utilizada pelo professor.

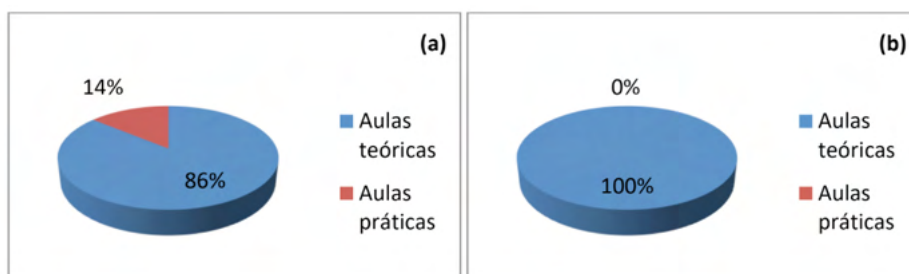


Figura 3: Gráficos, em percentual, a respeito da metodologia mais utilizada pelo professor durante as aulas de química – (a) 2º ano “B”; (b) 2º ano “C”.

Analisando o gráfico (a), verifica-se que 86% dos alunos da turma “B” disseram que o professor se utiliza de aulas teóricas, já na turma “C” 100% dos alunos responderam que o professor tem como metodologia apenas aulas teóricas, como pode ser visualizado no gráfico (b).

Muitas pesquisas na área do ensino de química apontam que a experimentação é pouco utilizada pelos professores devido à falta de laboratório, equipamentos, tempo,

dentre outros recursos. Para Schutz (2009) é incoerente justificar o pouco uso de atividades experimentais pela falta de recursos, pois não é necessário ter um laboratório e equipamentos sofisticados, as aulas experimentais podem ser realizadas com a utilização de materiais alternativos, uma opção viável para suprir a falta de laboratório. Porém como mostram diversas pesquisas, os professores não buscam essa alternativa para a realização de aulas experimentais e acabam utilizando a mesma metodologia de sempre, apenas aulas teóricas.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de quando os discentes foram questionados sobre como classificam a importância de aulas experimentais.

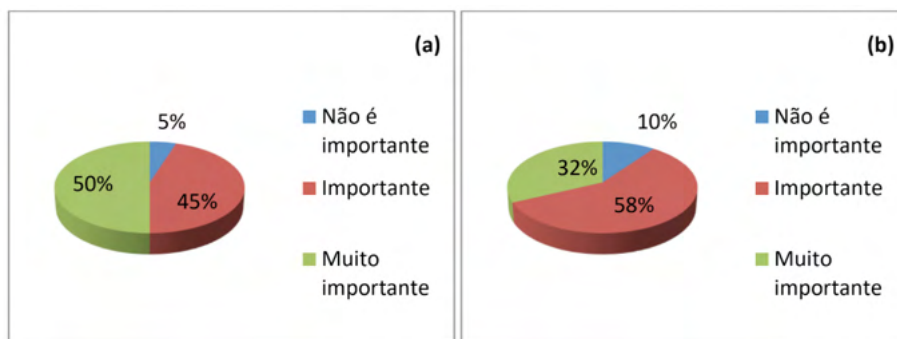


Figura 4: Gráficos, em percentual, sobre como os alunos classificam a importância de aulas experimentais – (a) 2º ano "B"; (b) 2º ano "C".

Ao examinar os gráficos (a) e (b) da Figura 4, verifica-se que a grande maioria dos alunos de ambas as turmas classifica como importante ou muito importante a utilização de aulas experimentais. Ferreira *et al.* (2010) diz que a experimentação no ensino de química é um recurso pedagógico importante que auxilia na construção de conceitos.

A Figura 5 apresenta os resultados a respeito do seguinte questionamento aos alunos se é mais fácil aprender os conteúdos de química por meio de aulas experimentais.

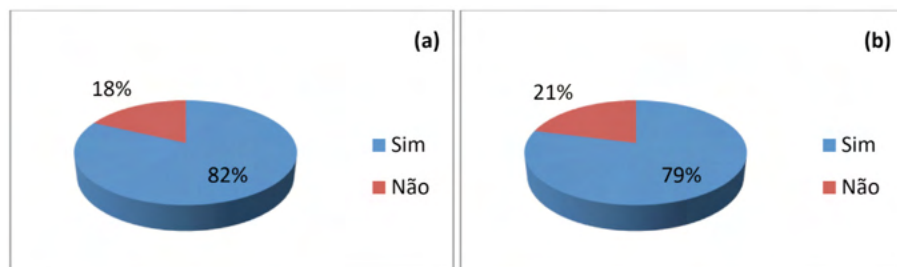


Figura 5: Percentual da opinião dos alunos sobre a utilização de aulas experimentais para facilitar a aprendizagem – (a) 2º ano "B"; (b) 2º ano "C".

O gráfico (a) mostra que 82% dos alunos da turma “B” acham que seria mais fácil aprender os conteúdos de química por meio de aulas experimentais, um resultado parecido pode ser observado no gráfico (b) onde 79% dos discentes também confirmam essa resposta. As respostas dos alunos é facilmente justificada, pois segundo Castoldi e Polinarski (2009), uma aula aliada a recursos didático-pedagógicos, como as aulas experimentais, torna-se mais motivadora e menos trabalhosa, quando comparada com a aula tradicional. À medida que essa aula sucede de uma forma diferente e menos cansativa proporciona ao aluno o anseio de aprender.

Segundo Francisco Jr, Ferreira e Hartwing (2008) as atividades experimentais podem estreitar o elo entre motivação e aprendizagem, e espera-se que o envolvimento dos alunos seja mais vívido e, com isso, acarrete evoluções em termos conceituais. Para Silva (2011), os professores de química devem romper com o ensino tradicional, utilizando aulas práticas como uma de suas metodologias de ensino, pois o uso deste recurso além de fazer uma ligação entre teoria e prática, torna o aluno um agente ativo na construção do conhecimento.

Diante do resultado da primeira avaliação diagnóstica, verificou-se que a maioria dos alunos não possui afinidade com a química e não a veem como importante para o seu dia-a-dia, mas vale ressaltar que isso ocorre devido a falta de recursos didáticos e principalmente a metodologia utilizada pelo professor. Arroio *et al.* (2006) afirma que o modo como a química é abordada nas escolas contribui bastante para a falta de interesse dos alunos, já que os conteúdos são repassados de forma puramente teórica e, portanto, entediante para a maioria deles. Esses fatores evidenciam a problemática deste trabalho, que visa, através da inserção de práticas experimentais, despertar o interesse e atração dos alunos pela disciplina.

Na terceira etapa deste trabalho buscou-se comparar o desenvolvimento das duas turmas aplicando metodologias diferentes em cada uma. Na turma do 2º ano “B” os conteúdos foram abordados apenas de maneira teórica e na turma do 2º ano “C” foram trabalhados de forma teórica e prática. A metodologia utilizada foi avaliada por meio de uma avaliação diagnóstica, com uma questão objetiva e quatro questões subjetivas, da qual participaram 22 alunos da turma “B” e 19 alunos da turma “C”. As questões presentes na avaliação e seus resultados estão representados a seguir.

As Figuras 6 e 7 apresentam os resultados da segunda avaliação diagnóstica, onde verificou-se as metodologias utilizadas durante a pesquisa, questionando os alunos sobre os conteúdos abordados.

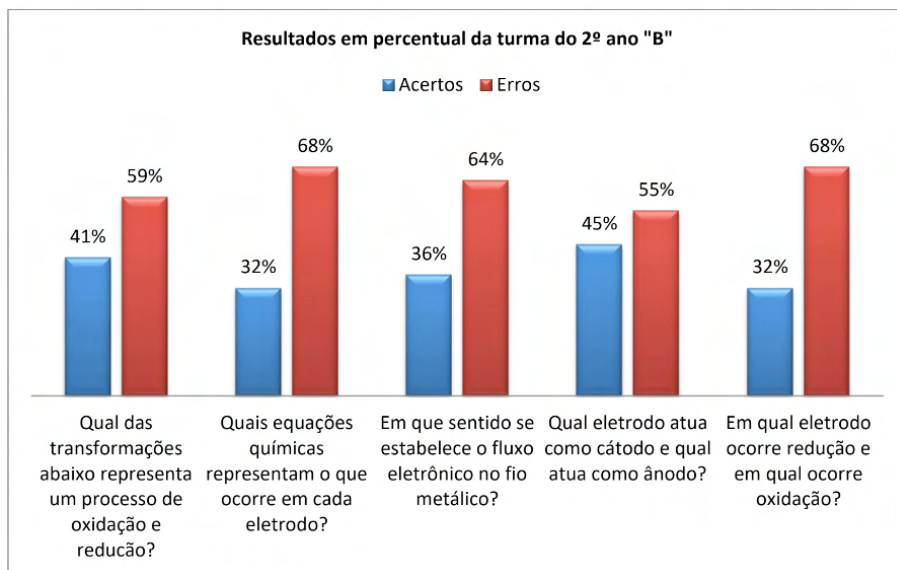


Figura 6: Resultados da segunda avaliação diagnóstica da turma do 2º ano "B".

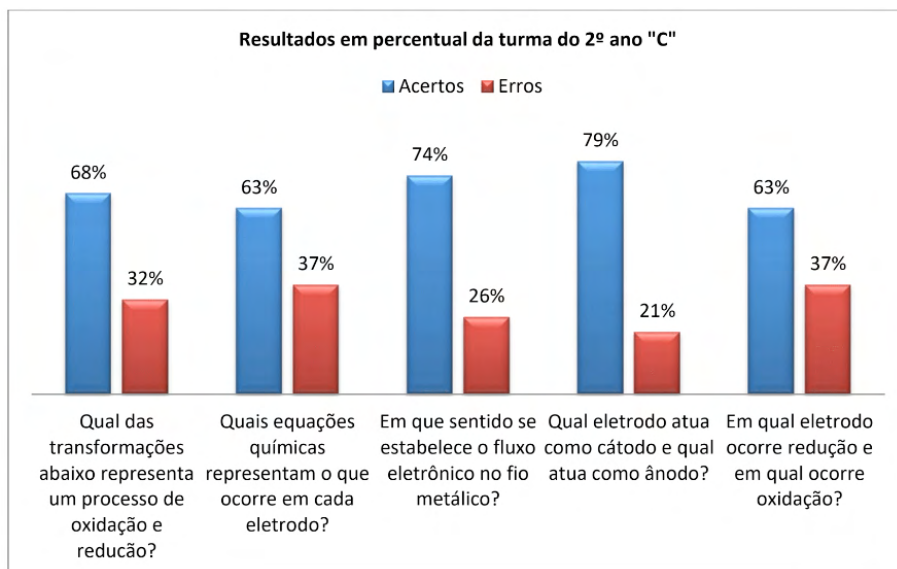


Figura 7: Resultados da segunda avaliação diagnóstica da turma do 2º ano "C".

Avaliando as Figuras 6 e 7, quando os alunos são questionados sobre qual transformação representa um processo de oxidação e redução (as transformações podem ser vistas no Anexo II) é possível observar que na turma "B" 41% dos alunos responderam de forma correta, já na turma "C" houve um aumento significativo na quantidade de acertos, onde 68% conseguiram responder de forma correta. Analisando os gráficos percebe-se a diferença de resultados entre as duas turmas, tal diferença está relacionada a utilização de

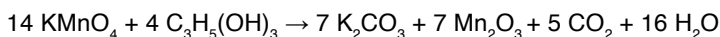
prática experimental na turma “C”, na qual foi realizado o experimento “Reação de oxidação da glicerina pelo permanganato de potássio”.

O experimento realizado pode ser observado na Figura 8:



Figura 8: Oxidação da glicerina pelo permanganato de potássio.

O permanganato é um forte agente oxidante, neste experimento é possível observar a oxidação da glicerina, que é representada na seguinte reação:



Analisando o percentual de respostas da segunda pergunta nas Figuras 6 e 7, de quando os alunos foram questionados sobre quais equações químicas representam o que ocorre em cada eletrodo presente na questão apenas 32% da turma “B” responderam de forma correta, enquanto que na turma “C” 63% da turma responderam corretamente. Ainda nos gráficos das Figuras 6 e 7 pode-se observar os resultados da terceira pergunta, sobre em que sentido se estabelece o fluxo eletrônico no fio metálico, nos quais se observa que 36% dos alunos da turma “B” responderam corretamente, na turma “C” o resultado foi bem superior, 74% dos alunos responderam de forma correta.

Observando o percentual de respostas da quarta questão nas Figuras 6 e 7, verifica-se que 45% dos alunos da turma “B” responderam corretamente quando perguntados sobre qual eletrodo atua como cátodo e qual atua como ânodo, na turma “C” 79% dos alunos responderam de forma correta. Analisando os dados da quinta pergunta presentes nos gráficos das Figuras 6 e 7, observa-se que 45% dos alunos da turma “B” responderam corretamente quando questionados sobre em qual eletrodo ocorre redução e em qual ocorre oxidação, já na turma “C” 79% dos alunos responderam de forma correta.

Quando analisados os resultados obtidos nas questões 2, 3, 4 e 5 com relação aos conhecimentos adquiridos pelos alunos, é notável a diferença entre as duas turmas, tal

diferença está relacionada à utilização de metodologias diferentes. Os resultados foram mais positivos na turma “C”, onde houve a realização de duas práticas “Pilha de limão” e “Pilha de coca cola”, como pode ser observado na Figura 9.

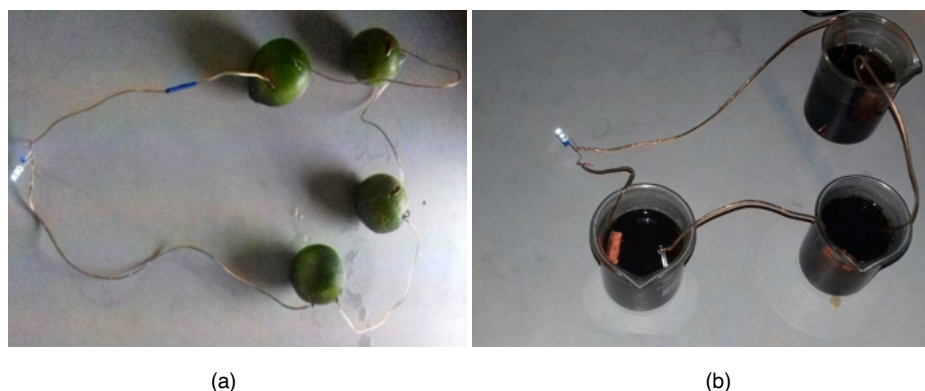
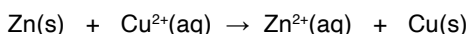


Figura 9: Experimentos realizados em sala de aula – (a) Pilha de limão; (b) Pilha de coca cola.

Nesses dois experimentos foi possível ver e entender de forma mais clara os processos que ocorrem em uma pilha, entender as equações químicas que ocorrem em cada eletrodo, além de observar durante o experimento o processo de oxidação do zinco e redução do cobre, como mostra a reação abaixo:



Ainda na realização dos dois experimentos foi possível identificar os eletrodos de uma célula eletroquímica, entender quando ocorre redução e quando ocorre oxidação e também aprender em qual direção os elétrons fluem. Considerando os dados analisados é fato indicar que a experimentação é uma ferramenta indispensável para auxiliar no processo ensino aprendizagem dos diferentes conceitos da eletroquímica que foram abordados.

Segundo Moreira e Porto (2010) a qualidade do ensino de química deve estar associada a uma metodologia de ensino com destaque para a experimentação, pois assim, o discente amplia seu potencial e materializa os assuntos abordados em sala de aula. Nessa perspectiva a experimentação no ensino de química desempenha um papel importante, porque estes apresentam a prática da teoria, fazendo com que o aluno associe os experimentos à sua realidade, facilitando a compreensão de assuntos complexos.

CONCLUSÃO

Com a análise dos questionários e o desenvolvimento das práticas é possível concluir que os conceitos de oxidação e redução são mais facilmente entendidos quando se existe um elemento contextualizador, e que os experimentos, mesmo que sejam simples possibilitam ao discente desenvolver melhor a teoria e também relacionar os conceitos

eletroquímicos aos acontecimentos do cotidiano.

Ao fazer uma análise geral das cinco perguntas em relação ao conhecimento adquirido pelos alunos após as aulas ministradas, é nítida a diferença de resultados entre as duas turmas, nas quais foram utilizadas metodologias diferentes, 73,5% dos alunos do 2º ano “C” responderam de forma correta, enquanto apenas 40% dos alunos da turma “B” responderam corretamente. Levando em consideração os dados obtidos, fica provado que as aulas experimentais são indispensáveis para o ensino de eletroquímica.

É importante lembrar que independente do conteúdo abordado, as atividades práticas despertam o interesse dos alunos. A experimentação deve ser sempre utilizada como uma ferramenta importante no ensino de química, pois além de tornar a aula prazerosa, torna a aprendizagem dinâmica, possibilitando aos alunos uma melhor compreensão entre a prática e a teoria. Além disso, as aulas experimentais possibilitam ao discente uma melhor assimilação e aplicação dos conteúdos abordados com o seu cotidiano.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, S. M. F.; SILVA, J. S.; LORENZO, J. G. F.; SANTOS, S. R. B.; SANTOS, M. L. B.; MONTEIRO, H. C. Confecção de celas galvânicas com materiais de baixo custo para otimização de aulas sobre reações de oxirredução e eletroquímica no ensino médio. VII CONNEPI, Tocantins, 2012.

ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; WEBER, K. C.; HOMEM-DE-MELO, P.; GAMBARDELLA, M. T. P. e SILVA, A. B. F. O show da Química: motivando o interesse científico. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 173-178, 2006.

ATAIDE, M. C. E. S. Experimentos que geram rejeitos químicos com metais pesados em escolas da educação básica. 2010. Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências Naturais e Matemática do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. Parâmetros Curriculares Nacionais – Ensino Médio. Brasília: 2002.

BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Médio e Tecnológica. Parâmetros Curriculares Nacionais (Ensino Médio). Brasília: MEC, 2000.

CAMEL, N. J. C.; PACCA, J. L. A. As concepções da Condução Elétrica e o funcionamento da pilha. IX Encontro Nacional de Pesquisa em Ensino de Física, 2004. Disponível em: <<http://www.sbfl.sbfisica.org.br/ eventos/epef/ix/sys/resumos/pdf>>. Acesso em: 20 de agosto de 2016.

CARDOSO, P. S.; COLINVAUX, D. Explorando a motivação para estudar Química. Química Nova, v. 23, n. 3, p. 401 - 404, 2000.

CASTOLDI, R.; POLINARSKI, C. A. A Utilização de Recursos Didático-Pedagógicos na Motivação da Aprendizagem. Anais do II Simpósio Nacional de Ensino de Ciência e Tecnologia, 2009.

3- Qual a metodologia mais utilizada pelo professor durante as aulas de Química?

() Aulas teóricas () Aulas práticas

4- Como você classifica a importância de aulas experimentais?

() Não é importante () Importante () Muito importante

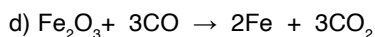
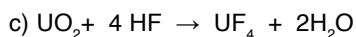
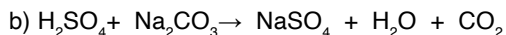
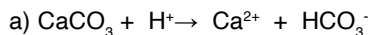
5- Você acha que seria mais fácil aprender os conteúdos de química por meio de aulas experimentais?

() Sim () Não

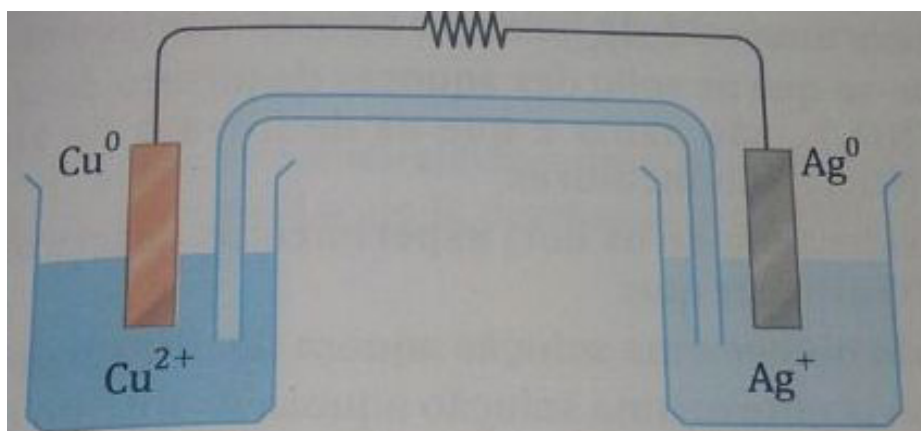
Anexo II

SEGUNDA AVALIAÇÃO DIAGNÓSTICA

1- Qual das transformações abaixo representa um processo de oxidação e redução?



- A figura abaixo ilustra uma pilha na qual se verifica que durante o funcionamento há desgaste da placa de cobre e depósito de metal sobre a placa de prata. Utilize a figura abaixo para responder as questões 2 à 5.



2- Quais equações químicas representam o que ocorre em cada eletrodo?

- 3- Em que sentido se estabelece o fluxo eletrônico no fio metálico?
- 4- Qual eletrodo atua como cátodo e qual atua como ânodo?
- 5- Em qual eletrodo ocorre redução e em qual ocorre oxidação?

CAPÍTULO 4

FABRICAÇÃO DE SABÃO ECOLÓGICO E ARTESANAL NO ALTO SERTÃO PARAIBANO: CONSCIÊNCIA AMBIENTAL ALIADA AO ENSINO DE QUÍMICA

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 18/11/2021

José Manuel Amancio da Silva

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Sousa – PB
<http://lattes.cnpq.br/4939768762073267>

Francisco Ferreira Batista

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Sousa – PB
<http://lattes.cnpq.br/1770714010728449>

Lucas Ferreira Batista

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Sousa – PB
<http://lattes.cnpq.br/6032458530121794>

Maíre Gomes de Meneses

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Sousa – PB
<http://lattes.cnpq.br/8905270316504574>

José Iran Filho

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Sousa – PB
<http://lattes.cnpq.br/5032431277729396>

Éricka Anulina Cunha de Oliveira

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
João Pessoa – PB
<http://lattes.cnpq.br/2916065549227352>

Pedro Nogueira da Silva Neto

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Monteiro – PB
<http://lattes.cnpq.br/6825754825385936>

Polyana de Brito Januário

Instituição Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba
Sousa – PB
<http://lattes.cnpq.br/6595653050039787>

RESUMO: O presente trabalho relata sobre os malefícios do descarte inapropriado do óleo de cozinha e a importância da reciclagem do resíduo, informes transmitidos para a sociedade através de uma ação social com o intuito de conscientizar a população sobre os males do descarte e o benefício da reciclagem do material, além de contextualizar o ensino de química com o objetivo de incentivar o interesse dos discentes pelo ensino da ciência. Este trabalho foi desenvolvido por discentes do curso de Licenciatura em Química do IFPB – Campus Sousa em parceria com a escola ECI Mestre Júlio Sarmento pertencente a cidade de Sousa-PB, sendo desenvolvido em 4 turmas do terceiro ano da escola. Com o apoio dos estudantes e a colaboração de vizinhos e lanchonetes, reuniu-se um montante de cerca de 40 L do óleo de cozinha, o qual foi destinado a produção de sabão artesanal rendendo 37 kg do material.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo, Contextualizar, Ensino de Química, Óleo de Cozinha

MANUFACTURE OF ECOLOGICAL AND HANDICRAFT SOAP IN THE HIGH SERTÃO PARAIBANO: ENVIRONMENTAL AWARENESS ALLIED TO THE TEACHING OF CHEMISTRY

ABSTRACT: The present article reports on the harmful effects of improper disposal of cooking oil and the importance of recycling waste, reports transmitted to society through social action with the aim of making the population aware of the evils of disposal and the benefit of recycling the material, in addition to contextualizing the teaching of chemistry in order to encourage the interest of students in the teaching of science. This work was developed by students of the Chemistry Degree course at IFPB - Campus Sousa in partnership with the ECI Mestre Júlio Sarmiento school belonging to the city of Sousa-PB, being developed in 4 classes of the third year of the school. With the support of students and the collaboration of neighbors and cafeterias, an amount of about 40 L of cooking oil was collected, which was used to produce handmade soap yielding 37 kg of the material.

KEYWORDS: Residue, Contextualize, Teaching Chemistry, Cooking Oil.

1 | INTRODUÇÃO

No momento atual ensinar química tem se tornado uma ação difícil, visto a grande dificuldade dos alunos em aprender o conteúdo, além de alegarem que desenvolver esse conhecimento não é importante para sua vida no meio social. Na visão da maioria dos estudantes a química como disciplina é de difícil compreensão, destacando a falta de interesse pela disciplina como maior dificuldade encontrada no desenvolvimento da aprendizagem, esse desinteresse relatado pelos discentes está relacionado com a forma como o ensino de química vem sendo abordado em sala de aula.

Em comum a acordo com Rocha e Vasconcelos (2016), o ensino de química e de outras ciências exatas geram uma sensação de desconforto aos estudantes devido as dificuldades existentes no processo de aprendizagem, tendo em vista que tal ensino comumente segue de maneira tradicional, descontextualizado e não interdisciplinar, dessa forma gerando um grande desinteresse dos alunos pela matéria, além de dificuldades para aprender e relacionar o conteúdo com o cotidiano.

Um método de ensino que se baseia apenas na memorização sem utilizar de meios que contextualizem os conteúdos com o cotidiano do aluno, se trata de uma metodologia enfadonha e que não condiz com o perfil dos estudantes do século XXI, gerando repulsão por partes dos alunos para com a disciplina. Conforme os PCN's (1997), o ensino de modo geral deve ser trabalhado almejando uma interação sociocultural do cotidiano extraescolar, utilizando-se de meios como jornais, revistas, filmes, entre outros, para imprimir sentido às atividades escolares e objetivando estimular o interesse do alunado.

O currículo de química é comumente trabalhado nas escolas brasileiras de forma conteudista, focando seu objetivo principal apenas em repassar o conhecimento para os alunos, sem haver uma preocupação em inovar as aulas, sem considerar o aluno como detentor de conhecimento prévio, considerando-o assim como uma "tábula rasa" a quem o

professor irá depositar seus conhecimentos.

A interação do aluno em sala de aula deve ser realizada para que possa ser desenvolvido o ensino-aprendizagem de química de maneira efetiva, esta interação pode ser feita introduzindo o cotidiano do alunado no planejamento da aula, com a utilização de mídias de comunicação e/ou entretenimento que são muitos presentes na vida do alunado.

Outra forma muito importante e que pode ser usada com o intuito de buscar com que o discente interaja na aula é promover a curiosidade, esta, por sua vez, pode ser alcançada através da experimentação, pois ao ser utilizada sempre atrai a atenção dos estudantes. Segundo Livramento et al (2019), o uso da experimentação no ensino de química é de suma importância para o processo de ensino-aprendizagem, visto que ao utilizar esta metodologia ao invés do aluno apenas decorar fórmulas, ele irá adquirir conhecimentos significativos para sua vida.

A experimentação é pôr em prática toda a teoria vista em sala de aula, dessa forma além de fugir da monotonia, ao observar os conceitos químicos em prática os discentes, porventura, também assimilam melhor o conteúdo. No entanto, para uma atividade experimental ser efetiva esta deve ser bem planejada de maneira que não apenas se realize os experimentos sem se preocupar com os conhecimentos almejados. Conforme Porto et al (2011), alguns professores não compreendem que a experimentação por se só, favorece, mas não garante o aprendizado significativo dos alunos.

Entretanto, segundo Silva (2016), a construção do conhecimento pode ser enriquecida por meio de uma abordagem de atividades experimentais, tendo em vista que a formação do pensamento e das atitudes do sujeito são aprimoradas no decorrer da interação com os objetos. Ainda segundo o autor, a experimentação pode ser uma estratégia para a explicações de problemas reais que permitam uma contextualização e, portanto, estimular questionamentos que encaminhem à investigação.

A extensão universitária trata-se da transmissão do conhecimento obtido nas universidades para a população, sendo assim uma ponte que interliga o meio acadêmico a sociedade. Para Oliveira et al (2017), os programas e projetos de extensão universitária são espaços oportunos que proporcionam a troca de conhecimentos e experiências entre professores, estudantes e a população, dessa forma propiciando a desenvoltura de processos de ensino-aprendizagem a partir de práticas cotidianas; condições e estilos de vida; necessidades e problemas reais; deveres individuais e coletivos.

O estudante universitário está habituado ao meio acadêmico o qual ele está inserido, portanto, muitas vezes este desconhece a realidade social do público com o qual ele irá trabalhar, bem como o restante da população. Seguindo essa linha de pensamento, a extensão vem para suprir essa necessidade de conhecer a realidade da Sociedade, pois, de acordo com Menegon et al (2015) ela se configura como um processo educativo e científico e ao promove-la, reproduzimos um conhecimento de suma importância, viabilizando a relação transformadora entre Universidade e a Sociedade, uma práxis de conhecimento

acadêmico que esta alicerçada numa troca de saberes entre representantes sociais, que produzem os saberes populares, e pesquisadores científicos que tem por objetivos produzir e aplicar ciência.

No âmbito acadêmico, a extensão se trata de uma fonte de construção de conhecimento para os universitários, visto que esta possibilita a inserção dos estudantes a produção acadêmica e participação em eventos. Também proporcionando-os a adquirirem experiência, tanto na área específica do curso, quanto em relação aos saberes populares, e aprimoramento para a construção de um bom profissional e cidadão, aprendendo posturas e tomada de decisões necessárias para tais ocasiões.

Assim, a extensão universitária torna-se importante fonte de informações para o mundo acadêmico, possibilitando o desenvolvimento e as publicações de experiências extensionistas e pesquisas, as quais constituem importante ferramenta de divulgação de suas produções resultantes de projetos e de atividades de extensão universitária (MENEGON et al 2015)

Corroborando com essa ideia, Rodrigues et al (2013) destacam que no momento que a extensão universitária acontece, os acadêmicos saem da sua rotina de aula passando a praticar o que foi proposto nesta e se aproximando das pessoas, objetivando uma melhoria na qualidade da assistência prestada, sendo a mudança social um dos principais objetivos da extensão que promove melhoria na qualidade de vida das pessoas assistenciadas. Ainda segundo os autores o ensino rompe as barreiras da sala de aula, através da extensão, saindo do ambiente da Universidade, para que assim haja troca de informações provenientes do ambiente primordial, dessa forma o conteúdo passa a ser multi, inter e transdisciplinar.

Segundo Siqueira e Moraes (2008) “desde a antiguidade, relatam-se efeitos na saúde provocados pelas condições ambientais.” Ainda segundo os autores, vemos que isso implica de forma direta na vida humana:

Os problemas relacionados aos resíduos sólidos têm se avolumado nas sociedades contemporâneas, implicando a deterioração da qualidade de vida nos grandes centros urbanos. A degradação do meio ambiente natural não pode ser desvinculada de um contexto que inclui comprometimentos da saúde física, transtornos psicológicos e psiquiátricos, e desintegração social. (SIQUEIRA e MORAES, p.2118, 2008).

A prevenção ambiental é uma das mais importantes vantagens para a reciclagem, pois reduz o tamanho dos depósitos de lixo, diminui o consumo de matéria-prima, além de reduzir o preço do mercado, ocasionando uma economia para a população (LIMA NETO, 2016). A natureza se encontra em perfeito equilíbrio, esta tem a capacidade de tratar os resíduos naturais e até mesmo alguns resíduos produzidos pelo homem, no entanto, de acordo com Lopes (2007) ocorre uma sobrecarga do sistema natural, pois muitas das substâncias manufaturadas pelo homem não são biodegradáveis, ou seja, não se decompõe facilmente. Sendo assim, a reciclagem trata-se de uma forma de reaproveitamento desses

materiais, que seriam descartados no meio ambiente, com o intuito de economizar recursos naturais e, portanto, redução do preço dos materiais que serão produzidos por meio da reciclagem.

O processo de reciclagem do óleo de cozinha possui uma disseminação lenta, no Brasil, segundo Ferreira et al (2016) apenas 18% do óleo são reciclados, esta situação é ainda pior em proporções mundiais, pois apenas 1% de todo óleo mundial é destinado de forma adequada. A reutilização do óleo vegetal é uma atitude simples, porém trata-se de uma grande alternativa para a preservação do meio ambiente, podendo ser reaproveitado para fabricação de tintas, óleos para engrenagens, sabões, dentre outros (COSTA et al, 2015)

Wuillda et al (2016) afirmam que o ambiente natural está sofrendo com a exploração excessiva dos recursos naturais, comprometendo, assim, sua disponibilidade para as futuras gerações, portanto é evidente a necessidade da conscientização ambiental e social mediante as formas atuais de consumo e adoção de atitudes que minimizem os impactos ambientais. Sendo assim, é de fundamental importância disseminar os maléficos do descarte incorreto de resíduos sólidos no meio ambiente. De acordo com Lima Neto (2016), as aulas de química são oportunidades de evidenciar a relevância das consequências químicas da destinação inadequada do lixo, sendo essencial para que os alunos assimilem o conhecimento científico com a prática de conscientização ambiental.

Corroborando com esta ideia, Costa et al (2015) relatam que por meio da contextualização da Educação Ambiental, com enfoque para as escolas, pode-se inserir no cotidiano das pessoas a consciência necessária para contribuir para a preservação do meio ambiente. Portanto, a utilização de uma metodologia na qual se é abordada a contextualização e o cotidiano do aluno se faz necessária, para que dessa forma estes possam, além de aprender o conteúdo, também aprendam a relacionar esse aprendizado com situações problemas existentes em seu cotidiano que necessitam de uma intervenção da população.

Por esse motivo, é necessário e de extrema importância conscientizar alunos sobre a preservação do meio ambiente relacionando com a Química que eles estudam na escola de forma contextualizada, pois, como afirma Scafi (p.176, 2010).

“Contextualizar consiste em realizar ações buscando estabelecer a analogia entre o conteúdo da educação formal ministrado em sala e o cotidiano do aluno ou de sua carreira, de maneira a facilitar o processo de ensino-aprendizagem pelo contato com o tema e o despertar do interesse pelo conhecimento com aproximações entre conceitos químicos e a vida do indivíduo.” (SCAFI, p.176, 2010).

Para tanto, esse trabalho visa relatar a aplicação de um projeto de extensão intitulado “Fabricação de sabão artesanal a partir do óleo de cozinha nas escolas públicas do alto sertão paraibano” aplicado na Escola Cidadã Integral Mestre Júlio Sarmiento pertencente ao

município de Sousa-PB, o qual tinha como objetivo utilizar a produção de sabão artesanal e ecológico a partir do óleo de cozinha como uma ferramenta de ensino de química orgânica, além de divulgar os malefícios do descarte direto do resíduo no meio ambiente.

2 | METODOLOGIA

No que tange os procedimentos técnico empregados, posteriormente a aprovação do projeto de extensão foi realizado um levantamento acerca das referências bibliográficas existente visando a aquisição de conhecimentos sobre o tema. A posteriori, em parceria com a direção da Escola Estadual de ensino médio Mestre Júlio Sarmiento do Município de Sousa- PB, foram realizadas exposições junto aos alunos do ano final do ensino médio (cerca de 120 discentes), momento em que se utilizou da pesquisa descritiva para a coleta de dados através de observações.

Esse trabalho relata a construção e a desenvoltura de um movimento social desenvolvido por discentes do IFPB-Campus Sousa e aplicado com o intuito e mobilizar a população local, além de disseminar a importância do conhecimento químico para a cidadania. Tendo como objetivo conscientizar a população sobre o descarte do óleo de cozinha e a contextualização da química através da produção de sabão artesanal, pensou-se em desenvolver o projeto fundado por meios de debates da equipe realizadora que percebeu o quão necessário era a iniciativa.

Durante a idealização do projeto decidiu-se realizá-lo em turmas do término do ensino médio regular, visto que as reações e funções orgânicas presentes no processo de produção do sabão (saponificação) são abordados nesta série, portanto contextualizando o ensino de química com o cotidiano dos discentes. No primeiro contato com o público teve-se a preocupação de sensibilizar os alunos sobre o descarte do óleo de cozinha, os malefícios e o quão prejudicial o resíduo é ao meio ambiente. Em seguida os discentes foram indagados acerca do conhecimento prévio que dispunham sobre a forma ecologicamente correta de descarte ou reutilização do material.

Após a sensibilização dos estudantes foi pedido a eles que coletassem óleo de cozinha usado e divulgassem a respeito dos malefícios do descarte no resíduo em efluentes aquosos em suas casas, vizinhança, lanchonete, entre outros. Também foi criado um perfil para divulgação da iniciativa do projeto na rede social “Instagram” com o intuito de promover e abranger um maior número de pessoas, mediante a postagens sobre ações do projeto, história do sabão, processo químico de obtenção do sabão, dentre outras ações. Com um período de 2 meses de coleta do resíduo, realizou-se uma aplicação de uma aula experimental de saponificação em cada uma das quatro turmas de terceiro ano, contextualizando a química com o cotidiano do alunado.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a aplicação do projeto em turmas do terceiro ano do Ensino Médio na escola ECI Mestre Júlio Sarmento, foi possível, de início, perceber um grande interesse por parte dos alunos com a apresentação de como seria a aplicação do projeto. Ainda durante a apresentação, foi questionado aos estudantes se eles já haviam feito sabão ou se conheciam alguém que já tinha feito, tendo apenas um aluno com resposta positiva para o questionamento. No que tange a interrogativa de se eles conheciam uma maneira ecológica para descartar o resíduo do óleo de cozinha, seguem algumas respostas a seguir:

Aluno A: “Eu acho que fazer o sabão é uma boa maneira de não prejudicar o meio ambiente”

Aluno B: “Eu também concordo com o Aluno A, precisamos parar de descartar o óleo pelo ralo da pia, e fazer sabão é um ótimo jeito de acabar com isso.”

Para a realização da coleta do óleo foi observado que os estudantes não estavam buscando meios para finalização dessa etapa, portanto foram realizadas visitas semanais para estimular o interesse por parte dos discentes e incentivá-los a realizar a coleta do óleo. Durante as visitas, observava-se como ocorria a coleta do óleo (FIGURA 1), além de, solicitar aos discentes que a própria não se restringisse apenas em suas casas, expandindo-a e conscientizando os vizinhos e estabelecimentos. Ao concluir a fase de coleta obteve-se no total 40 L de óleo e por conseguinte, iniciou-se a etapa experimental de produção do sabão.



Figura 1 – Coleta do óleo.

Fonte – Autoral.

No que tange a realização dos experimentos, as turmas foram conduzidas, uma a uma, ao laboratório de Química da escola, e os mesmos eram divididos em grupos de até cinco ou seis pessoas, dependendo da demanda de alunos, onde cada grupo era responsável por uma estação de materiais. Uma breve explanação sobre a importância de

reutilizar o óleo, sobre a molécula da gordura e a reação de saponificação era realizada e após o fim da explicação, os alunos iniciavam a prática, sob a orientação de extensionistas do projeto, conforme visto na figura 2.



Figura 2 – Realização da atividade experimental

Fonte – Autoral.

Logo foi perceptível o quanto eles estavam engajados na participação da prática e seguiam à risca todos os procedimentos, vide o zelo em questionar se estavam fazendo da forma correta. Durante todo o procedimento, eles foram auxiliados pela equipe de extensionistas, sanando dúvidas de execução da ação e de cunho científico. Ao final da produção, pesou-se o sabão obtendo-se 37 quilos desse agente antisséptico, conforme figura 3.



Figura 3 – Sabão produzido pelos discentes.

Fonte – Autoral.

Percebeu-se que com a inserção de uma prática onde eles fizeram o sabão, eles puderam ver o quanto a química orgânica estava envolvida no processo, e em como esse feito ajudou o meio ambiente do descarte indevido do óleo de cozinha. Além disso, ao final da aplicação do projeto, foi questionado aos alunos envolvidos no mesmo, se eles gostariam de doar os sabões para crianças de uma comunidade carente que se localiza na cidade onde o projeto foi realizado, os mesmos concordaram e a entrega foi feita no Instituto Vida e Luz conforme a figura 4.



Figura 4 – Distribuição do sabão junto a comunidade carente

Fonte – Autoral.

4 | CONCLUSÃO

Segundo Guimaraes et al (2016), o ensino tradicional é administrado de forma que o aluno saiba inúmeras fórmulas, decore reações e propriedades, mas sem relacioná-las com a forma natural que ocorrem na natureza. Sendo assim, a aplicação do projeto onde os alunos fabricaram sabão artesanal a partir da reutilização do óleo de cozinha, serviu para que os mesmos se conscientizassem sobre a preservação do nosso meio ambiente, bem como, eles pudessem compreender a inserção da química na fabricação de algo que nós utilizamos todos os dias. Pois, ainda segundo o autor, o uso de experimentação auxilia no processo de aprendizagem, visto que ao ensinar química deve-se priorizar a capacidade dos alunos de compreenderem os fenômenos químicos presentes no cotidiano, demonstrando a importância das aulas práticas para o ensino de química, a fim de melhorar o aprendizado dos alunos e contextualizar o conhecimento químico.

Seguindo o pensamento do autor, espera-se que os alunos tenham se conscientizado em relação ao descarte indevido do óleo de cozinha, sabendo que agride o meio em que ele vive, e isso o impacta de forma bastante direta, bem como que eles possam ter feito analogia entre a química orgânica e o seu cotidiano, como bem sabemos, o sabão é

bastante usado nas casas, seja para lavar louça, roupas, e afins.

Observou-se que no início eles mesmo mostrando interesse não estavam realizando coleta do óleo, durante a atividade experimental eles se engajaram em todas as etapas da mesma, e ficaram satisfeitos com o resultado do que eles mesmos fizeram, e ainda mais por terem visto a reação de saponificação que foi explicada antes da realização da atividade, e então, se darem conta de que eles a realizaram.

Com o desenvolvimento desse projeto de extensão, faz-se necessário saber que os alunos não esperam aulas muito elaboradas, mas sim, que eles possam compreender como o que eles veem de forma teórica tem a ver com suas vidas, e assim, com a contextualização da química ao cotidiano, é possível realizar essa tarefa que é importante não somente para a vida acadêmica, bem como para a vida do cidadão enquanto ser que precisa entender sobre o meio em que vive.

REFERÊNCIAS

BRASIL, Ministério da Educação, Secretaria de Educação Fundamental. Parâmetros Curriculares Nacionais: Ensino Fundamental. Brasília: MEC, 1997.

COSTA, Daniela Alves da; LOPES, Gilmeire Rulim; LOPES, José Roberto. Reutilização do óleo de fritura como uma alternativa de amenizar a poluição do solo. **Revista Monografias Ambientais**. v.14, p.243-253, 2015. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/view/20461>. Acesso em: 08 ago. 2021.

FERREIRA, K. F.; LAMMEL, T. N.; BERTÉ, G. M.; LISBOA, L. R. Conhecimento da população sobre o descarte do óleo de cozinha usado. In: Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental, 14., 2016, Brasília. **Anais**. Brasília: UnB, 2016. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/conhecimento-da-populao-sobre-o-descarte-do-leo-de-cozinha-usado-24066>. Acesso em: 08 ago. 2021.

GUIMARAES, A. S. S.; RODRIGUES, L. T. A.; NASCIMENTO, C. S. A importância da atividade experimental no ensino de química. In: Congresso Brasileiro de Química, 56., 2016, Belém. **Anais**. Belém: SBQ, 2016. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2016/trabalhos/6/9263-22925.html>. Acesso em 23 de março de 2021.

LIMA NETO, Francisco Caetano. **Conscientização da importância da reciclagem do papel por alunos do ensino médio**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016

LIVRAMENTO, P. C.; Souza, K. F.; FERREIRA, W. S.; ESPINDOLA, B. P.; MALTA, S. H. S. (2019). A importância da experimentação no ensino de Química: um olhar para a contextualização através do conteúdo de combustão. In: Congresso Nacional de Educação, 6., 2019, Fortaleza. **Anais**. Fortaleza: Realize, 2019. Disponível em: <https://www.editorarealize.com.br/revistas/conedu/trabalhos/>. Acesso em: 1 jul. 2021.

LOPES, Arlete Maria Kroht. **A importância da reciclagem para evitar problemas ambientais causados pelo lixo doméstico**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Biologia) Ciências Econômicas do Universitário La Salle – UNILASALLE, Canoas, 2007.

MENEGON, R.; LIMA, M. R. C.; LIMA, J. M.; ROMER, L. R. A importância dos projetos de extensão no processo de formação inicial de professores de educação física. *In: Jornada do Núcleo de Ensino de Marília*, 14., 2015. Marília. **Anais**. Marília: Unesp, 2015. Disponível em: <https://www.marilia.unesp.br/#/eventos/2015/jornada-do-nucleo/trabalhos/>. Acesso em: 18 nov. 2021.

OLIVEIRA, C. S.; BRÊTAS, A. C. P.; ROSA, A. S. A importância da extensão universitária na graduação e prática profissional de enfermeiros. **Currículo sem fronteiras**. v. 17, n. 1, p. 171-186, jan./abr 2017. Disponível em: <http://www.curriculosemfronteiras.org/vol17iss1articles/oliveira-bretas-rosa.htm>. Acesso em: 08 ago. 2021.

PORTO, F. S.; VIVEIRO, A. A.; ROTTA, J. C. G.; RAZUCK, R. C. S. R. Experimentação como estratégia para o ensino de ciências: Reflexões sobre a formação inicial de professores a partir de u projeto no laboratório de ensino. *In: Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências*, 8., 2011, Campinas. **Anais**. Campinas: ABRAPPEC, 2011. Disponível em: <http://www.nutes.ufrj.br/abrapec/viiiienpec/resumos/R0220-1.pdf>. Acesso em: 08 de ago. 2021.

ROCHA, J. S.; VASCONCELOS, T. C. Dificuldades de aprendizagem no ensino de química: algumas reflexões. *In: Encontro Nacional de Ensino de Química*, 18., 2016, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: SBQ, 2016. Disponível em: <http://www.eneq2016.ufsc.br/anais/listaresumos.htm>. Acesso em: 1 jul. 2021.

RODRIGUES, A. L. L., COSTA, C. L. N. A., PRATA, M. S., BATALHA, T. B. S., PASSOS NETO, I. F. Contribuições da extensão universitária na sociedade. **Caderno de Graduação**. v. 1, n. 2, p 141-148, 2013. Disponível em: <https://periodicos.set.edu.br/index.php/cadernohumanas/article/view/494/254>. Acesso em 08 ago. 2021.

SCAFI, S. H. F. Contextualização do Ensino de Química em uma Escola Militar. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 3, p. 176-183, 2010. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_3/07-RSA-8709.pdf. Acesso em: 02 de abril de 2021.

SILVA, Vinícius Gomes da. **A importância da experimentação no ensino de química e ciências**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química.) Universidade Estadual Paulista – UNESP, Bauru, 2016.

SIQUEIRA, M. M.; MORAES, M. S. Saúde coletiva, resíduos sólidos urbanos e os catadores de lixo. 2008. Disponível em: <https://www.scielosp.org/article/csc/2009.v14n6/2115-2122/pt/>. Acesso em: 02 de abril de 2021.

WUILLDA, A. C. J. S.; OLIVEIRA, C. A.; VICENTE, J. S.; GUERRA, A. C. O.; SILVA, J. F. M. Educação ambiental no Ensino de Química: Reciclagem de caixas Tetra Pak® na construção de uma tabela periódica interativa. **Química Nova na Escola**. v.39, n. 3, p. 268-276, ago. 2017. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc39_3/08-RSA-120-15.pdf. Acesso em: 08 ago. 2021.

CAPÍTULO 5

RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM UM COLÉGIO DA REDE ESTADUAL NA CIDADE DE PEDRO II- PIAUÍ: UM RELATO DE EXPERIÊNCIA

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 20/09/2021

Fernanda Meneses Amaral

Graduada em Química - Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/3781016060746283>

Maria Sorileide Costa Teixeira

Graduada em Química - Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/3658104768509330>

Rothchild Sousa de Moraes Carvalho Filho

Mestrando em Química - Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina - PI
<http://lattes.cnpq.br/9786031107457486>

Renata da Silva Carneiro

Doutoranda em Química –Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/5194886442235155>

João Breno Barros da Silva

Graduado em Química - Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/7375418208320170>

Larissa Viana Souza

Graduada em Química - Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/6677143048853936>

Ana Karina Borges Costa

Mestra em Química –Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/5548700160753630>

Hisley Feitosa Meneses

Graduado em Química - UESPI
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/8388137461435933>

Aline Maria da Silva Duarte

Mestranda em Química –Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Piripiri - PI
<http://lattes.cnpq.br/5969260554696398>

Heloisa de Sousa Pereira

Graduada em Biomedicina -Faculdade de Saúde, Ciências Humanas e Tecnológicas do Piauí – NOVAFAPI
Teresina - PI
<http://lattes.cnpq.br/3864897061463896>

RESUMO: Um grande problema enfrentado pelo meio ambiente é a produção excessiva de lixo pela sociedade. A reciclagem se mostra como uma alternativa na minimização da poluição ambiental, visto que a quantidade de lixo a ser descartada é diminuída. Nesse contexto, destaca-se que a percepção ambiental do indivíduo deve ser estimulada desde a infância, sendo a escola uma grande aliada nesse processo. Nessa pesquisa, foi proposta uma atividade prática sobre reciclagem de papel em um colégio da

rede estadual pública de ensino, localizado na cidade de Pedro II-PI. Durante a realização do projeto, observou-se que os alunos mostraram-se receptivos e participativos, relatando grande afinidade por atividades práticas na disciplina de ciências. Dado as observações e as respostas ao questionário, constatou-se que a atividade proposta foi capaz de contribuir na inserção de abordagens complementares no ensino de ciências.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem. Educação ambiental. Ensino de ciências.

RECYCLING OF SOLID WASTE IN A STATE SCHOOL IN THE CITY OF PEDRO II- PIAUÍ: AN EXPERIENCE REPORT

ABSTRACT: A major problem faced by the environment is the excessive production of waste by society. Recycling is an alternative to minimize environmental pollution, since the amount of waste to be discarded is reduced. In this context, it is highlighted that the individual's environmental perception should be stimulated since childhood, with the school being a great ally in this process. In this research, a complementary approach in science teaching was proposed using a practical activity on paper recycling at a public state school, located in the city of Pedro II-PI. During the realization of the project, it was observed that the students were receptive and participative, reporting great affinity for practical activities in the science discipline. Given the observations and analysis of the data obtained, it was found that the proposed activity was able to contribute to the insertion of complementary approaches in science teaching.

KEYWORDS: Recycling. Environmental education. Science teaching.

INTRODUÇÃO

É nítido que a preservação ambiental se tornou uma preocupação mundial, pois, devido ao grande desenvolvimento ao longo dos anos, a humanidade vem exigindo cada vez mais do planeta, o que acarreta em um aumento contínuo da pressão sobre seus recursos naturais (MEDEIROS et al., 2011). Essa preocupação surgiu devido ao amplo crescimento demográfico e a concentração de pessoas majoritariamente em áreas urbanas, os quais desencadearam um processo de desenvolvimento de novas tecnologias, levando à produção de numerosos materiais artificiais, que quando associados ao demasiado consumo de bens e a obsolescência programada, originam uma maior geração de lixo. Juntos, esses fatores contribuem para o esgotamento da capacidade ambiental de absorção dos impactos relacionados ao descarte de lixo, situação que é estimulada pelo sistema produtivo (SOUZA et al., 2014).

Chama-se de lixo todo e qualquer resíduo proveniente das atividades humanas considerados pelos seus geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Porém, recentemente, no lugar da designação de lixo tem sido empregado o termo resíduo sólido. São considerados resíduos sólidos: resíduos, nos estados sólido e semisólido, resultantes de atividades da comunidade, os quais podem ser de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, entre outros (SILVA; NISHIYAMA, 2004).

Um grande problema enfrentado pelo meio ambiente é a produção excessiva de lixo pela sociedade. Anualmente são produzidos milhões de toneladas de lixo, contendo vários materiais recicláveis como vidros, papéis e latas. Reaproveitando os resíduos antes de serem descartados, a sua quantidade no meio ambiente diminui e com isso a poluição ambiental é minimizada (FADINI; FADINI, 2005).

Em razão do amplo número de resíduos gerados, a reciclagem é uma alternativa propícia para minimizar os problemas gerados com os resíduos sólidos, tendo como principais benefícios: a diminuição da quantidade de lixo a ser descartada, a preservação de recursos naturais e a economia de energia (MANO; PACHECO; BONELLI, 2010; CAMPOS et al., 2009).

Tendo em vista que a escola é um local de produção desses resíduos, é importante introduzir a Educação Ambiental (EA) no ambiente escolar, pois ela está diretamente relacionada a um aprendizado social, no qual o indivíduo desenvolve um comportamento crítico e habilidades de percepção e conectividade com o meio ambiente e as questões ambientais (NETO; AMARAL, 2011). A percepção ambiental do alunado pode tanto se originar do aprendizado em sala de aula, como também da sua experiência em espaços não escolares. Dessa forma, a escola pode ser transformada no espaço em que o aluno terá condições de analisar a natureza em um contexto entrelaçado de práticas sociais. A EA no ensino fundamental, ou em qualquer outra fase da vida, vem para estimular o exercício da cidadania participativa e modificadora e deve ser trabalhada em toda a vida escolar (CARVALHO et al., 2020; JACOBI, 2003).

Inserir a EA nas escolas tem se mostrado uma tarefa difícil, devido a existência de impasses nas atividades de sensibilização e formação, na implantação de atividades, projetos e, principalmente, na manutenção e continuidade dos já existentes (OLIVEIRA; OBARA; RODRIGUES, 2007). No entanto, faz-se necessário a persistência para a inserção da EA no âmbito escolar, pois segundo Carvalho (2004), “ela contribui para uma mudança de valores e atitudes, colaborando para a formação de um sujeito ecológico”.

Frente ao exposto, o presente trabalho teve como objetivo apresentar uma abordagem complementar no ensino de ciências utilizando uma atividade prática sobre reciclagem de papel em um colégio da rede estadual pública de ensino, localizado na cidade de Pedro II-PI. Buscou-se com essa pesquisa ampliar a inserção de EA no âmbito escolar, estimular o alunado a relacionar a ciência com o cotidiano, promover a reflexão sobre a geração demasiada de lixo e utilizar os conhecimentos básicos de ciência a fim de se entender os processos ocorridos na reciclagem de resíduos sólidos.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado em uma turma de 7º ano do Ensino Fundamental em uma escola da rede estadual pública de ensino na cidade de Pedro II-PI. Inicialmente,

a escola foi visitada e observada quanto aos critérios de realização da pesquisa. Após autorização das equipes gestora e docente, o projeto foi implementado, seguindo duas etapas: teórica e prática.

Em um primeiro momento, os alunos foram apresentados ao projeto através de palestras orais e audiovisuais que abordavam a temática de resíduos sólidos e a importância da reciclagem. que deu-se da seguinte forma: apresentação do tema trazendo assunto para o cotidiano deles, fazendo questionamentos sobre o assunto. Logo após a explanação do assunto foi explicado como se daria a reciclagem do papel e materiais necessários.

Posteriormente, junto aos alunos, foi proposta uma atividade experimental de confecção de papel reciclado seguindo Hoepers e Hennig (2019). Para isso, toda a comunidade escolar foi informada e sensibilizada ao recolhimento de papéis usados em uma caixa de papelão disposta no pátio da escola. A etapa seguinte se resumiu a confecção do papel reciclado em sala de aula com a participação ativa dos alunos.

1º momento - os papéis recolhidos foram separados por tipo e em seguida eles foram recortados em pequenos pedaços, deixando de molho em um recipiente com água de um dia para o outro;

2º momento – adicionou-se o papel molhado em um liquidificador na proporção de três partes de água para uma de papel, reutilizando água do recipiente em que o papel estava de molho, colocando um pouco de cola e tinta de tecido para tingir o papel da cor desejada, processando até virar uma mistura homogênea;

3º momento – a massa obtida no liquidificador foi retirada, eliminando o excesso de água com uma peneira e despejando a massa obtida em uma bacia com água, logo após mergulhou a tela até o fundo da bacia para capturar a pasta de papel;

4º momento – retirando a tela bem devagar, procurando manter a tela nivelada para que a folha se formasse por igual em toda a sua extensão, já fora da água cobriu a tela com um pedaço de TNT (Tecido Não Tecido) maior do que ela, virando a tela para baixo sobre um pano para absorver a água;

5º momento – após ter retirado o máximo de água, retirou a folha da tela passando os dedos pela lateral até soltá-la, colocando outro pedaço de TNT lado da folha, logo após foi posta para secar embaixo de livros, com o intuito de deixá-la bem plana;

6º momento – após a secagem foi retirado o papel do TNT cuidadosamente.

Após a realização da atividade experimental na turma do 7º ano, foi aplicado um questionário objetivo aos alunos participantes do projeto com a finalidade de avaliar o impacto da atividade prática proposta na percepção ambiental do aluno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, foi desenvolvido um projeto de reciclagem de papéis com alunos do 7º ano do ensino fundamental de uma escola pública da cidade de Pedro II - PI.

Através de entrevistas com a equipe pedagógica, foi possível constatar que até a realização dessa atividade, a escola não havia executado ainda em seu planejamento do corrente ano nenhum outro projeto interdisciplinar relacionado à temática ambiental.

A inserção da EA no ambiente escolar, principalmente em séries iniciais e finais do ensino fundamental, encontra alguns percalços como, por exemplo, a dificuldade de encaixar novos conteúdos dentro do planejamento curricular. Durante todo o ano letivo, o docente é orientado a cumprir a carga horária obrigatória e, por vezes, a dinâmica escolar acaba por limitar a criação e desenvolvimento de metodologias que trazem conteúdos fora da grade prevista.

Durante o desenvolvimento da primeira etapa do projeto na escola, além da discussão e abordagem de temas ambientais como lixo e reciclagem, foi possível a inserção de novos termos no vocabulário do alunado, como solução, solvente, mistura homogênea, entre outros. O intuito dessa abordagem foi relacionar palavras de cunho científico à situação experimental que os alunos estavam vivenciando durante o projeto.

No desenvolvimento da segunda etapa do projeto, que consistiu na confecção do papel reciclado, pôde-se observar maior participação dos alunos, principalmente quando comparado à participação na primeira etapa teórica. Na Figura 1 é possível observar que toda a produção reciclável contou com a participação ativa dos alunos, que se mostraram surpresos e animados com a simplicidade do processo, relatando que reproduziriam a reciclagem em casa com a família.



Figura 1: Confecção de papel reciclado pelos alunos do 7º ano do ensino fundamental.

A partir dessa observação pode-se inferir que a diversificação das atividades dentro de sala de aula, seja com conteúdos do currículo ou temas extras, como o proposto no projeto, permite com que o aluno experimente de uma maior motivação pela disciplina de ciências. Sobre isso, Viveiro e Diniz (2009) afirmam que a motivação é essencial na

aprendizagem significativa dos discentes e que essa aprendizagem pode ser alcançada por diversos caminhos e com inúmeras variáveis.

Após o desenvolvimento das etapas iniciais teórica e experimental, os alunos foram indagados quanto à experiência vivida durante o projeto. As repostas à primeira pergunta são mostradas na Figura 2.

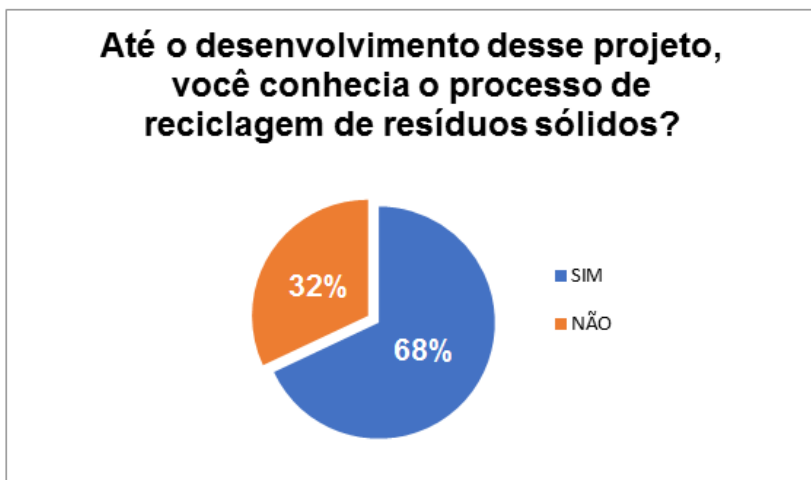


Figura 2: Respostas dos alunos à pergunta 1.

Como observado na Figura 2, 32% dos alunos afirmaram não conhecer o processo de reciclagem de materiais sólidos até a realização do projeto. Isso mostra que a escola é uma das principais responsáveis pelo desenvolvimento da percepção ambiental do aluno e ressalta a importância da inserção de práticas pedagógicas que contemplem a educação ambiental, fortalecendo o vínculo entre o aluno e a natureza.

Os alunos foram questionados ainda quanto à afinidade com atividades práticas, como a desenvolvida no projeto. A Figura 3 revela que maioria dos alunos (92%) afirma gostar de atividades práticas na disciplina de ciências, resultado que pode ser relacionado à grande participação na etapa prática do projeto que envolveu a reciclagem do papel.

Em relação a disciplina de ciências, você gosta quando são realizadas atividades práticas?

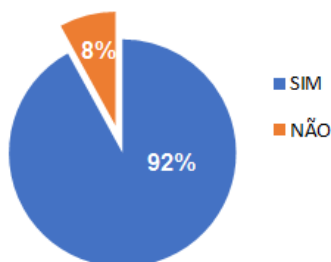


Figura 3: Respostas dos alunos à pergunta 2.

No ensino de ciências, que por muitas vezes trata-se de conteúdos abstratos à vivência dos alunos, faz-se necessário que os professores sempre busquem a diversificação dos recursos didáticos, com a finalidade de incluir no cotidiano da disciplina o desenvolvimento de atividades práticas, lúdicas e de campo que propiciem um processo de ensino-aprendizagem leve e eficaz (NICOLA; PANIZ, 2017).

Assim, após por em prática o projeto, pôde-se observar que além de motivar e despertar nos alunos o interesse pela Educação Ambiental, o desenvolvimento da atividade de reciclagem contagiou de forma positiva a escola, motivando também os professores a trabalharem o assunto em questão em outras oportunidades.

CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou aos alunos uma forma fácil e prática para a reciclagem de papel, expondo o quanto é importante a sua reutilização. A observação dos alunos durante a pesquisa, bem como a análise do questionário mostraram que o projeto proposto obteve êxito quando analisado sob o viés da Educação Ambiental, pois nele os alunos puderam conhecer temas relacionados ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, puderam desenvolver ainda mais a sua percepção ambiental. A atividade proposta foi capaz de contribuir na diversificação de atividades no ensino de ciências da turma participante do trabalho.

REFERÊNCIAS

- CAMPOS, L. M. S. et al. A reciclagem como empreendedorismo: fonte de transformação socioeconômica e ambiental. **Revista da Micro e pequena Empresa**, v. 3, n. 1, p. 3-15, 2009.
- CARVALHO, I. C. M. Educação Ambiental Crítica: nomes e endereçamentos da educação In: LAYRARGUES, P.P. (coord.). Identidades da educação ambiental brasileira. Ministério do Meio Ambiente. Diretoria de Educação Ambiental. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2004.
- CARVALHO, N. L. et al. Percepção ambiental de alunos do ensino fundamental no município de Tupanciretã/RS. **Revista Monografias Ambientais**, v. 1, p. 7, 2020.
- FADINI, P. S.; FADINI, A. A. B. Lixo: desafios e compromissos. Disponível em: <http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/314/lixo.pdf>. Acesso em: 23 julho 2019.
- HOEPERS, B. E; HENNIG, E. L; A reciclagem como alternativa de conselho e redução no desperdício de papel no IFC Campos Ibirama, Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/199434.pdf>. Acesso em: 23 julho 2019
- JACOBI, P. Educação ambiental, cidadania e sustentabilidade. **Caderno de Pesquisa** [online], n.118, p. 189-206, 2003.
- MANO, E. B.; PACHECO, E.B.A.V.; BONELLI, C.M.C. Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem. São Paulo: Edgard Blucher. 2010.
- MEDEIROS, A. B. et al. A Importância da educação ambiental na escola nas séries iniciais. **Revista Faculdade Montes Belos**, v. 4, n. 1, p. 1-17, 2011.
- NETO, A. L. G. C.; AMARAL, E. M. R. Ensino de ciências e educação ambiental no nível fundamental: análise de algumas estratégias didáticas. **Ciência & Educação**, v. 17, n. 1, p. 129-144, 2011.
- NICOLA, J.; PANIZ, C. M. A importância da utilização de diferentes recursos didáticos no Ensino de Ciências e Biologia. **InFor**, v. 2, n. 1, p. 355-381, 2017.
- OLIVEIRA, A. L; OBARA, A. T.; RODRIGUES, M. A. Educação ambiental: concepções e práticas de professores de ciências do ensino fundamental. **Revista Electrónica de Enseñanza de lasCiencias**, v. 6, n. 3, p. 471-495, 2007.
- SILVA, A. M.; NISHIYAMA, L. Gerenciamento de resíduos sólidos da Souza Cruz, fábrica de Uberlândia. **Caminhos da Geografia**, v.5, n. 12, p. 128-157, 2004.
- SOUZA, B. A.; FARIAS, E. S.; CANTO, R. V. Gestão Integrada de Resíduos Sólidos no Município de Santana do Livramento: Uma análise à Luz da Lei 12.305/2010. Artigos científicos do 3º Fórum Internacional Ecoinnovar: "Inovação sem fronteiras: conectando ideias e soluções sustentáveis", Santa Maria –RS, 2014. Disponível em: <http://ecoinovar.com.br/cd2014/arquivos/artigos/ECO469.pdf>. Acesso em: 23 de julho de 2019.
- VIVEIRO, A. A.; DINIZ, R. S. Atividades de campo no ensino das ciências e na educação ambiental: refletindo sobre as potencialidades desta estratégia na prática escolar. **Ciência em tela**, v. 2, n. 1, p. 1-12, 2009.

CAPÍTULO 6

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PIGMENTOS RUPESTRES DE SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS DE INHUMA (PIAUI) POR MEIO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL ALIADA A TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 17/10/2021

Luanne Miranda Lustosa

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/5930261104096994>

Jacira Izidório de Moura

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão – *Campus Timon*
Timon-MA

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/1047202634194584>

Maria Conceição S. M. Lage

Universidade Federal do Piauí, Curso de Arqueologia
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/6916640146084317>

Benedito Batista Farias Filho

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/1026260648517314>

Wilkins Oliveira de Barros

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/8613547338144234>

Anna Luiza Bizerra de Brito

Universidade de Coimbra, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Coimbra – Portugal

<http://lattes.cnpq.br/4898050151879388>

RESUMO: Este trabalho apresenta os estudos de caracterização químico-elementar e de comparação do grau de similaridade entre pigmentos pré-históricos pertencentes aos sítios arqueológicos de arte rupestre Furna dos Índios, Ema, Torres e Apertados, localizados no município de Inhuma-PI. Para tanto, as análises foram realizadas por meio da técnica não invasiva espectrometria de fluorescência de raios X portátil (ρ -ED-XRF), e os dados obtidos foram comparados pela ferramenta quimiométrica Análise de Componente Principal (PCA). Os resultados da análise elementar (qualitativa), revelaram que as camadas pictóricas apresentaram ferro, potássio, cálcio, alumínio, silício, fósforo, cloro e enxofre, e que alguns deles podem, ainda, ser indicativos de eflorescências salinas. Essa identificação elementar somada aos resultados obtidos pela estatística multivariada aplicada e às diferenças estilísticas e de cores (branco, preto, vermelho e amarelo) que haviam sido, previamente, observadas, permitiram que ao menos duas hipóteses fossem inferidas: houve a utilização de argilas distintas no preparo e fabricação das tintas pré-históricas ou foram adicionados compostos que melhoram as propriedades pictóricas das tintas.

PALAVRAS-CHAVE: Arte Rupestre. Análise elementar. XRF portátil. Análise de Componente

Principal.

COMPARATIVE STUDY AMONG RUPESTRIAN PIGMENTS OF ARCHAEOLOGICAL SITES FROM INHUMA-PI BY THE PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY ALLIED TO CHEMOMETRIC TREATMENT

ABSTRACT: This work presents the studies of chemical-elemental characterization and the comparison of degree of similarity among prehistoric pigments that belong to the rupestrian art sites of Furna dos Índios, Ema, Torres and Apertados located in the municipality of Inhuma-PI. For that, the analyses were performed by the non-invasive technique of portable X-ray fluorescence spectrometry (*p*-ED-XRF) and the resulting data were compared by the chemometric tool Principal Component Analysis (PCA). The results of elemental analysis (qualitative) revealed that pictorial layers showed iron, potassium, calcium, aluminum, silicon, phosphorus, chlorine and sulfur, and some of them can be indication of saline fluorescence. This elemental identification together with the results obtained by the applied Multivariate Analysis and differences of style and color (white, black, red and yellow) the there were be, previously observed, allowed two hypotheses be inferred: firstly, different types of clay were used in the preparation and fabrication of prehistoric paints or, then, there were addition of compounds the improved the pictorial properties of paints.

KEYWORDS: Rupestrian Art. Elementary Analysis. Portable XRF. Principal Component Analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Os sítios de arte rupestre são considerados obras de arte expostas ao tempo (BRUNET, VIDAL e VOUVE, 1985), cujas marcas esteticamente delineadas, de natureza gráfica – pintada ou gravada, estão presentes em paredes e blocos rochosos, tetos de grutas, matacões, lajedos a céu aberto e costões de pedras, e são vestígios que indicam a passagem ou a estada de diferentes grupos humanos num lugar, longínquo no tempo (ALVES et al., 2011; CAVALCANTE, 2012).

Além de ornamentarem as paredes rochosas, as pinturas rupestres são vistas como um importante sistema de comunicação social, em que o conteúdo, considerado simbólico (PESSIS, 2003), pode apresentar a percepção que os autores têm do meio, indicar locais importantes, expor desejos íntimos, expressar condutas ligadas às práticas religiosas, mostrar os acontecimentos cotidianos, dentre outros (ALVES et al., 2011). Essas obras pré-históricas trazem, ainda, o sentimento de pertencimento a um grupo, pela identificação individual e coletiva com este (PESSIS, 2003).

A arte rupestre apresenta uma ampla distribuição geográfica em todos os continentes. Nas Américas, por exemplo, ela pode ser encontrada do Canadá à Patagônia (FONTES, 2010) e pode trazer destaque mundial para sítios onde estão presentes, como é o caso dos sítios encontrados na região do Parque Nacional Serra da Capivara, localizado no sul do Piauí, que se destaca devido à beleza, numerosidade, paleta de cores e ao estilo das pinturas rupestres – apresentando-se nas diferentes classificações quanto à sua tradição

(agreste, nordeste e geométrica) (GUIDON, 1985) juntamente com uma variedade de outros vestígios encontrados.

Os primeiros estudos arqueológicos realizados no Estado do Piauí iniciaram-se na década de 1970, quando do início de estudos multidisciplinares na região da Serra da Capivara, coordenados pela arqueóloga Niède Guidon (GUIDON, 1985). No entanto, a construção do mapa arqueológico do Estado só começou na década de 1980, após pesquisadores do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica – NAP, da Universidade Federal do Piauí – UFPI, desenvolverem um projeto com este propósito. Hoje, o Piauí possui cerca de 2000 sítios arqueológicos cadastrados junto ao Cadastro Nacional de Sítios Arqueológicos - CNSA do IPHAN, distribuídos em cerca de 100 municípios, de norte a sul do Estado. E as pesquisas realizadas – muitas vezes, em caráter de colaboração entre arqueólogos e químicos –, nos sítios de arte rupestre, levam em consideração fatores culturais/históricos, antropológicos e físico-químicos, e buscam extrair importantes informações sobre a materialidade das pinturas rupestres, tais como: formas, cores, composição química dos pigmentos, técnicas empregadas no preparo e na aplicação das tintas e conservação das pinturas. Os estudos acerca de pigmentos rupestres, ajudam, por exemplo, a conhecer quais eram as matérias-primas utilizadas no desenvolvimento dessa arte e sua proveniência, esclarecendo questões ligadas ao autor e ao contexto social em que vivia (GONÇALVES, 2015), ou ainda, norteiam o pesquisador sobre a necessidade de medidas de intervenção que visam preservar ao máximo a integridade do material arqueológico.

As tintas empregadas na arte rupestre utilizavam pigmentos (substâncias coloridas) de precursores naturais, orgânicos ou inorgânicos, tais como: ocre, carvão vegetal, ossos queimados, óxido de manganês (MnO_2), dentre outros (RAMPAZZI et al., 2007; FILCOFF et al., 2007; AROCENA, HALL e MEIKLEJOHN, 2008; LAGE et al., 2016). Aqueles de origem orgânica apresentam-se com baixo poder de conservação, degradando-se facilmente ao longo do tempo, o que torna sua identificação limitada (LAGE, 2007). Já os pigmentos inorgânicos, em sua maioria ocre – mistura de argila, sílica e óxidos de ferro-, são mais abundantes na natureza e possuem melhor estabilidade química e térmica, o que explica o fato de muitos grafismos estarem conservados, ainda. A esses pigmentos, eram adicionados, muitas vezes, fixadores e aglutinantes, cujas funções eram, respectivamente, conferir uma melhor aderência da tinta no suporte rochoso e dar plasticidade à mistura. Alguns exemplos destes compostos são: ovos, gordura animal, cola de peixe, extrato vegetal, sangue, dentre outros (FARIA et al., 2011; VÁZQUEZ et al., 2008).

Os óxidos de ferro são os responsáveis pelas variações das cores dos ocre, cujo potencial colorante não exige mais do que 1,0-1,5% ($m\ m^{-1}$) deste elemento. A presença de óxidos como: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e magnetita (Fe_3O_4) são os responsáveis pelas cores: vermelha, amarela e preta, respectivamente. A limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – uma mistura de goethita e hematita amorfa – apresenta colorações que vão do amarelo ao marron (LAGE, 1997; OZEL e TURAN, 2003, FARIA, 2011). Há, ainda, pinturas

de coloração branca, em que os pigmentos responsáveis pelas cores podem ser: calcita (CaCO_3), caulinita $(\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de coloração preta, por conter óxido de manganês (MnO_2) ou carvão de origem vegetal ou animal. Apesar da cor vermelha ser frequentemente relatada em trabalhos sobre pesquisas realizadas em sítios de arte rupestre do Piauí, e, as vezes, até apontada como predominante, todas as outras cores citadas já foram observadas em alguns sítios do Estado (LAGE, 1997; GUIDON, 1985). A presença de outras cores ou nuances pode ser decorrente de uma manipulação proposital – por meio de misturas de pigmentos, substâncias adicionais ou aquecimento – para atingir tal objetivo ou, ainda, em decorrência de intemperismos.

Como já foi dito, o Piauí apresenta um mapa arqueológico com uma numerosa quantidade de sítios registrados ou, de alguma forma, conhecidos. No entanto, ainda há aqueles que até bem pouco tempo não faziam ou, até o momento, não fazem parte dos sítios arqueológicos cadastrados junto CNSA do IPHAN. A cidade de Inhumas-PI, localizada à cerca de 238 km da capital Teresina (AGUIAR e GOMES, 2004), por exemplo, está iniciando a procura por este rico Patrimônio Cultural e, até o momento, dos sítios descobertos, apenas Furna dos Índios e Ema, passaram a fazer parte, há pouco tempo, do CNSA. Embora não cadastrados, ainda, outros sítios estão sendo descobertos nesta cidade, a exemplo dos sítios Apertados e Torres, denominados assim por nossa equipe (para fins de trabalho), devido a populares da região os conhecerem por estes nomes. Os citados sítios arqueológicos apresentam sua localização apresentada na Figura 1.

Ainda não há trabalhos na literatura que tenham sido realizados nestes sítios a fim de se verificar, por exemplo, a composição químico-elementar de pigmentos rupestres ou de eflorescências salinas (sais que, quando recobrem as pinturas, podem danificá-las) ou a comparação estilística/composicional da arte rupestre. Estes estudos se fazem necessários, uma vez que ajudam a compreender os processos de ocupação por grupos humanos pré-históricos, além de contribuir para com o processo de conservação das pinturas rupestres, posto que fazem um diagnóstico das alterações ou degradações provocadas por exposições ao tempo, fatores naturais ou antrópicos. Para tanto, recomenda-se, de acordo com o ICOMOS (Conselho Internacional dos Monumentos e Sítios), que as caracterizações da composição química das tintas pré-históricas, sejam feitas por técnicas analíticas não invasivas e não-destrutivas a fim de preservar ao máximo a integridade do material arqueológico. Assim, a técnica espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), com uso de equipamento portátil, pode surgir como uma importante ferramenta para o estudo da composição químico-elementar da arte rupestre, uma vez que permite que as que as recomendações do ICOMOS sejam atendidas.

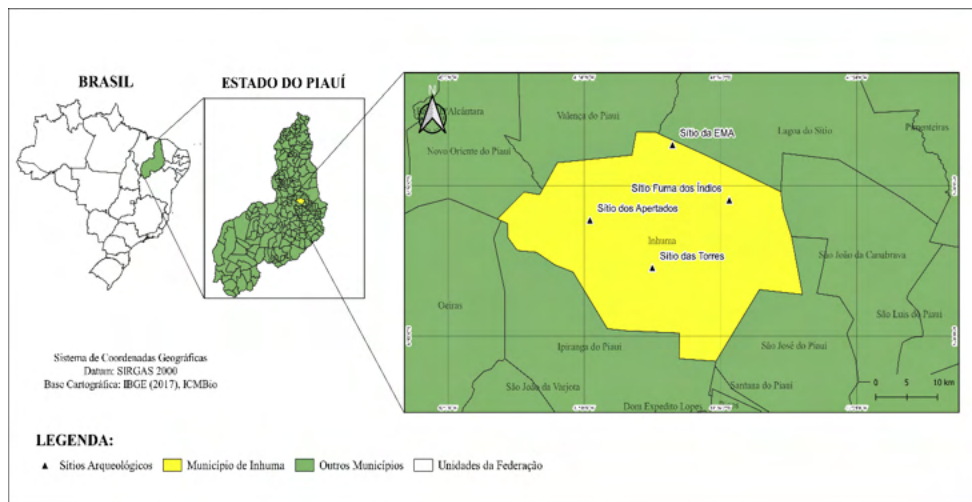


Figura 1. Localização dos sítios arqueológicos Apertados, Ema, Furna dos Índios e Torres, Inhumas, Piauí, Brasil

Este trabalho objetiva, portanto, comparar as pinturas rupestres dos sítios arqueológicos Ema, Furna dos Índios, Apertados e Torres quanto a aspectos visuais como estilos e cores, bem como verificar o grau de similaridade entre elas (em relação a proveniência dos pigmentos e tecnologia empregada na produção das tintas) por análise químico-elementar por p -ED-XRF e aplicação da ferramenta quimiométrica Análise de Componente Principal (PCA).

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia abordada seguiu as normas e recomendações do ICOMOS (Conselho Internacional dos Monumentos e Sítios) e das cartas patrimoniais da UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura), a exemplo da carta de Burra, que primam pelo respeito à estética original da arte rupestre, bem como por ações que possam ser reversíveis, para que seja mantido, assim, o bom estado de conservação do patrimônio cultural (CHOAY, 2006).

2.1 Descrição dos sítios arqueológicos e das amostras

Os sítios arqueológicos Apertados, Torres, Ema e Furna dos Índios estão situados, respectivamente, nas localidades Alegrete, Atrás da Boa Esperança, Ema e Jabuti, todas pertencentes ao município de Inhumas-PI. Apenas o sítio da Ema trata-se de bloco rochoso, enquanto os demais são abrigo sob rocha. Estes sítios possuem uma distância máxima de 22,5 Km, entre si, e apresentam, em comum, formação rochosa arenítica e problemas de conservação de origem natural (eflorescência salina, galerias de térmitas e dejetos de animais). Quanto a problemas relacionados a deslocamentos, estes só não foram

observados no Sítio Furna dos Índios. Todos os problemas citados, somados à ausência de estudos sobre a composição químico-elementar de seus pigmentos, foram motivadores para a realização deste trabalho.

A arte rupestre pertencente a esses quatro sítios estudados possuem diferenças, facilmente, notáveis quanto à diversidade das pinturas encontradas – cores e estilo/formato. Por exemplo, as pinturas rupestres do sítio Furna dos Índios apresentam-se, nas cores vermelha e amarela, e em formato não-figurativo, ou seja, não permitem uma interpretação sobre qual era a intenção da representação gráfica (GUIDON, 1985). Já, aquelas presentes nos sítios da Ema, Apertados e Torres apresentam-se na forma não-figurativa e figurativa. Esta permite ao observador sugerir uma interpretação da representação gráfica.

Para o sítio dos Apertados, as pinturas rupestres apresentam-se nas cores vermelha e preta, e as formas figurativas são de zoomorfos e antropomorfos. O sítio Torres, por sua vez, apresenta sua arte nas cores vermelha e amarela e, em sua quase totalidade, no formato figurativo (zoomorfos). Por fim, a arte rupestre do sítio da Ema se apresenta nas cores branco, preto e vermelho, tendo sido possível identificar as formas carimbo de mão, zoomorfos, antropomorfos e estrela. Este sítio, quando comparado aos demais, chamou a atenção da equipe, não apenas por apresentar uma paleta em maior número de cores, mas, principalmente, por suas pinturas com traços mais elaborados e pelo uso da técnica do contorno com preenchimento em algumas representações gráficas. Para que fossem mostradas estas diferenças, foram escolhidas algumas representações gráficas, que estão expostas na Figura 2.

Foi observado que, em todos os sítios, a tinta pré-histórica aplicada era predominantemente vermelha (em diferentes nuances) e, também, há sobreposição de pinturas rupestres em todos eles, o que pode ser um indicativo de aplicações em épocas ou grupos diferentes.

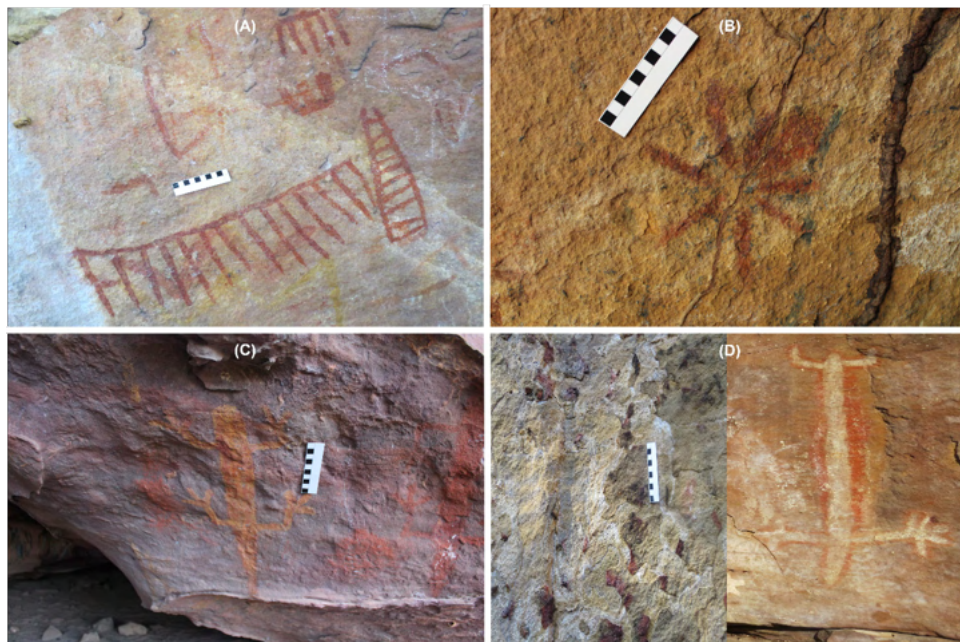


Figura 2. Representações gráficas/pinturas rupestres presentes nos sítios: A – Furna dos Índios, B – Sítio Apertados, C – Sítio Torres e D – Sítio da Ema

2.2 Caracterização elemental por p -ED-XRF

Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X portátil por dispersão de energia, p -ED-XRF (Thermo Fischer, Scientific Niton XL3t ultra) para realizar a análise elemental, *in situ*, das camadas pictóricas. O aparelho possui um tubo de raios-X (com anodo de prata), detector de deriva de silício (SDD), voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μ A, potência de 2 W, e, uma câmera de CCD acoplada – cuja função é visualizar e registrar a área exata onde a medida será realizada. O equipamento dispõe, ainda, de quatro filtros denominados: *main*, *low*, *high* e *light*. Cada um deles opera de forma sensível para um conjunto de elementos químicos, como mostrado na Tabela 1.

Conjunto de elementos químicos analisados	Filtro usado
Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Nb, Th, Zr, Y, Sr, U, Rb, Bi, Au, Se, As, Pb, W, Zn, Cu, Ni, Co	Main
Fe, Mn, Cr, V, Ti	Low
Cr, V, Ti, Ca, K, Nd, Pr, Ce, La, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag	High
Al, P, Si, Cl, S, Mg	Light

Tabela 1. Conjunto de elementos químicos analisados em cada filtro do p -ED-XRF

Foram analisadas, em duplicata, 31 amostras de pinturas rupestres – sendo 7 para

os sítios Furna dos Índios e Apertados, 9 para o sítio da Ema e 8 para o sítio Torres. Todas elas estão representadas por códigos – para uma melhor organização das informações coletadas *in situ* e dos resultados obtidos, na Tabela 2, com colorações de acordo com a notação Munsell.

As medidas foram realizadas diretamente sobre as pinturas rupestres, em diferentes pontos e em duplicata, no modo de calibração Mineração Cu/Zn, utilizando-se os quatro filtros, com tempo de análise de 120 segundos (30 segundos para cada filtro) e área de irradiação de 7 mm². Utilizando-se estes mesmos nos parâmetros instrumentais, foram realizadas medidas espectrométricas no suporte rochoso – sem pintura rupestre, o qual foi tomado como branco analítico, em todos os sítios trabalhados.

Sítio Arqueológico	Amostra	Código Munsell	Cor observada
Furna dos Índios	SFI1901	2.5YR 6/8	Vermelho claro
	SFI1902	10YR 7/8	Amarelo
	SFI1903	10R 3/6	Vermelho escuro
	SFI1904	10R 5/8	Vermelho
	SFI1905	2.5YR 6/8	Vermelho claro
	SFI1906	10R 4/8	Vermelho
	SFI1907	10R 5/8	Vermelho
Ema	SE1901	2.5YR 5/6	Vermelho
	SE1902	10YR 8/1	Branco
	SE1903	10YR 2/1	Preto
	SE2104	10R 4/8	Vermelho
	SE2105	10R 4/8	Vermelho
	SE2106	10R 5/8	Vermelho
	SE2107	10R 5/8	Vermelho
	SE2108	10R 4/8	Vermelho
	SE2109	10R 5/8	Vermelho
Apertados	SAP2101	2.5YR 6/8	Vermelho claro
	SAP2102	10R 3/6	Vermelho escuro
	SAP2103	10R 4/8	Vermelho
	SAP2104	10R 3/6	Vermelho escuro
	SAP2105	10R 4/8	Vermelho
	SAP2106	2.5YR 6/8	Vermelho claro
	SAP2107	10YR 2/1	Preto
	SAP2108	10R 4/8	Vermelho
Torres	ST2101	5Y 7/8	Amarelo
	ST2102	10R 5/8	Vermelho
	ST2103	10R 4/8	Vermelho
	ST2104	10R 3/6	Vermelho escuro

ST2105	10R 5/8	Vermelho
ST2106	5Y 7/8	Amarelo
ST2107	5Y 8/8	Amarelo

Tabela 2. Códigos das pinturas rupestres estudadas e as notações em Munsell das cores delas

2.3 Aplicação da Estatística multivariada

O procedimento de análise exploratória de dados espectrais foi realizado utilizando o software Unscrambler® X.1 (CAMO S.A., Noruega). Para o estudo comparativo, fez-se uso da Análise por Componente Principal (PCA), ferramenta quimiométrica que reduz a dimensionalidade dos dados a fim de observar tendências ou similaridades de amostras por meio de variáveis denominadas de componentes principais (PC's). Os modelos quimiométricos foram construídos utilizando os espectros elementares obtidos por meio da espectrometria de fluorescência de raios X portátil. A matriz de dados montada contém 4000 variáveis para os quatro filtros instrumentais utilizados (faixa espectral de 0 a 32 keV) e um total de 62 espectros/dados. Nenhum pré-tratamento espectral foi realizado, apenas atribuiu-se peso igual para todas as variáveis.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química elementar obtida por *p*-ED-XRF

A Figura 3 apresenta a composição química elementar, por *p*-ED-XRF, de nove amostras de pigmentos rupestres e do suporte rochoso, pertencentes aos quatro sítios arqueológicos estudados, a saber: Sítio Furna dos Índios – SFI, Sítio dos Apertados – SAP, Sítio Torres – ST e Sítio da Ema – SE. Apesar de terem sido analisadas um total de 31 amostras, o quantitativo escolhido para representar cada sítio, justifica-se pela semelhança químico-elementar observada entre as amostras de mesma cor, independente da tonalidade. Ou seja, utilizou-se apenas 1 espectro para cada cor observada na arte rupestre de cada sítio.

A presença de elementos químicos como silício (Si), alumínio (Al), enxofre (S), potássio (K) e fósforo (P), percebida em todos os espectros da Figura 3, pode ser atribuída a minerais silicatados – integrantes do suporte rochoso arenítico. O fósforo (P), pode ser, também, de origem orgânica (ex.: excrementos de insetos construtores de pequeno porte) (ALVES et al., 2011) ou oriundo de problemas de conservação, decorrentes da presença de sais de eflorescência salina presentes nas paredes rochosas, assim como o enxofre (S), o potássio (K), o cloro (Cl) e o Alumínio (Al) (CAVALCANTE, FABRIS e LAGE, 2015).

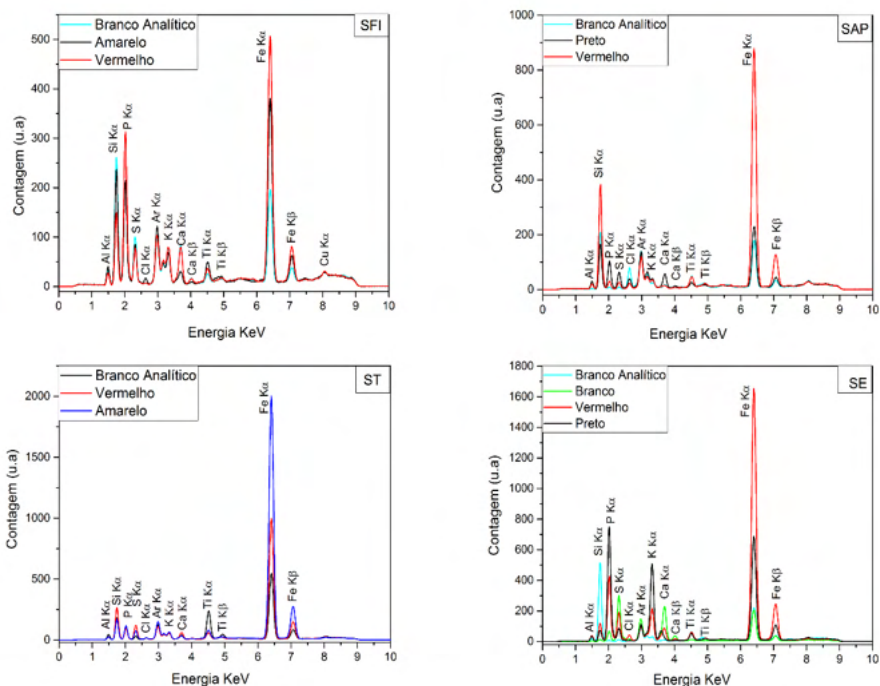


Figura 3. Espectros elementares, obtidos por *p*-ED-XRF, de pigmentos rupestres e do branco analítico (suporte rochoso) pertencentes aos sítios arqueológicos: SFI – pigmentos amarelo e vermelho; SAP – pigmentos vermelho e preto; ST – pigmentos amarelo e vermelho e SE – pigmentos branco, vermelho e preto

O elemento cálcio, percebido em todos os espectros, pode ser atribuído à presença de eflorescência salina sobre os pigmentos ou ao uso de aditivo químico – componente utilizado para melhorar as propriedades da tinta, a exemplo dos fixadores. Entretanto, observou-se que para o SE, a intensidade de sinal analítico do pigmento branco foi bem superior ao do branco analítico (suporte rochoso), o que pode indicar, também, que seja decorrente da matéria-prima utilizada na confecção da tinta pré-histórica (LAGE et al., 2020).

O elemento ferro (Fe) apresentou sinais analíticos mais intensos para as pinturas rupestres nas cores vermelha e amarela, presentes nos sítios SAP, ST ou SE. Isso se justifica em virtude de esse elemento ser o cromóforo responsável pelas citadas cores. No entanto, as intensidades analíticas do ferro (Fe) presente nas amostras do sítio SFI, com estas mesmas cores, apresentaram-se baixas, quando comparada às dos outros três sítios. Uma das hipóteses é a de que tenham sido aplicadas em um período anterior ao das amostras dos demais sítios e, por isso, as tintas sofreram mais desgastes ao longo do tempo. Também não se pode deixar de considerar fatores como a espessura da camada de tinta utilizada e o modo de preparo desta, que pode contribuir para um baixo teor de ferro.

A baixa intensidade desse elemento nos pigmentos preto ou branco, presentes no SAP e no SE, já era esperada, posto que sua presença – que não tem como finalidade a obtenção da cor desejada – se justifica, apenas, devido a uma possível mistura de matéria-prima durante a elaboração das tintas.

A ausência do manganês nos espectros dos pigmentos pretos, pertencentes aos sítios SAP e SE, sugere que o agente pigmentante pode ter como matéria prima um componente de origem orgânica, como o carvão de origem vegetal ou animal, descartando, assim, o uso do óxido de manganês (MnO_2) na elaboração da tinta. Já a presença de cobre (Cu), no espectro do SFI (ainda que em baixa intensidade de sinal analítico), pode ser um indicativo de marcador químico, proveniente de uma matéria-prima diferente daquelas utilizadas no preparo das tintas pré-históricas dos outros sítios.

As intensidades de sinais analíticos do titânio (Ti), presente nas duas amostras do sítio SFI, foram superiores ao sinal do branco analítico, o que nos leva a acreditar que aditivos contendo esse elemento – como fixadores ou diluentes – tenham sido adicionados durante o preparo das tintas. Por fim, o pico observado para o argônio pode ser explicado pela presença desse elemento no ar ambiente, em razão de as análises terem sido realizadas sob atmosfera.

3.2 Resultados da análise estatística multivariada aplicada

Os resultados da análise estatística multivariada, obtidos por meio da ferramenta PCA, são bastante importantes dentro do contexto arqueológico, uma vez que permitem auxiliar na classificação sistemática da matéria-prima utilizada na confecção das tintas pré-históricas e, com isso, obter informações sobre temporalidade de grupos, trocas de tecnologias aplicadas ou uso compartilhado de fontes naturais.

Assim, a fim de realizar uma investigação sobre as diversas pinturas rupestres de quatro sítios arqueológicos, submeteu-se espectros químicos elementares, obtidos por *p*-ED-XRF a tratamento quimiométrico mediante análise de componente principal (PCA). Neste estudo, foram construídos quatro modelos quimiométricos não-supervisionados empregando os dados elementares dos 4 filtros (*Main*, *Low*, *High* e *Light*) que o instrumento disponibiliza, os quais possuem sensibilidade para um conjunto de elementos químicos, conforme disposto na Tabela 1. Para cada filtro, foi construída uma matriz de dados contendo 62 espectros obtidos (dos quatro sítios) *versus* 4000 variáveis, que se referem às energias associadas com as intensidades de sinais analíticos. A Figura 4 apresenta os dados espectrais elementares obtidos por *p*-ED-XRF para as amostras de cada sítio, analisadas em todos os filtros (A - *Main*, B - *Low*, C - *High* e D - *Light*).

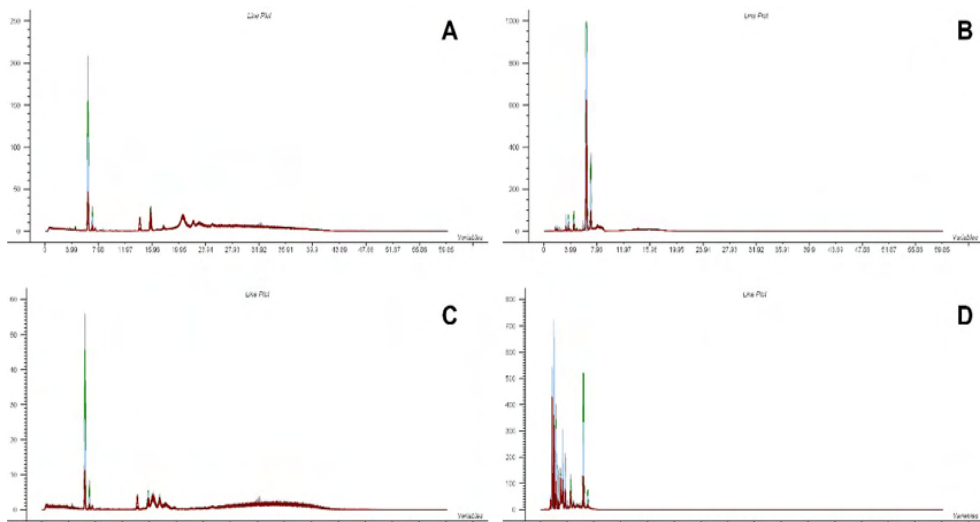


Figura 4. Espectros elementares das amostras, obtidos por *p*-ED- XRF, para os quatro filtros utilizados – A (*Main*), B (*Low*), C (*High*) e D (*Light*), sendo: SFI (marrom), ST (cinza), SAP (verde) e SE (azul claro)

Conforme se observa na Figura 4, diferentes perfis espectrais foram testados para este estudo quimiométrico, considerando que cada filtro instrumental contém informações elementares diferentes, que podem ser responsáveis pela discriminação das amostras analisadas. Por exemplo, na Figura 4A (filtro *Main*), observa-se uma alta contribuição da variável presente em 6,4 keV, referente ao elemento químico ferro; ao passo que, na Figura 4D (filtro *Light*), observa-se a detecção de diversas linhas espectrais, atribuídas aos elementos químicos traço presentes nas amostras e que podem ter influência direta sobre a classificação quimiométrica.

Todos os dados espectrais adquiridos (Figura 4) foram tratados considerando os mesmos pesos para todas as variáveis, e os modelos quimiométricos construídos têm por base a PCA para os quatro filtros, conforme mostra a Figura 5.

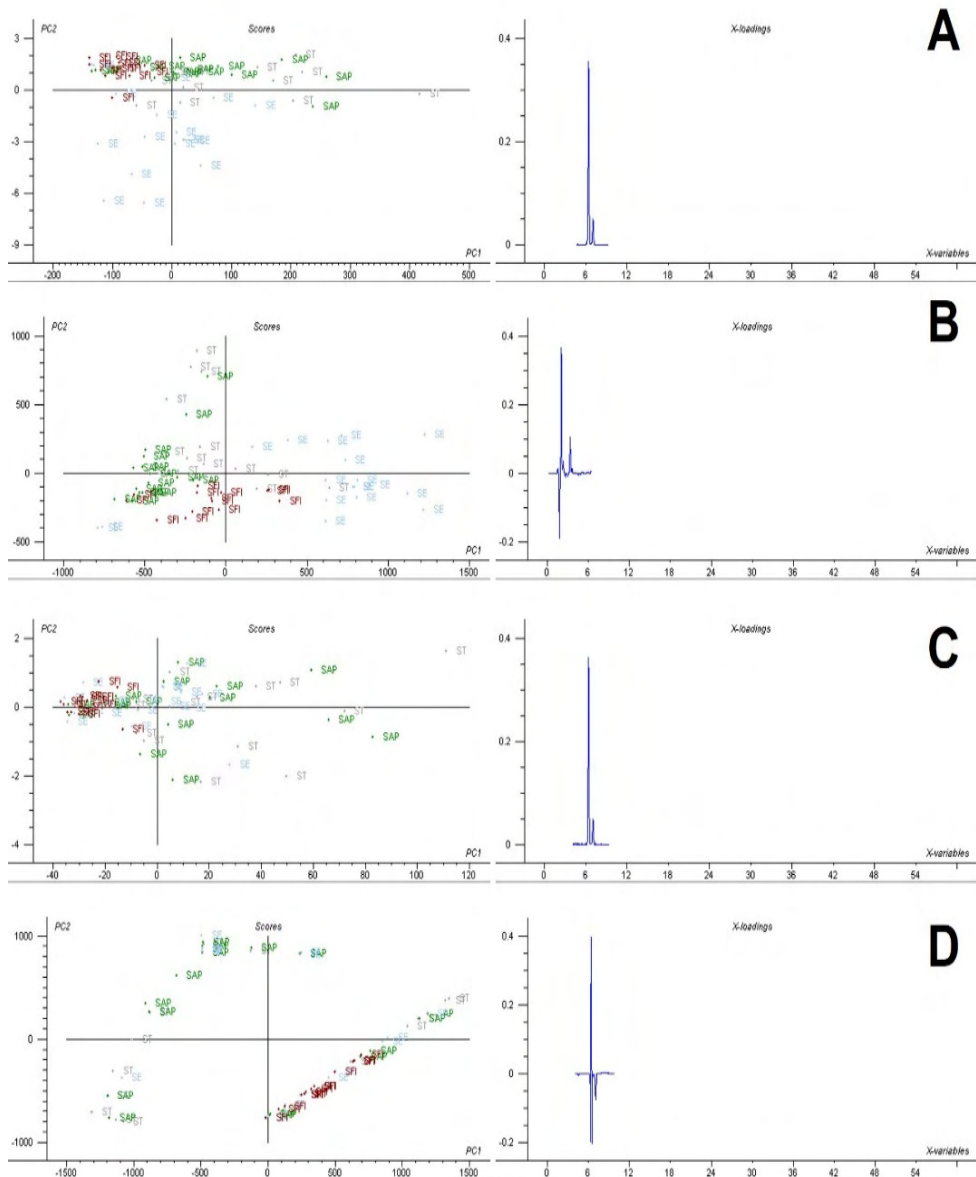


Figura 5. Gráfico de scores e de *loading* de PC1 e PC2 para os espectros *p*-ED-XRF referente aos quatro filtros instrumentais (A - *Main*, B - *Light*, C - *High* e D - *Low*)

Observa-se que, para cada filtro instrumental utilizado, os modelos quimiométricos baseados na PCA se comportaram de forma distinta. De fato, o uso do filtro correto na construção dos modelos quimiométricos é um fator que deve ser levado em conta, pois informações espectrais podem ser equivocadamente descartadas e, com isso, a tendência de discriminação pode não ser possível. Este estudo revela que, inicialmente, os filtros

Main e *Light* foram os que apresentaram tendências de agrupamento das amostras dos quatro sítios estudados, enquanto os filtros *Low* e *High* não revelaram um reconhecimento de padrão. Portanto, não foram utilizados para discriminar as amostras estudadas.

A Figura 5A se refere ao modelo PCA para o filtro *Main*, que explicou 100% da variância total dos dados. Na análise do *score*, é possível observar uma alta similaridade entre as amostras do sítio arqueológico Furna dos Índios (doravante SFI), quando comparadas às demais amostras, fato que contribuiu para deixar essas amostras discriminadas dos demais grupos. Por meio do gráfico de *loading* (Figura 5A), entende-se que a variável em 6,40 keV (correspondente ao elemento ferro) foi a responsável pela separação dos grupos, com contribuições negativas na PC1 para o sítio SFI, em que as amostras desse sítio apresentaram um baixo teor desse elemento, quando comparadas aos demais sítios. Desse modo, acredita-se que essa discriminação, em relação às outras amostras, pode ser atribuída a aspectos, tais como: temporal/conservação e tecnológico.

Em se tratando da temporalidade/conservação, o baixo teor de ferro pode estar relacionado a um período longínquo de aplicação dos pigmentos no suporte rochoso, e, portanto, ao inevitável desgaste físico que diminui a concentração do citado elemento na amostra, principalmente, devido a fatores climáticos como a água da chuva, que dilui o material pictórico. No entanto, caso se trate de pinturas rupestres mais “recentes”, pode-se considerar o aspecto tecnológico, posto que o modo de preparo das tintas pode ter passado por um processo em que o pigmento foi mais diluído na matriz pictórica, ocasionando um baixo teor de ferro.

A Figura 5B se refere ao modelo PCA para o filtro *Light*, responsável por explicar 85% da variância total, em que a primeira componente principal (PC1) apresenta 67% da variância observada, e a segunda componente principal (PC2) apresenta 18%. Observou-se, ainda, pela avaliação dos *scores*, uma formação de agrupamentos bem mais definidos para as amostras dos quatro sítios arqueológicos estudados. De fato, o filtro *Light* é o responsável pela detecção de elementos químicos leves (Al, Si, S, P, Cl e Mg), que integram a argila utilizada no preparo das tintas pré-históricas e, pode ter influência direta na discriminação das amostras. A presença desses elementos na composição das tintas pré-históricas pode ser atribuída à adição de materiais que melhoram as propriedades pictóricas ou ao uso de argila de diferentes fontes (proveniências distintas), que podem conter marcadores químicos diferenciados. Os elementos fósforo (P) e potássio (K), com variáveis nas linhas de emissão K α em 1,75 e 3,31 keV, exerceram a maior influência no *loading* positivo da PC1, no qual agrupa com distinção as amostras do sítio arqueológico da Ema (SE), conforme se observa no quadrante positivo do gráfico de *scores* (Figura 5B). Tais elementos, quando na forma de sais, podem ser utilizados para melhorar a aderência das tintas no suporte rochoso. Provavelmente, para este sítio, o aspecto tecnológico de produção da tinta era bem distinto em relação ao dos sítios Apertados, Torres e Furna dos Índios, que apresentaram o *loading* negativo na PC1 (Figura 5B), apontando, assim,

para similaridades tecnológicas. Vale a pena destacar que os dois pontos SE, presentes neste *loading*, correspondem a duplicata da amostra SE1903 (pigmento preto), e não foram agrupados juntamente com as demais amostras do sítio da Ema, principalmente, por se tratar de uma matéria prima diferente, provavelmente material carbonizado. Por fim, o gráfico de *Scores* da Figura 5B apresenta, de forma distinta, as amostras do sítio arqueológico Furna dos Índios (SFI), em que o *loading* da PC2 é negativo. A variável em 1,75 keV, referente ao elemento silício é a responsável por tal separação. Observa-se que mais uma vez as amostras Furna dos Índios se agrupam e revelam ser distintos em relação aos demais, corroborando com os dados PCA do filtro Main. Uma associação entre os dois PCA's dos dois filtros (*Main* e *Light*) revela que se trata de uma tinta bastante diluída na matriz rochosa, que é composta predominantemente de silicatos.

Assim, o estudo da arte rupestre analisada por *p*-ED-XRF nos quatro sítios arqueológicos (Ema, Furna dos Índios, Torres e Apertados), com posterior análise por tratamento quimiométrico (com base em PCA), forneceu evidências temporais, tecnológicas, de conservação e de proveniência distinta. Sem dúvida, o sítio Furna dos Índios é o que mais se diferencia em relação aos demais, principalmente, no que diz respeito a forma de produção da tinta pré-histórica pelos grupos humanos que as elaboraram.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O emprego da espectrometria de fluorescência de raios X portátil possibilitou determinar, *in situ*, a composição química elementar das pinturas rupestres dos sítios arqueológicos Furna dos Índios, Apertados, Torres e Ema – pertencentes ao município de Inhumas-PI, de modo a preservar a integridade desse importante material arqueológico.

A partir dos resultados das análises qualitativas elementares foi possível inferir, por exemplo, que os pigmentos de cor preta analisados não possuíam o óxido de manganês como agente pigmentante, mas sim matéria prima de origem orgânica, como o carvão de origem vegetal ou animal. Os sinais analíticos do ferro (Fe), presente nas pinturas rupestres vermelha e amarela, possibilitaram, também, sugerir que a arte rupestre do sítio arqueológico Furna dos Índios tenha sido aplicada num tempo mais longínquo ou utilizou-se de um modo diferente de preparo das tintas pré-históricas, quando comparado aos demais sítios. Além disso, a presença do elemento cobre (Cu), nos pigmentos desse sítio, pode apontar a utilização de uma matriz de proveniência diferente.

A Análise de Componente Principal (PCA), das amostras em estudo, permitiu detectar pelo menos três agrupamentos entre os pigmentos rupestres presentes dos quatro sítios arqueológicos estudados. Os resultados multivariados revelam que as diferenças entre os estilos e cores observadas não são os únicos fatores que devem ser levados em conta para comparação entre amostras de sítios de arte rupestres, mas, sobretudo, as características elementares.

A utilização da estatística multivariada, como uma ferramenta essencial à proposta do trabalho, sugeriu pelo menos duas hipóteses para os agrupamentos observados, sendo elas: utilização de argilas distintas no preparo e fabricação das tintas pré-históricas e preparo da tinta com adição de compostos para melhoria de suas propriedades pictóricas. Deve-se considerar, ainda, que em alguns casos o fator estado de conservação da arte rupestre pode alterar, significativamente, a composição química das tintas principalmente considerando que se trata de uma amostra preparada e exposta ao tempo por longo período.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão das bolsas de Iniciação Científica a Wilkins O. de Barros e de Produtividade em Pesquisa à Maria Conceição S. Meneses Lage (Processo 304915/2014-9). Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA) pelo apoio dado à autora Jacira I. Moura, para que pudesse se dedicar integralmente ao desenvolvimento dessa pesquisa, à Universidade Federal do Piauí (UFPI) e ao Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN).

REFERÊNCIAS

AGUIAR, R. B.; GOMES, J. R. C (org). **Projeto: Cadastro de fontes de bastecimento por água subterrânea, estado do Piauí: diagnóstico do município de Inhumá**. Fortaleza-CE. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2004. Disponível em: https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/16011/1/Rel_Inhumá.pdf. Acesso em 02.10.2021.

ALVES, T. L. *et al.* **Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do Sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil**. *Quim. Nova*. v. 34 (2), p.181-185, 2011.

AROCENA, J.M.; HALL, K.; MEIKLEJOHN, I. **Minerals provide tints and possible binder/extender in pigments in San Rock paintings (South Africa)**. *Geoarchaeology*, v. 23 (2), p. 293–304, 2008.

BRUNET, J.; VIDAL, P.; VOUVE, J. **Conservation de l'art rupestre: deux études, glossaire illustré**, UNESCO, Paris, 1985.

CAVALCANTE, L. C. D., **Caracterização Arqueométrica de Pinturas Rupestres Pré- Históricas, Pigmentos Minerais Naturais e Eflorescências Salinas de Sítios Arqueológicos**. Tese (Doutorado em Química). UFMG. Belo Horizonte-MG, 2012.

CAVALCANTE, L.C.D.; FABRIS, J.D.; LAGE, M.C.S.M. **Eflorescências salinas do sítio de arte rupestre Pedra do Castelo, Piauí, Brasil**. *Clio Arqueológica*, 30 (1), p. 120–142, 2015.

CHOAY, F. **A alegoria do patrimônio**. Tradução: Luciano Vieira Machado. 3. ed. São Paulo: Estação Liberdade: UNESP, 2006.

FARIA, D. L. A. *et al.* **Análise de pinturas rupestres do abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman**. *Quim. Nova*, Vol. 34 (8), p. 1358-1364, 2011.

FARIAS FILHO, B. B.; LAGE, M. C. S. M.; LIMA, R. A. M. **Estudo químico de eflorescências salinas do sítio arqueológico Toca Exú do Jurubeba do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil.** *Quim. Nova*, v. 40, p. 983-988, 2017.

FILCOFF, R.S.P. *et al.* **Trace element characterization of ochre from geological sources.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 272 (1), p.17–27, 2007.

FONTES, M. L. **Caracterização espectroscópica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios arqueológicos pernambucanos.** Dissertação (Mestrado em Química). UFPI. Teresina-PI, 2010.

GONÇALVES, A. S. **Arqueologia no Quintal e os desafios da Conservação de Sítios Arqueológicos no Município de São José do Piauí.** Dissertação (Mestrado em Arqueologia). UFPI. Teresina-PI, 2015.

GUIDON, N. **A arte pré-histórica de São Raimundo Nonato: síntese de dez anos de pesquisa.** *Clio, série Arqueológica*, v.2, p. 3-90, 1985.

LAGE, M. C. S. M. **A conservação de sítios de arte rupestre.** *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional*. v. 33, p. 95-107, 2007.

LAGE, M. C. S. M. **Análise química de pigmentos de arte rupestre do Sudoeste do Piauí.** *Revista do Museu de arqueologia e Etnologia da USP*, v. 2, p. 89-101, 1997.

LAGE, M.C.S.M. *et al.* **In-situ ⁵⁷Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II.** *Hyperfine Interact*, 237 (1), p. 1–7, 2016.

LAGE, M. *et al.* **Estudo químico de pinturas rupestres do sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro por FRX portátil e suas implicações para a conservação.** *In: NARDELI, Jéssica. A diversidade de debates na pesquisa em química 2.* Ponta Grossa-PR: Atena Editora, p. 269, 2020.

OZEL, E.; TURAN, S. **Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2097–2104, 2003.

PESSIS, A.-M. **Imagens da pré-história. Parque Nacional Serra da Capivara.** São Raimundo Nonato/PI: FUMDHAM. Petrobras. 2003.

RAMPAZZI, L. *et al.* **Prehistoric wall paintings: the case of the Domus de Janas Necropolis (Sardinia, Italy).** *Archaeometry*, v. 49 (3), p. 559–569, 2007.

VÁZQUEZ, C. *et al.* **Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for identification of inorganic and organic components in black pigments of rock art.** *Anal Bioanal Chem*, v. 391, p. 1381–1387, 2008.

CAPÍTULO 7

A IMPORTÂNCIA DA ALFABETIZAÇÃO/LETRAMENTO CIENTÍFICO EM QUÍMICA PARA ESTUDANTES DA EDUCAÇÃO BÁSICA, CURSOS DE LICENCIATURA E PROFESSORES EM FORMAÇÃO CONTINUADA

Data de aceite: 01/12/2021

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia

Discente do curso de especialização em Ensino de Ciências e Matemática do Instituto Federal do Triângulo Mineiro- *Campus* Uberlândia
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>
<https://orcid.org/0000-0003-3587-486X>

Anelise dos Santos Mendonça Soares

Doutora em Genética e Bioquímica pela Universidade Federal de Uberlândia

Docente do curso de especialização em Ensino de Ciências e Matemática do Instituto Federal do Triângulo Mineiro- *Campus* Uberlândia
<http://lattes.cnpq.br/8591893046454042>
<https://orcid.org/0000-0001-8442-393X>

Valdinei de Oliveira Santos

Especialista em Educação Ambiental, pelo Instituto de Educação e Ensino Superior de Samambaia

Professor da Escola Estadual Dom Eliseu
<http://lattes.cnpq.br/5877647086852971>
<https://orcid.org/0000-0002-3400-0143>

RESUMO: Entre os anos de 2003 a 2016 foi realizado o maior investimento em todos os níveis de ensino, em especial no ensino médio, técnico, superior (graduação e pós-graduação) com a criação e expansão da rede federal de ensino. Como resultado, aumentou-se o número de cursos de licenciaturas em todas as áreas do conhecimento, em especial a química.

Diante disso, muitas escolas passaram a contar com professores habilitados e que poderia possibilitar um processo de aprendizagem mais efetivo e significativo para os alunos, implicando na formação de um sujeito ativo e capaz de exercer sua cidadania com senso crítico e capaz de refletir as condições e as mudanças necessárias no contexto em que se encontram inseridas. Entretanto, os estudos apresentados neste trabalho demonstram que o déficit de alfabetização e letramento científico não se limita somente nos estudantes do ensino médio, mas também nos futuros profissionais em formação e nos professores que já se encontram no efetivo exercício da docência. Além disso, a falta de sincronia entre as instituições de ensino e a sociedade, faz com que muitos egressos dos cursos de licenciatura cheguem com a sensação de despreparo frente à necessidade e exigência da sociedade. Soma-se a isso a falta de infraestrutura física e tecnológica em grande parte dos estabelecimentos escolares e a falta de incentivo a formação continuada do professor. Logo, torna-se necessário a revisão do modelo de ensino e o maior aporte de recursos financeiros para estruturar a escola do século XIX a fim de atender a sociedade do século XXI.

PALAVRAS-CHAVE: Docência, formação de professor, licenciatura em química e modelo de ensino.

THE IMPORTANCE OF LITERACY/SCIENTIFIC LITERACY IN CHEMISTRY FOR STUDENTS OF BASIC EDUCATION, BACHELOR COURSES AND TEACHERS IN CONTINUING TRAINING

ABSTRACT: Between 2003 and 2016, the largest investment was made at all levels of education, especially in secondary, technical, higher education (undergraduate and graduate) with the creation and expansion of the federal education system. As a result, the number of undergraduate courses in all areas of knowledge, especially chemistry, has increased. Given this, many schools now have qualified teachers who could enable a more effective and meaningful learning process for students, resulting in the formation of an active subject capable of exercising their citizenship with a critical sense and capable of reflecting the conditions and the necessary changes in the context in which it finds itself. However, the studies presented in this work demonstrate that the deficit of literacy and scientific literacy is not limited only to high school students, but also to future professionals in training and teachers who are already in the effective exercise of teaching. In addition, the lack of synchrony between educational institutions and society means that many graduates from undergraduate courses arrive with a feeling of unpreparedness in the face of society's needs and demands. Added to this is the lack of physical and technological infrastructure in most schools and the lack of encouragement for the continuing education of teachers. Therefore, it is necessary to review the teaching model and make greater contributions of financial resources to structure the 19th century school in order to serve the 21st century society.

KEYWORDS: Teaching, teacher education, degree in chemistry and teaching model.

1 | INTRODUÇÃO

No Brasil o ano de 2002 foi caracterizado pelo término do mandato presidencial de Fernando Henrique Cardoso, após dois mandatos consecutivos (1995-1998/1999-2002), e o fim do ciclo do PSDB que tinha em suas pautas políticas a redução do aparato público por meio da privatização e sob o discurso de que serviço público onerava o recurso do país e não trazia o retorno necessário e esperado pela sociedade. Entretanto, no primeiro dia do ano de 2003, chegava à presidência um candidato proveniente da classe trabalhadora e filiado a um partido denominado PT (Partido dos Trabalhadores) e reforçado pelo apoio de inúmeras classes e sindicatos de todo o Brasil, com uma enorme pauta que atendia os anseios de toda a população a mercê de bons serviços públicos e o retorno dos elevados tributos e impostos em forma de benfeitorias para a população. Em janeiro de 2003, toma posse no Palácio da Alvorada, Luiz Inácio Lula da Silva (Lula) que exerceu dois mandatos consecutivos (2003-2006/2007-2010) e promoveria sua sucessora, Dilma Rousseff, à presidência do Brasil (2011-2014/2015-2016). Durante 14 anos de mandatos, estes presidentes assumiram pautas até então nunca discutidas e iniciaram um verdadeiro processo de revolução na educação por meio do investimento maciço destinados a expandir, aumentar e democratizar o ensino superior público federal no Brasil, por meio de um projeto de governo que resultou na: 1) transformação das antigas e poucas escolas

técnicas e agrotécnicas federais nos Institutos Federais de Educação (IFETs) com a criação de 422 novos *campi* em todo o território brasileiro; *ii*) dezoito novas universidades federais e 173 novos *campi*; *iii*) fortalecimento e criação de novos programas de pós-graduação *stricto-sensu* em universidades localizadas em cidades do interior; *iii*) criação de programas e linhas de financiamento estudantil para alunos que possuíam baixa renda familiar *per capita* e; *iv*) criação do Índice de Desenvolvimento da Educação Básica (IDEB) pelo ministro da educação Fernando Haddad que tinha como objetivo avaliar a qualidade da educação básica de forma a propor melhorias (AGUIAR, 2016; CARVALHO, 2014; CASTIONI; MORAES; PASSADES, 2019; SOARES, 2020).

Estas políticas públicas voltadas para a educação superior possibilitaram aumentar em mais de 100% a capacidade de alunos matriculados e provenientes de escolas públicas. Em função disso, ocorreu: *i*) o aumento de profissionais com licenciatura plena em química que contribuiu para a redução da escassez de professores de química; *ii*) a produção científica brasileira teve um salto “quântico” em termos de quantidade e qualidade que colocou o Brasil entre os vinte países que mais publicam artigos em periódicos de todas as áreas de conhecimento; *iii*) aumento do contato das IFEs com a sociedade por intermédio de projetos de extensão, proporcionando o contato da sociedade com o conhecimento científico gerado pelas IFEs (BUENO; SEDANO, 2020; MORAES; COSTA, 2021; SILVA et al., 2019). Entretanto, após o impeachment da presidenta Dilma Rousseff houve a ascensão de seu vice-presidente, Michel Temer, como presidente até o final de 2018 e posterior eleição de um candidato, Jair Messias Bolsonaro. Como consequência, os recursos financeiros voltaram ao patamar de vinte cinco anos atrás (AGUIAR, 2016; CARVALHO, 2014; CASTIONI; MORAES; PASSADES, 2019; SOARES, 2020).

Diante deste cenário, faz-se necessário apresentar a atual conjuntura da educação brasileira pela análise e discussão dos trabalhos que avaliaram a AC/LC na área de química para estudantes do ensino médio, da licenciatura em química e dos professores habilitados que já exercem a docência. Neste contexto, o atual estado da arte apresenta trabalhos de revisão ou de estudos mediados por entrevistas e/ou aplicação de questionários com posterior tratamento de dados. Entretanto, não foi encontrado nenhum trabalho que integrasse a discussão da importância da alfabetização e do letramento científico (AC/LC) para melhorar a aprendizagem de alunos da educação básica, superior e professores habilitados que já lecionam e necessitam de apoio e incentivo para buscarem o aperfeiçoamento por meio de programas de formação continuada. Logo, este trabalho pretende reunir as inúmeras discussões em torno da AC e do LC apresentando e discutindo a atual conjuntura em relação a esta temática.

2 | METODOLOGIA

Este trabalho foi elaborado e organizado em função de levantamento bibliográfico

realizado nos últimos cinco anos (2016-2021) se constituindo em uma pesquisa do tipo abordagem qualitativa, na qual se possibilita a busca por respostas bastante específicas em um contexto social, onde a pesquisa quantitativa não pode ser realizada (MINAYO, 2015). Os trabalhos elencados nos últimos cinco anos foram consultados na plataforma *Google Acadêmico*, em outubro de 2021, classificando-os em função da relevância científica. A fim de obter os trabalhos mais significativos e atuais, a busca foi realizada utilizando cinco descritores: “A primeira utilizando o descritor ‘Alfabetização científica na formação dos professores de química’, a segunda ‘Letramento científico na formação dos professores de química’, a terceira ‘A importância da alfabetização e letramento científico para o ensino de química’, a quarta ‘A formação inicial e continuada dos professores de química’ e a quinta ‘Alfabetização e letramento científico e a Base Nacional Curricular Comum’ como descritores de pesquisa”. Diante disso, foram selecionados trinta artigos que possuíam algum tópico abordado semelhante ao tema a ser desenvolvido neste trabalho. Logo, realizou-se a leitura, análise e discussões dos principais resultados apresentados nos artigos encontrados pelos descritores utilizados, possibilitando elaborar e apresentar uma discussão frente ao tema apresentado e discutido neste trabalho.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como parte integrante deste trabalho, os resultados e discussão serão apresentados por meio de quatro tópicos, a saber: *i)* O atual contexto da AC/LC na educação brasileira; *ii)* a química no processo de ensino-aprendizagem no ensino médio; *iii)* a formação do futuro professor de química nas instituições de ensino e; *iv)* a importância da formação continuada de professores de química.

3.1 O atual contexto da alfabetização e letramento científico na educação brasileiro

Segundo a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), a alfabetização e o letramento científico possibilitam estabelecer alternativas com o intuito de promover um processo de ensino-aprendizagem mais contextualizado e que permita ao aluno compreender a importância dos conhecimentos prévios a fim de auxiliar na resolução de situações-problemas que estão inseridos no contexto do aluno. Além disso, AC/LC tem por objetivo criar possibilidades para o processo de construção do senso crítico do aluno, que permitirá sair da condição de sujeito passivo e chegar ao patamar de cidadão capaz de exercer seus deveres e zelar pelos seus direitos. Sob a ótica de inúmeros documentos pedagógicos, tais como os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN), a Base Nacional Curricular Comum (BNCC) e diversas diretrizes educacionais, a AC pode ser considerada como a forma de expressão do desenvolvimento das competências e habilidades argumentativas que permitem ao estudante realizar questionamentos em relação à importância da ciência e da tecnologia no contexto em que se insere (BRANCO et al., 2020;

CUNHA, 2018; SOUSA; CAVALCANTE; DEL-PINO, 2021; VITOR; SILVA, 2017).

O ensino de ciências visa possibilitar ao aluno a maior compreensão do desenvolvimento científico e tecnológico, estabelecendo a relação entre a teoria e a prática dos fenômenos que ocorrem no ambiente no qual se encontra inserido. Além disso, as ciências devem possibilitar o aprimoramento do estudante enquanto pessoa humana, em relação a sua formação ética, a autonomia intelectual do pensamento crítico, o preparo para o trabalho e o exercício pleno de sua cidadania. Neste sentido, o âmbito escolar e suas práticas de ensino devem considerar o processo de formação do estudante em sua totalidade para se atingir o pleno desenvolvimento humano para atuar na sociedade (FERNANDES, 2018; SANT'ANA; LOIOLA; MESSEDER, 2019; TAMOWSKI; LAWALL; DEVEGILI, 2021).

Lamin-Guedes (2017) avalia a AC sob o ponto de vista acadêmico – científico que se constitui em processo complexo em função de várias variáveis, entre as quais: *i*) o conhecimento científico é mutável, incompleto e passível de ser revisto e testado; *ii*) o conhecimento é constituído de experimentação, redação, avaliação, publicação e aceitação de novas ideias que possam surgir mediante pesquisa e; *iii*) a complexidade existente no processo de incorporação de novos conhecimentos aos já existentes.

Para Vitor e Silva (2017), o LC proporciona ao indivíduo o senso crítico, participativo e ativo em função do entendimento e domínio dos conceitos técnico-científicos em relação à ciência e suas tecnologias. Já em relação a AC, os autores destacam que esta possui a finalidade de proporcionar ao indivíduo a capacidade de lidar com situações polêmicas ou problemáticas dentro do contexto no qual se insere, visto que a AC procura envolver o conhecimento e suas relações entre ciência, tecnologia e sociedade.

Branco e colaboradores (2020) destacam que a AC e o LC tem por objetivo: *i*) garantir a democratização do acesso a todo o conhecimento científico e tecnológico gerado; *ii*) compreender, atuar e transformar a realidade de um indivíduo no contexto em que se insere, levando-o ao pleno exercício de seus direitos e deveres enquanto cidadão; *iii*) estimular e incentivar o conhecimento científico como forma de promover a inclusão social e *iv*) disseminar e reconhecer que a Ciência foi criada e está em constante desenvolvimento visando proporcionar benefícios à sociedade, mas que em algum momento pode ser utilizada para fins maléficos em função de escolhas e decisões humanas. Segundo os autores, faz-se necessária a busca para atingir os objetivos de AC e LC como parte fundamental no processo de formação do educando, levando-os a percepção de que a compreensão do mundo de forma mais ampla, exige a capacidade de criar e implementar ações para a solução de situações-problemas.

Já Sousa, Cavalcante e Del-Pino (2021) entendem que a AC e o LC vão além de uma mera capacidade de entender termos, conceitos e memorização de fórmulas aplicadas em situações fora do contexto no qual o aluno se insere. Para os autores, faz-se necessária a busca pelo maior entendimento de AC/LC em situações do cotidiano e que possa

desenvolver e aplicar o uso do raciocínio científico de forma crítica e ativa, proporcionando estratégias que levem à modificação e aperfeiçoamento da compreensão do mundo que o cerca e o insere como um sujeito ativo. Logo, uma pessoa alfabetizada cientificamente deve possuir a capacidade de entender, enfrentar e solucionar situações-problemas que surgem em seu cotidiano.

Para Merazzi e Robaina (2021) o ensino de ciências proporciona o processo de letramento científico que se torna imprescindível e primordial para o desenvolvimento social. Além disso, é fundamental que haja um processo de democratização do conhecimento em um contexto que proporcione a formação cidadã de um indivíduo. Para os autores, um indivíduo considerado letrado cientificamente, deve apresentar as habilidades esquematizadas na Figura 1.

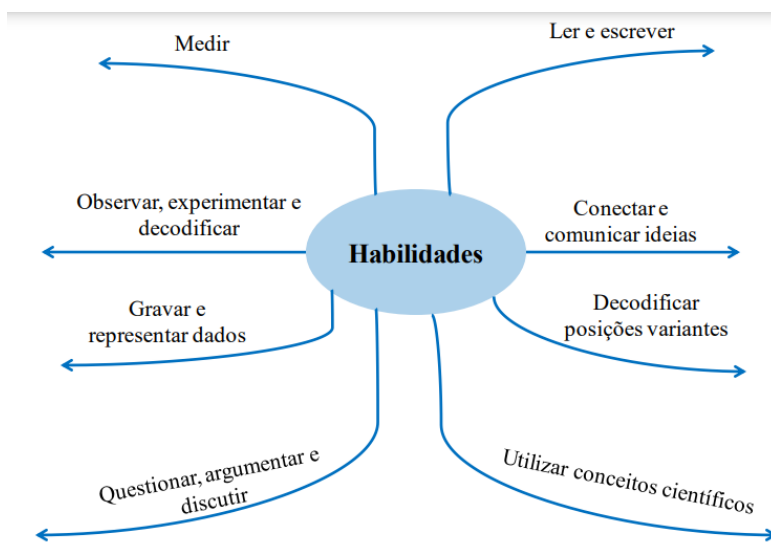


Figura 1: Conjunto de habilidades de um indivíduo considerado letrado cientificamente

Fonte: Adaptado de Merazzi e Robaina (2021).

Frente a todas as ideias e concepções sobre AC e LC que puderam ser resumidas no fluxograma da Figura 1 proveniente do trabalho de Merazzi e Robaina (2021), destaca-se que o processo de ensino-aprendizagem de ciências da natureza é muito mais amplo do que meramente o aprendizado de termos e conceitos.

3.2 A química no processo de ensino-aprendizagem no ensino médio

Segundo o filósofo Bachelard (2008) o processo de formação do conhecimento científico se constitui em um enorme obstáculo epistemológico, visto que ao ter acesso ao conhecimento este se dará contra um conhecimento anterior. Isto possibilitará a desconstrução de conhecimentos mal estabelecidos, superando o obstáculo do espírito

científico. O pensador esclarece que uma “opinião mal pensada, não se pensa e se converte na necessidade pela busca do conhecimento”.

No âmbito escolar devem existir as condições que levem o aluno ao processo de aprendizagem em química de forma a promover o sujeito passivo à condição de cidadão com senso crítico. Neste sentido, o conhecimento científico só é possível mediante uma escola centrada no ensino e que possa agregar ao aluno a instrução necessária para pertencer a uma sociedade coletiva que traga benefícios ao indivíduo e a sociedade como um todo, possibilitando a todos o acesso ao conhecimento científico que foi construído ao longo da história da humanidade (BACHELARD, 2008; AMAURO, 2016; LUZ; LONGHIN, 2019; SANTOS; FILHO; VALE, 2013).

No Brasil, apesar do conhecimento científico não ser visto com a devida importância é inegável os benefícios e melhorias possibilitadas a toda a sociedade. Entretanto, existe uma cultura no país que se enraizou por toda a sociedade que diz respeito à negação do conhecimento científico, motivados por questões religiosas, políticas e sociais. Soma-se a isso a insatisfação e resistência dos estudantes da educação básica pelas disciplinas de Química, Física, Biologia e Matemática que pode ser expresso pelos resultados do Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM) e exames internacionais como o PISA (LUZ; LONGHIN, 2019; SANTOS; FILHO; AMAURO, 2016; VAZ; BISPO, 2020). Neste contexto, faz-se necessário e urgente a busca por novas metodologias de ensino que envolva os aspectos lúdicos, ferramentas tecnológicas, o exercício da prática por meio da experimentação química, ensino mais contextualizado entre outros. Frente a isso inúmeros estudos são relatados na atual literatura (AMARAL; ROSA; LOCATELLI, 2019; LUZ; LONGHIN, 2019; RODRIGUES; QUADROS, 2019).

Santos, Filho e Amauro (2016) realizaram um estudo com alunos da Educação de Jovens e Adultos (EJA) em todas as escolas públicas localizadas na cidade de Itumbiara/GO que ofertam a modalidade Educação de Jovens e Adultos (EJA). Os autores avaliaram a visão e a concepção dos alunos em relação à disciplina de química. Os resultados evidenciaram inúmeras divergências em relação à dificuldade de aprendizagem, bem como o interesse dos alunos pela química. Entre os inúmeros fatores que possam colaborar tanto para a dificuldade, quanto para o interesse na química estão: *i*) a falta de contextualização dos temas abordados em sala de aula; *ii*) a falta de disponibilidade de materiais didáticos; *iii*) a ausência de laboratórios de ciências nas escolas públicas e; *iv*) a falta de programas que incentivem a formação continuada de professores. Estes fatores atuam como limitadores para melhorar a qualidade do ensino de química e despertar o interesse dos alunos do EJA, neste campo do conhecimento. Além disso, as questões motivacionais e/ou o preconceito histórico em relação ao ensino EJA podem influenciar a comunidade escolar e resultar em ensino de menor qualidade, conforme os autores apontam em seu trabalho (SANTOS, FILHO, AMAURO, 2016).

Amaral, Rosa e Locatelli (2019) propuseram realizar o mapeamento de estudos que

trazem a AC como objeto de investigação. Diante disso, os estudos possibilitaram identificar e correlacionar a AC com o ensino de química. Os resultados apontaram para a existência de uma fragilidade de estudos em relação à discussão e percepção dos estudantes frente à relação entre Ciência e a cidadania, evidenciando poucos estudos e a possibilidade de avaliar o ensino de ciência na construção dos saberes científicos que auxiliem o aluno a resolver problemas vivenciados dentro do contexto no qual se insere.

Luz e Longhin (2019) avaliaram a promoção do conhecimento científico que se inicia dentro da sala de aula de uma escola pública localizada na cidade de Goiânia mediada por estudantes do curso de licenciatura em química da PUC Goiás. A metodologia do trabalho foi baseada na utilização da experimentação demonstrativa intitulada: “determinação da transferência de calor entre diferentes materiais com o uso de calorímetro”. Segundo os autores, a experimentação química apresentou eficiência e uma aprendizagem significativa, uma vez que os alunos do ensino médio identificaram a necessidade e a importância de se buscar a compreensão de conceitos específicos da Química que consideram fundamentais para estruturar o conhecimento científico. A professora regente da turma destacou a importância de se utilizar metodologias que prendam a atenção e despertem a curiosidade nos alunos levando ao pensamento crítico e a importância da ciência para compreender melhor o contexto em que se insere.

3.3 A formação do futuro professor de química nas instituições de ensino

A sociedade atual passa por inúmeras transformações o tempo todo mediante informações disseminadas por diferentes meios de comunicação, sendo fortemente influenciado pelas mídias e redes sociais. Entretanto, a informação científica e tecnológica no âmbito acadêmico é realizada por meio de congressos, palestras, minicursos e acesso a plataformas de pesquisa a fim de se buscar artigos e trabalhos publicados em diferentes formas e lugares do mundo. No entanto, mesmo diante de tantas formas de receber a informação científica, o discente de um curso de licenciatura em química possui dificuldades para assimilar estas formas de divulgação científica. Isto ocorre em função: *i)* da falta ou ausência do processo de AC/LC durante o ensino básico; *ii)* falta de conhecimentos sólidos para utilizar as diversas ferramentas tecnológicas como objeto de busca e pesquisa por informações; *iii)* a dificuldade em ter proficiência para leitura de trabalhos publicados em outros idiomas; *iv)* o choque entre a diferença do nível de ensino do ensino médio com o superior entre tantas outras dificuldades existentes (LUPETTI; IWATA, 2016; MILARÉ; FREIRE, 2018; OLIVEIRA; KIOURANIS, 2021).

Diante do contexto acadêmico que se distancia ainda mais de sua realidade vivenciada no cotidiano, o discente do curso de licenciatura em química acaba por se sentir ainda mais desmotivado em relação ao maior grau de dificuldade. Como consequência direta tem-se o alto nível de evasão de alunos do curso de química, seja em instituições públicas ou privadas, com maior índice nas públicas. Logo, se torna importante a investigação em

metodologias de ensino mais ativas e participativas que estimulem e despertem o interesse no acadêmico, pelo curso de química e posteriormente sua atuação como docente no ensino médio em escolas públicas ou privadas (MILARÉ; FREIRE, 2018; OLIVEIRA; KIOURANIS, 2021; SALVATIERRA, 2020; SANDRI; FILHO, 2016).

Lupetti e Iwata (2016) investigaram o processo de AC por meio da produção de Histórias em Quadrinhos em uma disciplina de graduação na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) ofertada aos acadêmicos. Os autores reforçam a ideia da necessidade de promover a AC em função tanto da indiferença por parte dos acadêmicos em relação à ciência e o quão distante estão do cotidiano do aluno, quanto à diferença entre os cientistas e os acadêmicos em termos do nível de AC e LC. Os pesquisadores se utilizaram da história de quadrinhos e aulas de desenho como ferramenta lúdica e visitas técnicas nos laboratórios de pesquisa da UFSCAR. Os resultados mostraram-se promissores e permitiram evidenciar o processo de AC que foi alcançado e demonstrado sua potencialidade por meio das histórias em quadrinhos.

Bedin e colaboradores (2019) avaliaram a abordagem Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) como promotora do processo de AC para alunos do curso de licenciatura em química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) na cidade de Maringá/PR. Os pesquisadores diagnosticaram inconsistência na compreensão dos discentes, visto que apresentam lacuna entre teoria e epistemologia com aspectos: *i*) salvacionistas da ciência e tecnologia; *ii*) visão de que os cientistas são detentores de uma verdade absoluta; *iii*) visão empírica da ciência presente nas respostas dos questionários; *iv*) situações voltadas para a relação entre CTS e a educação científica e; *v*) ausência de poder de decisão frente a situações-problemas presentes na abordagem CTS.

Salvatierra (2021) investigou a identificação dos discentes de um curso de licenciatura em química na cidade de Palmas/TO em relação ao conhecimento sobre a BNCC; as atitudes dos discentes sobre a importância da química; as crenças e conhecimentos gerais sobre a química na comunidade leiga; as perspectivas positivas e negativas, bem como os desafios esperados pelos discentes em relação à profissão docente. A autora concluiu que os graduandos possuem a capacidade de perceber a importância do conhecimento científico oferecido pela química e a identificação das mudanças necessárias para o melhor aprendizado desta ciência para a educação básica. Este conhecimento será de suma importância tanto para a formação inicial, quanto a continuada destes futuros professores de química.

3.4 A importância da formação continuada de professores de química

O ensino tradicional de química vem ao longo do tempo perdendo espaço para o ensino que representa uma sociedade que está em constante processo de mudança e evolução, na qual as novas gerações estão “imersas” em produtos resultantes do desenvolvimento científico-tecnológico que despertam a atenção e o interesse pelo

conhecimento destas ferramentas e como associá-las e aplicá-las no contexto social no qual o aluno se insere. Diante desta sociedade, não há espaço para uma docência que tenha o livro didático impresso como único e exclusivo recurso pedagógico, a memorização de termos e conceitos que não apresentam relação entre si e muito menos sem aplicação no cotidiano do aluno que exige respostas as quais o tradicional não é capaz de oferecer. A geração atual demanda um professor que seja capaz de desconstruir o conceito de que a química é um amontoado de fórmulas, conceitos e teorias difíceis de entender e sem nenhuma aplicação prática na sociedade. Neste contexto, emerge a necessidade de docentes com enorme bagagem de conhecimentos técnico-científicos, mas que saiba e tenha a capacidade de reinventar, criar e desenvolver metodologias de ensino ativas que se associem aos inúmeros recursos e ferramentas tecnológicas disponíveis e utilizadas pelos alunos (GOMES; ALMEIDA, 2016; MORAES; COSTA, 2021; SOUSA; SANTOS; GALIAZZI, 2019; SOUZA et al., 2016).

Frente à realidade da mudança do perfil do professor que deixou de ser o detentor de todo o saber que era transmitido ao aluno de forma passiva, a condição de um mediador que leve o aluno ao desenvolvimento de seu próprio aprendizado levando-o a condição de sujeito ativo, crítico e reflexivo e que exerce o seu papel de cidadão frente aos anseios da sociedade. No entanto, há de se considerar vários fatores que impedem que muitos professores possam passar por um processo de reinvenção da sua condição de professor, entre os quais: *i*) a falta de infra-estrutura necessária e adequada nas escolas para atender o aluno do século XXI; *ii*) a falta ou escassez de ferramentas digitais que poderiam ser utilizadas como instrumento facilitador no processo de ensino-aprendizagem em química; *iii*) as diferentes realidades apresentadas pelos alunos de uma mesma sala de aula; *iv*) a falta de políticas públicas voltadas para uma carreira de magistério que incentive e estimule a formação continuada dos professores; *v*) a elevada carga horária na qual os docentes são submetidos e; *vi*) a ausência do eixo pesquisa- extensão (LEITE; RODRIGUES, 2018; MELO; NEVES; SILVA, 2018; SILVA et al., 2019).

O professor dotado de senso crítico, consciente e capaz de mediar o processo de aprendizagem do aluno necessita passar pelo processo de alfabetização (AC) e letramento científico (LC), visto que a falta de incentivo na carreira associada a pouca ou inexistente atividade de pesquisa e extensão, faz com que o professor fique a mercê de informações e conhecimentos atuais (BUENO; SEDANO, 2020; FONTOURA; PEREIRA; FIGUEIRA, 2020; GOMES; ALMEIDA, 2016; MORAES; COSTA, 2021).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da leitura, compreensão e apresentação dos principais resultados presentes nos trinta artigos selecionados, pode-se inferir que o sistema educacional brasileiro não atende às demandas, expectativas e anseios da sociedade que está em constante mudança.

Os trabalhos apresentados ao longo do texto são unânimes em afirmar que o processo de alfabetização e letramento científico precisa estar presentes como ferramentas facilitadoras nas unidades curriculares do ensino básico, dos cursos de licenciatura em química e nos processos de formação continuada de professores. Além disso, percebe-se que mesmo tendo aumentado e interiorizado unidades de ensino por meio da criação e expansão da rede federal de ensino entre os anos de 2003 a 2016 e com posterior redução de recursos orçamentários que regrediu ao patamar de 1995, destaca-se a importância de se criar políticas públicas que garantam a continuidade de recursos financeiros a fim de garantir a manutenção da qualidade do ensino nestas instituições. Por fim, a educação básica carece de urgência em relação à falta de conexão entre a infra-estrutura escolar (século XVIII), os métodos de ensino (século XIX) e a necessidade de aprendizagem que os alunos do século XXI trazem para o âmbito escolar.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, V. Um balanço das políticas do governo Lula para a educação superior: continuidade e ruptura. **Revista de Sociologia e Política**, v.24, n. 57, p. 113-126, 2016.

AMARAL, L. Z.; ROSA, C. T. W.; LOCATELLI, A. Educação em Ciências/Química e Alfabetização Científica na Perspectiva da Formação Cidadã: Características e tendências das pesquisas nacionais. **Revista REAMEC**, v. 7, n. 3, p. 297-324, 2019.

ARAÚJO, F. S.; SIQUEIRA, R. M.; FREITAS, G. M. C. Alfabetização Científica no ensino de Química: uma análise por meio de um livro didático para a EJA. **Revista Brasileira de Educação de Jovens e Adultos**, v. 7, p. 1-26, 2020.

BACHELARD, G. **A formação do espírito científico**: contribuição para uma psicanálise do conhecimento. Tradução de Steia dos Santos Abreu; 5 ed. Rio de Janeiro: Editora Contraponto LTDA, 2008, 309 p.

BEDIN, F. C. et al. Abordagem CTS como promotora da alfabetização científica: concepções de um grupo de licenciandos em química. **Scientia Naturalis**, v. 1, n. 4, p. 1-12, 2019.

BRANCO, A. B. G. et al. O letramento científico na BNCC: possíveis desafios para sua prática. **Revista Contemporânea de Educação**, v. 15, n. 33, p. 197-215, 2020.

BUENO, T. B.; SEDANO, L. A Alfabetização Científica Inerente à Formação de Professores: o que dizem as pesquisas quanto às perspectivas para o Ensino de Ciências. **Revista Brasileira de Ensino de Ciências e Matemática**, v. 3, n. 2, p. 329-361, 2020.

CARVALHO, C. H. A. Política para a educação superior no governo Lula, expansão e financiamento. **Revista do Instituto de Estudos Brasileiros**, v.1, n. 58, p. 209-244, 2014.

CASTIONI, R.; MORAES, G. H.; PASSADES, D. B. M. S. A educação profissional na agenda do Lulismo: Visibilidade e limitações de interesses corporativos. **Temáticas**, v. 27, n. 53, p. 105-138, 2019.

CUNHA, R. B. O que significa alfabetização ou letramento para os pesquisadores da educação científica e qual o impacto desses conceitos no ensino de ciências. **Ciência & Educação**, v. 24, n. 1, p. 27-41, 2018.

FERNANDES, E. R. Algumas facetas da pesquisa na escola. **Raído**, v. 12, n. 30, p. 161-178, 2018.

FONTOURA, H., PEREIRA, E. G. C., FIGUEIRA, S. T. Formação de professores de Ciências no Brasil e alfabetização científica: desafios e perspectivas. **Uni-Pluriversidad**, v. 20, n.1, p. 1-24, 2020.

GOMES, A. S. A.; ALMEIDA, A. C. P. C. Letramento científico e consciência metacognitiva de grupos de professores em formação inicial e continuada: um estudo exploratório. **Revista de Educação em Ciências e Matemática**, v.12, n. 24, p. 53-73, 2016.

LAMIN-GUEDES, V. Alfabetização científica, contextualização e metodologias ativas no ensino de ciências e educação ambiental. **Revista Ensino, Saúde e Ambiente**, v. 10, n.1, p. 238-256, 2017.

LEITE, R. F.; RODRIGUES, M. A. Aspectos sociocientíficos e a questão ambiental: uma dimensão da alfabetização científica na formação de professores de química. **Revista de Ensino de Ciências e Matemática**, v. 9, n.3, p. 38-53, 2018.

LUPETTI, K. O.; IWATA, A. Y. Produção de Histórias em Quadrinhos como processo de alfabetização Científica: A Química em foco. **Revista Temporis**, v. 16, n. 2, p. 265-288, 2016.

LUZ, A. R.; LONGHIN, S. R. A experimentação demonstrativa no ensino de química promovendo o conhecimento científico. **Scientia Naturalis**, v. 1, n. 4, p. 174-188, 2019.

MELO, M. G. A.; NEVES, M. C. D.; SILVA, S. C. R. Possibilidades de se refletir sobre problemas do Ensino de Ciências e à formação inicial do professor de ciências. **Revista Eletrônica DECT**, v. 8, n. 1, p 55-84, 2018.

MERAZZI, D. W.; ROBAINA, J. V. L. O letramento científico no ambiente escolar: Um olhar para as estratégias de ensino e o desenvolvimento de habilidades. **Revista Interdisciplinar Sulear**, v.1, n.2, p. 8-24, 2021.

MILARÉ, T.; FREIRE, L. I. F. Contribuições e desafios do PIBID para a formação inicial de professores de química em dois contextos. **Ciências em Foco**, v. 11, n. 1, p. 71-90, 2018.

MINAYO, M. C. S. Ciência, técnica e arte: o desafio da pesquisa social. In: _____ (org.). **Pesquisa social: teoria, método e criatividade**, v.1, n.34, p. Editora Vozes, 2015.

MORAES, A. S.; COSTA, E. F. L. B. Importância da educação científica na formação docente e para o ensino de ciências: algumas reflexões pertinentes. **Revista Brasileira da Educação Profissional e Tecnológica**, v. 1, n. 20, p. 1-14, 2021.

OLIVEIRA, R. S.; KIOURANIS, N. M. M. Enfoque CTSA e formação inicial de professores: um olhar para o projeto pedagógico dos cursos de licenciatura em Química das instituições públicas de ensino superior do Paraná. **Revista Valore**, v.6, n.1, p. 1636-1650, 2021.

RODRIGUES, V. A. B.; QUADROS, A. L. O ensino de ciências a partir de temas com relevância social contribui para o desenvolvimento do letramento científico dos estudantes? **Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias**, v. 19, n. 1, p. 1-25, 2019.

SALVATIERRA, L. Atitudes de graduandos sobre a BNCC, importância da Química e os futuros enfrentamentos educacionais. **Revista Sitio Novo Palmas**, v. 5, n.1, p.6-18, 2021.

SANDRI, C. M.C.; FILHO, O. S. Construindo saberes docentes na formação didático-pedagógica de licenciandos em Química através do enfoque CTSA. **Desenvolvimento Curricular e Didática**, v. 8, n.1, p. 192-207, 2016.

SANT'ANA, C. F.; LOIOLA, A. V. S. F.; MESSEDER, J. C. Reações químicas em compartilhamentos na internet: percepção de estudantes a partir da técnica da controvérsia controlada. **Experiências em Ensino de Ciências**, v.14, n.3, p. 250-261, 2019.

SANTOS, J. P. V.; FILHO, G. R.; AMAURO, N. Q. A Educação de Jovens e Adultos e a Disciplina de Química na Visão dos Envolvidos. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 3, p. 244-250, 2016.

SILVA, I. V. et al. Desenvolvimento de jogos didáticos auxiliares em práticas transdisciplinares e da alfabetização científica no ensino das ciências da natureza. **Revista Insignare Scientia**, v. 2, n.4, p. 349-363, 2019.

SOARES, R. V. Expansão da Educação Superior no Governo Lula: Tendências e Contradições. **Revista Humanidades e Inovação**, v.7, n.6, p. 81-90, 2020.

SOUSA, R. S.; SANTOS, A. R.; GALIAZZI, M. C. A Filosofia na Formação de Professores de Química em Minas Gerais: O que se mostra nos componentes Curriculares de Licenciaturas em Química? **Química Nova na Escola**, v. 41, n.4, p. 399-413, 2019.

SOUZA, C. C. et al. A pesquisa como modo de ensinar e aprender: concepção de professores da área científica. **Revista Debate em Ensino de Química**, v.2, n.1, p. 92-100, 2016.

SOUZA, F. J. F.; CAVALCANTE, L. V. S. DEL-PINO, J. C. Alfabetização científica e/ou letramento científico: reflexões sobre o Ensino de Ciências. **Revista Educar Mais**, v. 5, n. 5, p. 1299-1312, 2021.

TARNOWSKI, K. S.; LAWALL, I. T. DEVEGILI, K. L. O alinhamento da alfabetização científica e tecnológica com a Base Nacional Comum Curricular. **Revista Dynamis**, v.27, n.2, p. 117-135, 2021.

VALE, J. M. F. Educação Científica de Qualidade. In: NARDI, R. (org.). **Questões atuais no ensino de ciências**. São Paulo: Escrituras, p. 9-15, 2013.

VAZ, W. F.; BISPO, N. R. Ensino de química e letramento científico: análise dos livros didáticos do PNLD. **Revista de Ciências da Educação**, v.1, n. 46, p. 161-181, 2020.

VITOR, F. C.; SILVA, A. P. B. Alfabetização e educação científica: consensos e controvérsias. **Revista Brasileira de Estudos Pedagógicos**, v. 98, n. 249, p. 410-427, 2017.

CAPÍTULO 8

PREPARO DE BARRAS PARA SBSE SOBRE SUBSTRATO METÁLICO MAGNETIZÁVEL DE ALTA INÉRCIA

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 10/09/2021

José Carlos Rodrigues

Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas
Santo André – São Paulo - Brasil
ID Lattes: 3941030451843986

Fernanda Maria Rodriguez

Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas
Santo André – São Paulo – Brasil
ID Lattes: 5583095389493898

RESUMO: A popularização de uma técnica de extração é diretamente proporcional a sua eficiência de extração e a facilidade de produção do sistema de extração. O desenvolvimento de uma nova barra para Extração por Sorção em Barra de Agitação (SBSE), produzida sobre substrato metálico de alta inércia química, e alta resistência à corrosão, utilizando técnicas comuns à galvanoplastia é descrito neste trabalho e vem ao encontro dessa necessidade, qual seja, fazer muito, com pouco e de forma eficiente. Em adição, são apresentados os projetos técnicos do molde utilizado na aplicação, fixação e cura do polímero ancorado no substrato metálico inerte. As barras produzidas com esta técnica foram empregadas com sucesso na extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes em matrizes aquosas.

PALAVRAS-CHAVE: SBSE, Inércia Química,

Substrato metálico, eletrodeposição.

PRODUCTION OF BARS TO SBSE ON A HIGHLY INERT MAGNETIZABLE SUBSTRATE

ABSTRACT: The popularization of an extraction technique is directly proportional to its extraction efficiency and the feasibility of manufacturing of the extraction system. The development of a new bar for Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), produced on a metallic substrate with high chemical inertia and high resistance to corrosion, using techniques common to electroplating is described in this paper and run towards of this need, or in other words, to do much, with little and efficiently. In addition, the technical designs of the mold used in the application, fixation, and curing of the polymer anchored on the inert metallic substrate are presented. The produced bars were successfully applied for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous matrices.

KEYWORDS: SBSE, Chemical Inertia, Metallic Substrate, Electroplating.

1 | INTRODUÇÃO

Em 1999, Baltussen e colaboradores apresentaram a técnica de extração por sorção em barra de agitação (SBSE), a qual foi desenvolvida para extrair analitos orgânicos de matrizes aquosas por meio da sorção destes em uma barra de agitação. Essa técnica foi desenvolvida a partir das observações dos autores que, comparando dados da literatura,

perceberam uma grande diferença entre os valores obtidos com a técnica de SPME e aqueles esperados a partir dos coeficientes de partição octanol-água e PDMS¹-água de compostos apolares de elevada massa molecular, uma diferença que não era observada para compostos de baixa massa molecular. A hipótese, levantada pelos autores, era que tal ocorrência poderia estar relacionada com a adsorção dos analitos de alta massa molecular em alguma outra superfície adsorvente não relacionada a fibra de extração do processo de SPME, como, por exemplo, a barra de agitação, utilizada na homogeneização do meio, e o frasco de vidro utilizado na extração.

A constatação de que o teflon da barra magnética tinha a capacidade de reter parte dos analitos de uma amostra quando esta era agitada os levou a pensar na possibilidade de utilizar uma barra revestida com PDMS como fase extratora (BALTUSSEN; SANDRA; DAVID; CRAMERS, 1999).

Em um estudo utilizando Bifenilas Policloradas (PCBs) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs), os cientistas demonstraram que a recuperação dos analitos com uma barra de agitação revestida com PDMS era dez vezes superior aos valores encontrados quando empregada à técnica SPME. A partir desse estudo, foi desenvolvida a técnica denominada Extração por Sorção em Barra de Agitação (SBSE) cujo princípio é similar à técnica SPME. A diferença é a utilização de uma barra de agitação em substituição à fibra extratora. (DAVID; SANDRA, 2007)

Estas barras são comercializadas com o nome de Twister[®], produzidas pela Gerstel GmbH (Müllheim a/d Ruhr, Alemanha), e consistem em uma haste magnética inserida no interior de um tubo de vidro fino, o qual é selado, silanizado e recoberto por uma fina camada de polidimetilsiloxano (PDMS) de 0,5 a 1,0 mm de espessura (GERSTEL, 2021).

Comprimento do filme (mm)	Espessura do filme (mm)	Volume do filme (mL)
10	0,5	24
10	1.0	63
20	0,5	47
20	1,0	126

Tabela 1 - Dimensões das barras de SBSE disponíveis comercialmente.

Fonte: GERSTEL. Disponível em: <<http://www.gerstel.com/en/twister-stir-bar-sorptive-extraction.htm>>. Acesso em: 06 set 2021.

As barras apresentam um diâmetro de 3,2 mm e comprimento de 10 ou 20 mm, variando-se o volume de PDMS de 24 e 126 mL, respectivamente (Tabela 1).

Nas extrações por SBSE, a barra de agitação magnética é inserida diretamente na amostra aquosa e agitada por determinado período para promover a extração do analito para

1 PDMS é a abreviatura utilizada para designar o polímero polidimetilsiloxano.

a camada polimérica, o que decorre do estabelecimento de um equilíbrio de partição entre os analitos da amostra e a fase polimérica extratora. O tempo de extração é determinado pelo volume da amostra, pelo comprimento da barra, pela espessura do filme polimérico, pela velocidade e tempo de agitação (normalmente entre 30 e 240 minutos). As melhores condições são obtidas quando as taxas de recuperação permanecem aproximadamente constantes, ou seja, quando há uma pequeníssima variação da concentração do extrato com o aumento do tempo de extração

Após a etapa de extração, a barra é retirada da amostra e seca em papel absorvente para remoção de gotículas de água aderidas a barra e/ou ao polímero extrator. A barra extratora “seca” é transferida para um frasco de dessorção, ocasião na qual entra em contato com um solvente apropriado à remoção dos analitos do polímero extrator. Por último, o solvente extrator, contendo os analitos de interesse, pode ser diretamente injetado em um cromatógrafo (GC ou HPLC) ou pré-concentrado antes da injeção. A pré-concentração é uma alternativa utilizada quando os analitos se encontram a baixíssimas concentrações (ppb ou ppt) e antecede a etapa cromatográfica (RODRIGUES; ANSELMO; RODRIGUEZ, 2017).

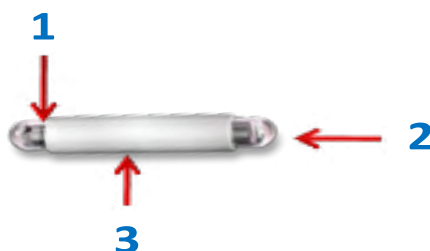


Figura 1 – Imagem da barra de agitação para SBSE disponível comercialmente. (1) Haste magnética; (2) Recobrimento de vidro; (3) Revestimento de PDMS.

Fonte: Adaptado de Gerstel, Disponível em: < <http://www.gerstel.com/en/twister-stir-bar-sorptive-extraction.htm> >. Acesso em: 06 set 2021.

Além disso, quando se trabalha com material biológico (soro, plasma, urina, etc.) é recomendável enxaguar a barra de agitação com água ultrapura para remoção de possíveis contaminantes adsorvidos, tais quais, açúcares, proteínas, sais e outros. Porém, esse processo não causa perda dos analitos que estão solubilizados no interior da fase extratora. Outra possibilidade analítica é a aplicação das barras de SBSE no modo headspace, situação na qual a fibra extratora entra em contato com um vapor contendo o analito de interesse, sendo este extraído pelo polímero da fase de recobrimento (DAVID; TIENPORT; SANDRA, 2003; KAWAGUCHI; SAITO; NAKAZAWA, 2006).

Na Figura 1 é apresentada a imagem da barra comercial com suas partes componentes identificadas. As extremidades da barra não são revestidas com o polímero.

O revestimento de vidro impede a degradação do PDMS, que pode ser catalisado pelo metal da haste magnética, conferindo, assim, maior qualidade e durabilidade ao material de recobrimento. Além disso, a camada de vidro, também previne a contaminação da amostra por produtos formados a partir da decomposição decorrente da oxidação da haste metálica interior (DAVID; SANDRA, 2007). No entanto, a camada vítrea, torna a barra frágil e suscetível a perdas devido a choques mecânicos, decorrentes de quedas durante o manuseio, isso, aliado ao preço da fibra comercial, limita o uso da técnica.

Desta forma, as dificuldades decorrentes da deposição do polímero extrator sobre um frágil substrato vítreo nas barras comerciais de SBSE abrem caminho para a pesquisa e desenvolvimento de novos tipos de barras, um desses tipos consiste na imobilização da fase extratora (polímero) diretamente sobre uma superfície metálica magnetizável (LANÇAS et al., 2009). No entanto, o uso dessa alternativa trouxe outro problema, não previsto pelos autores, o substrato metálico magnetizável possui baixa resistência à corrosão, o que leva ao aparecimento de sítios ativos para adsorção de compostos orgânicos, principalmente os polares, tais sítios são formados, majoritariamente, pela presença de óxidos e hidróxido de ferro, Fe_2O_3 , FeO e $Fe(OH)_2$, sobre a superfície metálica, conforme foi demonstrado e comprovado neste trabalho. O processo de corrosão acarreta a perda de repetitividade da barra produzida, devido a adsorção de analitos polares nos sítios ativos da camada oxidada, bem como, devido a degradação da camada polimérica de recobrimento (RODRIGUES; ANSELMO; RODRIGUEZ, 2017).

Neste artigo é apresentada uma alternativa eficiente à superação das desvantagens apresentadas pelos materiais, anteriormente, mencionados. O material aqui proposto, produzido a partir de técnicas comuns a galvanoplastia, técnicas estas de fácil implementação em laboratório ou indústria, apresenta alta resistência mecânica e a corrosão, além de grande inércia química. Em adição, o controle de qualidade das barras inertes, produzidas a partir da técnica descrita neste artigo, pode ser realizado utilizando ensaios químicos extremamente simples e consagrados na literatura.

2 | EXPERIMENTAL

Barras extratoras para SBSE, obtidas a partir da imobilização de PDMS sobre substrato metálico inerte, foram produzidas e testadas com amostras de água fortificadas com mistura padrão de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs). Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

2.1 Padrões e Reagentes

- Padrão analítico - EPA 525, PAH MIX A – composto por 13 PAHs: Acenaftileno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo[b]fluorantreno, Benzo[k] fluorantreno, Benzo[g,h,i] perileno, Benzo[a]pireno, Criseno, Dibenzo[a,h]antraceno, Fenantreno, Fluoreno, Indeno[1,2,3,cd]pireno, Pireno, foi adquirido da Supelco (Belle-

fonte, USA).

- O Polidimetilsiloxano (PDMS), da marca Silguard 184, utilizado no recobrimento das barras SBSE, e seu agente de cura foram obtidos da Dow Corning (Midland, USA).
- A acetonitrila, o metanol e o etanol grau HPLC, utilizados como solventes na preparação das soluções estoque e como fase móvel nas análises por HPLC, foram adquiridos da J.T.Baker (Xalostoc, México).
- Nitrogênio grau cromatográfico (White Martins – Brasil);
- Para os testes de corrosão nas barras SBSE foram utilizados: Ágar, Ferricianeto de potássio e Fenolftaleína, adquiridos da Merck (Darmstadt, Germany); Cloreto de sódio obtido da Fisher (USA).
- A água ultra-pura foi obtida do sistema de purificação de água modelo milli-Q, (Millipore –USA).

2.2 Materiais

Para a confecção do molde para a produção das barras SBSE, foram adquiridos:

- Tarugo de Politetrafluoretileno (PTFE), base circular, diâmetro externo 25,4 mm, comprimento 100 mm. Angare Comércio de Vedações (SP-Brasil).
- Tarugo de alumínio, base circular, diâmetro externo 25,4 mm, comprimento 100 mm. Casa da Boia (SP-Brasil).
- Ferramentas de cortes (brocas e coccinets), diâmetros variados. Casa dos Machos Importadora Ltda (SP-Brasil).

Para a produção das barras para SBSE foram adquiridas 20 barras de aço medindo 22 mm de comprimento e 1,7 mm de diâmetro.

Durante o desenvolvimento deste projeto foram utilizados vidraria de uso comum em laboratório (béquer, proveta, pipeta, placa de petri, balão volumétrico); outros materiais como: suporte, pinça, espátula, seringa de polietileno de 5 mL.

Também foram utilizados: papel de filtro analítico quantitativo faixa azul; filtro com membrana de poliacetato de 0,22 μm de porosidade e 47 mm de diâmetro (Millipore-USA); microseringa de vidro de 100 μL (Hamilton-USA); frascos tipo eppendorf e frascos de amostra para HPLC (vials).

2.3 Equipamentos

- Cromatógrafo a Líquido Marca Waters, escala analítico, Modelo 2695 equipado com detector UV-Vis (modelo 2489); detector de fluorescência (modelo 2475) e injetor automático com capacidade de 120 amostras, Waters (USA).
- Coluna analítica Kromasil (Grace-Alltech – USA), C18, 5 μm , 120 Å , 150 mm x 2,1 mm ID.

- Balança semi analítica (Marte, modelo UX4200H); Banho termostático (Quimis); Estufa (Quimis); Agitador magnético (LS Logen); Agitador Voltex (LS Logen) e Sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore - USA).

2.4 Projetos Técnicos e Execução - Moldes para Barras de SBSE

A primeira etapa do trabalho foi o projeto e construção do molde para a produção das barras de SBSE. O polímero escolhido para a fabricação do molde foi o Politetrafluoretileno (PTFE) devido a sua resistência a altas temperaturas (P.F: 327°C), sua inércia química à maioria dos meios e a sua característica antiaderente, a qual decorre de seu baixo coeficiente de atrito, o que é necessário durante o processo de cura e desmoldagem do polímero extrator, o PDMS, Figura 2.

Para a produção das barras de SBSE de alta inércia foram usadas barras circulares de aço rápido (AISI M2), aço ferramenta, medindo 22 mm de comprimento e 1,7 mm de diâmetro, o qual mantém as propriedades magnéticas necessárias à agitação. As barras passaram por um processo de desengraxe alcalino a quente; ativação com solução de H_2SO_4 (0,1M); eletrodeposição de 2 a 3 μm Cu^0 em meio alcalino ($Cu(CN)_2 + KCN$), para proteção primária da peça; eletrodeposição de Cu^0 em meio ácido ($CuSO_4 + H_2SO_4$) para preenchimento dos poros da peça; eletrodeposição de 2 a 4 μm de Ni^0 ($NiSO_4 + NiCl_2 + H_3BO_3$), o qual tem a função de nivelar a peça e evitar a migração do cobre para a camada de ouro.

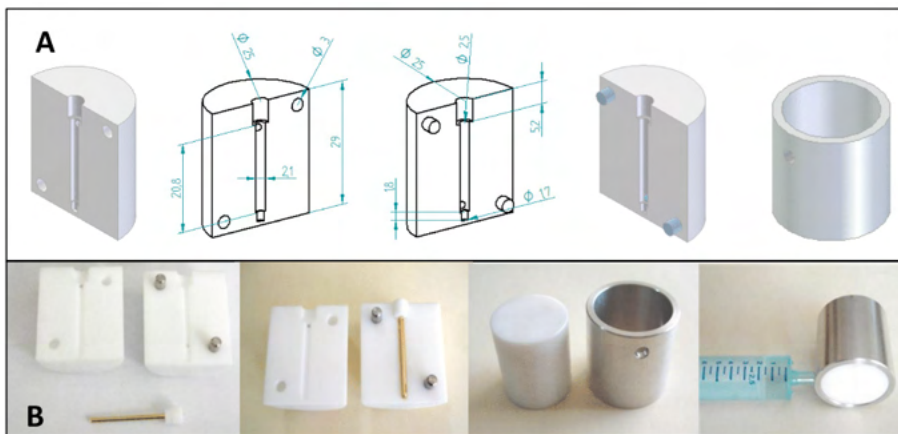


Figura 2- Projeto do molde para barras e “holder”. (A) Desenho técnico em três dimensões (3D) do molde e Holder; (B) Execução Mecânica e Montagem do Conjunto.

2.5 Eletrodeposição da camada de ouro

Após estas etapas as barras são submetidas a um banho pré-ouro ($KAu(CN)_2$) para deposição de 0,2 μm de Au, o qual fornece a base de ancoragem para que camadas mais espessas de ouro sejam depositadas. Finalmente, a peça é submetida um banho eletrolítico

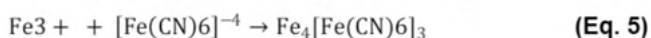
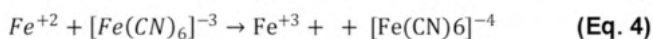
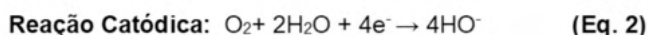
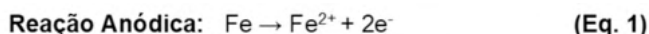
de ouro 14 g L^{-1} ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) para deposição de 3 a $5 \mu\text{m de Au}^0$ e, posteriormente submetida à etapa de secagem. Todos os banhos eletrolíticos foram obtidos da Electrochemical Produtos e Processos Galvanotécnicos – São Paulo – Brasil. Material específico sobre as condições empregadas em eletrodeposição pode ser encontrado em trabalho técnico desenvolvido pela CETESB-SP (SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As barras produzidas a partir da eletrodeposição de ouro sobre o substrato de aço foram submetidas a ensaio de aeração diferencial para teste de resistência a corrosão e identificação de pontos onde tenham ocorrido falhas na eletrodeposição da camada de ouro.

3.1 Controle de Qualidade das Barras Produzidas

Para o ensaio de aeração diferencial, as barras foram submetidas a um ambiente extremamente corrosivo, composto por uma dispersão a quente de ágar em água (15 g L^{-1}), na qual foi adicionado cloreto de sódio (NaCl), à razão de 10 gramas para cada litro da dispersão, 500 mg de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Ferricianeto de potássio) e 1 mL da solução de fenolftaleína, a qual foi preparada pela dissolução de 1g de fenolftaleína em 100mL de etanol e 100mL de água. As reações envolvidas no processo são:



3.2 Teste de Corrosão por Formação de Pilha de Aeração Diferencial

O procedimento adotado para a realização deste ensaio foi o seguinte: A dispersão de ágar, ainda quente, foi colocada em uma placa de Petri, até atingir 1/3 da altura da placa e deixou-se esfriar até ficar gelificada. A seguir, foi colocada sobre o ágar gelificado uma barra de aço, não recoberta, para servir de referência (Figura 3D), e, em outras placas, as barras produzidas pela eletrodeposição da camada de ouro. As barras foram, então, recobertas com nova camada da dispersão, ainda aquecida, de Agar e deixadas para gelificar. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3. Nota-se, na Figura 3B, a qual recebe ampliação na Figura 3C, a presença de ponto de corrosão, o que comprova a eficiência da metodologia de controle de qualidade das barras produzidas.

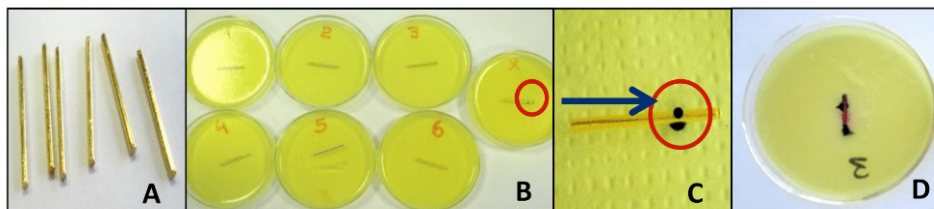
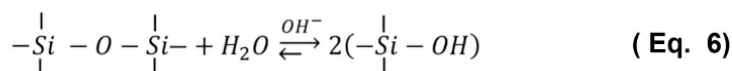


Figura 3 - Teste de corrosão do substrato metálico inerte produzido. **(A)** Barras recobertas com ; **(B)** Barras após exposição ao meio corrosivo por 48 horas; **(C)** Ampliação da área circulada no quadro B. A reação com $K_3Fe(CN)_6$ (ponto de corrosão) demonstra que a eletrodeposição de ouro foi ineficiente para a barra analisada, a qual deve passar por novo processo de eletrodeposição; **(D)** Controle: Barra Metálica Convencional sem Proteção Galvânica.

3.3 Natureza Parcialmente Iônica da Cadeia de Siloxano e sua Degradação

Mas, por que o controle de qualidade do material, produzido a partir da eletrodeposição de uma fina camada de ouro, é tão importante? Porque podem ocorrer falhas pontuais no processo de eletrodeposição, o que leva ao aparecimento de regiões desprotegidas do substrato metálico de base. Estas regiões desprotegidas estarão sujeitas a ação de agentes corrosivos, os quais conduzirão a reações de oxirredução, com a formação de hidróxidos e óxidos do metal de base. Tais reações levarão, conseqüentemente, a degradação da barra e a perda do recobrimento inerte eletrodepositado. Além disso, a corrosão do substrato metálico apresenta efeito adverso, também, sobre a camada extratora de polidimetilsiloxano (PDMS), uma vez que o aumento do pH, decorrente da reação catódica (Eq. 2), catalisa a degradação do polímero extrator. Isso ocorre, porque no PDMS a diferença de eletronegatividade de Pauling entre os átomos de Silício e Oxigênio é igual a 1,7. Desta forma, tal característica confere um caráter 41% polar ou iônico a ligação siloxano ($Si - O - Si$) e resulta numa maior sensibilidade a hidrólise em extremos de pH, como aquele gerado na reação catódica. Tal situação desloca a reação de equilíbrio de siloxanos para o lado direito (Eq. 6), com a conseqüente degradação do polímero (Rodrigues; Anselmo; Rodriguez, 2017):



3.4 Aplicação das Barras de SBSE Produzidas

As barras de SBSE produzidas foram aplicadas na extração de treze dos dezesseis hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), devido à sua alta toxicidade, a ação carcinogênica e mutagênica e a persistência no meio ambiente, o que exige acompanhamento constante desse tipo de poluente ambiental. Os PAHs estudados

foram: Acenaftaleno, Antraceno, Benzo(a)atraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(g,h,i)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno, Fenantreno e Pireno.

3.5 Preparo de Soluções e Amostras

Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas amostras de referência, as quais foram obtidas pela fortificação de um determinado volume de água ultrapura com padrões de PAHS diluídos em metanol. A água ultrapura empregada foi obtida de um equipamento Milli-Q Direct (Millipore - USA), neste equipamento a purificação da água ocorre pela passagem através de uma resina de troca iônica, seguida da remoção dos íons residuais pela passagem através de uma membrana de osmose reversa e, finalmente, filtração em membrana de 0,22 μm .

3.5.1 Solução estoque

A solução estoque foi preparada pela diluição de um padrão de PAHs, contendo os treze compostos anteriormente mencionados numa concentração de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, utilizando metanol grau HPLC. A solução padrão foi diluída dez vezes, o que resultou em uma solução estoque de concentração igual a 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada um dos 13 PAHs.

3.5.2 Solução de trabalho

A solução de trabalho foi preparada pela diluição da solução de estoque com metanol grau HPLC; e empregada na avaliação da resolução cromatográfica e na determinação e otimização dos parâmetros de extração em SBSE. Para preparação da solução, 10 μL da solução de estoque (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$) foram diluídos a 1 mL com metanol, resultando numa concentração final igual a 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Toda a vidraria utilizada foi previamente silanizada e as soluções produzidas foram armazenadas em frasco de vidro âmbar, previamente silanizados, e mantidas a temperatura de 4°C.

3.5.3 Amostra de referência

Para a preparação das amostras de referência, tomou-se 100 μL da solução estoque, anteriormente preparada (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$), os quais foram adicionados a 50 mL de água ultrapura presente em um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi posteriormente avolumado até o volume final. A solução resultante possuía concentração final igual a 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

3.6 Condições Cromatográficas

As análises cromatográficas dos 13 PAHs foram efetuadas em um sistema de HPLC (Water - USA), acoplado a detectores UV-Vis e Fluorescência, conforme identificado anteriormente, foi utilizada uma coluna ODS (C18) de 5 mm, produzida pela Kromasil (USA).

No estudo para otimização das condições cromatográficas foram analisadas amostras da solução padrão para obtenção dos tempos de retenção dos PAHs e o reconhecimento dos espectros nas regiões UV-Vis. Na detecção por fluorescência, o comprimento de onda foi fixado em 345 nm na excitação e 397 para emissão. A escolha dos solventes e de suas proporções, bem como, o comprimento de onda de 254 nm, foram obtidas e/ou adaptadas de informações disponíveis na literatura (USEPA - método 8310). A utilização do modo de eluição gradiente foi aplicada com o intuito de aumentar a força de eluição na fase reversa, a fim de diminuir o tempo de análise e melhorar a resolução de picos. As melhores condições cromatográficas obtidas são apresentadas na Tabela 2.

Coluna	Kromasil, Octadecilsilano (ODS), 100mm x 2,1 mm, 5 µm, 120 Å.	
Fase móvel	Acetonitrila (ACN) e Água (H ₂ O)	
Modo de eluição	Gradiente	
Programação	Tempo (minutos)	Solventes H ₂ O/ACN (%)
	0,01	30/70
	5,00	30/70
	20,00	00/100
	25,00	30/70
Vazão da fase móvel	1,0 mL min ⁻¹	
Temperatura	Ambiente	
Volume injetado	10 µL	
Comprimento de onda	Uv-Vis	254 nm
	Fluorescência	λ _{excitação} = 345 nm λ _{emissão} = 397 nm

Tabela 2 - Condições cromatográficas utilizadas nas análises das amostras fortificadas com PAHs. Técnica cromatográfica utilizada: HPLC-UV-Vis e HPLC-Fluorescência.

Após definidas as melhores condições cromatográficas, cada amostra das soluções de trabalho foi analisada em duplicata, a fim de avaliar-se a repetibilidade do método.

3.7 Determinação das Condições de Extração

Como parâmetro de comparação, para a determinação das condições ótimas de extração, e posterior cálculo da eficiência de extração das barras de SBSE produzidas, foi injetada a solução de trabalho previamente preparada (item 3.5.2), cuja concentração era igual a 1 µg mL⁻¹. Na Figura 4 e na Figura 5 são apresentados os cromatogramas obtidos a partir da injeção direta da solução de trabalho, empregando diferentes detectores, UV-VIS

e Fluorescência. Comparando os cromatogramas apresentados nas Figuras 4 e 5, pode ser observado que quando o sistema de detecção utilizado é o UV-Visível, no comprimento de onda (λ) de 254 nm, todos os PAHs presentes na amostra padrão foram detectados. Por sua vez, quando o sistema de detecção empregado era o detector de Fluorescência, o Acenaftileno, o Fluoreno e o Fenantreno não foram detectados, pois não possuem grupos fluorescentes. Em contrapartida, para PAHs como o Pireno, o Benzo(b)fluoranteno, o Benzo(a)pireno e o Dibenzo(a,h)antraceno, houve uma melhora na detecção, o que se deve a maior sensibilidade do detector a esses compostos.

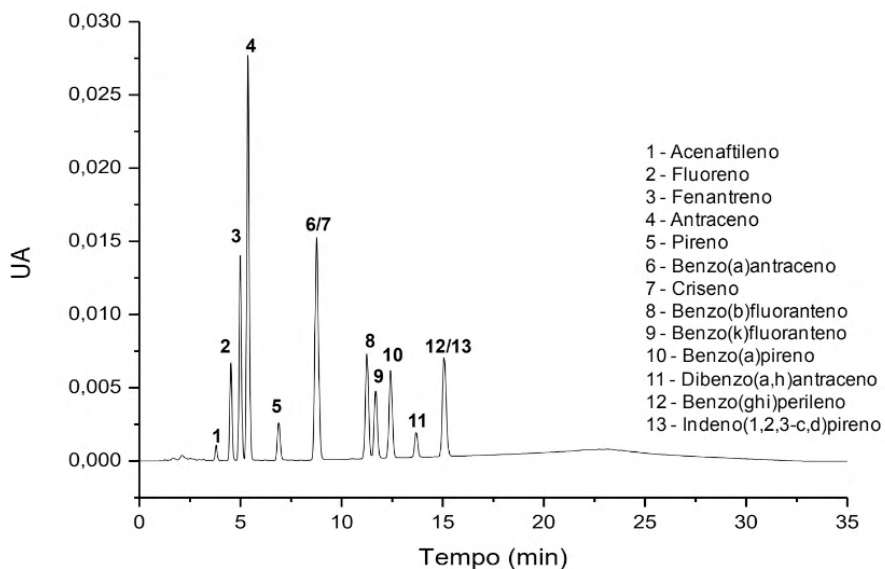


Figura 4. Cromatograma da injeção direta da solução de trabalho ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) de uma mistura padrão de PAHs. Detector UV-Vis. Condições cromatográficas: de acordo com a Tabela 3.2.

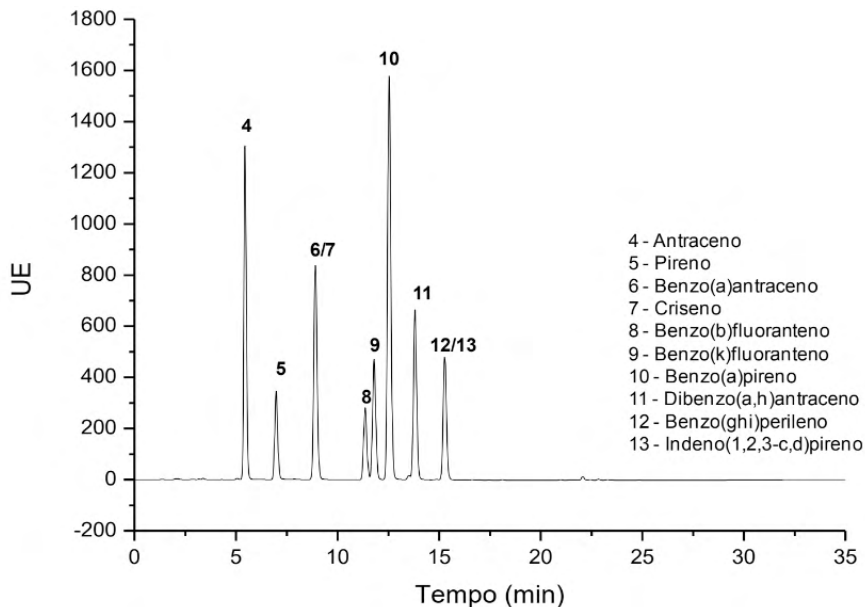


Figura 5. Cromatograma da injeção direta da solução de trabalho ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) de uma mistura padrão de PAHs. Detetor de Fluorescência. Condições cromatográficas: de acordo com a Tabela 3.2.

3.7.1 Determinação do tempo ótimo de extração

Para determinação do tempo ótimo de extração, amostra de água ultrapura fortificadas com solução estoque de PAHs, numa concentração final de 1 mg mL^{-1} de cada composto, foram submetidas a extração por sorção em barra de agitação por períodos variáveis, de acordo com o seguinte procedimento:

- Em frasco âmbar de 25 mL, previamente silanizado, foram adicionados 1 mL da amostra de referência previamente preparada no item 3.11.3 deste trabalho. O que resulta numa massa total dissolvida de 1 mg de cada composto;
- A essa solução foi adicionado 1,0 gramas de cloreto de sódio 99,99%;
- A solução final foi submetida à agitação a 1400 rpm, em agitador magnético, por períodos de tempo iguais a 30, 40 e 60 minutos;
- Após a etapa de extração as barras foram lavadas com água ultrapura e secas em papel absorvente;
- As barras secas foram, então, transferidas para frasco tipo eppendorf (volume igual a 1,5 mL), contendo 1 mL de metanol grau HPLC, o qual é responsável pela dessorção dos analitos absorvidos pela barra;
- O solvente contido no frasco tipo eppendorf foi submetido a dois ciclos de agitação de três minutos em equipamento tipo vortex;
- Após essas etapas, 200 mL do metanol utilizado na dessorção foram transfe-

ridos para um tubo de amostragem, "vial", e disponibilizados para injeção no cromatógrafo a líquido.

A partir dos resultados obtidos foi determinado o melhor tempo de extração a ser aplicado nas análises empregando a barra de SBSE produzida. No caso em questão, determinou-se que o tempo ótimo de extração era igual a 60 minutos, empregando as condições propostas. Na Figura 6 e na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos.

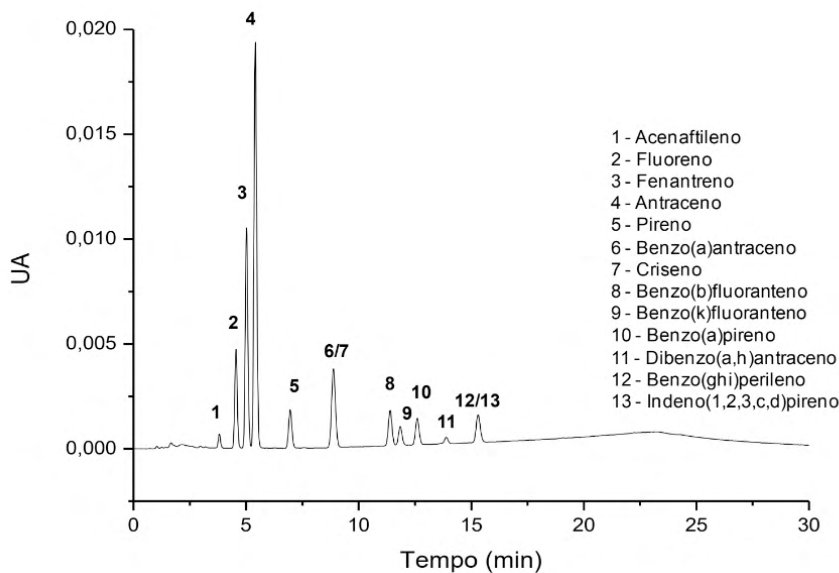


Figura 6 - Cromatograma do extrato de uma amostra de água ultra purificada fortificada com padrões de PAHs (1 mg mL^{-1}). Detetor: UV-Vis. Condições cromatográficas: de acordo com a Tabela 2. Tempo de extração: 60 minutos.

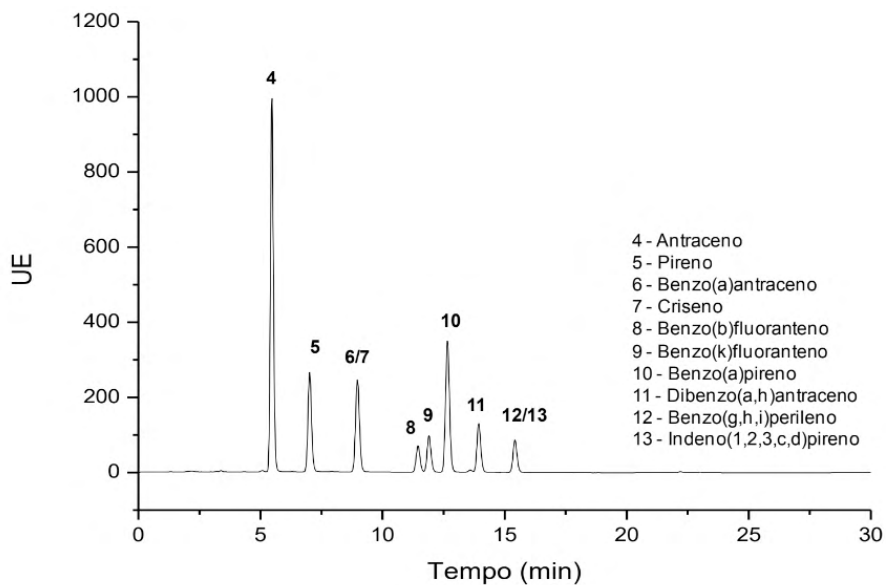


Figura 7 - Cromatograma do extrato de uma amostra de água ultra purificada fortificada com padrões de PAHs (1mg mL⁻¹). Detector: Fluorescência. Condições cromatográficas: de acordo com a Tabela 2. Tempo de extração: 60 minutos.

Na Tabela 3 são apresentados os valores experimentais e preditos de Log de K_{ow} e a recuperação calculada para os 13 PAHs do método USEPA 525 considerados neste trabalho.

Composto	Log K_{ow}		Recuperação (%)		
	Experimental	Calculado	Teórica	Literatura ⁽¹⁾	SBSE (Produzida)
Acenaftileno	3,94	3,94	98	61	75
Fluoreno	4,18	4,02	99	61	72
Fenantreno	4,46	4,35	99	67	80
Antraceno	4,45	4,35	99	66	70
Pireno	4,88	4,93	100	67	80
Benzo(a)antraceno	5,76	5,52	100	NC ⁽²⁾	
+					60
Criseno	5,81	5,52	100	NC	
Benzo(b)Fluoranteno	5,78	6,11	100	NC	50

Benzo(k)Fluoranteno	6,11	6,11	100	NC	46
Benzo(a)pireno	6,13	6,11	100	NC	49
Dibenzo(a,h)antraceno	6,80	6,70	100	NC	30
Benzo(g,h,i)perileno	6,63	6,70	100	NC	
+					52
Indeno[1,2,3-cd]pireno	NC	6,7	100	NC	
Razão de Fase	$\beta = V_w/V_s$				164,47

Baltussen, E.; Sandra, P.; David, F.; Cramers, C. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. *Journal of Microcolumn Separations*. n.11, v.10. p.742, 1999.

NC – Nada consta.

Tabela 3 - Valores de Log K_{ow} e valores de recuperação teórica e prática.

4 | CONCLUSÃO

Com os equipamentos projetados e produzidos neste trabalho, e as estratégias de eletrodeposição adotadas, foi possível produzir um novo tipo de barra para a técnica de SBSE de alta qualidade e excelentes características extratoras, a qual utiliza um substrato metálico magnetizável, resistente à corrosão e não adsorptivo aos componentes da amostra, algo inédito na literatura científica produzida até o momento. Os resultados obtidos, pela aplicação das barras produzidas na extração de PAHs, são totalmente concordantes e melhores do que aqueles encontrados na literatura científica disponível, desta forma, confirmando o sucesso da metodologia e da instrumentação propostas para a confecção de barras produzidas sobre substrato metálico inerte. As barras produzidas são uma opção muito interessante para países em desenvolvimento, tendo em vista a resistência das barras, o baixo custo de produção, e a possibilidade de reciclagem do suporte metálico inerte, o qual pode ser reaproveitado pela substituição do polímero de ancoragem.

REFERÊNCIAS

BALTUSSEN, E.; SANDRA, P.; DAVID, F.; CRAMERS, C. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *Journal Microcolumn Separations*. v. 11, p.737-747, 1999.

DAVID, F.; SANDRA, P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 1152, p. 54 – 69, 2007.

DAVID, F.; TIENPONT, B.; SANDRA, P. Stir bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices. *LC-GC Europe*, p. 2-7, 2003.

GERSTEL. Disponível em: < <http://www.gerstel.com/en/twister-stir-bar-sorptive-extraction.htm> >.

Acesso em: 06 set 2021.

KAWAGUCHI, M. SAITO; R. I. K. NAKAZAWA, H. Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 40, p. 500–508, 2006.

LANÇAS, F. M.; QUEIROZ, M. E.; GROSSI, P.; OLIVARES, I. R. B. Recent developments and applications of stir bar sorptive extraction. **Journal of Separation Science**. v. 32, p. 813 – 824, 2009.

RODRIGUES, J.C.; ANSELMO, I.; RODRIGUEZ, F.M. Extração por Sorção em Barra de Agitação (SBSE): Teoria, Instrumentação e Aplicações Ambientais. Páginas & Letras Editora e Gráfica Ltda. São Paulo, 2017, 71 p.

SANTOS, M. S.; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E. M. **Bijuterias**. São Paulo: CETESB, 2005. 54 p.
Disponível em: < <https://www.crq4.org.br/downloads/bijuterias.pdf> > **Acesso em:** 05 set 2021.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO REDUZIDAS COM CASCA DE ROMÃ (*Punica granatum* L.)

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 20/10/2021

Rafaela Spessemille Valotto

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/0590154908694996>

Wanderson Juvencio Keijok

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/7880904848142144>

Marco Cesar Cunegundes Guimarães

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/0261991057482057>

RESUMO: A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar com aplicações em diversas áreas, como engenharia da computação, biologia, medicina e farmácia. É caracterizada pelo estudo de materiais na escala manométrica e é uma ciência emergente ao redor do mundo. No procedimento de síntese de nanopartículas, uma reação de oxirredução forma as partículas por meio da redução do metal em sua forma iônica a partir da utilização de um agente redutor. Na síntese verde, esse agente redutor é, na maioria das vezes, de origem vegetal, favorecendo sua aplicação em sistemas biológicos. Sendo assim, para a formação das nanopartículas de ouro, o agente redutor utilizado neste estudo é o chá da casca da romã (*Punica granatum* L.), visto que a mesma apresenta alto potencial

antioxidante e composição robusta de polifenóis. As nanopartículas formadas passaram por caracterização através do espectrofotômetro UV-Vis, da microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia na região do infravermelho. Para avaliar a estabilidade das partículas, o potencial zeta do coloide foi analisado. As nanopartículas formadas não apresentaram alto grau de agregação, possuem formato aproximado de uma esfera, estão distribuídas de forma polidispersa, possuem baixa variação de tamanho e estabilidade razoável, propiciando assim, sua utilização em aplicações biológicas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas de ouro. Síntese verde. Romã.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GOLD NANOPARTICLES WITH POMEGRANATE PEEL AS A REDUCING AGENT (*Punica granatum* L.)

ABSTRACT: Nanotechnology is a multidisciplinary science with applications in several areas, such as computer engineering, biology, medicine and pharmacy. It is characterized by the study of materials at the nanometric scale and is an emerging science around the world. In the nanoparticle synthesis procedure, a redox reaction forms particles by reducing the metal using a reducing agent. In green synthesis, this reducing agent is, in most cases, of vegetable origin, favoring its application in biological systems. Thus, for the formation of gold nanoparticles, the reducing agent used in this study is pomegranate peel tea (*Punica granatum* L.), since it has a high antioxidant potential and robust polyphenol composition.

The formed nanoparticles underwent characterization using the UV-Vis spectrophotometer, transmission electron microscopy and infrared spectroscopy. To evaluate particles stability, the zeta potential of the colloid was analyzed. The formed nanoparticles did not show a high degree of aggregation, have an approximate sphere shape, are distributed in a polydisperse manner, have low size variation and reasonable stability, thus providing their use in biological applications.

KEYWORDS: Gold nanoparticles. Green synthesis. Pomegranate.

1 | INTRODUÇÃO

As possibilidades de aplicação das nanopartículas de ouro (AuNP's) têm sido ampliadas ao longo dos últimos anos, como em sensores (MUNAWAR *et al.*, 2019), produtos antibacterianos (WANG; HU; SHAO, 2017) e em carreamento de drogas (CAI *et al.*, 2008), por exemplo. A maioria dos agentes redutores utilizando são reagentes químicos, como o citrato de sódio (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2010). Estes reagentes possuem um padrão de redução bem estabelecido, mas na maioria das vezes não apresentam a capacidade de estabilizar o nanomaterial, sendo necessário assim, o acréscimo de um agente estabilizante, também de origem química, como o polietilenoglicol (FREESE *et al.*, 2012) e o álcool polivinílico (DAS; BANDYOPADHYAY; GHOSH, 2021), por exemplo. Estes componentes atingem níveis tóxicos no paciente (citotoxicidade) e no ambiente (ecotoxicidade) com facilidade, dificultando seu uso em nanopartículas sintetizadas para aplicações biológicas (RAVEENDRAN; FU; WALLEN, 2003).

A utilização de agentes redutores de origem vegetal criam uma alternativa para contornar os níveis de toxicidade presentes nos reagentes químicos. Conhecida por síntese verde, essa rota favorece a aplicação de nanopartículas em sistemas biológicos, e já foi reportada com a utilização de *Viola oleifera* (MILANEZE *et al.*, 2016), chá preto (*Camellia sinensis*) (NUNE *et al.*, 2009), gengibre (KUMAR; PAUL; SHARMA, 2011) e água de coco (BABU *et al.*, 2011). Além disso, grande parte destes extratos vegetais apresentam função estabilizante, eliminando a necessidade de um processo posterior de estabilização com um reagente químico (KHARISSOVA *et al.*, 2013).

Um ponto em comum na maioria dos extratos vegetais utilizados como agentes redutores é o alto índice de polifenóis. Estudos já indicaram que estes componentes executam um papel determinante na redução dos íons em questão, podendo ser considerados em algumas ocasiões os principais responsáveis pela reação de oxirredução que resulta na formação das nanopartículas (ROY *et al.*, 2010; MAKAROV *et al.*, 2014; KHARISSOVA *et al.*, 2013). A romã (*Punica granatum* L.) se apresenta como uma interessante alternativa a ser explorada, visto que apresenta altos níveis desses componentes e ação antioxidante (MONEIM, 2012), antitumoral (DAI *et al.*, 2010) e antibacteriana (CHOI *et al.*, 2011) comprovada, sendo sua casca a região do fruto com maior concentração destas propriedades (DEGÁSPARI; DUTRA, 2011).

2 | METODOLOGIA

Para a preparação do chá, as cascas de romã foram adquiridas secas e cortadas, e fervidas em água ultrapura durante 15 min, à uma concentração de 8 g de casca para 40 mL de água ultrapura (AHMAD; SHARMA; RAI, 2012). Em seguida o chá foi filtrado utilizando um papel filtro qualitativo com porosidade de 3 micras. A síntese das nanopartículas seguiu um planejamento fatorial com o intuito de entender a influência de diferentes variáveis no sistema e encontrar assim, condições que otimizem a formação das AuNP's. 4 variáveis que poderiam influenciar no tamanho, na forma, na dispersão e na concentração das nanopartículas foram avaliadas, sendo elas temperatura, tempo de reação, agitação e quantidade de extrato. Para cada uma delas estudou-se 2 níveis, formando um desenho experimental de 2^4 e totalizando assim, 16 experimentos, como pode-se observar na Tabela 1.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Agitação (rpm)	Quantidade de extrato (mL)
1	60	20	400	0,18
2	90	20	400	0,18
3	60	10	400	0,18
4	90	10	400	0,18
5	60	20	100	0,18
6	90	20	100	0,18
7	60	10	100	0,18
8	90	10	100	0,18
9	60	20	400	0,09
10	90	20	400	0,09
11	60	10	400	0,09
12	90	10	400	0,09
13	60	20	100	0,09
14	90	20	100	0,09
15	60	10	100	0,09
16	90	10	100	0,09

Tabela 1. Planejamento fatorial das sínteses de nanopartículas de ouro.

Antes de cada síntese, as vidrarias foram lavadas com uma solução de água-régia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$) e em seguida com água destilada. Em cada experimento, o chá de romã foi adicionado à 10 mL de solução de ácido tetracloreáurico tri-hidratado (HAuCl_4 , Sigma-

Aldrich) de acordo com as condições listadas na Tabela 1. A concentração de HAuCl_4 foi mantida em $2,5 \times 10^{-4}$ M para todos os ensaios. O coloide formado passou por caracterização estrutural e química.

O produto de cada síntese foi analisado por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). As leituras foram realizadas no espectrofotômetro Evolution® 300 Thermo Scientific, fornecendo a confirmação da formação das AuNP's e informações sobre a quantidade, o tamanho e a dispersividade das partículas. As análises ocorreram com a utilização de cubetas de quartzo e leitura na faixa de 300-700 nm. Os dados resultantes foram plotados em um gráfico no *software* OriginPro 8.5, e a análise estatística do gráfico foi realizada no *software* STATISTICA 10, a fim de entender a influência das variáveis na rota de síntese.

A partir dos dados obtidos nos *softwares*, uma síntese foi definida como ótima e as análises seguintes seguiram baseadas nas condições deste coloide. Essa escolha ocorreu com base na melhor proporção entre os dados referentes à produtividade da síntese, uniformidade de tamanho e dispersividade das partículas. Para maior detalhamento das características estruturais do material, produziram-se imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no equipamento JEM-1400 (JEOL), operado à 120 kV. As imagens foram analisadas no *software* ImageJ para determinação do diâmetro médio das AuNP's e após a medição de 500 partículas as medidas foram inseridas em um histograma no *software* STATISTICA 10 para a verificação de sua frequência de tamanho.

Para o entendimento da composição química do coloide, o material foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando o equipamento FT-IR FTLA 2000-102 ABB Bomen. 100 mL das AuNP's e 100 mL do chá de romã foram depositados em placas de Petri para a secagem do material. As placas permaneceram na estufa, à 60°C, até a desidratação. A análise ocorreu com a utilização das amostras em pó, resultante da raspagem das placas onde estavam depositadas. Os resultados foram plotados no *software* OriginPro 8.5. A estabilidade das partículas foi avaliada por meio da análise do potencial zeta. A amostra foi analisada em triplicata, utilizando 1 mL do coloide, no equipamento Microtrac Zetatrac.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante todas as sínteses observou-se a mudança de cor do coloide de transparente para rosa ou roxo, indicando a formação de nanopartículas como descrito por Turkevich; Garton; Stevenson (1954). As análises da espectrofotometria UV-Vis realizadas após cada síntese demonstraram o resultado presente na Figura 1.

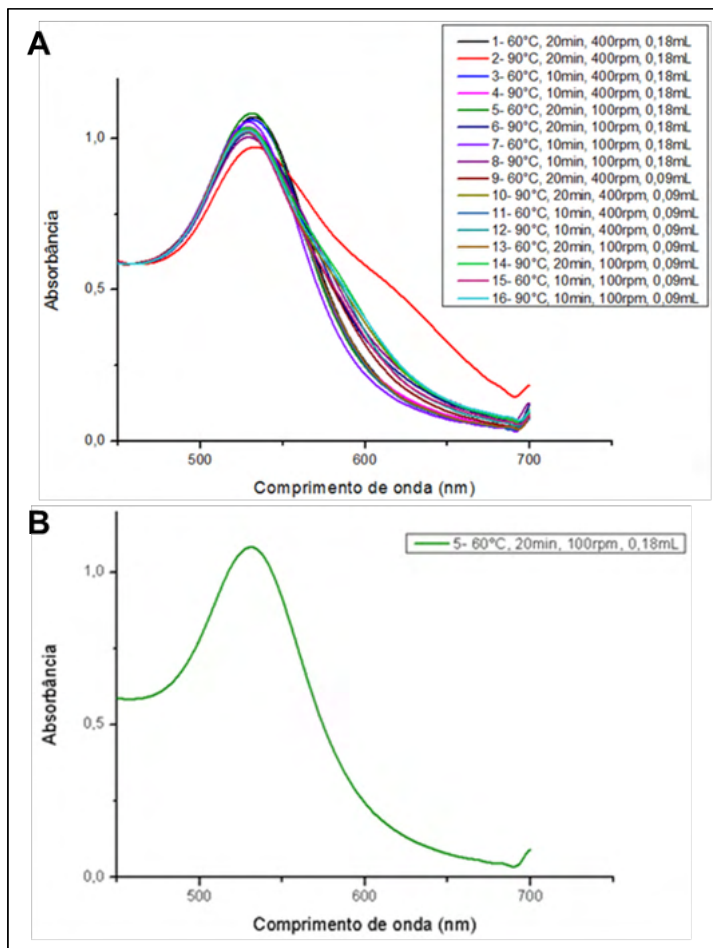


Figura 1. Análise das sínteses do planejamento fatorial no espectrofotômetro UV-Vis. (A) 16 sínteses do planejamento; (B) Síntese 5 definida como ótima.

5 variáveis dependentes foram consideradas para interpretar os picos gerados pela espectrofotometria UV-Vis (Figura 1.A), sendo elas largura de banda a meia altura, absorvância máxima, λ (l) máximo, área do gráfico e delta λ (DI). Para a determinação da síntese ótima, utilizaram-se os valores de largura de banda a meia altura e absorvância máxima como decisivos, uma vez que a alta produtividade de nanopartículas e a obtenção de partículas monodispersas e uniformes são fatores de destaque para a utilização do coloide em futuras aplicações. Portanto, de acordo com as análises estatísticas, o pico resultante da síntese 5 (Figura 1.B – 60°C, 20 min, 100 rpm e 0,18 mL de extrato) apresentou absorvância máxima de 1,08338 e largura de banda a meia altura de 50,33844, sendo este resultado a combinação do maior valor e menor valor possível, respectivamente, dentre todas as sínteses.

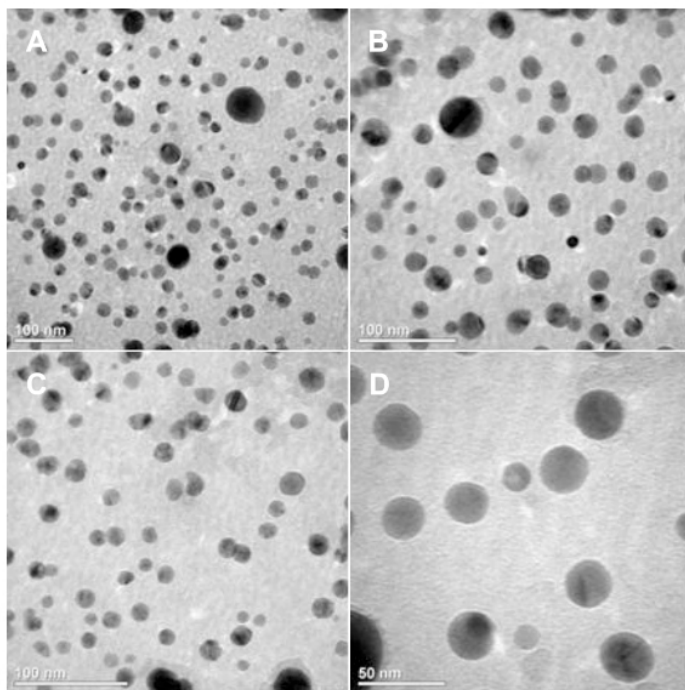


Figura 2. Nanopartículas de ouro sintetizadas com romã visualizadas por microscopia eletrônica de transmissão com aumento de 150.000x (A), 250.000x (B), 300.000x (C) e 500.000x (D).

O MET forneceu informações mais detalhadas sobre tamanho, forma e distribuição das partículas no coloide (Figura 2), sendo possível assim, observar que as AuNP's estão distribuídas de forma polidispersa, apresentam tamanhos variados e possuem o formato aproximado de uma esfera. O histograma a seguir, resultante da medição de 500 nanopartículas, demonstra a faixa de tamanho predominante das partículas formadas (Figura 3).

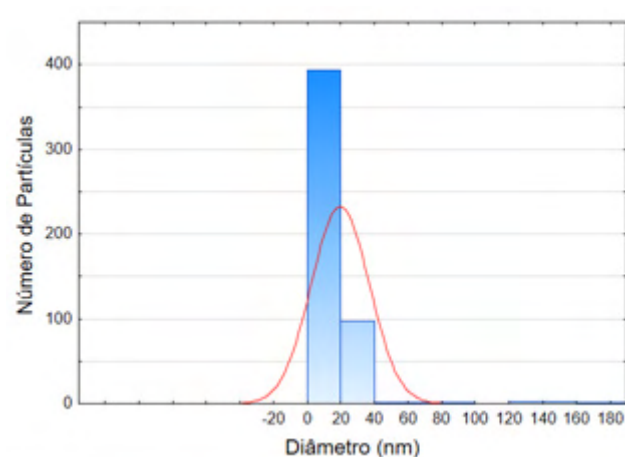


Figura 3. Histograma de distribuição de tamanho das AuNP's gerado pelo *software* STATISTICA 10.

O valor resultante da média da razão de aspecto das partículas foi de 1,167, confirmando o formato aproximado de uma esfera. A partir da Figura 3 é possível observar também que a distribuição de tamanho se concentra em 1-20 nm, indicando que as AuNP's sintetizadas apresentam tamanho uniforme. Em relação à análise química do material, a espectroscopia na região do infravermelho forneceu um número alto de picos, característico de extratos vegetais, refletindo sua natureza complexa (Figura 4).

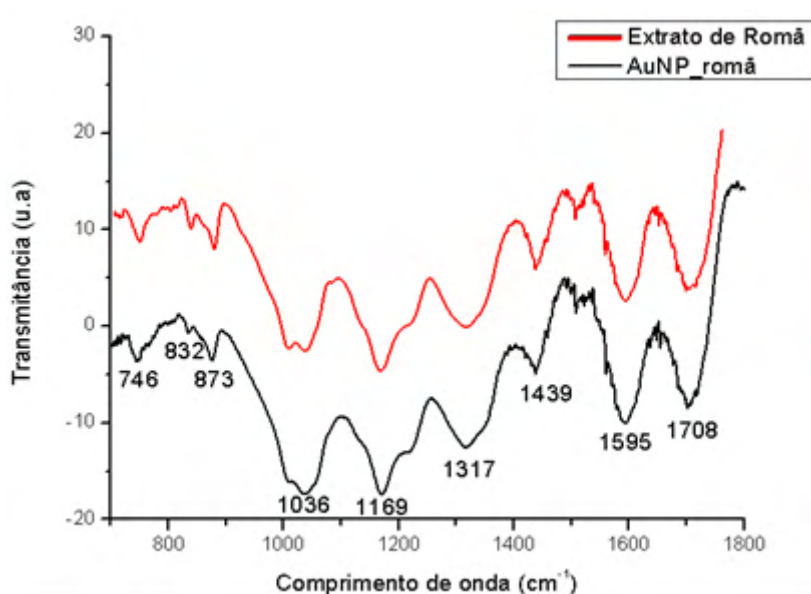


Figura 4. Picos referentes à análise do colóide e do chá de romã por FT-IR.

O pico localizado em aproximadamente 1708 cm^{-1} representa os grupamentos C=O ou C=N, e em 1595 cm^{-1} é caracterizado pelo grupamento – NH de amidas primárias. Os picos em 1439 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} são caracterizados pelos grupamentos – NH, vibrações de grupamentos – CH em compostos aromáticos e grupamentos C-C-N em aminas. O pico 1036 cm^{-1} indica a vibração de alongamento do grupo (NH)-C-O e os posicionados em 873 cm^{-1} , 832 cm^{-1} e 746 cm^{-1} se referem aos grupamentos O-C=O em ácidos carboxílicos, N-C=O e C-N-C (SALEM; ALBANNA; AWWAD, 2017). Na Figura 5 é possível observar a estabilidade do coloide por meio da análise do potencial zeta.

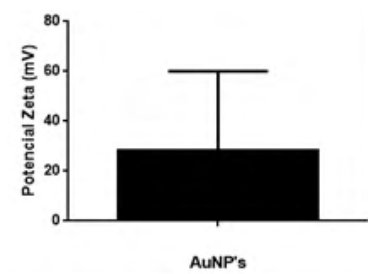


Figura 5. Potencial zeta da síntese 5.

Pode-se inferir assim que o material apresenta estabilidade moderada, visto que o potencial zeta foi equivalente à aproximadamente 30 mV (ZETASIZER, 2004).

4 | CONCLUSÕES

O chá da casca de romã foi capaz de sintetizar nanopartículas de ouro com baixo nível de agregação e formato aproximado de esfera. Apesar da distribuição das partículas se caracterizar de forma polidispersa, estas se encontram com pouca variação de tamanho, a maioria delas apresentando entre 1-20 nm. De todas as sínteses, a rota definida como ótima foi realizada sob as seguintes condições: 60°C , 20 min, 100 rpm e 0,18 mL de extrato. Além disso, a análise do potencial zeta indicou um coloide com estabilidade moderada. Assim, de forma geral, as nanopartículas produzidas neste estudo podem ser utilizadas para aplicações biológicas, assim como para outros fins, e para melhor aproveitamento devem seguir, de preferência, as condições ótimas de síntese estabelecidas.

RECONHECIMENTO

Agradecemos ao Laboratório de Nanomateriais Funcionais (UFES), Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR – UFES), Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróelos (LABPETRO – UFES), Laboratório de Sistemas de Liberação Controlada (LSLC – IFES Aracruz) e Laboratório

Multiusuário de Análises Biomoleculares (LABIOM – UFES) pelo apoio no desenvolvimento deste estudo. À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) pelo apoio institucional e financeiro.

REFERÊNCIAS

AHMAD, N.; SHARMA, S.; RAI, R. **Rapid green synthesis of silver and gold nanoparticles using peels of *Punica granatum***. *Advanced Materials Letters*, v. 3, n. 5, p. 1-13, 2012.

BABU, P. J. *et al.* **Microwave-mediated synthesis of gold nanoparticles using coconut water**. *International Journal of Green Nanotechnology*, v. 3, p. 13-21, 2011.

BALASUBRAMANIAN, S. K. *et al.* **Characterization, purification, and stability of gold nanoparticles**. *Biomaterials*, v. 31, p. 9023-9030, 2010.

CAI, W. *et al.* **Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology**. *Nanotechnology, Science and Applications*, v. 1, p. 17-32, 2008.

CHOI, J.-G. *et al.* **In vitro and in vivo antibacterial activity of *Punica granatum* peel ethanol extract against *Salmonella***. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, v. 2011, p. 1-8, 2011.

DAI, Z. *et al.* **Pomegranate extract inhibits the proliferation and viability of MMTV-Wnt-1 mouse mammary cancer stem cells *in vitro***. *Oncology Reports*, v. 24, p. 1087-1091, 2010.

DAS, S.; BANDYOPADHYAY, K.; GHOSH, M. M. **Effect of stabilizer concentration on the size of silver nanoparticles synthesized through chemical route**. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 123, p. 1-6, 2021.

DEGÁSPARI, C. H.; DUTRA, A. P. C. **Propriedades fitoterápicas da romã (*Punica granatum* L.)**. *Visão Acadêmica*, v. 12, n. 1, p. 36-46, 2011.

FREESE, C. *et al.* **Size- and coating-dependent uptake of polymer-coated gold nanoparticles in primary human dermal microvascular endothelial cells**. *Biomacromolecules*, v. 13, n. 5, p. 1533-1543, 2012.

KHARISSOVA, O. V. *et al.* **The greener synthesis of nanoparticles**. *Trends in Biotechnology*, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013.

KUMAR, K. P.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. **Green synthesis of gold nanoparticles with *Zingiber officinale* extract: Characterization and blood compatibility**. *Process Biochemistry*, v. 46, p. 2007-2013, 2011.

MAKAROV, V. V. *et al.* **“Green” nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants**. *Acta Naturae*, v. 6, n. 1, p. 35-44, 2014.

MILANEZE, B. A. *et al.* **Facile synthesis of monodisperse gold nanocrystals using *Viola oleifera***. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, p. 1-9, 2016.

MONEIM, A. E. A. **Antioxidant activities of *Punica granatum* (pomegranate) peel extract on brain of rats.** Journal of Medicinal Plants Research, v. 6, n. 2, p. 195-199, 2012.

MUNAWAR, A. *et al.* **Nanosensors for diagnosis with optical, electric and mechanical transducers.** RSC Advances, v. 9, p. 6793-6803, 2019.

NUNE, S. K. *et al.* **Green nanotechnology from tea: Phytochemicals in tea as building blocks for production of biocompatible gold nanoparticles.** Journal of Materials Chemistry, v. 19, p. 2912-2920, 2009.

RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. **Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles.** J. Am. Chem. Soc., v. 125, p. 13940-13941, 2003.

ROY, N. *et al.* **Biogenic synthesis of Au and Ag nanoparticles by Indian propolis and its constituents.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 76, p. 317-325, 2010.

SALEM, N. M.; ALBANNA, L. S.; AWWAD, A. M. **Nano-structured zinc sulfide to enhance *Cucumis sativus* (Cucumber) plant growth.** ARPN Journal of Agricultural and Biological Science, v. 12, n. 5, p. 167-173, 2017.

TURKEVICH, J.; GARTON, G.; STEVENSON, P. C. **The color of colloidal gold.** Journal of Colloid Science, v. 9, p. 26–35, 1954.

WANG, L.; HU, C.; SHAO, L. **The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future.** International Journal of Nanomedicine, v. 12, p. 1227-1249, 2017.

ZETASIZER Nano Series User Manual, England, v. 1, n. 1, p. 1-270, 2004.

SÍNTESES DE ANALOGOS QUINOLÍNICOS CON ACTIVIDAD LEISHMANICIDA *IN VITRO* SOBRE *Leishmania* (Viannia) *panamensis*

Data de aceite: 01/12/2021

Gilmar Gabriel Santafé Patiño

Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias,
Departamento de Química
Montería - Córdoba
<https://orcid.org/0000-0002-9235-3844>

Fernis José Marin Severiche

Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias,
Departamento de Química
Montería - Córdoba
<https://orcid.org/0000-0001-6720-9843>

Sara María Robledo Restrepo

Universidad de Antioquía, Facultad de
Medicina, PECET- Instituto de Investigaciones
Médicas
Medellín – Antioquía
<https://orcid.org/0000-0003-2752-4931>

RESUMEN: A partir de la reacción de condensación tipo Perkin entre quinaldina y la 8-hidroxi-quinaldina con aldehídos aromáticos se sintetizaron tres estililquinolinas: (E)-2-etoxi-4-(2-(8-hidroxi-quinolin-2-il)vinil)fenil acetato (1), 2-[(E)-2-(2-acetiloxi-5-nitrofenil)etenil] quinolina (2), 2-[(E)-2-(3-metoxifenil)etenil] quinolina (3), se determinó potencial leishmanicida *in vitro* empleando citometría de flujo y citotoxicidad por el método MTT. Los compuestos (1) y (2) mostraron ser activos contra *Leishmania* (V) *panamensis* con valores de CE_{50} de 0.2 y 2.5 $\mu\text{g/mL}$, CL_{50} de 2.8 y 5.9 $\mu\text{g/mL}$ e índices de selectividad de 14.0 y 2.4, respectivamente, comparados con el medicamento control anfotericina B. Las

estructuras de estos compuestos se confirmaron empleando técnicas espectroscópicas de análisis como IR, RMN- ^1H y ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC y experimentos DEPT. Se sintetizaron tres estililquinolinas con rendimientos de 40.3%, 72.0% y 80.0% respectivamente, las estililquinolinas (1) y (2) mostraron buen potencial leishmanicida con porcentajes de inhibición de 67.5 y 74.9 respectivamente.

PALABRAS CLAVE: *Leishmania*; estililquinolinas; reacción tipo Perkin; potencial leishmanicida.

SÍNTESE DE ANÁLOGOS DE QUINOLINA COM ACTIVIDADE LEISHMANICIDA *IN VITRO* EM *Leishmania* (Viannia) *panamensis*

RESUMO: Três estililquinolinas foram sintetizadas a partir da reação de condensação do tipo Perkin entre quinaldina e 8-hidroxi-quinolina com aldeídos aromáticos: (E) -2-etoxi-4-(2-(8-hidroxi-quinolin-2-il) vinil) acetato de fenil (1) , 2-[(E)-2-(2-acetiloxi-5-nitrofenil) etenil] quinolina (2), 2-[(E)-2-(3-metoxifenil) etenil] quinolina (3), Leishmanicida *in vitro* o potencial foi determinado por citometria de fluxo e a citotoxicidade pelo método MTT. Os compostos (1) e (2) mostraram ser ativos contra *Leishmania* (V) *panamensis* com valores de EC_{50} de 0,2 e 2,5 $\mu\text{g} / \text{mL}$, LC_{50} de 2,8 e 5,9 $\mu\text{g} / \text{mL}$ e índices de seletividade de 14,0 e 2,4, respectivamente, em comparação com o fármaco controle anfotericina B. As estruturas desses compostos foram confirmadas usando técnicas de análise espectroscópica, como IR, ^1H e ^{13}C NMR, COSY, HMQC, HMBC e experimentos DEPT. Três estililquinolinas foram

sintetizadas com rendimentos de 40,3%, 72,0% e 80,0% respectivamente, as estirilquinolinas (1) e (2) apresentaram bom potencial leishmanicida com percentuais de inibição de 67,5 e 74,9, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Leishmania, estiril quinolinas, Reacción tipo Perkin, Potencial leishmanicida.

SYNTHESIS OF QUINOLINE ANALOGUES WITH LEISHMANICIDAL ACTIVITY *IN VITRO* ON *Leishmania* (*Viannia*) *panamensis*

ABSTRACT: Perkin type condensation reaction between quinaldine and 8-hydroxyquinaldine with aromatic aldehydes were synthesized three styrylquinolines: (*E*)-2-ethoxy-4-(2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)vinyl)phenyl acetate (1), 2-[(*E*)-2-(2-acetoxy-5-nitrophenyl)ethenyl]quinoline (2), 2-[(*E*)-2-(3-methoxyphenyl)ethenyl]quinoline (3), was determined the leishmanicidal potential *in vitro* applying of flow cytometry and evaluating cytotoxicity by MTT method. The compounds (1) y (2) showed to be active against *Leishmania* (*V*) *panamensis* with EC_{50} de 0.2 and 2.5 $\mu\text{g/mL}$, LC_{50} de 2.8 and 5.9 $\mu\text{g/mL}$ and selectivity index of 14.0 and 2.4, respectively, compared to the drug control amphotericin B. The structures of these compounds were confirmed using spectroscopic techniques from analysis: IR, ^1H and ^{13}C NMR, COSY, HMQC, HMBC and DEPT experiments. Three styrylquinolines were synthesized with performance of 40.3%, 72.0% and 80.0% respectively, styrylquinolines (1) and (2) showed good leishmanicidal potential with inhibition percentages of 67.5 y 74.9 respectively.

KEYWORDS: *Leishmania*; styrylquinolines; Perkin reaction; leishmanicidal potential.

INTRODUCCIÓN

En el continente americano durante el año 2016 los casos de leishmaniasis se incrementaron en un 5% en relación a años anteriores, debido principalmente a la incidencia e incremento de la enfermedad en países como Colombia, Perú y Nicaragua (WHO, 2018). Específicamente en Colombia, durante el año 2018 se registraron 5.577 casos de leishmaniasis (Instituto Nacional de Salud, 2018), y en lo que va corrido del año 2019 hasta la quinta semana epidemiológica se reportan más de 307 casos (Instituto Nacional de Salud, 2019), esta enfermedad es transmitida por la picadura de insectos del género *Lutzomyia* y se estima que el 91% de los municipios en Colombia que se encuentran por debajo de 1750 m.s.n.m han presentado casos de leishmaniasis, notándose un incremento gradual en la transmisión de la enfermedad en las ciudades debido al desplazamiento de los vectores y de las poblaciones a áreas semirurales (Marín et al., 2016, 2018). Dentro de las tres formas de la leishmaniasis, la leishmaniasis Cutánea Americana (ACL) es la forma más común y contagiosa no infecciosa, causada por parásitos del género *Leishmania*, esta se compone de un amplio espectro de enfermedades que van desde lesiones externas localizadas hasta leishmaniasis mucocutánea que son deformantes y que pueden ser fatales (Pinheiro et al., 2016).

Distintas sustancias han sido implementadas y evaluadas como medicamentos contra

la leishmaniasis; las principales están dirigidas a inhibir el proceso de las rutas metabólicas específicas del parásito (Figueredo et al., 2014), sin embargo los medicamentos propuestos para el tratamiento de leishmaniasis han sido compuestos antimoniales pentavalentes (Sb5+), cuyo mecanismo de acción frente a *Leishmania* es controvertido y poco entendido, mientras que la anfotericina B, pentamidina, paromomicina y miltefosina son sustancias que se emplean actualmente en los tratamientos terapéuticos, pero presentan varios problemas principalmente relacionados con sus efectos secundarios, altos precios del producto y la complicada producción o síntesis específica del medicamento (Calixto et al., 2016). Toda esta problemática sumada a los fenómenos de resistencia del parásito al medicamento y a la carencia de una vacuna contra esta enfermedad hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas terapéuticas para solucionar este problema de salud pública (WHO, 2010, 2018).

Debido a la limitada disponibilidad de productos farmacéuticos efectivos para el tratamiento de la leishmaniasis, los estudios actuales están dirigidos a la elaboración de nuevas moléculas activas contra la enfermedad, mediante procesos de síntesis química tomando como base compuestos heterocíclicos como la quinaldina y la 8-hidroxi-quinaldina para la obtención de compuestos con núcleos quinolínicos, los cuales se caracterizan por tener una amplia actividad antiprotozoaria, razón por la cual el interés de estos compuestos ha crecido exponencialmente en las últimas dos décadas, estableciéndose como estructuras privilegiadas para ser designadas como candidatas de nuevos medicamentos. Algunos estudios demuestran también que estos compuestos quinolínicos presentaron actividades anticancerígenas (Mrozek et al., 2015), antibacteriana, antifúngica y de neuroprotección con resultados promisorios debido a la gran versatilidad de la 8-hidroxi-quinolina para formar una gran cantidad de compuestos derivados mediante uniones con metales, así como con sistemas nanoparticulados (Oliveri, 2016). Por su parte, Soto et al. (2011), realizaron la síntesis de seis análogos de estililquinolinas con ausencia de efecto citotóxico frente a la línea celular Jurkat de origen leucemoide, estableciendo en su investigación una opción para tratamientos biomédicos como antiproliferativos y/o anticancerígenos y constituirse en una alternativa para el tratamiento de la leishmaniasis basados en la fabricación y evaluación de moléculas de origen sintético.

Como respuesta a la obtención de sustancias heterocíclicas quinolínicas o quinaldínicas se ha venido implementando la reacción de condensación tipo Perkin a partir de quinaldina e hidroxiquinaldina con algunos aldehídos aromáticos, mediante la cual Torres et al. (2014), sintetizaron 5 estililquinolinas (Q), dentro de las cuales los compuestos Q.1 y Q.5 mostraron una buena actividad antimalárica *in vitro* con IC_{50} de 6.4 y 10.8 μ M y con una moderada y baja citotoxicidad, respectivamente, comparado con el medicamento control Amodiaquina cuyo IC_{50} es 0.0345 μ M. Sánchez et al. (2014), sintetizaron y caracterizaron tres estililquinolinas, las cuales mostraron mediante evaluación *in vitro* que el compuesto 2-[(*E*)-2-(2,3-diacetil-oxifenil)etenil] quinolina presentó una gran actividad contra

Leishmania (*Viannia*) *panamensis* con un IC_{50} de 1.4 $\mu\text{g/mL}$ e índice de selectividad (IS) de 3.9. Posteriormente mediante la aplicación del mismo método se sintetizó la estilrilquinolina 2-[(*E*)-2-(4-isopropilfenil) etenil] quinolina que presentó gran actividad antimalárica *in vitro* con valores IC_{50} de 38.46 $\mu\text{g/mL}$ frente a FCB-2 resistente a la cloroquina y 33.70 μM frente a la cepa NF-54 sensible a la cloroquina (Santafé et al, 2016). De acuerdo con lo expuesto anteriormente, es importante continuar sintetizando moléculas tipo estilrilquinolinas con el fin de encontrar compuestos con mejor actividad sobre amastigotes intracelulares de *L. (V) panamensis*. En esta investigación se realizó la síntesis de tres estilrilquinolinas, a partir de quinaldina y 8- hidroxiquinaldina con diferentes aldehídos aromáticos evaluando el potencial leishmanicida y la citotoxicidad de estas moléculas en células U937.

METODOLOGÍA

La metodología se presenta en dos secciones: Sección 1, en la que se describe el procedimiento químico de la síntesis de las estilrilquinolinas y Sección 2, en la que se describe el ensayo de citotoxicidad sobre macrófagos de la línea celular U937 y la evaluación de la actividad leishmanicida de los compuestos sintetizados.

Sección 1. Síntesis de estilrilquinolinas

La síntesis de las estilrilquinolinas (*E*)-2-etoxi-4-(2-(8-hidroxiquinolin-2-il)etenil)fenil acetato (1), 2-[(*E*)-2-(2-acetiloxi-5-nitrofenil)etenil] quinolina (2), 2-[(*E*)-2-(3-metoxifenil) etenil] quinolina (3), se realizó mediante la reacción de condensación tipo Perkin (Fig. 1.) a partir de quinaldina, anhídrido acético y los aldehídos 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, 2-hidroxí-5-nitrobenzaldehído y 3-metoxibenzaldehído, respectivamente. Todos los reactivos usados fueron grado analítico (Merck).

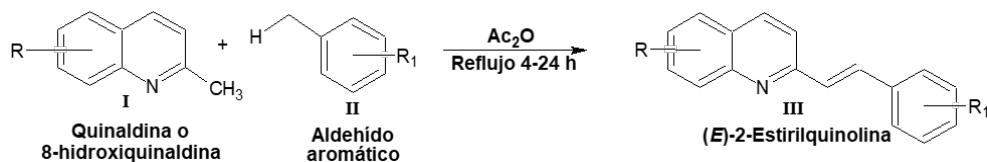


Fig. 1: Reacción de Condensación tipo Perkin.

Preparación de las soluciones de síntesis

Para la obtención de estilrilquinolinas, se preparó una solución añadiendo 7.0 mmol de quinaldina en 12 mL de anhídrido acético y posteriormente se adicionó el aldehído aromático correspondiente. La mezcla de reacción se sometió a reflujo por intervalos de tiempos que oscilaron entre 6 y 24 horas y se monitoreo periódicamente empleando cromatografía en capa delgada (CCD). Una vez finalizada la reacción se dejó enfriar hasta

temperatura ambiente con posterior neutralización por adición de solución saturada de bicarbonato de sodio NaHCO_3 , hasta obtener la hidrólisis completa; luego se adicionaron 50 mL de hexano: acetato de etilo en proporción 1:2 para extraer el derivado quinolínic por cromatografía de reparto con repeticiones sucesivas. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y posteriormente se concentró a presión reducida. Luego el producto crudo se purificó por cromatografía en columna (CC), utilizando como eluyente bencina de petróleo: acetato de etilo con gradiente de polaridad creciente. (Torres et al., 2014; Sánchez et al., 2014).

Identificación de sustancias

Las estructuras de los compuestos purificados fueron confirmadas utilizando las técnicas espectroscópicas IR (Perkin-Elmer RX/FT-IR System), RMN- ^1H , RMN- ^{13}C (Brucker 400 MHz; CDCl_3), experimentos bidimensionales (DEPT, COSY, HMQC, HMBC) y por comparación con datos de estructuras similares reportados por otros autores (Soto et al., 2011; Torres et al., 2014).

Sección 2. Ensayo de citotoxicidad en la línea celular U937 y evaluación de la actividad leishmanicida

Para la evaluación de la actividad citotóxica se realizaron 6 diluciones dobles seriadas preparadas a partir de una solución madre de 200 $\mu\text{g/mL}$ en dimetilsulfóxido (DMSO) (Sigma-Aldrich, St Louis MO, USA), equivalentes a 100, 50, 10, 2.5, 0.625 y 0.156 $\mu\text{g/mL}$ para las estirilquinolinas sintetizadas.

Para la evaluación de la actividad leishmanicida inicialmente se preparó una solución a 20 $\mu\text{g/mL}$., luego, para los compuestos con alguna actividad a esta concentración se prepararon diluciones cuádruples seriadas desde 100.0 hasta 1.562 $\mu\text{g/mL}$. Para la anfotericina B se prepararon cuatro soluciones a partir de 1.0 $\mu\text{g/mL}$. Todas las soluciones se hicieron en DMSO al 0.5% y medio RPMI 1640 (Gibco, Thermo Scientific Inc., Waltham, MA, USA), suplementado con 10% de suero fetal bovino (SFB) (Gibco) y 1% de antibióticos (penicilina-estreptomicina) (Sigma).

El parásito

En los ensayos de actividad leishmanicida *in vitro* se utilizó la cepa de *L. (V) panamensis* (UA140-pIR(-)-eGFP) cultivados como promastigotes en medio bifásico NNN modificado (Novy-MacNeil-Nicolle), empleando como fase sólida agar sangre (Merck Millipore Corporation, Medellín, Colombia) y como fase líquida solución salina de buffer fosfato (PBS) más glucosa, pH 6.9 e incubados a 26° C. Los promastigotes se usaron posteriormente para infectar los macrófagos U937 y obtener el estadio de amastigotes intracelulares. Con el fin de asegurar una mayor infección de los macrófagos *in vitro*, la cepa de *L. (V) panamensis* se mantuvo en hámster (*Mesocricetus auratus*) infectados experimentalmente. Previamente a la infección *in vitro*, se hizo un aspirado de la lesión del

hámster con solución de fosfatos (PBS) y aguja #26; luego, la muestra aspirada se cultivó en medio NNN e incubados a una temperatura de 27°C hasta obtener promastigotes.

Línea celular

Monocitos humanos U937 (CRL-1593-2™), adquirida del ATCC (American Type Cell Collection) se mantuvieron en medio RPMI-1640 completo a 37° C, con 5% de CO₂.

Actividad citotóxica sobre células U937

La citotoxicidad se evaluó sobre las células U-937 empleando el micrométodo enzimático con bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio (MTT). Las células en fase exponencial de crecimiento se ajustaron a una concentración de 100.000 células/mL de medio RPMI-1640 suplementado con SFB y antibióticos. En cada pozo de una placa para cultivo celular de 96 pozos (Falcon, Fisher Scientific, Thermo Scientific Inc, Waltham, MA, USA) se depositaron 100 µl de células. Luego se adiciono en cada pozo 100 µl de cada una de las concentraciones del respectivo compuesto. Como control negativo (viabilidad o no citotoxicidad) se usaron células en medio RPMI completo y mantenidas bajo las mismas condiciones de incubación, pero en ausencia de cualquier compuesto; como control de citotoxicidad se utilizaron células expuestas a anfotericina B.

Las células en presencia de las diferentes soluciones de los compuestos, así como los controles se incubaron a 37°C en una atmósfera al 5% de CO₂ durante 72 horas. Transcurrido el período de incubación, el efecto de los compuestos sobre las células se determinó midiendo la actividad de la enzima mitocondrial succinato deshidrogenasa. Para ello, se adicionó, 10 µl/pozo de una solución de MTT con concentración 5 µg/mL (Sigma) y se incubaron a 37°C durante 3 horas. Pasado este período de incubación se adicionaron 100 µl/pozo de una solución de 50% de isopropanol (Merck Millipore) y 10% de dodecil sulfato de sodio (SDS) (Merck Millipore) para solubilizar los cristales de formazán (Insuasty et al., 2015). Los platos se incubaron durante otros 30 minutos y la producción de formazán (que es proporcional al porcentaje de células viables) se midió en un lector de microplacas (Benchmark Bio-Rad Hercules CA, USA) a una densidad óptica de 570 nm.

La citotoxicidad se determinó de acuerdo al porcentaje de disminución de la viabilidad y por ende, de la disminución en la cantidad de células obtenidas para cada extracto o compuesto y la anfotericina B según las densidades ópticas (D.O) obtenidas en cada condición experimental. La disminución de la viabilidad celular denominada inhibición del crecimiento celular, se calculó utilizando los valores de D.O para cada condición: compuesto o control a la concentración evaluada, usando la siguiente ecuación: $\% \text{ Viabilidad} = [D.O \text{ células expuestas al compuesto o control} \div D.O \text{ células no expuestas}] \times 100$. Los valores de D.O obtenidas para las células en ausencia de compuestos corresponde al 100% de viabilidad o células vivas. Luego, con los porcentajes de viabilidad se calculó el porcentaje de mortalidad, que corresponde a 100 - % viabilidad. Por último, con los porcentajes de

mortalidad se calculó la concentración letal 50 (CL_{50}) por el método de análisis dosis-respuesta, Probit (Finney, 1971) usando el programa estadístico SAS Data Analysis (SAS Institute Cary NC, USA). Los ensayos se realizaron dos veces con tres réplicas para cada concentración evaluada. La citotoxicidad de cada compuesto se clasificó según los valores de CL_{50} usando una escala propia: citotoxicidad alta $CL_{50} < 50 \mu\text{g/mL}$; citotoxicidad moderada: $CL_{50} > 50$ a $< 200 \mu\text{g/mL}$ y citotoxicidad baja: $CL_{50} > 200 \mu\text{g/mL}$.

Actividad sobre *L. (V) panamensis*

La actividad de los compuestos se evaluó sobre amastigotes intracelulares obtenidos luego de la infección *in vitro* de macrófagos U937 diferenciados con miristato acetato de forbol (PMA del inglés phorbol myristate acetate) (Sigma). Para ello, las células U937 mantenidas en cultivo en suspensión se centrifugaron a 1,500 rpm durante 10 minutos y luego de descartar el sobrenadante, el botón de células se resuspendió a una concentración de 1×10^5 células/mL de medio RPMI 1640 al 10% SFB con $0.1 \mu\text{g/mL}$ de PMA. En cada pozo de una placa para cultivo celular de 24 pozos se dispersó 1 mL de la suspensión de células y se incubaron a una temperatura de 37°C con una atmósfera al 5% CO_2 . Transcurridas 48 horas de incubación las células se infectaron con promastigotes en fase estacionaria de crecimiento en una proporción 15:1 parásito: célula. Los platos se incubaron a 34°C en una atmósfera al 5% de CO_2 durante 2 horas. Posteriormente se realizaron 2 lavados con PBS para eliminar los parásitos libres, se adicionó 1 mL de medio RPMI 1640 completo y las células se incubaron nuevamente durante 24 horas. Pasado este tiempo, las células infectadas se expusieron a cada una de las concentraciones de los compuestos durante 72 horas. Como control de infección se usaron células infectadas y cultivadas en ausencia de los compuestos y como control de efectividad se empleó la anfotericina B. Luego de 72 horas de incubación a 34°C en una atmósfera al 5% de CO_2 las células se removieron cuidadosamente del fondo del plato utilizando el émbolo de una jeringa y se analizaron en un citómetro de flujo leyendo a 488 nm de excitación y 525 nm de emisión con un láser de Argón (Galeano et al., 2011). Cada concentración de los compuestos y de los controles se evaluó por triplicado en dos experimentos diferentes. La actividad anti-*Leishmania* se determinó de acuerdo a la carga parasitaria, que es la cantidad de parásitos en las células infectadas obtenidas para cada concentración de cada extracto, compuesto y anfotericina B según el número de eventos positivos para la fluorescencia verde usando diagrama de puntos e histogramas según la intensidad media de fluorescencia (IFM) (Pulido et al., 2012).

La disminución de la carga parasitaria, denominada inhibición de la infección, se calculó utilizando los valores de IFM para cada condición, es decir, compuesto o control a la concentración evaluada, usando la siguiente ecuación: $\% \text{ Infección} = [IFMI \text{ células infectadas y expuestas al compuesto o control} \div IFMI \text{ células infectadas y no expuestas}] \times 100$. Los valores de IFM obtenidas para las células infectadas en ausencia de compuestos corresponde al 100% de parásitos. A su vez, el porcentaje de inhibición de la infección

corresponde a 100 - % infección

Para los compuestos que mostraron alguna inhibición a 20 µg/mL, se determinó también la Concentración Efectiva 50 (EC₅₀) calculada por el método Probit (Finney, 1971). Al igual que la citotoxicidad, la actividad anti-*Leishmania* se clasificó según los valores de CE₅₀ así: actividad alta: CE₅₀ < 25 µg/mL; actividad moderada: CE₅₀ > 25 a < 50 µg/mL y actividad baja: CE₅₀ >50 µg/mL. Finalmente, la actividad citotóxica se correlacionó con la actividad anti-*Leishmania* calculando el Índice de Selectividad (IS) con la siguiente ecuación: IS= CL₅₀ ÷ CE₅₀.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron tres estilrilquinolinas: (*E*)-2-etoxi-4-(2-(8-hidroxiquinolin-2-il)vinil)fenil acetato (1), (*E*)-4-nitro-2-(2-(quinolin-2-il)vinil)fenil acetato (2), (*E*)-2-(3-metoxiestiril)quinolina (3), como se muestra en la Figura 2.

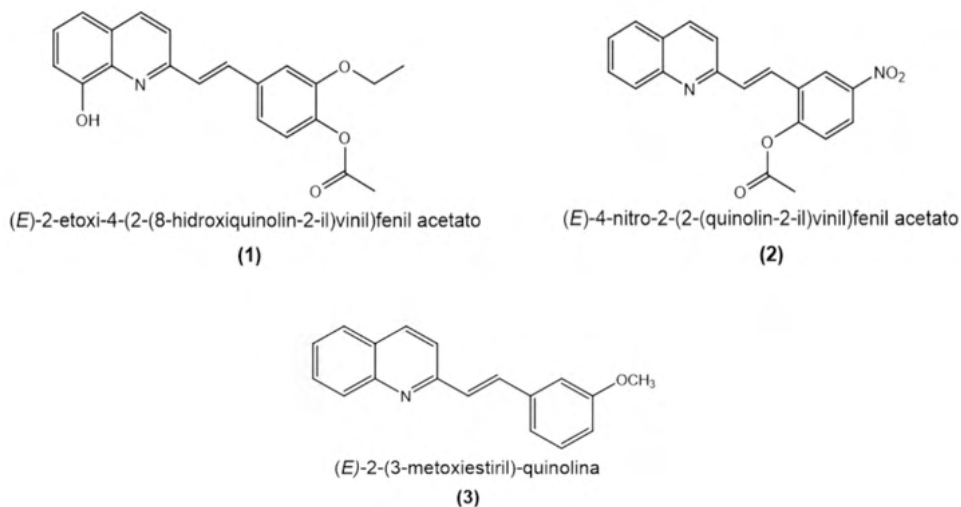


Fig. 2: Estructuras químicas de las estilrilquinolinas sintetizadas

(*E*)-2-etoxi-4-(2-(8-hidroxiquinolin-2-il)vinil)fenil acetato (1): Sólido amarillo; C₂₀H₁₇O₃N; Rendimiento 45%. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃); δ_H: 8.15 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4); 7.66 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3); δ_H: 7.70 (d, J=16.0 Hz, 1H, H2'); δ_H: 7.31 (d, J=16,0 Hz, 1H, H1'); 7.46 (dd, J=8.5 y 7.6 Hz, 1H, H6); 7.35 (d, J=8.1 Hz, 1H, H5); 7.23 (m, 1H, H7); señales de protones del anillo aromático en δ_H: 7.14 (d, J=7.9 Hz, H5"); δ_H: 7.19-7.27 (m, 2H, H2" y H6"); δ_H: 2.41 (s, 3H, -CH₃) protones de un grupo acetiloxi y δ_H: 4.20 (q, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂-) y δ_H: 1.51 (t, J=6.9 Hz, 3H, -CH₃), protones del grupo etoxilo. RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃) y DEPT-135: δ_C: 169.1 (C=O), δ_C: 153.5 (C-2), 152.1 (C-8), 150.8 (C-4"), 140.6 (C-3"), δ_C: 138.0 (C-8a), δ_C: 136.5 (C-4), δ_C: 135.4 (C-1"), δ_C: 133.8 (C-2'), δ_C: 128.2 (C-1'),

δ_c : 127.5 (C-4a), δ_c : 127.4 (C-6), δ_c : 123.1 (C-5''), δ_c : 120.4 (C-6''), δ_c : 120.1 (C-3), δ_c : 117.8 (C-5); δ_c : 11.7 (C-2''); δ_c : 110.3 (C-7); δ_c : 64.5 (-CH₂-); δ_c : 20.7 (-CO-CH₃) y δ_c : 14.8 (OR-CH₃) ppm.

(E)-4-nitro-2-(2-quinolin-2-il)vinil)fenil acetato (2): Sólido amarillo; C₁₉H₁₄O₄N₂; Rendimiento 72%. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H : 8.16 (s, 1H, H6''); δ_H : 8.25 (d, J=7.6 y 2.3 Hz, 1H, H4'); δ_H : 8.25 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4); δ_H : 8.19 (d, J=8.4 Hz, 1H, H8); δ_H : 7.89 (d, J=16.1 Hz, 1H, H2''); δ_H : 7.88 (m, 1H, H5); δ_H : 7.81 (d, J=8.4 Hz, 1H, H7); δ_H : 7.69 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3); δ_H : 7.61 (t, J=7.3 Hz, 1H, H6); δ_H : 7.59 (d, J=16.1 Hz, 1H, H1''); δ_H : 7.41 (d, J=8.9 Hz, 1H, H3'); δ_H : 2.56 (s, 1H, CH₃) de un grupo acetiloxi. RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃) y DEPT-135: δ_c : 168.4 (C=O), δ_c : 154.4 (C-2), δ_c : 152.8 (C-2'), δ_c : 148.2 (C-8a), δ_c : 145.8 (C-5'), δ_c : 137.0 (C-4), δ_c : 133.3 (C-1''), δ_c : 130.7 (C-1'), δ_c : 130.2 (C-7), δ_c : 129.2 (C-8), δ_c : 127.7 (C-4a), δ_c : 127.6 (C-5), δ_c : 126.9 (C-6), δ_c : 125.4 (C-2''), δ_c : 124.1 (C-3'), δ_c : 123.9 (C-4'), δ_c : 122.4 (C-6'), δ_c : 111.9 (C-3), δ_c : 21.1 (CH₃) ppm.

(E)-2-(3-metoxiestiril)] quinolina (3): Cristales blancos; C₁₈H₁₅ON; Rendimiento 80%. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H : 8.14 (d, J=8.4 Hz, 1H, H4); δ_H : 7.70 (d, J=8.4 Hz, 1H, H8); δ_H : 7.74 (d, J=8.4 Hz, 1H, H7); δ_H : 7.67 (d, J=16.3 Hz, 1H, H2''); δ_H : 7.45 (d, J=16.3 Hz, 1H, H1''); δ_H : 7.27 (s, 1H, H2'); δ_H : 7.35 (t, J= 8.0 y 7.8 Hz, 1H, H5'); δ_H : 7.23 (d, J=7.8 Hz, 1H, H6'); δ_H : 3.89 (s, 1H, OCH₃). RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃) y DEPT-135: δ_c : 160.0 (C-3'), δ_c : 155.9 (C-2), δ_c : 148.1 (C-8a), δ_c : 137.9 (C-1'), δ_c : 136.5 (C-4), δ_c : 134.5 (C-2''), δ_c : 129.9 (C-5'), δ_c : 129.8 (C-7), δ_c : 129.2 (C-1''), δ_c : 129.1 (C-8), δ_c : 127.6 (C-5), δ_c : 127.4 (C-4a), δ_c : 126.3 (C-6), δ_c : 120.2 (C-2'), δ_c : 119.2 (C-3), δ_c : 114.8 (C-4'); δ_c : 112.0 (C-6'); δ_c : 55.3 (OCH₃).

La asignación de las estructuras se realizó mediante el análisis de los datos espectroscópicos, apoyados en reportes similares de otros autores (Soto et al., 2011; Torres et al., 2014; Santafé et al., 2016).

Evaluación del potencial leishmanicida y citotóxico

Los resultados de la evaluación del potencial leishmanicida *in vitro* frente a amastigotes intracelulares de *L. (V) panamensis* UA140-pIR(-)-eGFP y de la citotoxicidad en la línea celular U937, de las diferentes estirilquinolinas sintetizadas se resumen en la Tabla 1.

Estirilquinolinas	CL ₅₀ (µg/mL) X ± SD	% Inhibición X ± SD	CE ₅₀ (µg/mL) X ± SD	IS
1	2.8 ± 0.3	67.5 ± 6.5 **	0.2 ± 0.0	14.0
2	5.9 ± 0.5	74.9 ± 4.1 **	2.5 ± 0.4	2.4
3	0.8 ± 0.2	5.5 ± 0.9*****	NE	<1
Anfotericina B	52.5 ± 3.6	62.7 ± 1.4*	0.05 ± 0.001	1050

Tabla 1: Potencial leishmanicida y actividad citotóxica de las estirilquinolinas sintetizadas 1 – 3.

En las Tabla 1, los datos representan el promedio ± de la desviación estándar de la Concentración Letal 50 (CL₅₀), la Concentración Efectiva 50 (CE₅₀) en µg/mL, y el Porcentaje de Inhibición a una concentración de 20 µg/mL. NE: No evaluado. *Concentración evaluada: 0.5 µg/mL; **Concentración evaluada: 3.0 µg/mL y *****Concentración evaluada: 0.4 µg/mL. Las estirilquinolinas (1), (2) y (3) con una CL₅₀ de 2.8, 5.9 y 0.8 µg/mL respectivamente, mostraron una alta citotoxicidad según la escala establecida, con valores de CL₅₀ < 50 µg/mL, comparados con el medicamento control anfotericina B cuya CL₅₀ es de 52.5 µg/mL.

De la misma manera se observa que las estirilquinolinas (1) y (2) presentaron un buen potencial leishmanicida contra los amastigotes intracelulares de *Leishmania (V) panamensis* mostrando valores de CE₅₀ de 0.2 y 2.5 µg/mL, lo cual permite clasificarlos como compuestos con alta actividad, siendo estos compuestos capaces de inhibir la carga parasitaria en un 67.5% y 74.9%, respectivamente, dejando en evidencia que los compuestos (1) y (2) poseen una mayor capacidad inhibitoria comparado con la anfotericina B que presentó un porcentaje de inhibición del 62.7%. Estas dos moléculas mostraron ser muy activas contra *Leishmania (V) panamensis*, con valores de Índices de selectividad de 14.0 y 2.4, respectivamente, por lo cual las moléculas sintéticas (1) y (2) se consideran promisorias para el desarrollo de nuevos medicamentos, teniendo en cuenta su IS>1, de esta manera se demostró que para las estirilquinolinas (1) y (2) su potencial leishmanicida supera su capacidad citotóxica. Estos resultados son variables teniendo en cuenta la incidencia de los grupos sustituyentes unidos a la estructura de la estirilquinolina sintetizada, como se evidencia al hacer la comparación con las estirilquinolinas E1, E2 y E3 sintetizadas por Sánchez et al. (2014) según la Figura 3.

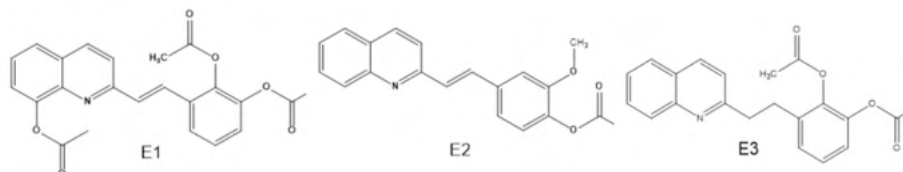


Fig. 3: Estirilquinolinas sintetizadas E1, E2 y E3.

Comparando la estructura del compuesto (1) y el compuesto E2, se puede ver que

las diferencias entre ellas radican básicamente en la presencia de un grupo hidroxilo (OH) en la posición 8 del anillo quinolínico del compuesto (1), que no está presente en E2; así como un grupo etoxilo en la posición 2" del anillo aromático del compuesto (1), y que en el compuesto E2 corresponde a un grupo metoxilo, estas diferencias estructurales son las responsables de la gran actividad (CE_{50} de $0.2 \mu\text{g/mL}$) y la gran selectividad ($IS=14$) presentada por el compuesto (1) contra *L. (V) panamensis*, así como de la alta toxicidad ($CL_{50}=2.8 \mu\text{g/mL}$); mientras que el compuesto E2 no fue activo contra *L. (V) panamensis* (CE_{50} de $68.1 \mu\text{g/mL}$ e $IS<1$), pero resulto ser menos citotóxico que el compuesto (1), con una $CL_{50} >68.1 \mu\text{g/mL}$, lo cual lo clasificó como moderadamente tóxico según la escala establecida.

El compuesto (2) presenta en su estructura un grupo nitro en posición para respecto al grupo acetilo del anillo aromático, mientras que en los compuestos E1 y E3 presentan grupos acetilos en posición orto con respecto a grupo acetilo principal del anillo aromático, estas diferencias en los grupos sustituyentes y posiciones en las estililquinolinas muestran que en este caso el grupo acetilo en posición orto genera una mayor actividad leishmanicida para el compuesto E3 con una CE_{50} de $1.4 \mu\text{g/mL}$ y un IS de 3.9, mientras que en el compuesto (2), el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) sobre el anillo aromático produce una disminución en la acción contra *L. (V) panamensis* con una CE_{50} de $2.5 \mu\text{g/mL}$ y un IS de 2.4, reduciendo la capacidad para inhibir la carga parasitaria; el compuesto E1 no fue activo ni selectivo contra el parásito con una $CE_{50} >5.6 \mu\text{g/mL}$ y un IS de <1.0 . Además, los compuestos (2) y E1 presentaron alta citotoxicidad con CL_{50} entre 5.9 y $5.4 \mu\text{g/mL}$.

Coimbra et al. (2016), sintetizaron nuevos derivados quinolínicos dentro de los cuales el compuesto denominado QuinDer1 (Figura 4), presentó actividad en promastigotes de *L. amazonensis* y *L. braziliensis*, exhibiendo una fuerte inhibición de la proliferación de amastigotes de *L. amazonensis* a una IC_{50} de $0.022 \mu\text{g/mL}$, siendo 139 veces más activo que miltefosina con IC_{50} de $5.176 \mu\text{g/mL}$, utilizado como fármaco de referencia. Este compuesto presentó baja citotoxicidad hacia los macrófagos murinos y los eritrocitos humanos. Además, los promastigotes de *L. amazonensis* tratados con el compuesto QuinDer1 mostraron una alta generación de niveles de ROS con bajas alteraciones en el potencial de la membrana mitocondrial y el mantenimiento de la integridad de la membrana del parásito.

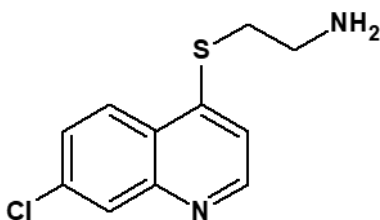


Fig. 4: Derivado de quinolina QuinDer1.

Estos resultados evidencian la importancia de la unión y la posición de los grupos sustituyentes en sistema quinolínico, de tal forma que se puede ver la gran capacidad del compuesto QuinDer1 para inhibir el efecto de *L. amazonensis* a muy bajas concentraciones, efecto debido al grupo aminotiol en la posición *para* respecto al nitrógeno heteroátomo, así como a la presencia de un grupo Cloro en la posición 7 del anillo, estos sustituyentes son muy diferentes comparados con los sustituyentes de los compuestos 1,2 y 3 sintetizados en este trabajo, ya que en este estudio los sustituyentes unidos a la quinolina son OH en la posición 7 y sistemas aromáticos con grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCOCH}_3$, además existe la presencia de un doble enlace. Todas las variaciones estructurales son factores que influyen en la manera en como los compuestos actúan sobre las diferentes especies del género *Leishmania*, caso que ocurre en esta comparación de trabajos de investigación ya que Coimbra et al. (2016), evaluaron sus moléculas sintéticas sobre promastigotes de *L. amazonensis* y *L. braziliensis*, mientras que los compuestos 1,2 y 3 se evaluaron sobre amastigotes intracelulares de *Leishmania (V) panamensis*, lo que indica que la acción de los compuestos difiere de una a otra especie, resaltando incluso la diferencia en los estadios del parásito durante el proceso de evaluación. Por otro lado Ribeiro et al. (2018), reportan la síntesis del compuesto AMQ-j derivado de la 4-hidrazinoquinoline quien exhibió un fuerte efecto contra *L. amazonensis*, quien fue efectivo en experimentos *in vivo* en ratones BALB/c infectados experimentalmente; así mismo Abdelwahid et al (2019), sintetizaron 15 ácidos quinolin-4-carboxílicos (Q1-Q-15), dentro de los resultados se resalta el compuesto Q1 (Ácido 2-etil quinolina-4-carboxílico) quien resultó ser muy activo contra *L. donovani* con un IC_{50} de $1.49 \mu\text{g/mL}$, el cual fue cinco veces más potente que el estibogluconato de sodio ($\text{IC}_{50} = 8.06 \mu\text{g/mL}$) y diez veces más potente que la anfotericina B ($\text{IC}_{50} = 14.70 \mu\text{g/mL}$), usados como medicamentos de control (Figura 5). Estos estudios reportan la importancia que representa el núcleo quinolina y los diferentes sustituyente que se puedan adicionar, estas modificaciones estructurales permiten seguir en la búsqueda de una molécula que sea efectiva sobre los parásitos del género *Leishmania*.

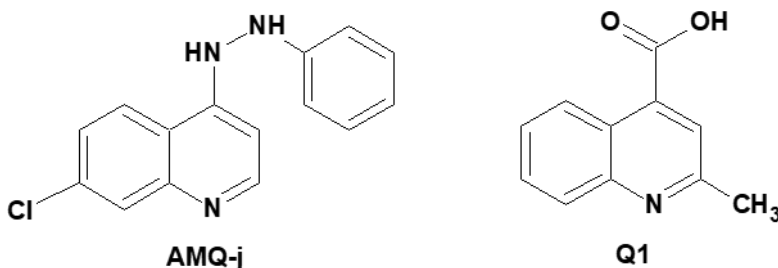


Fig. 5: Compuestos AMQ-j y Q1.

Sin embargo, estos estudios son bases fundamentales para continuar en la búsqueda de moléculas que permitan mitigar los daños causados a la salud por la leishmaniasis como

una de las enfermedades huérfanas que lesionan las comunidades más pobres del planeta.

De igual forma Mesa et al. (2008) reporta la síntesis de tres estilrilquinolinas: 2-[(*E*)-2-(2,5-dimetoxi-fenil) etenil] quinolina, 2-[(*E*)-2-(2,3-dimetoxifenil)etenil] quinolina y N-{4-[(*E*)-2-quinolin2-iletetil]fenil} acetamida, con valores de CE_{50} de 1.4, 1.8 y 1.7 $\mu\text{g/mL}$ e IS de 1.0, 1.2 y 0.2, respectivamente, siendo cada uno de estos compuestos altamente activos contra amastigotes axénicos de *L. panamensis* y que son compuestos con variación en los grupos sustituyentes, sin embargo comparándolos con el compuesto (1) se puede notar que este presenta una mayor actividad y selectividad (CE_{50} de 0.2 e IS de 14.0), evidenciando de esta manera que los sustituyentes etoxilo y acetilo sobre el anillo aromático así como el grupo hidroxilo en el anillo quinolínico serían los grupos funcionales responsables de contrarrestar el efecto causado por *L. panamensis*.

Aunque estos compuestos presentaron toxicidad alta, su actividad anti-*Leishmania* supera su citotoxicidad, razón por la cual se hace necesario continuar trabajando en la realización de modificaciones en sus estructuras para disminuir su toxicidad. El hecho de que las estilrilquinolinas (1) y (2) presentaran una buena actividad leishmanicida les confiere potencial como moléculas candidatas para el desarrollo de medicamentos anti-*Leishmania*, y en atención a que cada vez se obtienen mejores rendimientos en su síntesis química, se convierten en una plantilla eficaz para realizar estudios posteriores de relación estructura-actividad, ensayos biodirigidos, y desarrollar moléculas activas contra el parásito con una baja citotoxicidad contra las células hospederas.

CONCLUSIONES

Mediante la reacción de condensación tipo Perkin se sintetizaron tres estilrilquinolinas denominadas (*E*)-2-etoxi-4-(2-(8-hidroxiquinolin-2-il)vinil)fenil acetato (1), (*E*)-4-nitro-2-(2-quinolin-2-il)vinil)fenil acetato (2), (*E*)-2-(3-metoxiestiril] quinolina (3), con rendimientos de 40.3%, 72.0% y 80.0% respectivamente. Las estilrilquinolinas (1) y (2) mostraron un buen potencial leishmanicida frente al parásito de *Leishmania (V) panamensis* con porcentajes de inhibición de 67.5% y 74.9%; estas estructuras químicas aportan bases importantes para continuar estudios tendientes a disponer de moléculas candidatas que puedan convertirse en una alternativa para el tratamiento de la leishmaniasis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba - Colombia, por el apoyo financiero para el desarrollo de la presente investigación; al profesor Alex Sáez de la Universidad EAFIT por la toma de los espectros, y a la Universidad de Antioquía (convocatoria CIDEPRO -CIIEs).

REFERENCIAS

- Abdelwahid, m., y otros cinco autores, *Synthesis, Characterization, and Antileishmanial Activity of Certain Quinoline-4-carboxylic Acids*, doi.org/10.1155/2019/2859637, Journal of Chemistry, 2019 (1), 1-9 (2019).
- Calixto, J.T., de Morais y otros ocho autores, *Phenolic composition and antiparasitic activity of plants from the Brazilian Northeast "Cerrado"*, dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.10.009, Saudi Journal of Biological Sciences, 23(3), 434-440 (2016).
- Coimbra, E.S., y otros siete autores, *Quinoline derivatives: Synthesis, leishmanicidal activity and involvement of mitochondrial oxidative stress as mechanism of action*, doi.org/10.1016/j.cbi.2016.10.017, Chemico-Biological Interactions, 260(6), 50-57 (2016).
- Figueredo, F.G., y otros ocho autores, *Avaliacao das potenciais atividades tripanocida e antileishmania do extrato de folhas de Piper arboreum (Piperaceae) e de suas fracoas*. Rev. Cienc. Farm. Básica Apl, 35(1), 149–154 (2014).
- Finney, J.D., *Statistical logic in the monitoring of reactions to therapeutic drugs*, Methods Inf Med, 10(4), 237-245 (1971).
- Galeano, E., O. Thomas y otros tres autores, *Antiparasitic Bromotyrosine Derivatives from the Marine, Sponge Verongula rigida*, doi: 10.3390/md9101902, Marine Drugs, 9(10), 1902-1913 (2011).
- Instituto Nacional de Salud, Boletín Epidemiológico No 52 de la Leishmania en Colombia, (2018).
- Instituto Nacional de Salud, Boletín Epidemiológico No 5 de la Leishmania en Colombia, (2019).
- Insuasty, B., J. Ramirez y otros once autores, *An efficient synthesis of new caffeine-based chalcones, pyrazolines and pyrazolo[3,4-b][1,4]diazepines as potential antimalarial, antitrypanosomal and antileishmanial agents*, doi: org/10.1016/j.ejmech.2015.02.040, Eur J Med Chem, 93(1), 401-413 (2015).
- Marin, F.J., O.L. Torres., G.G. Santafé y S.M. Robledo. *Estudio fitoquímico y evaluación del potencial leishmanicida de la especie Esenbeckia litoralis (Rutaceae)*, doi: 10.4067/S0718-07642016000100017, Inf. Tecnol. (en línea), 27(1), 159-168 (2016).
- Marin, F.J., O.L. Torres., S.M. Robledo y M.E. Doria. *Estudio fitoquímico y evaluación de la actividad antioxidante y leishmanicida de la especie Pilocarpus alvaradoi (Rutaceae)*, doi: 10.4067/S0718-076420180003001777, Inf. Tecnol. (en línea), 29(3), 177-186 (2018).
- Mesa, A.M., P. Molano y otros cinco autores, *Síntesis y actividades leishmanicida y citotóxica in vitro de análogos 2-arilquinolinas*, ISSN 0121-4004, VITAE: 15(2), 259-266 (2008).
- Mrozek-Wilczkiewicz, A., E. Spaczynska y otros once autores, *Design, Synthesis and In Vitro Activity of Anticancer Styrylquinolines. The p53 Independent Mechanism of Action*, doi:10.1371/journal.pone.0142678, PLoS ONE (on line), 10(11), 1-14 (2015).
- Oliveri, V. y G. Vecchio, *8-hidroxiquinolinas in medicinal chemistry: A structural perspective*, doi: 10.1016/j.ejmech.2016.05.007, European Journal of Medicinal Chemistry, 120(20), 252-274 (2016).

Pinheiro, I. M., I. Pereira y otros seis autores, *Evaluation of the in vivo leishmanicidal activity of amphotericin B emulgel: An alternative for the treatment of skin leishmaniasis*, doi: org/10.1016/j.exppara.2016.02.010, *Experimental Parasitology*, 164(1), 49-55 (2016).

Pulido, S.A., D. Muñoz y otros cinco autores, *Improvement of the green fluorescent protein reporter system in Leishmania spp. for the in vitro and in vivo screening of antileishmanial drugs*, doi: 10.1016/j.actatropica.2011.11.015, *Acta Tropica*: 122(1), 36– 45 (2012).

Ribeiro, L.M., y otros ocho autores, *Antileishmanial activity of a 4-hydrazinoquinoline derivative: Induction of autophagy and apoptosis-related processes and effectiveness in experimental cutaneous leishmaniasis*, doi.org/10.1016/j.exppara.2018.10.007, *Experimental Parasitology*, 195(10), 78-86 (2018).

Santafé, G.G., E. L. Sanchez y O.L. Torres. *Síntesis y actividad antimalárica de estililquinolinas sobre Plasmodium falciparum*. *Información Tecnológica*, 27(2), 97-104 (2016).

Sanchez, E. L., G.G. Santafé y otros tres autores, *Compuestos sintéticos del tipo de estililquinolinas con actividad leishmanicida y citotóxica*. *Biomédica*, 34(4), 605-611 (2014).

Soto, A.F., J.P. Meneses., J. Saez y M. Camargo, *Evaluación de citotoxicidad de nuevos análogos de estililquinolinas en células leucemoides Jurkat*, *Actual Biol*, 33(95), 165-172 (2011).

Torres, O.L., R.D. Espinosa., A.A. Saez y G.G. Santafé, *Evaluación de la actividad antimalárica y citotóxica de estililquinolinas obtenidas a partir de 8-hidroxiquinaldina con aldehídos aromáticos*, doi: 10.4067/S0718-07642014000600012, *Inf. Tecnol*, 25(6), 91– 100 (2014).

World Health Organization (WHO), *Leishmaniasis. Epidemiological report of the Americas*. N° 6, February (2018).

World Health Organization (WHO), *Control of the leishmaniases: report of a meeting of the WHO Expert Committee on the Control of Leishmaniases*. Technical report 949 (2010).

SÍNTESE DE 2-METOXIARIL ALQUINONAS E AVALIAÇÃO DE SUA REATIVIDADE EM REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO ELETRÓFÍLICA

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 15/10/2021

Angélica Ribeiro Claus

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/3345013307623521>

Daniela Aline Barancelli

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Campo Mourão - Paraná

<http://lattes.cnpq.br/4995499872041179>

Estela dos Reis Crespan

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Campo Mourão – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/5093731613842088>

Letícia Ledo Marciniuk

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Campo Mourão - Paraná

<http://lattes.cnpq.br/9243858170287624>

RESUMO: Exibindo os mais diversos potenciais biológicos, e estando presentes em muitos produtos naturais e fármacos, os compostos heterocíclicos são de grande relevância para a química medicinal. As cromonas, uma classe de heterociclos amplamente presente em plantas, têm sido alvo de interesse por muitos pesquisadores devido às suas propriedades medicinais, como também por sua notável baixa toxicidade. No entanto, muitas das metodologias sintéticas para a obtenção destes compostos frequentemente utilizam catalisadores de alto custo, solventes tóxicos e altas temperaturas.

Desta forma, a fim de contribuir com o desenvolvimento de metodologias alternativas e igualmente sintetizar compostos com potencial farmacológico, neste trabalho é descrita a tentativa de síntese de 3-halocromonas a partir do substrato 2-metoxiaril alquinona.

PALAVRAS-CHAVE: 2-metoxiaril alquinonas; heterociclos; cromonas.

SYNTHESIS OF 2-METHOXYARYL ALKYNONES AND THEIR REACTIVITY EVALUATION IN ELECTROPHILIC CYCLIZATION REACTION

ABSTRACT: Exhibiting the most diverse biological potentials, and being present in many natural products and drugs, heterocyclic compounds are of great relevance for medicinal chemistry. Chromones, a class of heterocycles widely present in plants, have been the target of interest by many researchers due to their medicinal properties, as well as their remarkable low toxicity. However, many of the synthetic methodologies to obtain these compounds often use high cost catalysts, toxic solvents and high temperatures. Thus, in order to contribute to the development of alternative methodologies and also to synthesize compounds with pharmacological potential, this work describes an attempt to synthesize 3-halochromones from the substrate 2-methoxyaryl alkynone.

KEYWORDS: 2-methoxyaryl alkynones; heterocycles; chromones.

1 | INTRODUÇÃO

Devido à sua ampla presença como fragmentos em biomoléculas, produtos naturais biologicamente ativos e fármacos, a relevância da síntese de compostos heterocíclicos é bem estabelecida em química medicinal. Porém, a obtenção de heterociclos como drogas sintéticas mais seguras, eficazes e advindas de reações químicas robustas, continua um campo aberto e de muitos desafios (KHAN; ZAIB; IBRAR, 2020).

Dentre as inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparadas, as cromonas (4*H*-cromen-4-ona) (**1**) (Figura 1), cujo heteroátomo é o oxigênio, são reconhecidas como estruturas privilegiadas para a invenção e obtenção de novos agentes terapêuticos (MOHSIN *et al.*, 2021). Amplamente presentes no reino das plantas, onde atuam como metabólitos secundários, os derivados da cromona são a base para flavonoides como as flavonas (**2**) e as isoflavonas (**3**) (Figura 1) (GASPAR *et al.*, 2014).

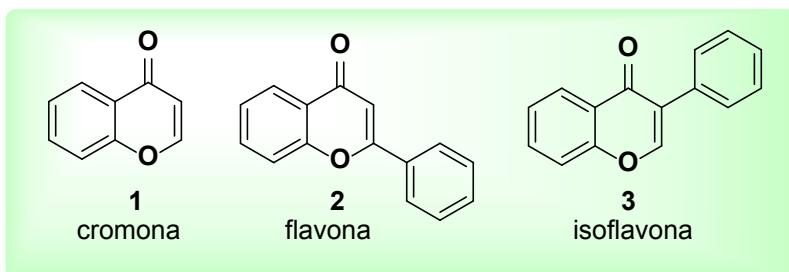


Figura 1 - Estrutura geral das cromonas e flavonoides (flavonas e isoflavonas)

Fonte: (GASPAR *et al.*, 2014).

Estudos têm demonstrado que o tipo, número e posição do substituinte presente no núcleo base da cromona, tem papel preponderante na atividade biológica que o composto desempenha. Dentre as inúmeras propriedades biológicas que as cromonas possuem, pode-se citar: antifúngica, antibacteriana **4** (CIMMINO *et al.*, 2016) antimetastática **5** (CALTAGIRONE *et al.*, 2000), anti-HIV-1 **6** (Li *et al.*, 2000) e antitumoral **7** (Figura 2) (KERI *et al.*, 2014). Outra característica valiosa para candidatas a fármacos, e que esta classe em geral possui, é a baixa toxicidade (HORTON; BOURNE; SMYTHE, 2003).

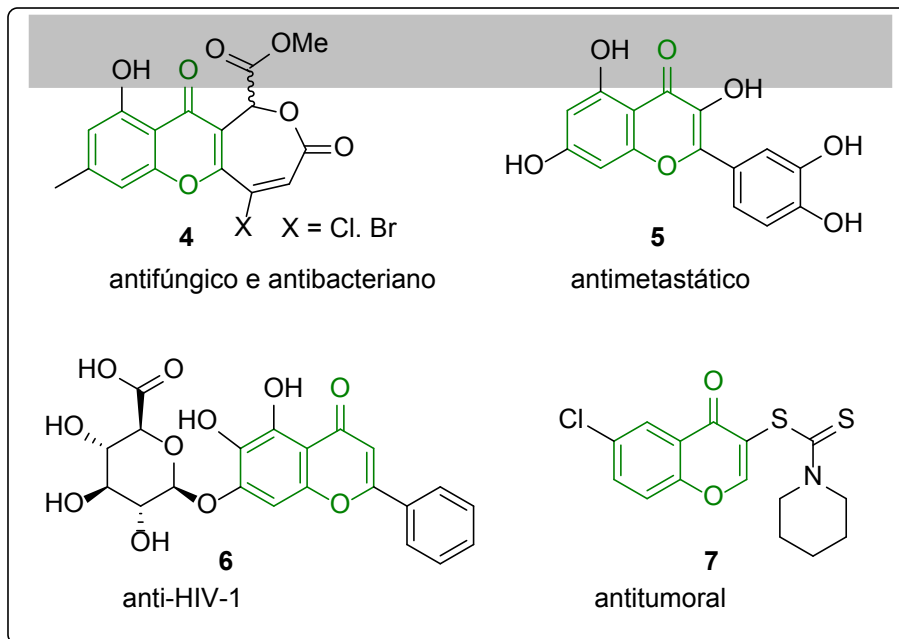


Figura 2 - Exemplos de cromonas com atividade biológica

Fonte: Adaptado de Cimmino *et al.*, (2016), Caltagirone *et al.*, (2000), Li *et al.*, (2000) e Keri *et al.* (2014).

Alguns derivados da cromona já são utilizados como princípio ativo em fármacos, tais como o Nedocromil (alocril) (**8**) administrado para prevenção de problemas respiratórios em doentes com asma, e a Diosmina (**9**), usada no tratamento de insuficiência renal crônica (Figura 3) (KERI *et al.*, 2014).

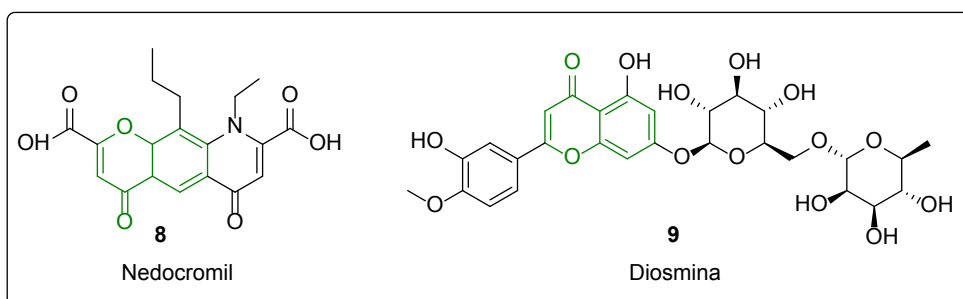


Figura 3 - Exemplos de cromonas que têm sido usadas como agentes terapêuticos

Fonte: Keri *et al.* (2014).

A literatura científica tem descrito igualmente um grande volume de publicações sobre testes de atividades biológicas, e novas formas de obtenção de cromonas. Os

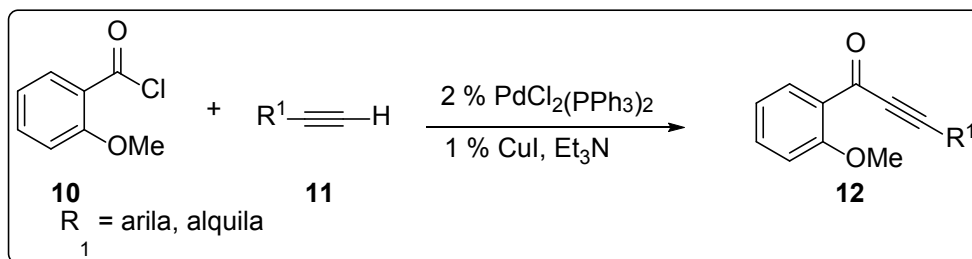
métodos clássicos para a síntese de cromonas envolvem frequentemente a utilização de condições fortemente ácidas ou básicas, e elevadas temperaturas (GASPAR *et al.*, 2014).

Sendo de longe o método mais comum, cromonas 2,3 substituídas são obtidas via condensação intramolecular de substratos advindos da reação de rearranjo de Baker-Venkataraman (BAKER, 1933) ou via condensação de Claisen (HIRAO; YAMAGUCHI; HAMADA, 1984). Outros métodos usuais incluem irradiação por micro-ondas (VARMA, 1999) e reação carbonilativa de Sonogashira catalisada por paládio (LIANG *et al.*, 2005).

Impulsionados por desenvolver metodologias alternativas às tradicionais supracitadas, o objetivo deste trabalho envolve a síntese de 2-metoxiaril alquinonas e a avaliação de sua reatividade em reações de ciclização eletrofílica, visando a obtenção de 3-halocromonas.

2 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos foram focados inicialmente na síntese do material de partida, o substrato 2-metoxiaril alquinona **12**. Os materiais de partida foram preparados conforme metodologia já descrita na literatura (TOHDA; SONOGASHIRA; HAGIHARA, 1977) (ZHOU; DUBROVSKY; LAROCK, 2006) através da reação de acoplamento do tipo Sonogashira entre cloretos de 2-metoxibenzoila **10** e alcinos terminais **11**, na presença de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI e trietilamina como solvente, sob aquecimento de 50°C e atmosfera de argônio (Esquema 1).



Esquema 1 – Esquema geral para a síntese do substrato 2-metoxiaril alquinona **12**

Fonte: autoria própria (2021).

Sob a condição de reação representada no esquema 1, foi realizada a síntese de dois substratos 2-metoxiaril alquinona, os quais foram obtidos com rendimento de 88% para a alquinona contendo um grupo arílico na posição 3 **12a**, e 80% para a alquinona contendo um grupo alquílico na posição 3 **12b** (Figura 4).

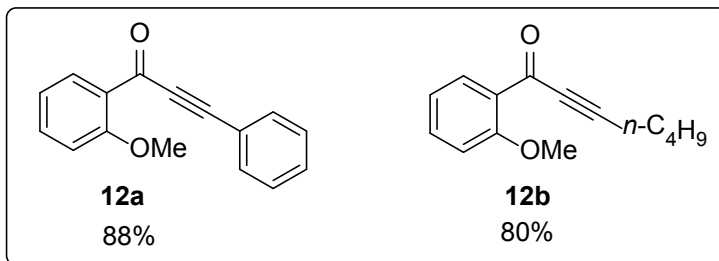


Figura 4 - Estrutura da 2-metoxiaril alquinona **12a** e **12b**

Fonte: autoria própria (2021).

A caracterização estrutural dos compostos **12a** e **12b** foi realizada através de análise por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e de Carbono (^{13}C), como pode ser observado nas figuras 5 e 6 para o composto **12a**, e 7 e 8 para **12b**, respectivamente e estão de acordo com os dados da literatura (ZHOU; DUBROVSKY; LAROCK, 2006) (LIANG *et al.*, 2005).

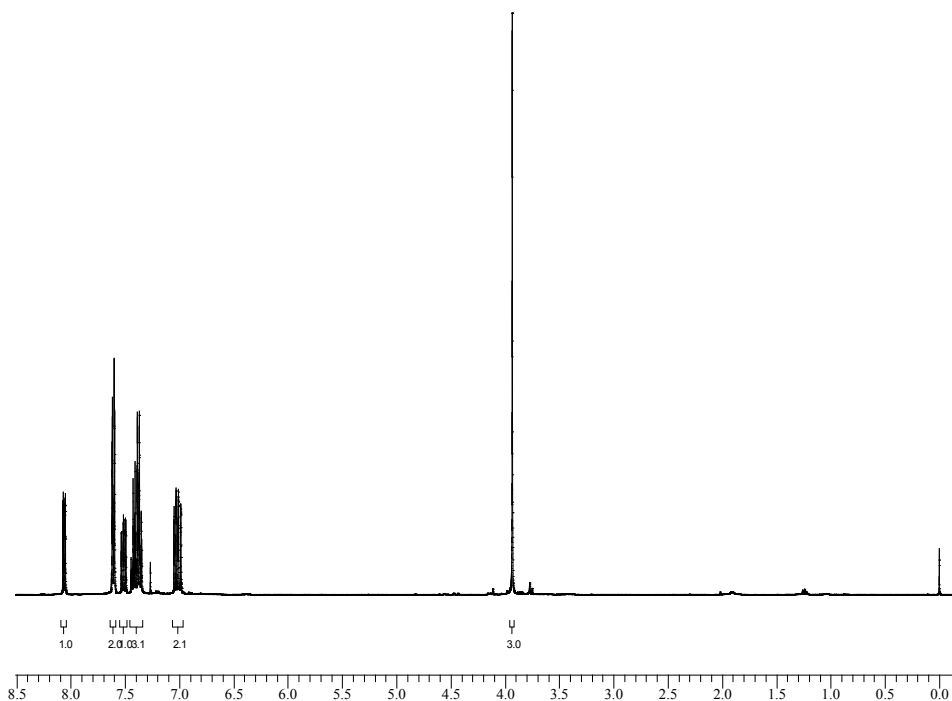


Figura 5 - Espectro de RMN ^1H do composto **12a** em CDCl_3 a 200 MHz

Fonte: autoria própria (2021).

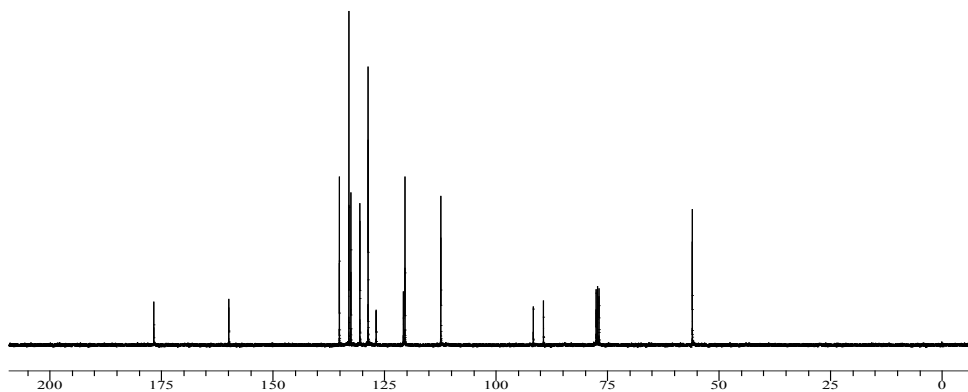


Figura 6 - Espectro de RMN ¹³C do composto 12a em CDCl₃ a 100 MHz

Fonte: autoria própria (2021).

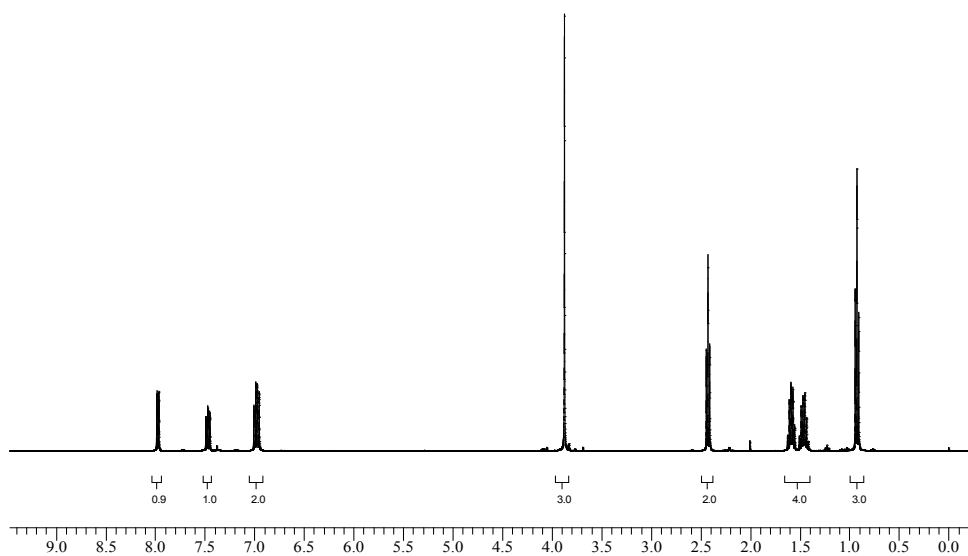


Figura 7 - Espectro de RMN ¹H do composto 12b em CDCl₃ a 200 MHz

Fonte: autoria própria (2021).

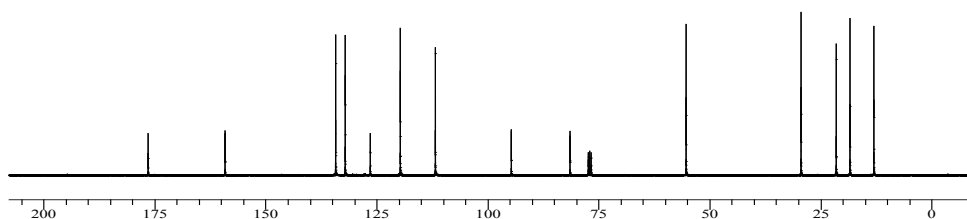
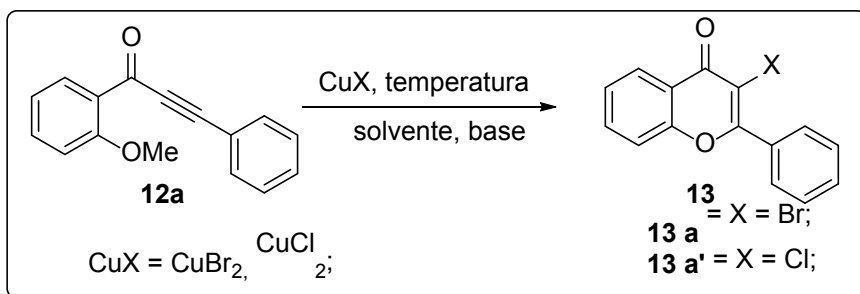


Figura 8 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **12b** em CDCl_3 a 100 MHz

Fonte: autoria própria (2021).

De posse dos materiais de partida **12**, o substrato **12a** foi escolhido como padrão para verificar a melhor condição de reação visando a síntese da 3-halocromona **13**, com a finalidade de elucidar a reatividade do substrato 2-metoxiaril alquinona em reação de ciclização eletrofílica mediada por sais de cobre. Na presença de brometo de cobre o produto esperado **13a** teria $\text{X} = \text{Br}$; e na presença de cloreto de cobre o produto formado **13a'** teria $\text{X} = \text{Cl}$. Foram realizadas avaliações detalhadas do solvente, do sal de cobre, da temperatura de reação e do uso de base (Esquema 2).



Esquema 2 – Esquema geral para a síntese das 3-halocromonas

Fonte: autoria própria (2021).

De acordo com o esquema 2 de reação, vários ensaios foram realizados na tentativa de sintetizar as 3-halocromonas **13**. Utilizou-se os sais de cobre: brometo de cobre (CuBr_2) e cloreto de cobre (CuCl_2), e os solventes testados foram: tetrahydrofurano

(THF), diclorometano (CH_2Cl_2), dimetilformamida (DMF), e acetonitrila (CH_3CN). Como base, testou-se a influência do carbonato de cálcio (CaCO_3), e testou-se as temperaturas: temperatura ambiente, 40 °C, 70 °C ou 100 °C, de acordo com o solvente usado.

Todas as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada e após longo tempo reacional, observou-se que o material de partida não havia sido consumido. Desta forma, não houve a formação do produto desejado, as 3-halocromonas **13**.

Por fim, o interesse pela síntese da 3-halocromona a partir do substrato 2-metoxiaril alquinona ainda permanece em nosso laboratório. Dado o grande potencial biológico das halocromonas, e por ser uma síntese com materiais de fácil acesso, tanto do ponto de vista sintético, quanto de aquisição dos materiais de partida, futuros testes serão desenvolvidos.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-NMR localizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm), em relação ao pico residual do tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de prótons) em clorofórmio deuterado (CDCl_3), colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s= singleto, t= tripleto, m= multipeto), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

3.2 Solventes e reagentes

Os solventes foram utilizados em grau PA sem tratamento prévio. Os reagentes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

As placas de cromatografia em camada delgada foram obtidas de fontes comerciais; Sílica G/UV₂₅₄ (0,20 mm). Utilizou-se, como método de revelação, cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

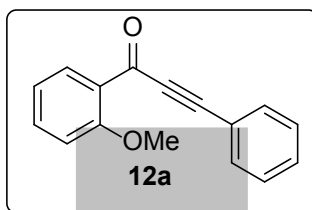
Para os produtos purificados utilizando cromatografia em coluna, o material usado foi uma coluna de vidro, gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes adequados.

3.3 Procedimento experimental

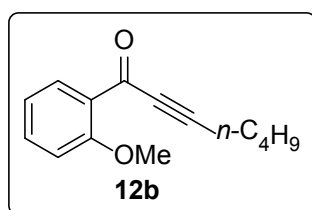
3.3.1 Procedimento geral para a síntese dos substratos: 2-metoxiaril alquinonas 12a e 12b.

Os materiais de partida utilizados nesse trabalho foram preparados conforme precedentes já descritos na literatura (TOHDA; SONOGASHIRA; HAGIHARA, 1977) (ZHOU;

DUBROVSKY; LAROCK, 2006). Em um balão de 2 bocas, equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2 mol %), a trietilamina (20 mL), o fenilacetileno (1,3 equivalentes, 20 mmol) o cloreto de benzoila (10 mmol) e por último adicionou-se o iodeto de cobre (1 mol %). A reação foi colocada sob aquecimento de 50 °C, *overnight*. Após este tempo, deixou-se a mistura reacional voltar a temperatura ambiente e a reação foi extraída com acetato de etila (3x 30 mL) e lavada com solução saturada de cloreto de amônio (NH_4Cl) (3x 30 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio (MgSO_4) e concentrada sob vácuo. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando-se hexano/acetato de etila (8:2) como eluentes. Os dados referentes a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e de Carbono (^{13}C) encontram-se a seguir:



1-(2-metoxifenil)-3-fenilprop-2-in-1-ona (**12a**): Rend.: (88%). RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 8,08-8,04 (m, 1H); 7,62-7,58 (m, 2H); 7,54-7,48 (m, 1H); 7,45-7,34 (m, 3H); 7,05-6,95 (m, 2H); 3,93 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 176,68; 159,86; 135,06; 132,94; 132,49; 130,48; 128,63; 126,82; 120,71; 120,36; 112,33; 91,60; 89,32; 55,95.



1-(2-metoxifenil)hept-2-in-1-ona (**12b**): Rend.: (80%). RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 8,01-7,94 (m, 1H); 7,53-7,43 (m, 1H); 7,04-6,92 (m, 2H); 3,87 (s, 3H); 2,42 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,61-1,41 (m, 4H); 0,92 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 176,47; 159,13; 134,22; 132,07; 126,42; 119,66; 111,76; 94,66; 81,43; 55,29; 29,39; 21,47; 18,37; 12,99.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizada a síntese de dois compostos 2-metoxiaril alquinonas **12a** e **12b** com rendimentos de 88% e 80% respectivamente. Os produtos obtidos tiveram sua caracterização estrutural confirmadas por análise de RMN ¹H e RMN ¹³C. Com a finalidade de elucidar a reatividade destes substratos, a 2-metoxiaril alquinona **12a** foi submetida a diferentes testes de reação de ciclização eletrofílica mediada por sais de cobre, visando a síntese do composto 3-halocromona **13a**. Sem resultados satisfatórios para esta etapa, permanece como interesse do grupo encontrar a melhor condição de reação para a promoção da síntese das 3-halocromonas **13** a partir da 2-metoxiaril alquinonas **12**.

REFERÊNCIAS

BAKER, W. **Molecular rearrangement of some o-acyloxyacetophenones and the mechanism of the production of 3-acylchromones**. Journal of Chemical Society, p. 1381–1389, 1933. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/JR9330001381>. Acesso em: 12 out. 2021.

CALTAGIRONE, S. *et al.* **Flavonoids apigenin and quercetin inhibit melanoma growth and metastatic potential**. International Journal of Cancer, v. 87, n. 4, p. 595-600, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1002/10970215\(20000815\)87:4<595::AID-IJC21>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/10970215(20000815)87:4<595::AID-IJC21>3.0.CO;2-5). Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/10970215\(20000815\)87:4%3C595::AID-IJC21%3E3.0.CO;2-5](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/10970215(20000815)87:4%3C595::AID-IJC21%3E3.0.CO;2-5). Acesso em: 11 out. 2021.

CIMMINO, A.; PESCIPELLI, G. *et al.* **Biological evaluation and determination of the absolute configuration of chloromonilicin, a strong antimicrobial metabolite isolated from *Alternaria sonchi***. Journal of Antibiotics, v. 69, p. 9-14, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/ja.2015.74>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ja201574>. Acesso em: 10 out. 2021.

GASPAR, A. *et al.* **Chromone: A valid scaffold in medicinal chemistry**. Chemical Reviews, v. 114, n. 9, p. 4960-4992, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400265z>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400265z>. Acesso em: 10 out. 2021.

HIRAO, I.; YAMAGUCHI, M.; HAMADA, M. A convenient synthesis of 2- and 2,3-substituted 4h-chromen-4-ones. Synthesis, v. 12, p. 1076–1078, 1984. DOI: 10.1055/s-1984-31089. Disponível em: <https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/10.1055/s-1984-31089>. Acesso em: 10 out. 2021.

HORTON, D. A.; BOURNE, G. T.; SMYTHE, M. L. **The combinatorial synthesis of bicyclic privileged structures or privileged substructures**. Chemical Reviews, v. 103, n. 3, p. 893-930, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020033s>. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr020033s>. Acesso em: 11 out. 2021.

JOVANOVIC, S. V. *et al.* **Flavonoids as antioxidants**. Journal of the American Chemical Society, v. 116, n. 11, p. 4846–4851, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00090a032>. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00090a032>. Acesso em: 11 out. 2021.

KERI, R. *et al.* **Chromones as a privileged scaffold in drug discovery: A review**. European Journal of Medicinal Chemistry, v. 78, p. 340-374, 2014. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.03.047. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523414002608>. Acesso em: 11 out. 2021.

KHAN, I.; ZAIB, S.; IBRAR, A. **New frontiers in the transition-metal-free synthesis of heterocycles from alkynoates: an overview and current status.** *Organic Chemistry Frontiers*, v. 7, p. 3734-3791, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D0QO00698J>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/QO/D0QO00698J>. Acesso em: 09 out. 2021.

LI, B. Q. *et al.* **Flavonoid baicalin inhibits hiv-1 infection at the level of viral entry.** *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 276, n. 2, p. 534-538, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1006/bbrc.2000.3485>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006291X00934855>. Acesso em: 11 out. 2021.

LIANG, B. *et al.* **Pd-catalyzed copper-free carbonylative sonogashira reaction of aryl iodides with alkynes for the synthesis of alkynyl ketones and flavones by using water as a solvent.** *The Journal of Organic Chemistry*, v. 70, n. 15, p. 6097-6100, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo050498t>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo050498t>. Acesso em: 12 out. 2021.

MOHSIN, N. u. A. *et al.* **Current Strategies in Development of New Chromone Derivatives with Diversified Pharmacological Activities: A Review.** *Pharmaceutical Chemistry Journal*, v. 54, n. 3, p. 241, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11094-020-02187-x>. Acesso em: 09 out. 2021.

TOHDA, Y.; SONOGASHIRA, K.; HAGIHARA, N. **A convenient synthesis of 1-alkynyl ketones and 2-alkynamides.** *Synthesis*, v. 1977, n. 11, p. 777-778, 1977. DOI: 10.1055/s-1977-24574. Disponível em: <https://www.thiemeconnect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-1977-24574>. Acesso em: 12 out. 2021.

VARMA, R. S. **Solvent-free synthesis of heterocyclic compounds using microwaves.** *Journal of Heterocyclic Chemistry*, v. 36, n. 6, p. 1565-1571, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570360617>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhet.5570360617>. Acesso em: 11 out. 2021.

ZHOU, C.; DUBROVSKY, A.; LAROCK, R. **Diversity-oriented synthesis of 3-iodochromones and heteroatom analogues via ICI-induced cyclization.** DOI: <https://doi.org/10.1021/jo0523722>. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 71, n. 4, p. 1626-1632, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo0523722>. Acesso em: 12 out. 2021.

CAPÍTULO 12

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL ELECTROCATALIZADOR $Pt/Al_2O_3/C$ PARA SU FUTURA APLICACIÓN EN CÉLDAS DE COMBUSTIBLE DE BIO-ETANOL DIRECTO

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 10/09/2021

Jorge Cotzomi Paleta

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México

ORCID: 0000-0002-1132-871X

Nallely Téllez Méndez

Facultad de Ciencias de la Electrónica,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México
ORCID: 0000-0002-3605-5412

Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Instituto de Energías Renovables, Universidad
Nacional Autónoma de México
Temixco Morelos, México
ORCID: 0000-0003-4980-490X

Laura Alicia Paniagua Solar

Facultad de Ciencias de la Electrónica,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México
ORCID: 0000-0001-8961-1868

José Fermi Guerrero Castellanos

Facultad de Ciencias de la Electrónica,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México
ORCID: 0000-0003-4239-6149

Enrique de la Fuente Morales

Facultad de Ciencias de la Electrónica,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México
ORCID: 0000-0001-6550-1437

Beatriz Eugenia Graniel García

Facultad de Ciencias de la Electrónica,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México

RESUMEN: En este trabajo de investigación se estudió la oxidación de colas de bio-etanol como uso potencial en la producción de energía eléctrica en una celda de combustible de alcohol directo. Se sintetizó el material catalítico $Pt/Al_2O_3/C$, fue analizado por FT-IR y microscopía electrónica de barrido. Los resultados de voltamperometría cíclica nos indican que el catalizador puede llevar a cabo la reacción de oxidación de residuos de bio-etanol. La electrooxidación de alcohol se realizó hasta los 500 ciclos, mostrándose estable el catalizador al envenenamiento por CO durante todo el proceso. Se observó que la alumina como co-soporte incrementa la estabilidad y retarda el envenenamiento por la adsorción de CO en la superficie de Pt.

PALABRAS CLAVE: Energías renovables, biomasa, energía alterna, electrocatalisis, bio-etanol.

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO
ELETROCATALIZADOR $Pt/Al_2O_3/C$
PARA SUA FUTURA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE BIO-
ETANOL DIRETO

RESUMO: Neste trabalho de pesquisa a oxidação de caudas de bioetanol foi estudada como um uso potencial na produção de energia

elétrica em uma célula a combustível de álcool direto. O material catalítico Pt / Al₂O₃ / C foi sintetizado e analisado por FT-IR e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados da voltametria cíclica indicam que o catalisador pode realizar a reação de oxidação dos resíduos de bioetanol. A eletrooxidação do álcool foi realizada em até 500 ciclos, mostrando o catalisador estável ao envenenamento por CO em todo o processo. Observou-se que a alumina como co-suporte aumenta a estabilidade e retarda o envenenamento pela adsorção de CO na superfície da Pt.

PALAVRAS-CHAVE: Energia renovável, biomassa, energia alternativa, eletrocatalise, bioetanol.

SYNTHESIS AND EVALUATION OF ELECTROCATALYST FOR THE FUTURE APPLICATION IN DIRECT BIOETANOL FUEL CELL

ABSTRACT: Pt/Al₂O₃/C was synthesized and characterized structurally and morphologically by FTIR and scanning electron microscopy. The catalytic activity was investigated by cyclic voltammetry and the results showed an adequate activity for oxidation of bioethanol residues on Pt/Al₂O₃/C. The reaction was performed up to 500 cycles showing stability to poisoning by CO. The Al₂O₃ as co-support improves the catalytic stability and diminishes poisoning effects on the surface of Pt.

KEYWORDS: Renewable energy, biomass, alternative energy, electrocatalysis, bio-ethanol.

1 | INTRODUCCION

La energía hoy día es el motor del mundo actual, y los combustibles fosiles son la principal fuente de producción, sin embargo, cada vez es mayor la demanda de estos recursos y más difícil su obtención. Por esta problemática es necesario implementar nuevas fuentes de energía para satisfacer la demanda que cada día es mayor.

Una solución a estos problemas es el uso de celdas de combustible, una gran tecnología prometedora para aplicaciones móviles, debido a que pueden producir energía eléctrica de forma limpia y sustentable por medio de una reacción química.

Sin embargo, una de sus principales desventajas es el alto costo por la utilización de altas cantidades de Pt en los catalizadores que llevan a cabo la reacción de oxidación y reducción del alcohol, además de que estos catalizadores se desactivan rápidamente por la adsorción de CO en la superficie de Pt, por lo que se han desarrollado áreas de investigación enfocada a resolver estos desafíos, a) utilizando materiales como co-soportes y b) adicionando otros metales para eficientar la actividad de Pt.

En el presente trabajo se estudio el efecto de la Al₂O₃ como co-suporte para la electrooxidación de bio-etanol para su futura aplicación en una celda de combustible.

2 | ANTECEDENTES

El principio de funcionamiento de las celdas de combustible está asociado a la

existencia de procesos de oxidación/reducción (*redox*) entre un combustible rico en hidrógeno, reaccionando electroquímicamente en el ánodo (reacción de oxidación) y el oxígeno reaccionando en el cátodo (reacción de reducción), para producir con ello electricidad, calor y agua, y en casos particulares como lo son las celdas de combustible de alcoholes, la formación adicional de dióxido de carbono como subproducto de la reacción de oxidación.

Entre las celdas de combustible más novedosas que se están estudiando para aplicaciones móviles, se encuentran las celdas de combustible de alcoholes, las cuales pueden operar a temperatura ambiente (llamadas normalmente celdas de combustible de baja temperatura de operación), con una rápida capacidad de respuesta. Las celdas de combustible de alcoholes a diferencia de las que utilizan hidrógeno como combustible, no requieren sistemas sofisticados de seguridad por el manejo de su propio combustible.

Las celdas de combustible de alcohol directo, son una gran tecnología para aplicaciones móviles, debido a que pueden producir energía eléctrica de forma limpia y sustentable por medio de una reacción química. Sin embargo, una de sus principales desventajas es el alto costo por la utilización de altas cantidades de Pt en los catalizadores que llevan a cabo la reacción de oxidación y reducción del alcohol, además de que estos catalizadores se desactivan rápidamente por la adsorción de CO en la superficie de Pt, por lo que se ha desarrollado un área de investigación enfocada a encontrar catalizadores anódicos capaces de realizar la reacción sin ser desactivados, prolongando la vida útil de los mismos. (ARICO et al., 2001, p.31; CORRADINI et al., 2014, p.402; IBRAHIM et al., 2014, p.1; Bonesi et al., 2013, p.1823; Yi et al., 2013, p. 6; Calderon et al., 2012, p.7200; Xu et al., 2012, p. 117; Kumar et al., 2014, p. 1516)

El uso de la biomasa como fuente de energía es otra opción para satisfacer la demanda energética que actualmente enfrentamos, además de disminuir el dióxido de carbono emitido a la atmósfera (Domínguez-Maldonado et al., 2014, p.527). La biomasa es todo compuesto orgánico capaz de producir combustible, como es el caso del biodiesel, biogas, bioetanol entre otros.

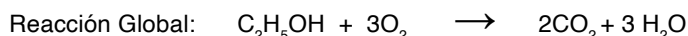
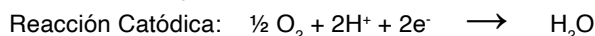
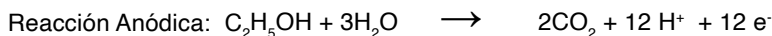
El bio-etanol es un producto de la fermentación de los azúcares procedentes de diferentes plantas como puede ser la remolacha, el maíz, la caña de azúcar, entre otros (Reyes-Valadez et al., 2016, p. 1). Durante la destilación del fermentado se obtienen tres partes: las cabezas (destilado menor a 74.5°C), el cuerpo (destilado a 74.5°C) y las colas (destilado mayor a 75.4°C), la parte que tiene un valor comercial es el cuerpo, por el contrario, las cabezas y colas no tienen valor comercial y se consideran residuos.

E. Baktash et al (2015, p. 122) mencionan que la alumina es un excelente material de soporte por su alta selectividad para la conversión de CO₂; realizan la reformación de metano con Alumina- y NiO, y observan un incremento de la actividad y estabilidad con la adición de este material. C. Shi et al., (2015, p.170) comenta que la Al₂O₃, es uno de los soportes más utilizados, debido a su área superficial elevada, buenas propiedades mecánicas y bajo

costo, además, de que su estructura superficial ofrece una buena dispersión metálica. Ji *et al.*, (2015, p.170) comenta que la alumina es usada en una gran cantidad de procesos químicos como absorbentes, catalizadores o soportes debido a su gran estabilidad térmica. N. Essayem *et al.*, (2015, p.340) estudian catalizadores a base de SiO_2 y Al_2O_3 , para la electro-oxidación de metanol, encontrando que hay mayor eficiencia cuando se utiliza SiO_2 .

Como se mencionó anteriormente la Al_2O_3 tiene una alta selectividad para la conversión de CO_2 , posee un área superficial elevada, tiene buenas propiedades mecánicas, es de bajo costo, su estructura superficial ofrece una buena dispersión metálica y tiene una gran estabilidad térmica; por estas excelentes propiedades se ha decidido utilizar a la alumina como co- soporte para la electro-oxidación de colas de bio-etanol, debido a que no hay un mapeo estudio de este soporte para reacciones electroquímicas en celdas de combustible de alcohol directo. En este artículo se realizó una prueba de vida útil del catalizador hasta 500 ciclos, utilizando colas de bio-etanol como combustible.

En una celda de combustible de etanol están involucradas las siguientes reacciones químicas:



Siendo la reacción anódica la estudiada en este artículo, en una oxidación completa se producen 12e^- , sin embargo, cuando hay oxidación parcial se produce acetaldehído (CH_3CHO) y ácido acético (CH_3COOH), éstos disminuyen el rendimiento de la reacción principal (Razmi *et al.*, 2013, p. 5448).

3 | EXPERIMENTACIÓN

3.1 Síntesis de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$

El electrocatalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ fue sintetizado utilizando los siguientes compuestos: ($\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (J.T: Baker); NaBH_4 (99%, Aldrich) como agente reductor; Al_2O_3 0.3 micrometros (J. T. Baker); carbón Vulcan XC72R; agua desionizada. Primero se pesó 0.2 g de Al_2O_3 en 15 ml de agua desionizada con agitación constante durante 10 min, después se agregó 1.1 ml de $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.096M), a continuación se agregó 0.1g de carbón vulcan en 15 ml de agua desionizada, se dejó con agitación 10 min más y finalmente se agregó 0.16 g de NaBH_4 , se dejó reaccionar 20 min con agitación constante. Finalizado el tiempo se calentó a 60°C hasta la evaporación total del líquido. Posteriormente se lavó por centrifugado por triplicado con agua, etanol, etanol-acetona. Se calcinó a $400^\circ\text{C}/6$ horas en aire.

3.2 Preparación tinta catalítica

La tinta catalítica se preparó, colocando 2mg de Pt/Al₂O₃/C, posteriormente se adicionó 10 μL de isoporpanol y 5 μL de Nafión, se colocó a ultrasonido por 20 min y se tomaron 2.2μL de muestra para colocar en el electrodo de trabajo.

3.3 Pruebas electroquímicas

Para determinar la actividad del electrocatalizador Pt/Al₂O₃/C se realizó una voltamperometría cíclica a 25°C, en un potenciostato AUTOLAB, en media celda con tres (electrodos Figura 1), el electrolito fue H₂SO₄ (0.5M), utilizando como electrodo de referencia a Ag/AgCl y barra de grafito como contraelectrodo (Figura 1). Con burbujeo de N₂ UAP para eliminar O₂ presente en el electrolito. La voltamperometría cíclica se realizó a los potenciales de 0.4V a 1.3V (ENH) y a una velocidad de barrido de 25 mV·s⁻¹.

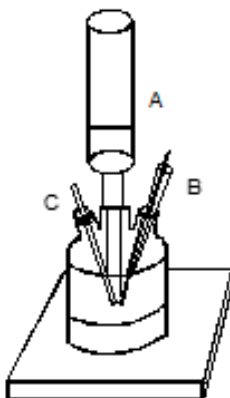


Figura 1. Diseño esquemático del equipo experimental a media celda:

- A) Electrodo de trabajo, B) Contraelectrodo (barra de grafito),
- C) Electrodo de referencia (Ag/AgCl).

4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 2, se muestra el espectro DRX de Al₂O₃, como blanco y del electrocatalizador Pt/Al₂O₃/C, donde se observa los picos de difracción correspondientes a la fase corundum de la Al₂O₃ (*), asociada a una celda unitaria trigonal, además se puede observar la presencia de Pt (*). La figura también muestra que no hubo pérdida de cristalinidad con el tratamiento químico.

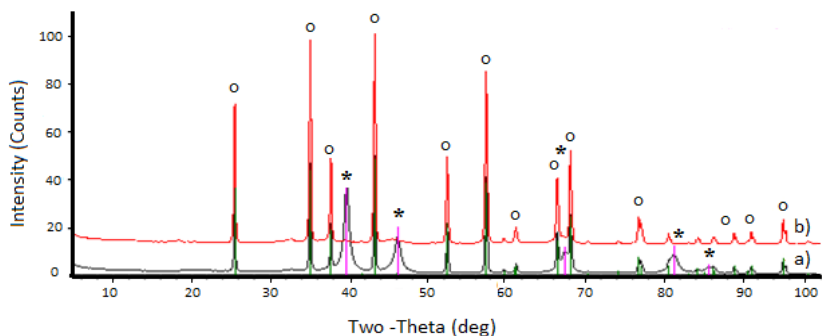


Figura 2. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX) de: a) Pt/Al₂O₃/C (donde ° y * indican los picos de difracción de Al₂O₃ y Pt respectivamente) y b) Al₂O₃

4.2 Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental

En la Figura 3 se muestran las micrografías del material electrocatalítico Pt/Al₂O₃/C, donde se puede observar una buena dispersión de Pt sobre la superficie del soporte Al₂O₃/C, esto se observa con la diferencia de tonos, suponemos que los tonos más claros corresponden a Pt. Además se realizó el análisis elemental del catalizador Pt/Al₂O₃/C obteniéndose la siguiente composición: 32.8% atómico de C, 23.84% atómico de Al 35.76% atómico de O y 7.6% atómico de Pt. La cantidad de Pt hace viable el uso de Pt/ Al₂O₃/C en celdas de combustible.

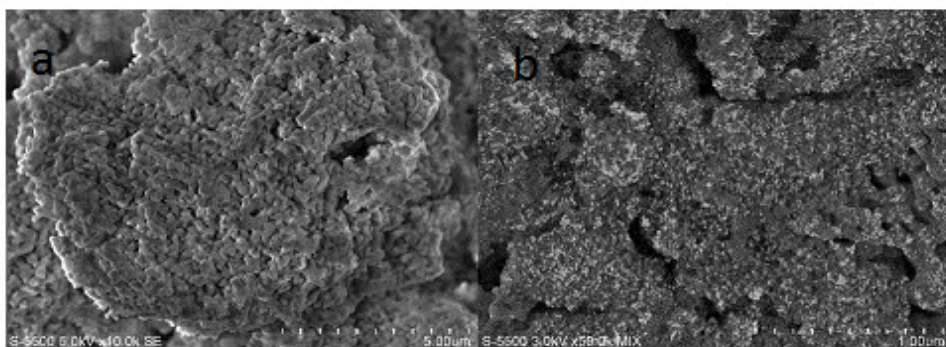


Figura 3. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido correspondientes a: a) Pt/ Al₂O₃/C a 5.00 μm y b) Pt/ Al₂O₃/C a 1.00 μm.

4.3 Electrooxidación de bio-etanol

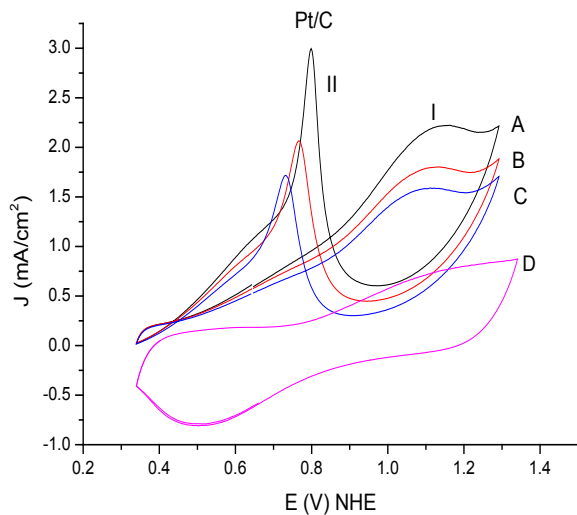


Figura 4. Voltamperometría cíclica de la oxidación de bio-etanol (1M) en el sistema Pt/C.

En la Figura 4, se observa la oxidación de bio-etanol residual catalizada por el Pt/C, los voltamperogramas A, B y C corresponde a los ciclos de electro oxidación de 37, 200 y 500 respectivamente; el voltamperograma D corresponde a la respuesta del catalizador sin bio-etanol. Los potenciales de arranque (E_a) son 0.48, 0.47 y 0.47V para A, B y C respectivamente. Para el caso de los materiales basados en Pt, se ha encontrado que los potenciales de inicio de reacción están en el rango de 0.4 a 0.6 V/NHE, y se desea que este potencial sea tan pequeño como sea posible, para garantizar las condiciones de operación en una celda de combustible. Los resultados de electrooxidación muestran solo un pico (I) en el barrido de potenciales en sentido anódico, con un máximo en los potenciales 1.6, 1.3 y 1.13 V para A, B y C respectivamente; el cual es correspondiente a la formación de CO_2 , lo que indica que se está llevando un mecanismo de oxidación con la formación de $12 e^-$ y 12H^+ , y el pico (II) en el barrido de potenciales en sentido catódico, con máximo en los potenciales 0.8, 0.76 y 0.72 para A, B y C respectivamente, corresponde a las especies absorbidas sobre la superficie de Pt, este pico es más intenso que el pico (I) de formación de CO_2 esto indica que la superficie del Pt/C, está siendo envenenada por subproductos formados durante la reacción de oxidación de alcoholes, estos subproductos están siendo quimiadsorbidos sobre la superficie de Pt, provocando una disminución del área electro activa disponible para la electro oxidación del bio-alcohol (Essayem y *col.*, 2015).

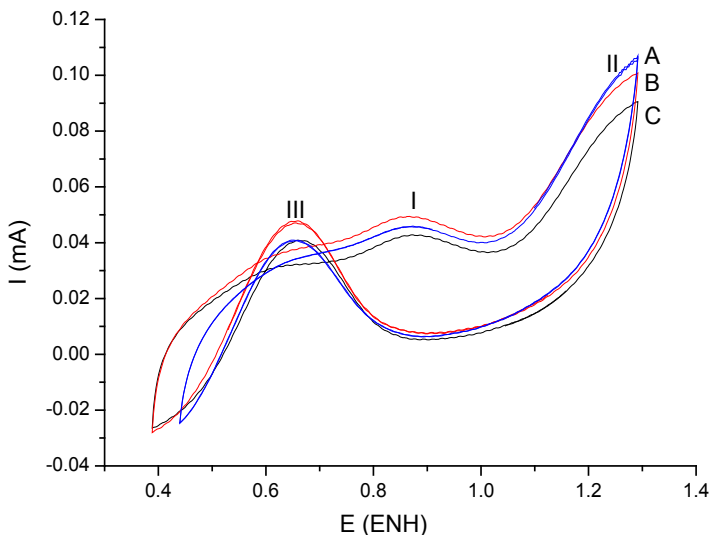


Figura 5. Voltamperometría cíclica de la oxidación de bio-etanol (1M) en el sistema Pt/Al₂O₃/C.

Como se puede observar en la Figura 5, se tiene los resultados de la electro-oxidación de bio-etanol residual, catalizada por el Pt/Al₂O₃/C, los voltamperogramas A, B y C corresponde a los ciclos de electro-oxidación número 45, 250 y 500 respectivamente.

En el voltamperograma se observa un pico (I) correspondiente a la oxidación de bio-etanol o a la formación de CO₂ y el pico (II) corresponde a la formación del acetaldehído (CH₃COH) como subproducto de la oxidación de bio-etanol (Razmi y col., 2013; Wang y col., 2004).

El pico (III) corresponde a la re-oxidación de etanol y de especies formadas en la oxidación parcial del alcohol y que son adsorbidas sobre la superficie de Pt.

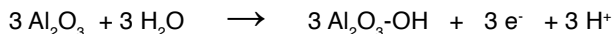
Los potenciales de arranque (Ea) son 0.44, 0.42 y 0.41V para A, B y C respectivamente. En el voltamperograma se observa un pico (I) en el barrido de potenciales en sentido anódico, con un máximo en los potenciales 0.87, 0.87 y 0.89V para A, B y C respectivamente; el cual es correspondiente a la formación de CO₂; el pico (II) en el barrido de potenciales en sentido catódico, con máximo en los potenciales 1.24, 1.23 y 1.21 para A, B y C respectivamente correspondiente a la formación de acetaldehído como subproducto de la reacción y el pico (III) con potenciales máximos de 0.65, 0.65 y 0.64 para A, B y C respectivamente, correspondientes a la adsorción de especies sobre la superficie de Pt; éstos resultados muestran que el catalizador Pt/Al₂O₃/C es estable, debido a que es conocido y se ha comprobado (Figura 4) que cuando se tiene solo al Pt/C su superficie se desactiva rápidamente debido a la afinidad de Pt por el CO. La adición de Al₂O₃ como co-soporte ayuda a la prolongación de la vida útil de Pt.

Los parámetros cinéticos de la oxidación de bio-etanol son los siguientes: Área

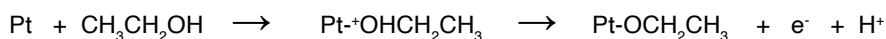
electroactiva (A) de $1.3 \text{ cm}^2/\text{g}$; corriente de intercambio (i_0) de $4.64 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$, Pendiente de Tafel (b) de $0.497 \text{ V}/\text{dec}$ y Coeficiente de transferencia de carga (α) de 0.97. Estos parámetros se encuentran dentro de los parámetros descritos para materiales a base de platino; el coeficiente de transferencia de carga sugiere la complejidad del mecanismo de reacción de oxidación de bio-etanol indicando que es un proceso multietapas, la densidad de corriente de intercambio sugieren una cinética lenta.

4.4 Mecanismo de reacción

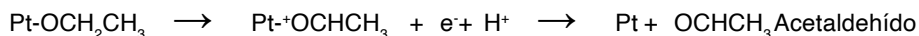
- Adsorción de H_2O por la Alúmina



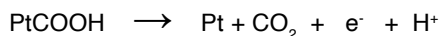
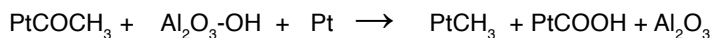
- Adsorción de etanol sobre la superficie de Pt.



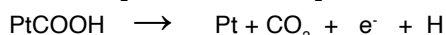
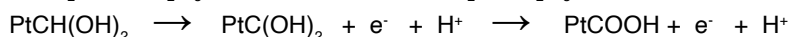
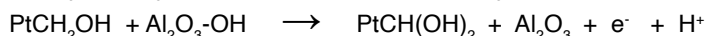
- Formación de acetaldehído.



- Formación de CO_2 a partir del acetaldehído



- Formación de CO_2 a partir de la especie PtCH_3 y regeneración de Pt.



4.5 Prueba en celda

El ensamble consta de una membrana de nafión, capa catalítica (ánodo: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ y cátodo: Pt/C comercial), y difusores de tela de carbono. Este se realizó, con la membrana de Nafión previamente activada, se colocó el catalizador por el método de sparying con un aerografo sobre la tela de carbón, posteriormente se realizó el ensamble por termofusión a una temperatura de 13°C a 1000 por 3 min.

Se llevó a cabo la prueba en celda del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ en la celda de combustible de etanol directo experimental, evaluando su respuesta densidad de corriente vs voltaje (j -V), mediante esta medición es posible conocer la densidad de corriente que la celda puede entregar. El área geométrica en contacto con el combustible y el oxidante son de 1 cm^2 . La operación de la celda de combustible se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente.

La prueba en celda se realizó utilizando una celda formada por dos electrodos

metálicos y una carcasa rígida aislante eléctricamente, la cual fue alimentada con colas de bio-etanol como combustible y aire como oxidante.

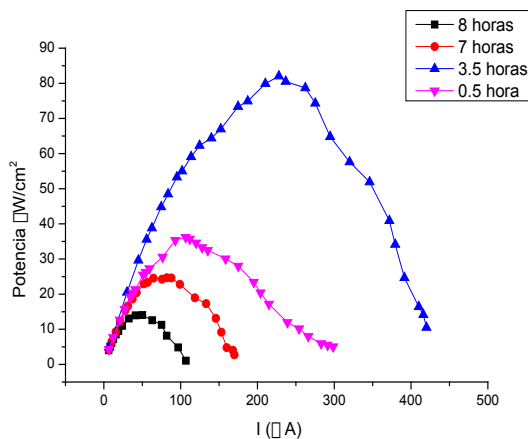


Figura 6. Respuesta corriente vs potencia de la celda experimental con un área geométrica activa de 1 cm^2 a temperatura ambiente alimentada con etanol 1 M , con catalizador anódico: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ y cátodico: Pt/C comercial.

En la Figura 6. Se muestra la respuesta de la corriente vs potencia, donde se observa la evolución del funcionamiento de la celda a las 0.5, 3.5, 7 y 8 horas de trabajo, los valores de máxima potencia son: 31, 82, 25, y $15\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

5 | CONCLUSIONES

- La alúmina como co-soporte incrementa la estabilidad y retarda el envenenamiento por la adsorción de CO en la superficie de Pt.
- Mejorando la capacidad catalítica de Pt/C.
- El electrocatalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ es estable hasta 500 ciclos de electrooxidación de bio-etanol colas.
- El uso de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ en celdas de combustible de bio-etanol directo es viable.

REFERENCIAS

A. Bonesi, M. Asteazaran, M. S. Moreno, G. Zampieri, S. Bengio, W. Triaca, A.M. Castro Luna. **Preparation and evaluation of carbon-supported catalysts for ethanol oxidation:** J. Solid State Electrochem, 17 (2013) 1823-1829.

A. Kumar, V. K. Ramani. **Strong metal-support interaction enhance the activity and durability of platinum supported on tantalum-modified titanium dioxide electrocatalysts:** ACS Catalysis. 4 (2014) 1516-1525.

A. S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, **Composite Nafion/zirconio phosphate membranes for direct metanol fuel celloperating at high temperature**: Electrochemical and Solid-State Letters, 4 (2001) A31-A34.

C. Shi, P. Zhang; Applied Catalysis B: Environmental 170-171 (2015) 43-52.

E. Baktash, P. Littlewood, R. Schomacker, A. Thomas, P. C. Stair; Applied Catalysis B: Environmental. **Alumina coated nickel nanoparticles as a highly active catalyst for dry reforming of methane**: 179 (2015)122-127.

H. Razmi, HabibiE. **Kinetics of direct ethanol fuel cell base on Pt-PoPD nano particle anode catalyst**. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 5442-5448.

J.A. Domínguez-Maldonado, O. García-Rodríguez, M. Aguilar-Vega, M. Smit, L. Alzate-Gaviria. **Reduction of cation exchange capacity in a microbial fuel cell and its relation to the power density**: Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 13, No. 2 (2014) 527-538.

J. C. Calderon, N. Mahata, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, V. R. Fernandes, C. M. Rangel, L. Calvillo, M. J. Lázaro, E. Pastor. **Pt-Ru catalyst supported on carbón xerogelsfor PEM fuel cells**: International Journal of Hidrogen Energy. 37 (2012) 7200-7211.

J. N. Reyes-Valadez, P.A. Quintana Hernández, C. Coronado-Velasco, A.J. Castro Montoya. **Simulation of the Bioethanol production process from a mixture of glucose/xylose including temperature, ph and sugar concentration effects**: Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 15, No. 1 (2016) 1-9.

L. Yi, L. Liu, X. Wang, X. Liu, W. Yi, X. Wang. **Carbon supported Pt–Sn nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride–hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance**: Journal of powersources. 224 (2013) 6-12.

M.A. Ibrahim. Journal of Fuel Cell Science and Technology. 11 (2014) 1-3.

M. Y. Wang, J. H. Chen, Z. Fan, H. Tang, G. H. Deng, D. L. He e Y. F. Kuang, **Microporous microcapsules with noble metal oxide Shell and their applications in electrocatalysis**: Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 3548-3552.

Patricia G. Corradini, ErmeteAntolini, JoelmaPerez. **Activity, short-termotability (poisoningtolerance) and durability of carbon supported Pt–Pr catalysts for ethanol oxidation**: Journal of Power Source 251 (2014) 402-410.

T. H. T. Vu, T. T. T. Tran, H. N. T. Le, L. T. Tran, P. H. T. Nguyen, N. Essayem. **Pt-AlOOH-SiO₂/graphenehybridnanomaterialwithveryhighelectrocatalytic performance for metanol oxidation**: Journal of power sources. 276 (2015) 340-346.

W. Xu, R. Si, S. D. Senanayake, J. Llorca, H. Idriss, D. Stacchiola, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, **In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt-Ru alloy catalyst for the wáter-gas shift reactions: Active phases and reactions intermediates**: Catalyst, (2012) 117-126.

Y. Ji, S. Bai, M. Crocker. **Al₂O₃-based passive NOx adsorbers for low temperatura applications**: Applied Catalysis B: Environmental 170-171 (2015) 283-292.

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE BODIESEL EM PROCESSO ANAERÓBIO

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 03/09/2021

Marina Sayuri Kashiwabara

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG
<http://lattes.cnpq.br/8171341550240403>

Patrícia Angélica Vieira

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG
<http://lattes.cnpq.br/2299169749872951>

RESUMO: A geração de efluente contaminado por biodiesel pode ocorrer da produção de biodiesel e gerado da lavagem de solo contaminado por biodiesel no processo de tratamento físico. As possibilidades de tratamento biológico deste tipo de efluente pode ser aeróbia ou anaeróbia. No presente trabalho foi empregado processo de tratamento anaeróbio, sendo avaliados parâmetros importantes como a relação alimento/microorganismo (A/M) e adições de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) como agente tamponante do meio visando produção de metano pelas bactérias metanogênicas. Várias relações de $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ foram avaliadas. Os experimentos foram realizados em reatores cônicos de 500 mL com 200 mL de efluente sintético contendo 5g/L de biodiesel empregando lodo anaeróbio advindo de reator UASB (oriundo da indústria de produção de cigarros) previamente adaptado

em biodiesel e em diferentes quantidades de acordo com as relações A/M adotadas (0,10, 0,20 e 0,40), e diferentes razões $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ (0,0012, 0,3 e 0,4). Os resultados mostraram que as relações A/M de 0,4 e 0,3 de $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ proporcionaram remoções de biodiesel de 86,8% e maior produção de biogás/metano.

PALAVRAS-CHAVE: lodo anaeróbio, biodiesel, efluente, metano.

EVALUATION OF BODIESEL DEGRADATION IN ANAEROBIC PROCESS

ABSTRACT: The generation of biodiesel contaminated effluent can occur from biodiesel production and generated from the washing of biodiesel contaminated soil in the physical treatment process. There are several possibilities for the biological treatment of this type of effluent, which can be processed aerobically or anaerobically. In the present study anaerobic treatment process was employed, and important parameters such as the food/microorganism (F/M) ratio and additions of sodium bicarbonate (NaHCO_3) as a buffering agent were evaluated aiming at methane production by methanogenic bacteria. Various $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ ratios were also evaluated. The experiments were performed in 500 mL conical reactors with 200 mL of synthetic effluent containing 5g/L of biodiesel using anaerobic sludge from a UASB reactor (from the cigarette industry) previously adapted in biodiesel and in different amounts according to the adopted A/M ratios (0.10, 0.20 and 0.40), and different $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ ratios (0.0012, 0.3 and 0.4). The results showed that A/M ratios of 0.4 and 0.3

$\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ provided biodiesel removals of 86.8% and higher biogas/methane production.

KEYWORDS: Anaerobic sludge, biodiesel, effluent, methane.

1 | INTRODUÇÃO

O biodiesel torna-se uma boa alternativa na substituição do combustível fóssil por apresentar características semelhantes ao óleo diesel e liberar menos compostos poluentes ao meio ambiente e à saúde humana, além de possuir variadas fontes de matéria-prima presentes no território brasileiro.

Em 2020, foram consumidos 6,4 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representa um aumento de cerca de 10% em relação a 2019. O percentual de adição obrigatória do biodiesel à mistura com o diesel fóssil foi elevado de 11 para 12% em março de 2020, conforme previsto na Resolução CNPE nº16/2018 (CNPE, 2018).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, tais como óleo de soja, de milho e de mamona, mas também pode utilizar gordura animal, o sebo bovino e óleo residual utilizado em frituras. Sua produção é realizada pela reação de transesterificação com catálise ácida, básica ou enzimática (ZHANG et al., 2012).

Segundo dados da ANP, em dezembro de 2020, a capacidade instalada correspondeu a 10,4 bilhões de litros, dividida entre as 49 usinas produtoras autorizadas (ANP, 2021). Como o consumo deste biocombustível é crescente, isto acaba atraindo mais investimentos em sua produção e em sua comercialização, o que pode tornar este processo mais arriscado em termos de possíveis acidentes de derramamento, podendo contaminar o solo, o ar e as fontes hídricas. A contaminação frequente por compostos químicos oriundos de combustíveis renováveis ou não pode afetar a fauna, a flora e a humanidade de forma irreversível com o passar do tempo. Isso tem direcionado pesquisadores a estudarem técnicas de recuperação e/ou tratamento das áreas afetadas (MILAZZO, 2013).

Outro ponto importante em relação à produção de biodiesel é o efluente gerado pela purificação do biodiesel na produção do mesmo, que vem se expandindo devido à grande demanda do mercado. Tal água residuária oriunda da produção de biodiesel é constituída por sabões, ácidos graxos, glicerina, catalisadores e alcoóis, para garantir melhor qualidade do combustível renovável (GUIMARÃES; BRITO NETO; GALVÃO, 2015).

O tratamento de água residuárias pode ser conduzido sob condições aeróbia ou anaeróbia. A técnica anaeróbia vem sendo investida por trazer menos custo em relação à aeróbia, devido à ausência de oxigênio em seu processo.

Vários trabalhos científicos têm abordado sobre o tratamento de efluente contaminado por biodiesel. Selma et al (2010) estudou a aplicação de reatores anaeróbios de batelada sequencial (ASBR) no tratamento de efluente oriundo da produção de Biodiesel avaliando o efeito da carga orgânica e tempo de preenchimento sobre o desempenho e produção de metano. Bedor et al (2015) avaliaram a suplementação de macro e micronutrientes

no tratamento de efluente da produção de biodiesel. O tratamento biológico anaeróbio foi avaliado após um tratamento físico-químico (coagulação/flotação e flotação), necessário para remoção de óleos e graxas e material coloidal. Diferentes condições de suplementação foram avaliadas na etapa biológica, sendo a suplementação com 2,8 g/L NH_4Cl , 0,6 g/L KH_2PO_4 e 1,0 mL/L micronutrientes a que apresentou maior remoção de demanda química de oxigênio – DQO (98%) e produção específica de metano (268,8 mL CH_4 /g DQO removida).

Queiroz et al (2016) investigaram e avaliaram o potencial de produção de biogás a partir do tratamento anaeróbio de água residuária gerada na produção de biodiesel. Estes autores investigaram e avaliaram aspectos da produção de biogás por meio da digestão anaeróbia da água residuária gerada na produção de biodiesel em uma Usina de Biodiesel localizada na cidade de Candeias, Bahia, Brasil. A biodegradabilidade anaeróbia foi determinada seguindo a metodologia de monitoramento do consumo de matéria orgânica, durante 28 dias, respeitando relações Alimento/Micro-organismos (A/M) pré-estabelecidas. Os resultados mostraram que para a degradação anaeróbia do efluente da indústria de biodiesel, observou-se uma curta etapa de adaptação dos micro-organismos. Após essa etapa de adaptação, alcançaram-se eficiências de remoção de substrato superiores a 90% e obteve-se uma produção líquida de biogás igual a 114 mL, para uma concentração inicial de DQO igual a 800 mg.L⁻¹, respeitando relação A/M igual a 0,25.

Neste contexto, este estudo apresentou como objetivo principal avaliar a potencialidade de lodo anaeróbio de reator UASB oriundo da indústria de produção de cigarros, previamente adaptado em efluente sintético contaminado por biodiesel, no tratamento de efluente sintético contaminado por biodiesel. Tendo como objetivos específicos: avaliar a melhor relação alimento/microrganismo (A/M) e adições de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) como agente tamponante do meio visando produção de metano pelas bactérias metanogênicas.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Microrganismo

O lodo anaeróbio denominado C2 foi gentilmente cedido pela Empresa Souza Cruz - Fábrica Uberlândia - MG da unidade de tratamento anaeróbio de efluentes.

Caracterização do Lodo

Para caracterização do lodo foram realizados os ensaios de sedimentabilidade, índice volumétrico de lodo (IVL), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) APHA (2012).

Biodiesel

O biodiesel foi gentilmente fornecido pela Caramuru Alimentos S/A - São Simão - GO.

Avaliação de Parâmetros do Processo Anaeróbio

Com o lodo previamente adaptado (Etapa 1) foram realizados os testes em que foram avaliadas as seguintes condições: suplementação do meio de cultivo, relação Alimento/Microrganismo (A/M) e adição de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na relação $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ no processo de biodegradação de biodiesel na concentração de 5g/L de biodiesel. Nesta etapa foi empregado o meio de cultivo com base no proposto por Chernicharo (2007) e Brandão (2013): NH_4Cl 0,164; K_2HPO_4 0,00535; KH_2PO_4 0,00322; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1; extrato de levedura 0,5; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,002; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,0005, suplementado com cloreto de cobalto, sulfato de ferro 2 e cloreto de níquel. Estes componentes da suplementação são relatados na literatura como componentes importantes para o desenvolvimento do metabolismo anaeróbio. Diferentes concentrações de NaHCO_3 foram analisadas 0,0042 (0,0012 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$), 1,0 (0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) e 1,4 g/L (0,4 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) e a relação A/M estabelecida foi determinada pelas as relações entre DQO (mg/L) (A) e SSV (mg/L) (M) de acordo com Queiroz (2016), sendo estas de 0,10, 0,20 e 0,40.

As condições de cada experimento estão apresentadas na Tabela 1. Após preparo do meio e sua esterilização em autoclave a 121°C e 1 atm (manométrica), o procedimento de inoculação dos reatores cônicos de bancada de capacidade de 500 mL seguiram o mesmo protocolo apresentado na etapa de adaptação. Nos quais 200 mL de meio esterilizado após resfriamento foram adicionados em cada reator cônico e realizada purga do meio com gás inerte foi realizado por cerca de 5 minutos. Posteriormente foi rapidamente adicionado 5g/L de biodiesel e 10mL de lodo sedimentado. Os reatores foram imediatamente tampados com rolha de borracha adaptada com mangueira para canalizar os gases gerados visando vedar o sistema e verificar a formação de gases em um sistema ao qual a mangueira era mergulhada.

Os biorreatores (reatores cônicos) foram mantidos sob agitação em mesa oscilatória a 150 rpm por 16 dias. Nos dias 0, 6 e 16 foram analisados resultados de concentração de biodiesel e pH, e as análises de gases e SSV foram realizados em 0 e 16 dias.

A Tabela 1 mostra as condições adotadas em cada experimento.

Experimentos	A/M	NaHCO ₃ (g/L)	gHCO ₃ ⁻ /gDQO
1	0,2	0,0042	0,0012
2	0,1	1,4	0,4
3	0,1	0,0042	0,0012
4	0,2	1,0	0,3
5	0,4	1,0	0,3

Tabela 1 - Cronograma dos experimentos avaliados

Análises Quantitativas

Análise de biodiesel por cromatografia gasosa

Para a quantificação do biodiesel por meio da cromatografia gasosa foi necessário inicialmente realizar a extração do biodiesel da amostra com hexano PA. Para a extração foi empregado funil de separação de fases de capacidade de 60 mL, no qual foi adicionado volume pré-determinado de hexano e amostra. O sistema foi agitado até formação de emulsão e posteriormente foi deixado em repouso para a separação das fases. A fase orgânica foi recolhida para as análises de biodiesel. Após a extração do biodiesel foi necessário fazer diluição para a quantificação no CG, da seguinte maneira: coletou-se 100 µL de biodiesel (fase orgânica) e transferiu-se para balão de 10 mL e completou-se com n-heptano PA. Em seguida, retirou-se 100 µL do balão de 10 mL e transferiu-se para um balão de 1 mL. Neste balão foi adicionado 100 µL de solução padrão interno (heptadecanoato de metila a 13000 mg/L, previamente preparado) e completou-se o balão com n-heptano PA.

Com as amostras preparadas, injetou-as no cromatógrafo a gás (Shimadzu- GC 2010). Para a determinação do percentual de ésteres, segundo a Equação 1, conforme as normas de determinação de ésteres de acordo com a EN 14 103 (2001).

Para a quantificação do éster foi empregado o detector de ionização de chama com coluna capilar RTX-Wax (Restek, 30 m, 0,32 mm i.d, 0,25 µm d.f), injeção split (1:50), temperatura do injetor: 250 °C, volume injetado de 1 µL, temperatura da coluna: 210 °C. Gás de arraste: hélio, com vazão de 30 mL/min.

$$\text{Ésteres (\%)} = \left(\frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (1)$$

Sendo:

$\sum A$ = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 a C24:0);

A_{PI} = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

C_{PI} = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada (mg/L);

C_{amostra} = Concentração da amostra injetada (mg/L).

Análise de pH

O pH das amostras foi aferido em pHmetro digital PG2000, o qual foi calibrado previamente com solução tampão.

Aferição e Quantificação de Gases Produzidos

A composição foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com o procedimento descrito por Moreira et al (2017). Sendo utilizado Cromatógrafo Shimadzu modelo GC 17-A, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna capilar Carboxen 1010 (comprimento 30 m, diâmetro interno de 0,53 mm). O Argônio foi utilizado como gás de arraste. As temperaturas do injetor, da coluna e do detector durante as análises foram 230 °C, 30 °C e 230 °C, respectivamente. Os valores obtidos de metano e gás carbônico foram quantificados com o auxílio da curva de calibração.

Para a quantificação do número de mols formados de CH_4 e CO_2 foi realizada a conversão dos valores obtidos em volume (mL) para número de mols empregando a Equação 2 de Clayperon:

$$PV = nRT \quad (2)$$

Sendo:

$T = 25^\circ\text{C}$

$P = 1 \text{ atm}$

$R = 0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Determinação de Sólidos Suspenso Totais (SST), Fixos (SSF) e Voláteis (SSV)

As análises de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF), voláteis (SSV) foram realizadas de acordo com a metodologia Norma Técnica Interna SABESP NTS 013 (1999).

Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

Para a constatação da sedimentalidade do lodo foi realizada a verificação do índice volumétrico de lodo (IVL) que é definido como o volume ocupado por grama de lodo após uma decantação de 30 minutos (SD30). Quando maior o IVL, maior será a sedimentalidade do lodo. A Equação 3 mostra a relação para determinação do IVL:

$$IVL = \frac{SD30}{SSRB} \quad (3)$$

Sendo:

SD30 = Volume ocupado por grama de lodo após uma decantação de 30 minutos

(mg/L)

SSRB = Sólidos suspensos no reator biológico (mg/L)

Sedimentabilidade

Para a determinação da sedimentabilidade homogeneizou-se a amostra de lodo e adicionou-se 1 litro deste em um cone Imhoff de vidro e aguardou-se que ocorresse a sedimentação por 45 minutos. Após 45 minutos, passou-se o bastão de acrílico na borda do cone em movimento circular e no sentido de cima para baixo e aguardou-se por mais 15 minutos. Após este tempo realizou-se a leitura do volume de lodo decantado e calculou-se a sedimentabilidade (S). A equação 4 apresenta a relação para o cálculo da sedimentabilidade.

$$S = \frac{\text{volumedelodose decantado}}{\text{volumetotaldaamostra}} \quad (4)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do Lodo Biológico

O lodo biológico empregado neste estudo selecionado foi proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes da Souza Cruz- Unidade de Uberlândia, devido aos bons resultados apresentados em trabalhos realizados anteriormente, no Laboratório de Tratamento de Efluentes da Faculdade de Engenharia Química – FEQ/UFU. A Tabela 2 mostra os resultados da caracterização.

Parâmetros	Valores
Sedimentabilidade (mL/L)	700
IVL (mL/g)	11,4
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	72.065,0
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	54.742,5
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	17.322,5

Tabela 2- Caracterização do lodo

Avaliação de Parâmetros do Processo Anaeróbio

Nesta etapa do processo foram realizados estudos exploratórios em relação a: - suplementação do meio com micronutrientes- cloreto de cobalto, sulfato ferroso 2 e cloreto de níquel por serem relatados na literatura como componentes importantes para o desenvolvimento do metabolismo anaeróbio; - relação A/M (DQO/SSV) de 0,10, 0,20 e 0,40

a fim de avaliar este efeito na eficiência de remoção de biodiesel e na geração de metano; - diferentes adições de NaHCO_3 em termos da relação $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ (0,0012, 0,3 e 0,4). As condições de operação de cada experimento foram apresentadas na Tabela 1.

A Figura 1 e a Tabela 3 mostram os resultados de remoção de biodiesel para cada experimento nos tempos de 6 e 16 dias de processo.

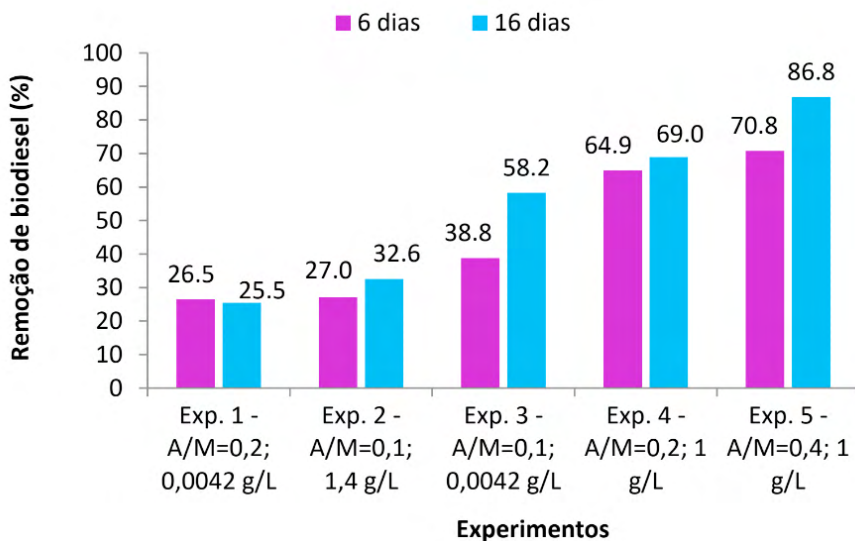


Figura 1 - Comportamento da remoção de Biodiesel em função do tempo de processo para os diferentes experimentos

		Remoções (%)				
Tempo (dias)	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.5	
6	26,5 ± 1,8	27,0 ± 1,0	38,8 ± 2,5	64,9 ± 3,0	70,8 ± 2,6	
16	25,5 ± 2,4	32,5 ± 2,0	58,2 ± 1,6	68,9 ± 1,4	86,8 ± 1,8	

Tabela 3 - Resultados de remoções de biodiesel em função do tempo de processo para os diferentes experimentos

Ao analisar os resultados verifica-se que em relação aos experimentos 1 (Meio M4 suplementado com micronutrientes + A/M=0,2 + 0,0012 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) e 4 (Meio M4 suplementado com micronutrientes + A/M=0,2 + 0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) em que ambos empregaram a relação alimento/microrganismo igual a 0,2, porém com relações de bicarbonato de sódio em termos de $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ (0,0012 e 0,3), verifica-se pela Figura 1 que a remoção de biodiesel foi maior para o experimento 4. Ao avaliar estes resultados verifica-se, que as condições adotadas para o experimento 1 (Meio M4 suplementado com micronutrientes + A/M=0,2 + 0,0012 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) não foram favoráveis para a remoção

de biodiesel, sendo os piores resultados obtidos se comparado com os demais ensaios. Este comportamento sugere, que a relação de bicarbonato de sódio ($0,0012 \text{ gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) para o experimento 1 não foi adequado para equilibrar a concentração de ácidos voláteis produzidos com os consumidos afetando a remoção do contaminante.

As condições adotadas para o experimento 2 (Meio M4 suplementado com micronutrientes + A/M=0,1 + 0,4 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) apresentou o segundo pior resultado de remoção de biodiesel, apresentando remoção de $32,5\% \pm 2,0$, respectivamente, em 16 dias de processo (Figura 1) e nenhuma produção de metano foi detectada (Tabela 4).

Isto sugere, que a relação de 0,4 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ de agente tamponante para o experimento 2 não foi favorável para o sistema comparado com o experimento 3, provavelmente houve maior neutralização dos ácidos voláteis do que sua conversão em acetato, H_2 e CO_2 para a produção de biogás.

Ao comparar os resultados dos experimentos 4 e 5, o ensaio 4 (Meio M4 + A/M=0,2 + 0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) mesmo com o dobro da quantidade de microrganismos as remoções atingiram valores de remoções inferiores às do experimento 5 (Meio M4 + A/M=0,4 + 0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$). O experimento 5 (Meio M4 + A/M=0,4 + 0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$) apresentou remoção máxima de biodiesel superior a 80% em 16 dias de processo.

Pode-se verificar que pelos resultados apresentados (Figura 1 e Tabela 3) que os maiores valores de remoções de biodiesel foram para as condições empregadas no experimento 5 (Meio M4 suplementado com fontes de níquel, cobalto e ferro, 0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ e relação alimento/microrganismo de 0,4), apresentando remoção de biodiesel de $86,8\% \pm 1,8$, assim como a maior produção de metano (Tabela 4). Nesta condição foram observados o maior aumento de percentual de concentração de SSV, faixa de pH para promoção da produção de metano 7,3-6,6 e como consequência a maior quantidade de metano produzido (Tabela 4). Devido a estes resultados apresentados pelo experimento 5, as condições das variáveis deste processo foram adotadas para as próximas etapas empregando reator UASB.

Biogás produzido (mmol) - 16 dias		
Experimentos	CH_4	CO_2
1	0,368	ND
2	ND	0,286
3	0,695	1,881
4	0,700	1,840
5	0,899	1,308

Tabela 4 - Relação de biogás produzido nos diferentes experimentos em 16 dias de processo

Queiroz et al (2016) em seu estudo do potencial de produção de biogás a partir do

tratamento anaeróbio de água residuária gerada na produção de biodiesel avaliaram 4 relações A/M (0,25, 0,31, 0,32 e 0,40) para tratar efluente com carga de DQO variando de 800 a 1000 mgO₂/L e obtiveram como melhor relação 0,25 promovendo remoções de DQO superiores a 90% para uma concentração inicial de DQO de 800 mg/L.

No trabalho de Aquino et al (2007), sobre metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios relataram que para lodo de esgoto sanitário com concentrações iniciais de 5,2 a 10 gSSV/L as melhores relações de alimento/microrganismo são na faixa de 0,3 a 0,5 gDQO/gSSV, com concentração de lodo igual a 2,5 gSSV/L, faixa A/M de 0,8 a 1,8 gDQO/gSSV. Para substrato a base de uma mistura de ácidos graxos voláteis a melhor relação foi de 0,25 gDQO/gSSV. Além dos resultados apresentados por estes autores é relatado a necessidade de avaliar a melhor relação alimento/microrganismo de acordo com o lodo anaeróbio a ser utilizado, devido as suas particularidades.

A seguir, a Figura 2 mostra os resultados do comportamento do pH para os diferentes experimentos ao longo do processo em 0, 6 e 16 dias. Ao analisar o comportamento do pH verifica-se que a variação do pH ficou na faixa de 6,0 a 8,0, exceto para o experimento 3, que variou em torno de 5,0 a 6,0, sendo uma faixa bastante favorável para a fase acidogênica.

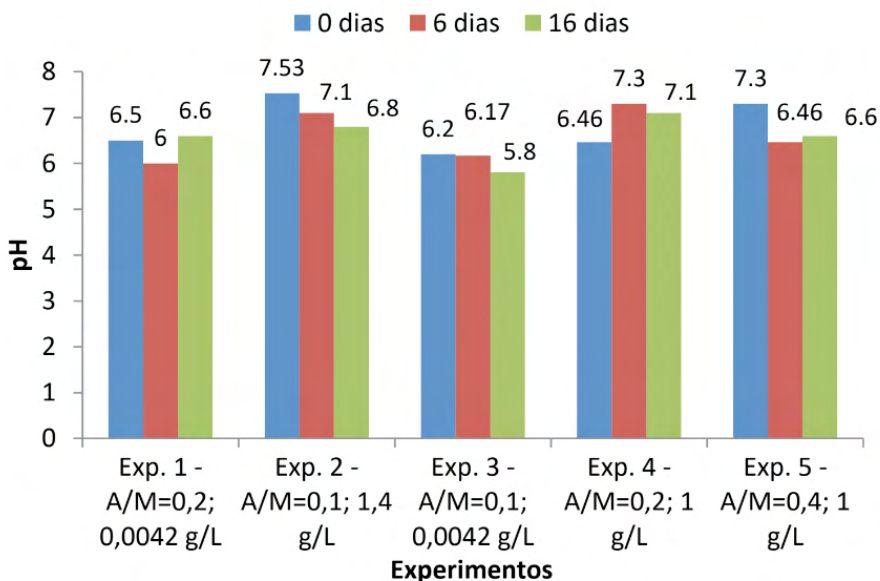


Figura 2 - Comportamento do pH em função do tempo de processo para os diferentes experimentos

No trabalho de Brayan et al. (2015) foi estudado o efeito da relação alimento/microrganismo sobre o potencial bioquímico de metano de bioresíduos de origem municipal. Neste trabalho os experimentos foram realizados em reatores de 250 mL, por 40 dias, a 30

°C, utilizou 7 relações de alimento/microrganismo que variou de 0,25 a 9,0, foi adicionado solução de micro e macronutrientes e 4% de NaHCO_3 como agente tamponante. Foi verificado a variação do pH na faixa de 5,54 - 7,23 e a DQO inicial foi de 137.839,06 mg/L e atingiu DQO final de 35.604,49 mg/L. Em relação a produção de metano a relação A/M=9,0 não apresentou aumento significativo e justificou que quanto maior a relação A/M, menor é a quantidade de microrganismos disponíveis para transformação dos produtos fermentativos, com isso o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e o favorecimento da fase hidrolítica gerando compostos orgânicos provocando o aumento de matéria orgânica no meio e consequentemente baixa degradação. Houve maior produção de metano e biodegradação para valores inferior a 0,6. Em relação à concentração de 4% de bicarbonato de sódio empregada apresentou boa neutralização para as relações entre 0,25 a 2 e para valores de A/M entre 4 e 9, tal concentração de bicarbonato de sódio foi insuficiente para a neutralização dos ácidos voláteis, provocando o acúmulo desses ácidos no sistema e o desequilíbrio do processo anaeróbio e assim verificou a necessidade de complementação do neutralizante. Diante disso, os autores concluíram que para valores baixos de pH, de alcalinidade de bicarbonato e altas concentrações de ácidos voláteis indicam a necessidade da adição de neutralizante no substrato. Assim, a suplementação por macro e micronutrientes, o controle do pH e da relação alimento/microrganismo permite menores tempos de retenção, estabilidade durante o processo anaeróbio e bons desempenho do sistema.

Em relação aos resultados de SSV obtidos no presente trabalho verificou-se, que houve crescimento celular em 16 dias para todas as condições experimentais avaliadas. Vale salientar, que o experimento 5 começou com uma maior relação A/M de 0,4 e apresentou um dos maiores percentuais de crescimento quando comparado a relação A/M de 0,2 com segundo maior percentual inicial de SSV. Este comportamento reforça e justifica as maiores remoções de biodiesel obtida, a maior produção de metano produzido e maior estabilidade da relação AI/AP nas condições do experimento 5 (Meio M4 + A/M=0,4 + 0,3 $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$).

4 | CONCLUSÕES

O experimento com suplementação de nutrientes ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ao meio de cultura convencional para o processo anaeróbio avaliado empregando a relação A/M igual a 0,4 e a adição de NaHCO_3 em termos de $\text{gHCO}_3^-/\text{gDQO}$ de 0,3 apresentou as melhores condições de operação, devido ao maior valor de remoção de biodiesel obtida de 86,8%. Nestas condições, também, foram observados o maior aumento percentual de concentração de SSV, a faixa de pH verificada para a produção de metano foi de 7,3-6,6 e como consequência a maior quantidade de metano produzido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, CAPES e CNPq – Brasil e à Faculdade de Engenharia Química (FEQUI-UFU) e as Empresas Caramuru Alimentos S/A – São Simão – GO, pelas amostras de biodiesel e a Souza Cruz- Fábrica Uberlândia, pela amostra de lodo anaeróbio.

REFERÊNCIAS

- ANP. (2021c). Informações de Mercado - Biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. Acesso em 18 de Fevereiro de 2021, disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-debiocombustiveis/biodiesel/biodiesel/informacoes-de-mercado>.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; DOS SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 12, n. 2, 197-201, 2007.
- BEDOR, Priscila; CRUZ, João Victor Roza; YOKOYAMA, Lídia; CAMMAROTA, Magali Christe. Avaliação da suplementação de macro e micronutrientes tratamento de efluente da produção de biodiesel. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 20, 2014. São Paulo: Blucher, v1 p. 9321-9328, 2015.
- BRANDÃO, Camilo Aurélio. **Remoção de cromo (vi) e carbono orgânico total em biorreatores híbridos sequenciais**. 2013. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- BRAYAN, A. PARRA-OROBIO; LOZADA, P. T; REBÉLLON, L. F. M; LINA, M. C. C; FRANCO, C. V; LÓPEZ, W. A. T; ANDRADE, J. A. O. Efecto de la relación sustrato-inóculo sobre el potencial bioquímico de metano de biorresiduos de origen municipal. **Ingeniería Investigación y Tecnología**, México, v. 16, n. 4, p.515-526, dez. 2015.
- CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios**. 2 ed. vol. 5. Belo Horizonte: Segrac. 380 p.2007.
- CNPE. (2018). Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília: Diário Oficial da União. Fonte: www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/.
- GUIMARÃES, S. G. Moura de Oliveira et al. Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel utilizando os processos oxidativos avançados-foto-fenton - em luz artificial. In: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1, 2015, Campina Grande. Anais Conepetro, Campina Grande: Realize, 2015. Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4datahora_30_03_2015_21_45_30_idinscrito_1722_293cea4ceb7dc24cbf0b949f6b039015.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2017.
- MILAZZO, M. F.; SPINA, S.; CAVALLARO; BART, J. C J. Sustainable soy biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p. 806-852, 2013.

MOREIRA, F. S.; MACHADO, R. G.; ROMÃO, B. B.; BATISTA, F. R. X.; FERREIRA, J. S.; CARDOSO, V. L. Improvement of hydrogen production by biological route using repeated batch cycles. **Process Biochemistry**, s.l, v. 58, p.60-68, jul. 2017.

QUEIROZ, L. M. et al. Potencial de produção de biogás a partir do tratamento anaeróbio de água residuária gerada na produção de biodiesel. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 21, 2016, Fortaleza. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2016. Fortaleza: Blucher, 2016.

Selma, V. C., Cotrim, L. H., Rodrigues, J. A., Ratusznei, S. M. Zaiat, M. and Foresti, E., ASBR applied to the treatment of biodiesel production effluent: effect of organic load and fill time on performance and methane production, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.162, p.2365-2380, 2010.

ZHANG, B.; WENG, Y.; XU, H.; MAO, Z. Enzyme immobilization for biodiesel production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.93, n.1, p.61-70, 2012.

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METANO NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO LAGO PARANOÁ, BRASÍLIA-DF

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 03/09/2021

Valéria Regina Bellotto

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília, Distrito Federal
<http://lattes.cnpq.br/0115124958520241>

Fernanda Vasconcelos de Almeida

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília, Distrito Federal
<http://lattes.cnpq.br/6969855749872267>

Nickolas Valcarcel da Silva

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília, Distrito Federal
<http://lattes.cnpq.br/9047792067050756>

Thiago Bezerra Lima

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília, Distrito Federal
<http://lattes.cnpq.br/0158141535228968>

RESUMO: O metano (CH_4) é um eficiente gás de efeito estufa, gerado como um dos principais produtos da mineralização anaeróbica da matéria orgânica, tendo os sedimentos lacustres como uma das suas principais fontes naturais. Este trabalho apresenta a distribuição de metano acumulado nos sedimentos superficiais do Lago Paranoá, um reservatório artificial, localizado em Brasília, DF, Brasil. A amostragem de sedimento foi realizada em nove pontos distribuídos ao longo do lago, empregando-se uma draga do Tipo Van Veen. Para extração

do metano adsorvido ao sedimento e dissolvido na água intersticial foi empregada a técnica de *headspace*. A quantificação de metano foi feita por Cromatografia Gasosa, empregando-se uma coluna *Carboxen 1010 PLOT*. Empregou-se o método de calibração externa com faixa linear entre 10 e 100 mg L^{-1} , retirando-se o metano puro (99,9%) de um cilindro e promovendo sucessivas diluições. Foram determinados também: o percentual de sedimentos finos, o teor carbono orgânico, o pH e o Eh dos sedimentos, seguindo métodos padrões. A concentração média de metano nos sedimentos foi de 18,9 mg kg^{-1} , com uma grande variação de valores ao longo das diferentes partes do lago, sendo o menor valor 0,9 mg kg^{-1} e o maior, 98,5 mg kg^{-1} ; este último registrado na porção mais central do lago. Verificou-se uma correlação linear positiva ($r^2=0,77$) entre os teores de metano e o percentual de sedimentos finos em todo o lago, e uma forte correlação entre metano e carbono orgânico ($r^2=0,92$) somente na sua porção norte. Estes resultados indicam uma maior acumulação de metano em sedimentos mais finos com maior teor de matéria orgânica. O elevado valor encontrado na área do lago, considerada uma bacia de decantação, gera preocupação com relação a evolução do acúmulo deste gás no reservatório e seu impacto sobre as emissões a para atmosfera.

PALAVRAS-CHAVE: Metano; sedimentos superficiais; Lago Paranoá.

SPATIAL DISTRIBUTION OF METHANE IN THE SURFACE SEDIMENTS OF LAKE PARANOÁ, BRASÍLIA-DF

ABSTRACT: Methane (CH_4) is a strong greenhouse gas which is generated as one of the main end products of the anaerobic mineralization of the organic matter. Lake sediment is one of the most important natural methane sources. Methane accumulation and distribution was investigated in surface sediments of Lake Paranoá, an artificial reservoir located in Brasília, Federal District, Brazil. Sediment sampling was carried out at nine points distributed along the lake, using a Van Veen dredge. Headspace technique was used to extract the methane adsorbed to the sediment and dissolved in the pore water. Methane quantification was performed by Gas Chromatography, using a Carboxen 1010 PLOT column. The external calibration method was used with a linear range between 10 and 100 mg L^{-1} . For this, successive dilutions of a pure methane (99,9%) from a cylinder was used. The percentage of fine grain sediments, organic matter content, pH and redox potential of sediment samples were also measured, following standard methods. The mean concentration of methane in the lake sediments was 18.9 mg kg^{-1} , with a wide range of values among different regions of the lake, with the lowest value being 0.9 mg kg^{-1} and the highest, $98,5 \text{ mg kg}^{-1}$; recorded in the most central portion of the lake. There was a positive linear correlation ($r^2 = 0.77$) between the methane concentration and the percentage of fine grain sediments throughout the lake, and a strong correlation between methane and organic carbon ($r^2 = 0.92$) only for the north portion samples. These results indicate a greater accumulation of methane in fine grained and organic rich sediments. The high value found in the lake area considered as a deposition basin, raises concerns regarding the evolution of the accumulation of this gas in the reservoir and its impact on emissions to the atmosphere.

KEYWORDS: Methane; surface sediment; Lake Paranoá.

1 | INTRODUÇÃO

O metano (CH_4) é um importante gás de efeito estufa presente na atmosfera, onde sua concentração aumentou mais de 150 % desde a era pré-industrial (IPCC, 2013). Embora seja menos abundante que o gás carbônico (CO_2), ele é mais eficiente como gás de efeito estufa, tendo um potencial de aquecimento 23 vezes maior que o CO_2 , com base molecular em uma perspectiva de 100 anos (FOSTER et al, 2007).

Estimativas recentes de emissões globais de metano sugerem que os lagos contribuem com 62%, das emissões de sistemas de água doce (LI et al., 2018), que por sua vez emitem $103 \text{ Tg CH}_4 \text{ ano}^{-1}$.

Entre muitas questões preocupantes temos que, se de um lado as emissões atuais de CH_4 contribuem fortemente para o aquecimento global, de outro lado a elevação da temperatura pode promover um aumento das taxas de produção, difusão e ebulição de gás dos sedimentos para a coluna d'água e emissão deste gás através da interface água-atmosfera (DUC, CRILL e BASTVIKEN, 2010). Isto elevaria ainda mais a contribuição dos sistemas aquáticos de água doce e, em particular, dos lagos e reservatórios para o aquecimento global, em função do aumento da produção de metano nos sedimentos

(EMILSON et al., 2018).

Sepulveda-Jauregui e colaboradores (2018) demonstraram que a eutrofização é outro processo crítico, que aumenta o impacto do aquecimento climático nas emissões desse gás de efeito estufa em lagos.

Os lagos são considerados sentinelas efetivas do aquecimento global, pois são sensíveis ao clima, respondem rapidamente às mudanças; além de integrar as informações sobre estas mudanças na sua bacia de captação (ADRIAN et al., 2009). Entretanto, os estudos conduzidos no Brasil em lagos e reservatórios, limitam-se na sua maioria, em aplicação de modelos numéricos ou medidas empíricas de emissões de gases de efeitos estufa para a atmosfera (DOS SANTOS et al., 2008; SBRISSIA, 2008; ARMANI, 2014), sendo escassos os estudos que avaliam a acumulação de metano nos sedimentos e as condições que a favorecem (FURLANETTO et al., 2012).

Os sedimentos correspondem ao compartimento de mineralização anaeróbica da matéria orgânica e consequente produção e armazenamento de metano nos corpos hídricos, sendo este o primeiro processo crítico que determina as taxas de emissão para a atmosfera (SEPULVEDA-JAUREGUI et al., 2018). Por essas razões, torna-se importante investigar a acumulação deste gás em sedimentos de lagos, principalmente aqueles com tendência a processo de eutrofização e de clima tropical (FURLANETTO et al., 2012).

Este trabalho apresenta os primeiros registros da concentração e variação espacial de metano nos sedimentos superficiais do Lago Paranoá, localizado na região do cerrado brasileiro. Este é um lago artificial urbano profundo, que já passou por um processo de eutrofização, foi recuperado e atualmente apresenta retenção de nutrientes (BARBOSA et al., 2019), o que é um indicativo de que pode estar em processo de eutrofização novamente.

2 | ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE SEDIMENTO

O Lago Paranoá é um reservatório urbano localizado na cidade de Brasília – DF (Figura 1). Ele está inserido na Bacia do Lago Paranoá, que é constituída por cinco sub-bacias: Torto, Bananal, Riacho Fundo, Gama e Lago Paranoá. Este reservatório recebe o efluente tratado de duas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE norte e ETE sul), localizadas às margens do extremo norte e extremo sul do lago, respectivamente. É classificado como um lago artificial profundo, com profundidade média de 12,42 m (máx. 38 m, próximo da barragem) e uma área de 37,5 km². O reservatório tem uma capacidade máxima de armazenamento de 498 x 10⁶ m³ (BARBOSA et al., 2019).

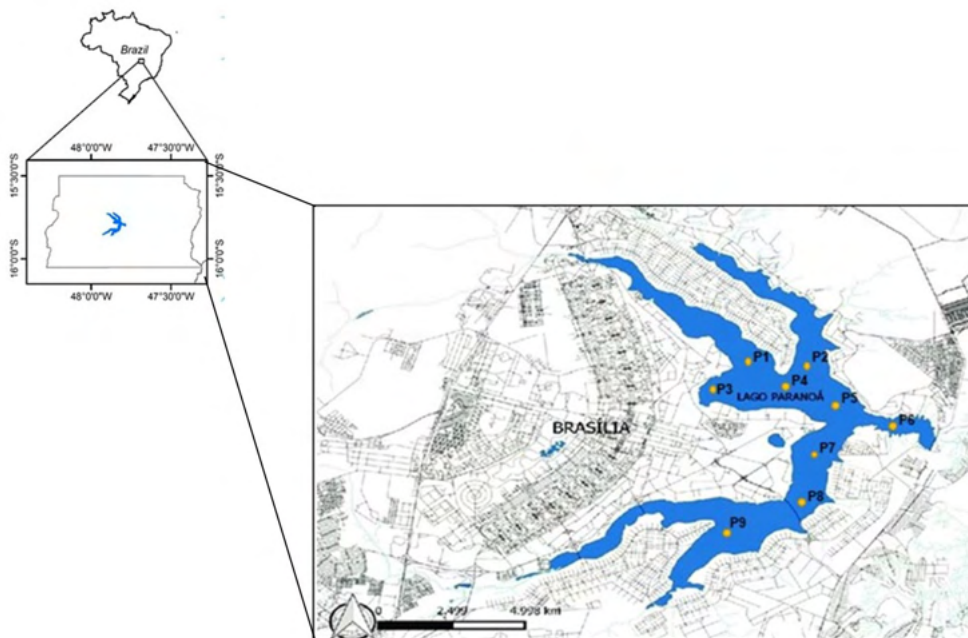


Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta.

De acordo com a classificação de Köppen-Geiger (KOTTEK et al., 2006) o clima da região é do tipo Aw (clima de savana tropical), com duas estações distintas: uma seca, no inverno (historicamente: maio a setembro) e uma chuvosa, no verão (historicamente: outubro a abril), com precipitação média anual de 1600 a 1700 mm (BRASIL, 2011).

Os sedimentos superficiais foram coletados em 9 pontos (P1 a P9) distribuídos ao longo do eixo principal do lago (Figura 1).

As amostras foram obtidas com o auxílio de uma draga tipo van Veen (Figura 2), capaz de capturar uma camada de cerca de 15 cm de sedimento. Após içamento, a draga era aberta em uma bandeja de plástico e uma porção da amostra era imediatamente transferida para um frasco do tipo *headspace* (Figura 3). Em seguida, um volume definido de uma solução bacteriostática era adicionado ao frasco para preservar a amostra (ENZWEILER, J.; DUARTE, M.A.I., 2007). As amostras eram armazenadas sob refrigeração e imediatamente transportadas até laboratório.



Figura 2. Procedimento de amostragem com Draga Van Veen. (a) preparação da Draga, (b) lançamento, (c) amostra de sedimento.



Figura 3. Frascos de *headspace* com as amostras e solução bacteriostática.

3 I EXTRAÇÃO DO METANO DOS SEDIMENTOS

Para promover a extração do metano adsorvido às partículas do sedimento e dissolvido na água intersticial, os frascos de *headspace* com as amostras foram aquecidos em banho maria a 80° C, sob agitação, por 30 minutos. Em seguida, os gases foram amostrados com uma seringa cromatográfica (Figura 4) para a injeção no Cromatógrafo.



Figura 4. Amostragem dos gases com seringa cromatográfica.

4 | DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO METANO

A determinação do metano foi realizada por Cromatografia Gasosa com detector de Ionização em Chama (FID), utilizando-se um instrumento da marca Agilent, modelo 7890A, com coluna Carboxen 110 PLOT (30 m, 0,53 mm ϕ). A calibração foi feita usando o método da curva analítica (calibração externa), empregando-se a integração da área do pico como sinal analítico.

4.1 Curva Analítica

Foram feitas diluições do padrão de metano (99,9% de pureza) em ar (SBRISIA, 2008) abrangendo uma faixa linear de 10 a 100 mg L⁻¹, obtendo-se um coeficiente de determinação (r^2) de 0,999 (Figura 5).

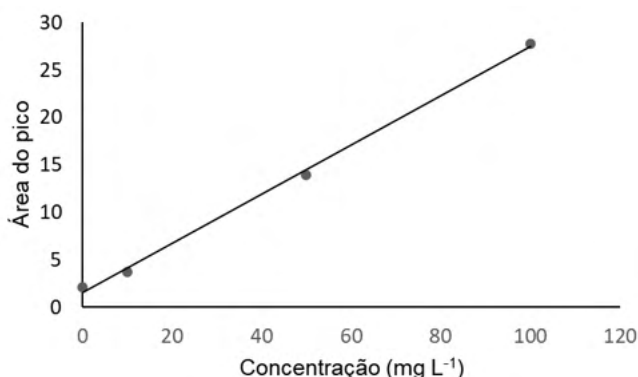


Figura 5. Curva de calibração para metano.

4.2 Análise das amostras

Cada amostra foi diluída antes de ser analisada. Para cada amostra foi feita uma diluição diferente, de maneira que a área do pico ficasse no meio da curva analítica.

Para calcular a concentração do metano foi utilizada a concentração em ppmv em relação à densidade do metano. As concentrações foram, então, expressas em mg por litro de ar para o frasco de *headspace*. Em seguida, as concentrações foram convertidas em mg kg⁻¹, considerando-se a massa de sedimento contida no frasco de *headspace* de cada amostra.

5 | DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DOS SEDIMENTOS

5.1 pH e EH (potencial redox)

Os parâmetros físico-químicos (pH e Eh) dos sedimentos foram medidos *in situ* imediatamente após a coleta, respectivamente com: um pHmetro com eletrodo de pH

combinado e um potenciômetro com eletrodo Eh, previamente calibrados (APHA, 2005)

5.2 Granulometria

As amostras de sedimento superficial foram peneiradas à úmido em peneira de 63 μm , para determinação do percentual de fração fina em cada amostra. Neste estudo, a soma das frações silte e argila foi considerada como sedimento fino (partículas menores que 63 μm) e a soma das frações cascalho e areia como sedimento grosseiro (partículas maiores que 63 μm), conforme realizado por Pellens et al. (1998). As amostras brutas eram pesadas antes do peneiramento. A partir da massa obtida para a fração fina e a massa total de sedimento bruto, calculou-se o percentual de sedimento fino para cada amostra.

5.3 Carbono Orgânico Total (COT)

A fração fina de cada amostra foi utilizada para determinação de carbono orgânico total (COT), realizada com o emprego de Analisador de Elementar (TOC) da marca Shimadzu, modelo TOC-L.

6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração média de metano encontrada nos sedimentos do Lago Paranoá foi de 18,9 mg kg^{-1} , com uma grande variação de valores ao longo das diferentes partes do lago (Figura 6); sendo 0,9 mg kg^{-1} a menor concentração registrada e 98,5 mg kg^{-1} a maior. Esta última, localizada na área do lago considerada como uma bacia de decantação, no ponto 4.

São escassos ainda os estudos sobre a concentração de metano em sedimentos lacustres, principalmente em ambientes tropicais. Porém, os níveis encontrados neste estudo são muito superiores aqueles reportados Furlanetto e colaboradores (2012) para lagos rasos subtropicais do Rio Grande do Sul (Brasil), que são de 1,6 mg kg^{-1} em um lago eutrófico e 3,2 mg kg^{-1} em um lago distrófico.

Uma informação importante que se extrai do trabalho de Furlanetto e colaboradores (2012) é que ele mostra a influência do estado trófico do lago na produção e acumulação de metano em ambientes subtropicais. Outros estudos já haviam mostrado esta influência, mas apenas em ambientes temperados (DUC, CRILL e BASTVIKEN, 2010; BEAULIEU, DeISONTRO e DOWNING, 2019).

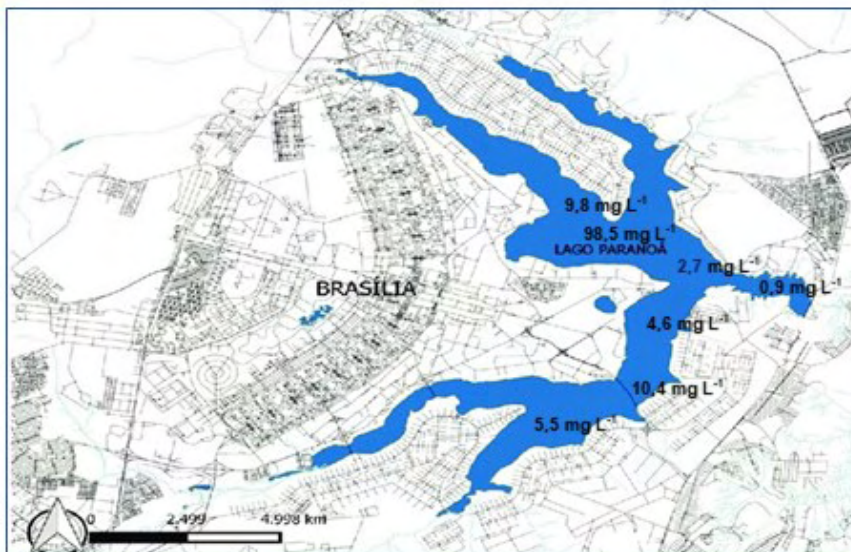


Figura 6. Distribuição de metano nos sedimentos do Lago Paranoá.

As características dos sedimentos superficiais do lago Paranoá são apresentadas na Tabela 1. O sedimento superficial do Lago é majoritariamente arenoso (>63mm). Os pontos com maior porcentagem de silte + argila (% finos) estão em diferentes partes do lago, sendo eles P8 > P3 > P9 > P1.

Ponto	Fração fina (%)	COT (%)	pH	Eh (mV)
P1	29,2	2,07	6,96	-77
P2	6,6	2,34	7,22	-188
P3	33,0	2,89	7,07	-0,68
P4	20,9	4,38	6,80	-151
P5	12,1	2,57	7,60	-165
P6	3,4	4,59	6,70	-84
P7	8,7	4,92	7,60	-167
P8	45,1	2,38	7,10	-148
P9	31,8	3,02	6,80	-105

Tabela 1. Percentual de sedimentos finos, carbono orgânico, pH e EH para cada ponto de coleta.

Verificou-se uma correlação positiva ($r^2=0,77$) entre o teor de metano e o percentual de sedimentos finos (silte + argila), considerando-se todos os pontos amostrais; e uma forte correlação positiva, também, entre o teor de metano e o conteúdo de carbono orgânico (COT); neste caso, porém, somente para os pontos localizados na porção norte do lago.

O fato de ter sido encontrada uma correlação positiva significativa entre metano

e matéria orgânica apenas nos pontos localizados na porção norte e não na porção sul; embora, ambas tenham teores semelhantes de COT, sugerem que a composição da matéria orgânica nas duas regiões é diferente. Emilson e colaboradores (2018) demonstraram que a origem da matéria orgânica (por ex.: macrófitas, coníferas, fitoplâncton), ou seja, sua composição, interfere diretamente na produção de metano nos sedimentos.

Megonigal, Hines e Visscher (2005) demonstraram que a taxa de produção de metano em sedimentos, depende não só da quantidade de matéria orgânica disponível, mas também da qualidade dela, bem como da disponibilidade de nutrientes, da temperatura e do teor de água nos sedimentos.

As características dos sedimentos (Tabela1) ajudam a explicar por que não foi detectado metano nos pontos 2 e 3. No caso do ponto 2, embora o teor de COT seja semelhante ao ponto 1, no qual foi encontrada uma concentração de $9,8 \text{ mg L}^{-1}$ de metano, tem-se um sedimento quase que totalmente arenoso (93,4%), que é muito permeável e não retém o metano eventualmente ali produzido. Já no caso do ponto 3, o potencial redox (Eh) é pouco negativo, ou seja, com baixo potencial de redução, sendo um ambiente sub-óxico, onde a metanogênese não acontece.

7 | CONCLUSÃO

Os resultados indicam uma grande acumulação de metano nos sedimentos dos Lago Paranoá. Esta acumulação apresentou correlação positiva com o percentual de sedimentos finos e do teor da matéria orgânica. Entretanto, deve-se destacar que, no caso da matéria orgânica, os dados obtidos corroboram a ideia de que a taxa de metanogênese depende não só da quantidade de matéria orgânica, mas também do tipo de matéria orgânica presente nos sedimentos.

As concentrações de metano encontradas neste estudo, quando comparadas a outros lagos, inclusive lagos eutróficos e distróficos do Rio Grande do Sul (Brasil), são muito elevadas e podem servir de indicativo do estado trófico do Lago Paranoá, uma vez que vários autores já demonstraram a relação direta entre o grau de trofia e a taxa de produção de metano nos sedimentos.

Estes resultados geram preocupação quanto ao impacto nas taxas produção e emissão de metano pelo Lago Paranoá para atmosfera e o provável aumento destas taxas em função da evolução do estado trófico do lago e da elevação das temperaturas em função das mudanças climáticas.

Este trabalho mostra ainda a importância de estudos experimentais que meçam não só a taxa de emissão deste gás para atmosfera, mas também a sua produção, acumulação nos sedimentos, principalmente em lagos e reservatórios de ambientes tropicais, onde este tipo de estudo é ainda incipiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPDF pelo financiamento deste estudo (Processo número 90193.000996/2015).

REFERÊNCIAS

ADRIAN, R.A.; O'REILLY, C.M.; ZAGARESE, H.; BAINES, S.B.; HESSEN, D.O.; KELLER, W.; LIVINSTONE, D.M.; SOMMARUGA, R.; STARILE, D.; VAN DONK, E.; WEYHENMEYER, G.A.; WINDERL, M. Lakes as sentinel of climate change. **Limnology and Oceanography**, Londres, v.54, n. 6 (part 2), p. 2283-2297, 2009.

APHA. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21ed. Washington, APHA, 2005, 1297 p.

ARMANI, Fernando Augusto Silveira. **Medição e análise de fluxos de CO₂ no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu com o Método de Covariâncias Turbulentas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BARBOSA, J. DO S.B.; BELLOTTO, V.R.; DA SILVA, D.B.; LIMA, T.B. Nitrogen and phosphorus budget for a deep tropical reservoir of the Brazilian savannah. **Water**, Berna, v.11, n. 1205, p. 1-20, 2019.

BASTVIKEN, D., COLE, J., PACE, M.; TRANVIK, L. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. **Global Biogeochemistry Cycles**, Washington, v.18, B4009, 2004. <https://doi.org/10.1029/2004GB002238>

BEAULIEU, J.J.; DELSANTO, T.; DOWNING, J.A.; Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. **Nature Communication**, v.10, n. 1375, p. 1-5, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09100-5>

BRASIL. Levantamento da Geodiversidade - Projeto Atlas Pluviométrico do Brasil - Isoetas Anuais Médias Período 1977 a 2006. CPRM, RIO de Janeiro, 2011. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/22220?show=full>. Acesso em 15 de julho de 2021.

DOS SANTOS, M.A.; ROSA, L.P.; MATVIENKO, B.; DOS SANTOS, E.O.; ROCHA, C.H.E. D'A.; SIKAR, E.; SILVA, M.B.; JUNIOR, A. M. P. B.. Emissões de gases de efeito estufa por reservatórios de hidrelétricas. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v.12, n.1, p. 116-129, 2008.

DUC, NGUYEN THANH; CRILL, PATRICK; BASTVIKEN, DAVID. Implication of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments. **Biogeochemistry**, Berlim, v. 100, p.185-196, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9415-8>

EMILSON, E.J.S.; CARSON, M.A.; YAKIMOVICH, K.M.; OSTERHOLZ, H.; DITTMAR, T.; GUNN, J.M.; MYKYTCZUK, N.C.S.; BASILIKO, N.; TANENTZAP, A.J. Climate-driven shifts in sediment chemistry enhance methane production in northern lakes. **Nature Communication**, Londres, v.9, n.1801, p.1-6, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04236-2>

ENZWEILER, J.; Duarte, M.A.I. Geoquímica Analítica. *In*: LICHT, O. A. B., DE MELLO, C. S. B.; DA SILVA, C. R., **Prospecção Geoquímica- Depósitos Minerais Metálicos, Não Metálicos, Óleo e Gás**. Sociedade Brasileira de Geoquímica, Rio de Janeiro: CPRM, 2007, p.253-279.

FORSTER P.; RAMASWAMY, V.; ARTAXO, P., BERNTSEN, T.; BETTS, R.; FAHEY, D.W.; HAYWOOD, J.; LEAN, J.; LOWE, D.C., MYHRE, G.; NGANGA, J.; PRINN, R.; RAGA, G.; SCHULZ, m.; Van DORLAND, R.. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. *In*: SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, K. B.; TIGNOR, M.; MILLER, H.L. (eds) **Climate change 2007: the physical science basis**. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. p. 130-234.

FURLANETTO, L.M.; MARINHO, C.C.; PALMA-SILVA, C.; ALBERTONI, E.F.; FIGUEIREDO-BARROS, M.P.; ESTEVES, F.A. Methane levels in shallow subtropical lake sediments: dependence on the trophic status of the lake and allochthonous input. **Limnologia**, Amsterdam, v.42, p.151-155, 2012.

IPCC 2013. **Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. Contribution of the Working Group I to the Fifth Assessment of the Intergovernmental Panel of Climate Change. STOCKER, T.F.; QIN, D., PLATTNER, G.-K.; TIGNOR, M.; ALLEN, S.K.; BOSCHUNG, J.; NAUELS, Y.; BEX, V. e MIDGLEY, P.M. (ed). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2013. 1535 p. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>. Acesso em: 24 de agosto de 2021.

KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F.. World map of the Köppen Geiger climate classification updated. **Meteorol Zeitschrift**, v. 15, p. 259–263, 2006. <http://doi.org/10.1127/0941-2948/2006/0130>

LI, L.; XUE, B.; YOA, S.; TAO, Y; YAN, R. Spatial-temporal patterns of methane dynamics in Lake Taihu. **Hydrobiologia**, Berlin, v.822, p.143-156, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10750-018-3670-4>

MEGONIGAL, J.P.; HINES, M.E.; VISSCHER, P.T. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic process. *In*: SCHLESINGER, W. H. (ed) **Biogeochemistry: treatise on geochemistry**. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2005. p. 317–424.

PELLENS, I.C.; BELLOTTO, V.R.; KUROSHIMA, K.N.; ABREU, J.G.N.. Resultados preliminares da distribuição de fósforo e suas formas nos sedimentos da plataforma continental do estado de Santa Catarina. **Notas técnicas da Facimar**, v.2, p. 51-60, 1998.

SBRISSIA, Rita Christanne. Emissão de gases de efeito estufa de reservatórios de pequenas centrais hidrelétricas: estudo de caso PCH Salto Natal, Campo Mourão - Paraná. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SEPULVEDA-JAUREGUI, A.; HOYOS-SANTILLAN, J.; MARTINEZ-CRUZ, K.; ANTONY, K.M.W.; CASPER, P.; BELMONTE-IZQUIERDO, Y.; THALASSO, F. Eutrophication exacerbates the impact of the climate warming on lake methane emission. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, 2018, v.636, p.411-419. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.283>

EPIDEMIOLOGIA BASEADA NO ESGOTO PARA ESTIMAR O USO DE DROGAS: CONTRIBUIÇÕES DA QUÍMICA ANALÍTICA PARA A SOCIEDADE

Data de aceite: 01/12/2021

Data de submissão: 20/07/2021

Fernando Fabriz Sodré

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – DF
<http://lattes.cnpq.br/5464023129390042>

Rafael Silva Feitosa

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – DF
<http://lattes.cnpq.br/2296154154165296>

Alex de Sene Corado Guedes

Universidade de Brasília, Instituto de Química
Brasília – DF
<http://lattes.cnpq.br/0003215653872455>

Adriano Otávio Maldaner

Instituto Nacional de Criminalística, Polícia
Federal
Brasília – DF
<http://lattes.cnpq.br/7421096523152034>

RESUMO: Resíduos de drogas de abuso e de seus produtos de metabolização surgem no esgoto em função do estilo de vida das sociedades modernas. Mediante o desenvolvimento e a aplicação de sequências analíticas completas para quantificar tais substâncias-traço no esgoto, torna-se possível estimar o consumo de drogas de abuso por uma população de maneira empírica, eticamente não-invasivas e em tempo real. Essa estratégia, denominada epidemiologia baseada no esgoto (EBE), tem sido empregada em

vários países para complementar dados obtidos por entrevistas, pesquisas epidemiológicas, censos, internações, apreensões e prescrições médicas. Tem sido possível ainda produzir dados geolocalizados e temporais relacionados às dinâmicas do uso de diferentes drogas, como cocaína, maconha, anfetaminas, opioides e estimulantes, além do álcool, de novas drogas sintéticas e de medicamentos controlados. A EBE também tem sido usada para investigar a exposição de comunidades a poluentes químicos, como agrotóxicos, produtos de limpeza e de higiene pessoal, e a doenças infecciosas, como a COVID-19. Este trabalho busca divulgar as potencialidades da EBE, bem como as contribuições da química analítica para a produção de informações que podem subsidiar ações estruturais em segurança pública, educação, saúde e bem-estar da sociedade.

PALAVRAS-CHAVE: Análise química, águas residuárias, drogas ilícitas, contaminantes de interesse emergente.

WASTEWATER-BASED EPIDEMIOLOGY TO ESTIMATE DRUG USE: CONTRIBUTIONS OF ANALYTICAL CHEMISTRY TO SOCIETY

ABSTRACT: Residues of drugs and their metabolites are present in wastewater due to the lifestyle of modern societies. From the development of complete analytical methods to quantify these trace substances, it has been possible to empirically estimate the consumption of drugs of abuse by a population in real time, in a non-invasive and ethical way. This strategy, known wastewater-based epidemiology (WBE),

has been used in several countries to complement data from interviews, epidemiological surveys, censuses, hospitalizations, seizures, and medical prescriptions. It has also been possible to produce geo-localized and temporal data related to the use of different drugs, such as cocaine, marijuana, amphetamines, opioids and stimulants, in addition to alcohol, new synthetic drugs and controlled drugs. WBE has also been used to investigate the exposure of communities to chemical pollutants such as pesticides, cleaning and personal care products, and to infectious diseases such as COVID-19. This work aimed to disseminate the potential of WBE, as well as the contributions of analytical chemistry to generate information that can support structural actions in public safety, education, health and for the well-being of society.

KEYWORDS: Chemical analysis, wastewater, illicit drugs, contaminants of emerging concern.

1 | A EPIDEMIOLOGIA BASEADA NO ESGOTO

Por volta da virada do século, uma série de contaminantes ambientais passou a despertar um interesse cada vez maior das comunidades científica e regulatória. Estes contaminantes de interesse emergente não compreendiam apenas aquelas substâncias sintetizadas recentemente, mas também uma série de compostos associados ao estilo de vida das sociedades humanas e que vinham sendo detectados em diferentes compartimentos ambientais.

Resíduos de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, hormônios endógenos, além de uma série de substâncias associadas a bens de consumo, passaram a ser extensivamente investigadas, principalmente em amostras de águas naturais e residuárias, já que o esgoto se colocava como a principal fonte do aporte destes contaminantes para o ambiente.

Dentre os diversos livros e artigos científicos publicados nesta época, destacamos o livro "*Pharmaceuticals and Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues*" editado por pesquisadores da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA). Nesta obra, o pesquisador da EPA Christian G. Daughton ponderou que resíduos de drogas ilícitas também poderiam ser encontrados no esgoto doméstico e propôs então uma nova ferramenta, não-intrusiva, para aumentar a consciência pública sobre o uso social de drogas ilícitas (DAUGHTON, 2001). Nascia assim, o que seria denominado, anos depois, epidemiologia baseada no esgoto (EBE).

Embora Daughton tenha lançado as bases para a EBE em 2001, foi apenas em 2005 que esta estratégia seria colocada em prática pela primeira vez pelo grupo do pesquisador Ettore Zuccato do Instituto Mario Negri de Pesquisas Farmacológicas. Foram observadas concentrações mensuráveis de cocaína e de seu principal metabólito pós-consumo, a benzoilecgonina, em amostras de águas superficiais do Rio Pó e de águas residuárias de quatro estações de tratamento de esgotos (ZUCCATO *et al.*, 2005). Com base nos resultados ambientais obtidos, os autores estimaram que o consumo de cocaína nas regiões investigadas excedia em muito os números oficiais nacionais.

Desde então, a EBE se consolidou como uma estratégia amparada por dados

empíricos, com capacidade única de monitorar tendências locais do abuso de diferentes tipos de drogas, em tempo real, preservando o anonimato dos indivíduos de uma população. Atualmente, dados de análises químicas de águas residuárias são incluídos em relatórios do Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime (UNODC) e do Observatório Europeu da Droga e da Toxicodependência (EMCCDA), uma agência da União Europeia responsável por acompanhar a evolução do fenômeno do abuso de drogas e subsidiar a avaliação de políticas nacionais e europeias.

Este trabalho se propõe a divulgar as potencialidades da EBE para investigar a exposição de populações a drogas de abuso, bem como explorar as características desta estratégia e os diversos desafios associados à produção dos dados de interesse.

2 | DROGAS E OUTRAS SUBSTÂNCIAS INVESTIGADAS VIA EBE

Para produzir estimativas de consumo via análise de esgotos, é necessário identificar potenciais biomarcadores associados, por exemplo, ao uso de drogas de abuso ou à exposição de indivíduos a contaminantes de interesse emergente. Um biomarcador adequado deve ser mensurável em águas residuais brutas, ter sido lançado no esgoto apenas como resultado da excreção humana, ter um perfil de excreção bem definido para evitar interferências de fontes exógenas ou endógenas, ser estável durante o transporte no sistema de esgotamento sanitário, durante a amostragem e no armazenamento das amostras.

A cocaína é a droga proscrita mais investigada pela EBE no mundo. Drogas cocaínicas apresentam-se na forma de base livre (onde o *crack* é o principal representante) e na forma de pó, o sal cloridrato de cocaína. Por ser bem absorvida pelas mucosas nasais, a forma de pó é comumente administrada via intranasal, enquanto que a forma de base livre é administrada via pulmonar, como o *crack* fumado, que se vaporiza ao ser aquecido. É importante mencionar que o consumo de cocaína por diferentes rotas de administração, ou mesmo junto a outras drogas, afetará a proporção dos metabólitos pós-consumo produzidos no organismo.

Ao ser consumida, a cocaína sofre hidrólise mediada por enzimas colinesterase e/ou carboxilesterase levando à formação de vários metabólitos, sendo a benzoilecgonina o mais abundante, estável em amostras de esgoto e, conseqüentemente, o biomarcador mais indicado para se estimar o consumo de cocaína. Não estranhamente, a benzoilecgonina é a substância mais investigada em estudos de EBE no mundo, até mesmo que a própria molécula da cocaína. Na ampla maioria dos estudos, o monitoramento da benzoilecgonina ao longo de diferentes dias da semana revela um padrão temporal característico do consumo de cocaína, onde há maior uso nos finais de semana e menor nos dias da semana. Estes resultados têm revelado que o perfil do usuário de cocaína é mais associado a atividades recreativas e sociais.

Se a cocaína for administrada via aquecimento, haverá formação considerável do éster da metilanidroecgonina que se metaboliza por clivagem enzimática e hidrólise espontânea para formar a anidroecgonina. Cabe mencionar que o monitoramento da concentração de anidroecgonina no esgoto, mesmo que de modo incipiente e relativo, pode contribuir para a identificação do consumo de cocaína na forma de base livre, como o *crack*. Porém, diferentemente das situações nas quais é possível estimar o consumo de cocaína monitorando-se a benzoilecgonina, ainda há poucos dados na literatura que suportem o uso da anidroecgonina para se estimar o uso de *crack*. Isto ocorre por dois motivos principais: primeiramente, a anidroecgonina tem sido pouco estudada ao redor do mundo, já que a perspectiva do consumo de cocaína base livre é mais prevalente em regiões próximas aos países produtores da cocaína, onde é possível obter a droga a custos baixos. Em segundo lugar, existe carência de informações associadas à anidroecgonina que permitam a realização de cálculos de estimativa de consumo, tais como a taxa de metabolização e a produção da substância precursora, o éster da metilanidroecgonina. Neste último caso, menciona-se ainda que a produção do precursor dependerá de aspectos pouco passíveis de controle, tais como a habilidade do usuário em manusear e fumar a droga.

Alternativamente, para acessar a contribuição do consumo de *crack* frente ao de cocaína é possível monitorar adulterantes, substâncias que buscam imitar ou adicionar novos efeitos à droga consumida. Neste sentido, o vermífugo levamisol tem sido o adulterante mais encontrado em amostras de cloridrato de cocaína, enquanto que o fármaco fenacetina é o mais prevalente no *crack*. O monitoramento destes adulterantes, concomitantemente a outras substâncias-alvo, é potencialmente promissor para ampliar o rol de informações da EBE no que diz respeito à forma de apresentação da cocaína efetivamente utilizada.

Quando a cocaína é consumida junto com bebidas alcoólicas, os níveis de benzoilecgonina diminuem e o metabólito cocaetileno passa a ser formado por transesterificação mediada por ação enzimática da carboxilesterase. Por este motivo, o cocaetileno tem sido um importante biomarcador para identificar o consumo concomitante de cocaína e bebidas alcoólicas, uma vez que sua prevalência no esgoto tende a ser maior em amostras coletadas durante fins de semana e em regiões mais urbanizadas.

Após ingestão, o etanol é majoritariamente oxidado no fígado por enzimas álcool-desidrogenase e aldeído-desidrogenase. No entanto, o etilglicuronídeo e o etilsulfato, formados por degradação não-oxidativa, são os metabólitos diretos do consumo de álcool, e os alvos preferidos na EBE, mesmo considerando uma excreção limitada a menos de 0,1%. Por ser bastante estável no esgoto, o etilsulfato é o biomarcador comumente usado em inúmeros estudos para estimar o consumo de álcool por EBE.

Várias outras drogas de abuso, além da cocaína, têm sido investigadas via EBE. Dentre os mais de 60 tipos de canabinoides, o delta-9-tetra-hidrocanabinol (THC) é o principal componente ativo desse grupo, mas não o biomarcador a ser identificado no esgoto. Isso porque após metabolizado, o THC é majoritariamente excretado na urina como

11-nor-9-carboxi-THC, a substância comumente empregada para estimar o consumo de maconha em estudos de EBE. Ao contrário da cocaína, a ampla maioria das investigações temporais do consumo de maconha revelam um consumo que não varia significativamente em durante os dias da semana, sugerindo a existência de um perfil de usuário que consome a droga de modo mais constante que a cocaína, independentemente de eventos sociais. Cabe mencionar, entretanto que há também relatos na literatura que mostram consumos mais elevados em festas e feriados como o Carnaval.

Estimativas do consumo de heroína buscam investigar a ocorrência da 6-acetil morfina no esgoto. Embora não seja o principal metabólito, a 6-acetil morfina é preferida em detrimento à morfina, que além de um metabólito da heroína é também um fármaco comumente consumido em ambientes hospitalares, o que pode gerar resultados inexatos considerando a existência de outra fonte de aporte desta substância. De modo análogo, a 6-acetilcodeína é o biomarcador usado para estimar o consumo de codeína, enquanto que a presença do 2-etilideno-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidina (EDDP) tem sido usada para estimar o consumo de metadona.

Estimulantes anfetamínicos, como a própria anfetamina, a metanfetamina e a 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA) também têm sido investigadas via EBE. Neste caso, ao contrário da cocaína, do THC e dos opioides, as substâncias-alvo correspondem às drogas inalteradas, ou seja, tais como foram consumidas. Cabe mencionar que o MDMA é a substância comumente associada ao uso de ecstasy. Para as anfetaminas, também são observados padrões de consumo dependentes de atividades recreativas e sociais, já que é comum níveis mais elevados destas substâncias em amostras de esgoto coletadas durante fins de semana em comparação aos dias da semana.

O consumo de novas substâncias psicoativas (NSP) também vem sendo estimado via epidemiologia do esgoto. Neste sentido, o consumo de catinonas sintéticas tem sido investigado em diferentes países da Europa por meio da determinação de diferentes biomarcadores. Outras NPS como metoxetamina, metilona, etilona, butilona, metiltienilpropamina, 4-metoximetanfetamina, 4-metoxianfetamina, metedrona, mefedrona, nafirona, também têm sido relatadas.

Drogas prescritas, porém, controladas, como antibióticos, antidepressivos e ansiolíticos, também têm sido objetos de estudos envolvendo a análise de águas residuárias. Cabe mencionar que para substâncias que não são propositalmente consumidas e/ou excretadas no esgoto, como os pesticidas, a seleção de biomarcadores depende do rastreamento quanto a existência de outras fontes de aporte nas águas residuais, possíveis processos metabólicos em plantas, animais e alimentos, bem como sua presença em atividades desenvolvidas na área urbana.

3 I ESTIMANDO O CONSUMO DE DROGAS

Uma vez no esgoto, resíduos de uma droga de abuso, bem como de seus produtos de metabolização, podem ser quantificados, com precisão e exatidão aceitáveis, por meio do estabelecimento de uma sequência analítica completa. Porém, calcular a concentração da substância-alvo em uma matriz tão complexa quanto o esgoto é apenas uma das etapas envolvidas na produção de uma estimativa acerca do consumo de uma droga de abuso.

Na realidade, a estimativa do consumo baseia-se na realização de um retrocálculo que leva em consideração, não somente a concentração da droga ou do metabólito no esgoto bruto, mas também uma série de outras informações igualmente importantes. A Equação 1 mostra que a estimativa de consumo (C , em mg/dia/1000hab) é obtida com base na concentração de uma substância-alvo no esgoto (c , em mg/L), na vazão volumétrica do esgoto que aflui no local de amostragem (Q_v , em L/dia), em um fator de correção (f) relativo à proporção molar da droga metabolizada e excretada após o consumo e no número de habitantes (hab) diretamente relacionados ao local de amostragem.

$$C = \frac{c \times Q_v \times f}{hab} \quad (1)$$

Mesmo oferecendo respostas em tempo real, existem importantes incertezas envolvidas nos retrocálculos. Além dos erros aleatórios inerentes a qualquer tipo de análise química, outras fontes de incerteza, tais como flutuações na população, o tempo de residência de uma substância no sistema de esgotamento sanitário, a estabilidade dos analitos, atividades relacionadas com a produção e excreção de drogas e metabólitos, dentre outros, ainda constituem importantes desafios ao estabelecimento de resultados mais precisos via EBE. A seguir, serão pontuadas algumas destas fontes de incerteza, bem como as principais estratégias que vem sendo utilizadas para trazer maior confiabilidade aos resultados obtidos.

3.1 Análise química do esgoto

A sequência analítica deve incluir etapas de amostragem, preservação das amostras, preparo das amostras, isolamento e extração dos biomarcadores de interesse e, finalmente, identificação e/ou quantificação dos alvos, notadamente por técnicas de separação analítica acopladas à sistemas robustos de detecção. Todas estas etapas devem ser realizadas buscando-se minimizar as fontes de incerteza de modo que um resultado adequado seja produzido.

3.1.1 Amostragem

A carga e a variabilidade de substâncias químicas que aportam no esgoto doméstico estão diretamente associadas aos hábitos dos indivíduos que compõe uma determinada população em estudo. Neste sentido, a amostragem de uma alíquota pontual ou discreta

de uma amostra de esgoto dificilmente será representativa. Neste sentido, amostras compostas, com alíquotas colhidas ao longo de um período determinado de tempo, são preferíveis para compor estimativas de consumo.

A coleta de amostras na entrada de estações de tratamento de esgotos (ETE) tem sido a principal estratégia amostral em estudos de EBE, embora a coleta em elevatórias, bem como na saída de escolas, estádios, penitenciárias, etc., também seja explorada. Independente do ponto amostral, a obtenção de uma amostra representativa é o aspecto chave no sucesso da análise química como um todo. Ou seja, de nada adianta ter acesso aos melhores instrumentos analíticos para quantificação de biomarcadores se a amostra, objeto do estudo, não representa a população investigada. Neste sentido, grande parte dos trabalhos lança mão de uma amostragem composta e acumulada, com alíquotas sendo colhidas ao longo de um período de 24 h. Embora as alíquotas possam ser colhidas em intervalos de tempo pré-definidos, as estratégias mais robustas envolvem a coleta em função da vazão do esgoto que aflui no ponto amostral. Desta maneira, amostras coletadas em função da vazão tendem a ser mais representativas, considerando que, durante o período de 24 h, há variações notáveis na vazão do esgoto, influenciada tanto pelos hábitos da população quanto pelas atividades inerentes aos serviços de esgotamento sanitário.

A coleta de amostras durante um período tão longo de tempo, implica na necessidade de preservar a integridade dos analitos, haja vista que são substâncias orgânicas potencialmente susceptíveis a diversas fontes de transformação ou degradação. Neste sentido, é comum o armazenamento das alíquotas, ou da amostra composta consolidada, sob baixa temperatura durante o período amostral. Para isso, são usados amostradores automatizados refrigerados que podem ser ajustados para trabalhar com a coleta de alíquotas em função do tempo ou da vazão.

Outro aspecto importante relacionado à amostragem, ao menos na realidade brasileira, é a necessidade de estabelecer parcerias com concessionárias de água e esgoto garantindo acesso às amostras de modo contínuo. Neste sentido, cabe mencionar que muitas companhias de saneamento já contam com amostradores automatizados, o que pode ser um aspecto interessante para o estabelecimento de acordos e parcerias.

Após a amostragem, os frascos devem ser selados, tampados, identificados, acondicionados em caixas térmicas e transportados, sob refrigeração, para o local onde serão executadas as demais etapas da sequência analítica. Todos os frascos empregados durante a amostragem devem ser previamente descontaminados seguindo-se protocolos de limpeza. Em local apropriado, as amostras podem ser imediatamente submetidas às etapas subsequentes de preparo ou congeladas para preparo posterior. Neste último caso, é opcional, porém altamente desejável, que as amostras sejam previamente filtradas e, se possível, enriquecidas com algum padrão de controle analítico.

3.1.2 Preparo da amostra e extração dos analitos

Esta etapa envolve um conjunto de procedimentos voltados ao isolamento dos biomarcadores da matriz do esgoto. Tais procedimentos devem ser realizados a partir de métodos previamente desenvolvidos e validados. Ao chegarem ao local apropriado, as amostras são submetidas a etapas de filtração, em membranas de fibra de vidro e/ou à base de celulose, a depender do método validado

Os analitos são geralmente isolados da amostra empregando-se extração em fase sólida (*SPE*, do inglês *solid-phase extraction*), uma técnica simples e relativamente rápida quando comparada às demais disponíveis. Os mecanismos de separação envolvidos na *SPE* são baseados em processos físicos e/ou químicos, sendo que a escolha da fase sólida dependerá da natureza química das substâncias de interesse e, igualmente, da complexidade da matriz. Uma das fases sólidas adsorventes mais usadas em métodos multiresíduos possui copolímeros com grupos funcionais hidrofílicos e lipofílicos, além de adsorventes mistos baseados em fase reversa e troca iônica.

Após a extração, os analitos retidos na fase sólida são eluídos com misturas de solventes orgânicos apropriados, tais como metanol, acetonitrila, acetona e acetato de etila. Os extratos resultantes são então submetidos à evaporação para redução de volume, com o conseqüente aumento da concentração dos analitos ao final de todo o preparo da amostra.

Falhas no desenvolvimento da etapa de extração podem levar a baixas recuperações analíticas, afetando principalmente a detectabilidade do método e a exatidão dos resultados. Por outro lado, a precisão dos resultados pode ser comprometida por métodos pouco robustos, onde pequenas alterações no procedimento, mesmo que ocorrendo de modo involuntário, geram resultados pouco confiáveis. Convém reforçar a importância de se validar previamente os métodos, de modo que as principais fontes de incerteza sejam previamente conhecidas e, conseqüentemente, controladas.

Outra importante fonte de erros está associada à complexidade da matriz de esgoto, que contém, além dos biomarcadores de interesse, uma infinidade de compostos com potencial de interferir nas análises. Cabe mencionar aqui que, usualmente, as substâncias-alvo na EBE apresentam-se nas amostras sob concentrações-traço, ou seja, entre nanograma e micrograma por litro. Além disso, a carga orgânica no esgoto, medida em termos de demanda química de oxigênio (DQO), encontra-se na faixa de miligrama a grama de O_2 por litro.

Para prevenir efeitos de matriz, as amostras filtradas podem ser enriquecidas com um padrão analítico, preferencialmente uma substância que esteja virtualmente ausente na amostra, que possua características análogas às das substâncias-alvo, de modo que seu sinal analítico possa ser usado para corrigir flutuações que comprometam a exatidão do resultado. Considerando que grande parte dos instrumentos analíticos empregados para a

quantificação dos biomarcadores baseiam-se em sistemas de espectrometria de massas, padrões deuterados dos biomarcadores são frequentemente usados como padrões analíticos. Estas substâncias deuteradas, denominadas *surrogates*, participarão de todas as etapas do preparo e da análise das amostras, sendo, portanto, submetidas às mesmas fontes de erros pelas quais os biomarcadores também serão expostos, tornando possível dimensioná-los.

3.1.3 Quantificação dos biomarcadores

Devido às baixas concentrações de grande parte dos biomarcadores, as análises químicas devem ser realizadas de modo a evitar contaminações cruzadas. Além disso, são exigidas técnicas instrumentais de elevada detectabilidade, sensibilidade e robustez, sendo capazes de separar, identificar e quantificar as substâncias de interesse mesmo na presença de outras substâncias potencialmente interferentes.

A técnica mais usada para investigação de drogas de abuso é a cromatografia líquida (*LC*, do inglês *liquid chromatography*) acoplada a espectrometria de massas (*MS*, do inglês *mass spectrometry*). Embora existam diversas configurações para equipamentos do tipo LC-MS, a ampla maioria dos estudos envolvendo EBE baseia-se no uso de cromatógrafos de ultra a alta performance acoplados a sistemas de espectrometria de massas sequenciais (ou *in tandem*), ou seja, *MS/MS*.

Como grande parte dos biomarcadores é previamente conhecida, sistemas *MS/MS* do tipo triploquadrupolo (QqQ) são preferíveis em análises de alvos predeterminados (*target analysis*), apresentando rapidez, especificidade e excelente detectabilidade quando comparado a outros sistemas de espectrometria de massas. A análise de um alvo por LC-MS/MS[QqQ], baseia-se na aquisição de respostas instrumentais no modo *SRM* (do inglês, *Selected Reaction Monitoring*), onde uma substância é monitorada a partir de uma ou mais transições (ou reações) características do sistema íon-precursor/íon-produto. Neste caso, íons moleculares formados na interface entre os sistemas *LC* e *MS* são selecionados no primeiro quadrupolo (Q) e submetidos a uma fragmentação controlada no segundo quadrupolo (q), uma célula de colisão. Os fragmentos então produzidos são também selecionados no terceiro quadrupolo (Q). Embora seja uma técnica de baixa resolução de massas, a especificidade das reações precursor/produto garantem uma excelente seletividade, traduzida em respostas com elevada relação sinal/ruído e detectabilidade.

A interface entre os sistemas de cromatografia líquida e espectrometria de massas se dá por diferentes fontes de nebulização/ionização, de modo que efeitos de supressão do sinal possam ser adequadamente investigados e eliminados. Atualmente, sistemas de espectrometria de massas são frequentemente equipados com fontes de ionização por *electrospray* (*ESI*, do inglês *electrospray ionization*) e, em alguns casos, com fontes adicionais de ionização química à pressão atmosférica. Cabe mencionar, que uma

importante fonte de incerteza tem relação direta com os mecanismos operantes nas fontes ESI, notadamente para amostras que apresentam matriz complexa.

Neste caso, o efeito da matriz é definido como uma alteração do sinal analítico causada por algum componente da amostra que não seja o próprio analito. De modo empírico, este efeito pode ser observado quando o sinal do analito em uma amostra de campo é diferente do detectado em uma solução do mesmo analito em meio solvente, seja via supressão ou aprimoramento do sinal. Para extratos de esgoto, efeitos de supressão são mais comuns e podem ocorrer, por exemplo, quando componentes da matriz competem com os analitos para obtenção de carga na fonte de ESI, seja interferindo na capacidade do analito permanecer carregado na fase gasosa, aumentando a tensão superficial das gotículas do spray, ou aumentando a resistência elétrica. Embora os mecanismos exatos ainda não sejam conhecidos, sabe-se que a coeluição de analitos com interferentes da matriz levam a problemas na precisão, exatidão e detectabilidade do método. Neste caso, possíveis soluções envolvem a otimização das etapas de separação analítica, extração e limpeza dos extratos, como pela diminuição do volume de injeção, o uso de extratos diluídos, a alteração de parâmetros operacionais da interface e, notadamente, ao uso de padrões deuterados como *surrogates* e/ou padrões internos.

Outras soluções possíveis envolvem o uso de curvas analíticas construídas diretamente em matriz. Neste caso, as abordagens podem envolver matrizes sintéticas, matrizes parecidas com às analisadas (tais como água de torneira, de rios ou lagos), matrizes similares às analisadas, mas com baixa concentração da substância alvo, além da construção de curvas de adição de padrão.

Finalmente, cabe mencionar que outras configurações instrumentais também têm sido empregadas, sendo que as mais comuns envolvem o uso de sistemas de espectrometria de massas híbridos, onde espectrômetros de alta resolução, como os baseados em armadilhas de íons (*IT*, do inglês *ion trap*) ou tempo de voo (*TOF* do inglês *time-of-flight*), são usados no lugar do terceiro quadrupolo na análise sequencial de massas. Neste caso, a seletividade do método passa a depender da capacidade do sistema em medir a massa exata dos íons moleculares. Equipamentos do tipo quadrupolo-tempo-de-voo (QTOF) combinam uma boa detectabilidade em alta resolução com uma precisão estável da massa, sendo especialmente adequados em análises exploratórias voltadas à identificação de substâncias desconhecidas em uma amostra, *non-target analysis*. Esses analisadores têm sido usados para complementar diversas investigações para identificação de novas drogas sintéticas, novos adulterantes, produtos de degradação e metabolização de interesse da EBE.

3.1.4 Combinando preparo e análise de amostras

Várias estratégias têm sido sugeridas na literatura para diminuir erros e incertezas

que surgem nas etapas de preparo e a análise de amostras. Uma das mais bem-sucedidas consiste na execução da etapa de extração em linha com a análise em *LC-MS/MS*. A *SPE* online implica na redução de cerca de 100 vezes no volume da amostra bruta necessária, promovendo maior frequência analítica, maior facilidade para manipulação, estocagem e pré-preparo de amostras. Além disso, outros benefícios também têm sido atribuídos ao uso de *SPE online* em detrimento ao preparo *off-line*. Destacam-se a diminuição do efeito de matriz, com menor supressão do sinal analítico na fonte ESI, maior reprodutibilidade em termos de precisão, possibilidade de analisar com facilidade réplicas autênticas de uma amostra e maior detectabilidade, já que todo o eluato da *SPE* será injetado no sistema cromatográfico.

As primeiras estratégias envolvidas na incorporação da etapa de extração de modo online, envolviam a adaptação de sistemas de extração *off-line* em sistemas de análise em fluxo, por meio do uso de sistemas diversos de propulsão de amostras e reagentes, com bombas peristálticas, bombas solenoides e bombas pistão. Nestes casos, cartuchos *SPE* comercialmente disponíveis para extrações *off-line* eram adaptados. Com a introdução de colunas *SPE* online reutilizáveis, começaram a surgir cada vez mais trabalhos explorando esta possibilidade. Porém, o uso de colunas *SPE* reutilizáveis, requer cuidados adicionais durante a implementação e validação de métodos, de modo que não exista contaminação cruzada entre as amostras. Isso ocorre quando há transferência de traços do analito de uma amostra para outra. Conhecido como *carryover*, este fenômeno ocorre quando parte dos analitos de interesse não eluem da fase sólida adsorvente quando esperado, sendo então transferido na etapa de eluição da próxima amostra, causando um erro sistemático na análise.

Outra característica da *SPE* online, quando comparado com ao modo *off-line*, é a necessidade de um equipamento dedicado a manipular cartuchos descartáveis ou a colunas reutilizáveis, gerando assim um custo inicial elevado para a implementação. Entretanto, convém mencionar que as vantagens analíticas compensam esse investimento, visto que a automatização do processo oferece também maior liberdade para que o analista desenvolva outras atividades enquanto o equipamento executa o método de extração e a análise das amostras de modo automatizado, com pouca interveniência do analista e de modo contínuo, permitindo que várias amostras brutas possam ser submetidas à extração e análise em um curto período. Este aspecto também é fundamental, haja vista que os biomarcadores de interesse podem sofrer transformações indesejáveis quanto maior for o tempo entre a amostragem e a análise propriamente dita.

3.2 Fator de correção f

Uma das principais discussões acerca da confiabilidade das informações produzidas via EBE se baseia no fator de correção f , ou seja, no número que será usado para estabelecer, nos retrocálculos, a proporção da droga metabolizada e excretada pós-

consumo.

No primeiro trabalho a colocar em prática a EBE, a estimativa da quantidade de cocaína consumida foi acessada pelo fator f relativo à proporção molar da cocaína metabolizada à bezoilecgonina. Com base em dados farmacocinéticos disponíveis à época, foi assumido que 45% da cocaína administrada unicamente via intranasal era excretada na urina na forma de bezoilecgonina (ZUCCATO *et al.*, 2005). Assim, ao dividir a razão das massas molares de cocaína e bezoilecgonina (303/289) por 0,45, um valor de f de 2,33 foi obtido. Este valor tem sido empregado até hoje em muitos trabalhos publicados sobre o tema.

Em 2013, foi sugerido que o valor de f de 3,59 passasse a ser utilizado, uma vez que considerava tanto uma maior quantidade de dados farmacocinéticos acessíveis para ingestão da cocaína, quanto a disponibilidade de informações relativas à diferentes rotas de administração da cocaína, seja intranasal, intravenosa, oral ou pulmonar (CASTIGLIONI *et al.*, 2013) chemical analysis, stability of drug biomarkers in sewage, back-calculation of drug use (specific case of cocaine. Os autores consideraram ainda informações sobre a prevalência das formas de uso da droga na Europa, onde a via intranasal representa cerca de 95% da cocaína consumida

Em 2014, com base nas mesmas considerações levantadas no ano anterior, foi sugerido um valor diferenciado de f para estimar o uso de cocaína na ilha caribenha de Martinica, onde os autores reportaram prevalência de 75% no consumo de cocaína fumada como *crack* em detrimento do cloridrato de cocaína, utilizado principalmente via intranasal (DEVAULT *et al.*, 2014). Neste caso, foi sugerido um fator de correção f de 5,67, exclusivo aos estudos realizados naquela ilha.

Mais recentemente, em trabalho realizado no Distrito Federal do Brasil, foi proposto um valor de f de 4,19 levando-se em consideração tanto os dados farmacocinéticos para diferentes rotas de administração da cocaína, quando os dados levantados pelo Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Políticas Públicas do Álcool e Outras Drogas que sugerem prevalência de 70% do consumo de cocaína via intranasal no Brasil, sendo o restante atribuído ao *crack* (SODRÉ, F.F. *et al.*, 2018)

A Tabela 1 mostra fatores de correção f originados a partir de informações referentes à proporção da metabolização/excreção de diferentes drogas de abuso.

Droga	Substância Alvo	Taxa de excreção (%)	Razão molar droga/ biomarcador	<i>f</i>
Cocaína	Benzoilecgonina	45 ^a	1,05	2,33
	Benzoilecgonina	29,2 ^b	1,05	3,59
	Benzoilecgonina	18,5 ^c	1,05	5,67
	Benzoilecgonina	25 ^d	1,05	4,19
Maconha	Carbioxo-THC	0,6	0,91	152
Anfetamina	Anfetamina	30	1,0	3,33
Metanfetamina	Metanfetamina	43	1,0	2,33
<i>Ectasy</i>	MDMA	65	1,0	1,54
	MDMA	20	1,0	5,0
Heroína	Morfina ^e	42	1,29	3,08
	6-acetilmorfina	1,3 ^c	1,13	86,92

^aUso intranasal, ^bdiferentes formas de uso na Europa, ^cdiferentes formas de uso no Caribe, ^ddiferentes formas de uso no Brasil, ^emetabólito majoritário, mas não exclusivo da heroína.

Tabela 1. Droga ilícitas e de abuso, substâncias-alvo, taxa de excreção e fatores de correção empregados em estudos de epidemiologia do esgoto.

É importante mencionar que outros aspectos podem influenciar o valor de *f*, tais como o coconsumo de cocaína com o álcool, que também promove a formação do cocaetileno. Entretanto, nenhuma abordagem concreta foi proposta na literatura já que a excreção de cocaetileno depende das quantidades relativas consumidas de álcool e cocaína. Por este motivo, são comuns investigações sobre o poliuso de drogas por meio de razões entre diferentes biomarcadores, como, por exemplo, cocaetileno/benzoilecgonina.

3.3 Estabilidade das substâncias-alvo

Por serem de origem orgânica, os biomarcadores podem sofrer transformações em qualquer momento da sequência analítica. Porém, há duas situações principais nas quais é necessário conhecer mais profundamente a estabilidade destas substâncias: (i) durante o período em que permanecem no sistema de esgotamento sanitário (*in sewer*) e após a coleta das amostras (*in sample*) (MCCALL *et al.*, 2016).

Após serem excretados no sistema de esgotamento sanitário, fatores físicos, químicos e biológicos podem levar a transformações de biomarcadores antes que seja possível analisá-los nas amostras de esgoto. Este tipo de incerteza tem sido cada vez mais abordada em estudos de EBE, já que desconsiderá-la nos retrocálculos pode implicar em valores sub ou superestimados.

Fatores físicos estão relacionados, principalmente, à partição dos biomarcadores entre diferentes fases e/ou compartimentos via mecanismos de sorção, sedimentação, retenção por micro-organismos, e/ou trocas com a atmosfera. Os fatores químicos mais importantes são o pH e o potencial redox, enquanto os biológicos se resumem na ação de micro-organismos, como as bactérias sulfato-redutoras e as arqueias metanogênicas que

se encontram tanto suspensas no esgoto quanto na forma de biofilmes nas galerias da rede de esgotamento. Em todos os casos, a temperatura exerce um papel importante nos mecanismos de transformação.

Além das características do meio, propriedades inerentes aos biomarcadores, como a constante de dissociação ácida (K_a), a pressão de vapor e o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), também devem ser considerados.

Tanto nas transformações *in sewer*, quanto nas *in sample*, os mecanismos podem ser bióticos e/ou abióticos, sendo que ambos levam à alteração ou degradação de biomarcadores. Os mecanismos mais comuns são a conjugação/desconjugação com alguma substância endógena, como o ácido glucurônico (glucuronidação e desglucuronidação), além de processos de oxidação, redução e hidrólise. Um exemplo notável é a hidrólise espontânea que ocorre em alquil ésteres sob pH menor que 4, influenciando, por exemplo, a estabilidade de biomarcadores cocaínicos.

A estabilidade *in sample* de biomarcadores tem sido investigada desde os primórdios da EBE, onde a integridade destas substâncias é estudada mediante variações do meio e do sistema, como pH, temperatura, adição de conservantes (como azida e metabissulfito de sódio), filtração, tipo de armazenamento (como em cartuchos SPE) e tempo de estocagem. Até o momento, observa-se que a estabilidade varia para cada biomarcador. Alguns tratamentos podem diminuir as condições de transformação, como a préfiltração em membranas de baixa porosidade (0,22 a 0,1 μm), visando eliminar a carga de micro-organismos das amostras, a diminuição do pH para cerca de 2, muito eficiente para cocaínicos, mas não para o carboxi-THC, e o congelamento de amostras ou de cartuchos de extração SPE por até seis semanas (MCCALL *et al.*, 2016). Esta última estratégia é notadamente usada quando instrumentos analíticos se encontram em manutenção ou pela necessidade de despachar amostras para análise em outros laboratórios locais ou mesmo a outros países.

Ao contrário dos estudos envolvendo a estabilidade *in sample*, processos de transformação *in sewer* foram inicialmente ignorados devido à complexidade em se mimetizar, em laboratório, as condições observadas nos sistemas de esgotamento e ao fato dos biomarcadores permanecem por um curto tempo no esgoto. No entanto, esta é uma importante lacuna que tem sido cada vez mais investigada visando o aprimoramento da EBE. As estratégias empregadas em estudos de estabilidade *in sewer* baseiam-se no em reatores com biofilmes livres em suspensão, reatores com biofilme fixo sob condições aeróbica e anaeróbica, sistemas em escala piloto e/ou sistemas reais (CHOI *et al.*, 2020). Embora estudos com reatores sejam mais facilmente controlados, há desafios importantes para se reproduzir parâmetros hidráulicos de sistemas reais, como o tempo de detenção hidráulica, a razão área de biofilme / volume de esgoto, a vazão e tensão de cisalhamento, assim como parâmetros como oxigênio dissolvido, pH, DQO, dentre outros. Sistemas em escala piloto oferecem condições mais próximas do real, porém são menos acessíveis.

De um modo geral, a estabilidade de biomarcadores, tanto no esgoto quanto nas amostras, é considerada baixa para taxas de transformação entre 60 e 100%, intermediária (transformação de 21 a 59%) e alta (transformação de até 20%). Ainda, considera-se uma estabilidade variável quando a transformações continuam após 24h. Dentre os biomarcadores mais investigados na EBE, a cocaína apresenta baixa estabilidade *in sewer* e *in sample*, enquanto a benzoilecgonina é altamente estável na amostra, mas possui estabilidade intermediária *in sewer*. A anfetamina possui estabilidade variável *in sewer* e *in sample*, enquanto a metanfetamina é estável em ambos os casos. Os canabinoides THC e carboxi-THC apresentam estabilidade variável tanto no esgoto, quanto nas amostras, sofrendo também perdas por sorção no material particulado em suspensão.

Os dados de estabilidade de biomarcadores têm subsidiado iniciativas voltadas à correção dos cálculos. Sugere-se que correções são desnecessárias para biomarcadores estáveis, enquanto que para os de estabilidade variável, baixa e intermediária, estudos devem ser realizados para conhecer e corrigir esta fonte de erros (MCCALL *et al.*, 2016). Estima-se, por enquanto, que um fator de correção universal não seja capaz de ajustar, com exatidão, a influência da transformação de biomarcadores, haja vista a singularidade de cada sistema de esgotamento e a dependência de fatores espaço-temporais. Com isso, modelos capazes de simular transformações *in sewer* têm sido desenvolvidos considerando as características singulares de cada sistema de esgoto, bem como as taxas de transformação já disponíveis. Outra alternativa é corrigir os resultados em função de parâmetros comumente medidos em amostras de esgoto (como, DBO, DQO, etc.) ou usar outros biomarcadores de referência, como acessulfame e paracetamol (O'BRIEN *et al.*, 2014).

3.4 Flutuação do número de indivíduos no ponto amostral

Uma importante característica da EBE é permitir uma avaliação do consumo *per capita*. Para isso, é necessário o uso de dados confiáveis do número de indivíduos da região em estudo para reduzir incertezas. De um modo geral, os dados populacionais utilizados por essa estratégia consideram o censo demográfico da região atendida pela ETE e/ou extrapolações obtidas a partir da sua capacidade de atendimento, do número de residências conectadas à rede coletora ou da sua vazão média no período. No entanto, esses dados são atualizados em períodos relativamente longos e não refletem a dinâmica da mudança do número de indivíduos da região devido aspectos como migração pendular diária entre cidades dormitório e locais de trabalho/estudo, realização de festas e eventos musicais, esportivos, etc., períodos de férias e feriados, dentre outros.

Para consolidar as estimativas populacionais na EBE, algumas estratégias têm sido adotadas, como realização de amostragens junto ao censo demográfico e a normalização da população em função de parâmetros físico-químicos do esgoto, como DQO, fósforo total e nitrogênio amoniacal, ou de biomarcadores antrópicos como cafeína, nicotina,

assesulfame, atenolol, carbamazepina, gabapentina e ácido 5-hidroxiindolacético (O'BRIEN *et al.*, 2014). É importante ressaltar um marcador do tamanho populacional deve atender alguns critérios, dentre eles ser facilmente mensurável nas amostras, ter sua carga no esgoto diretamente relacionada ao tamanho da população e ser estável durante o período de residência no sistema de esgotamento. O uso de dados de telefonia móvel também tem sido usado, sendo capaz de indicar a variabilidade diária de indivíduos na região em estudo, e permitindo, em tese, indicar a população contribuinte no momento exato da coleta, no caso de amostragens de alíquotas discretas.

4 | APLICAÇÃO DA EBE NO BRASIL

Estimativas do uso de drogas têm sido produzidas no Distrito Federal desde 2010 graças às iniciativas de pesquisadores da Universidade de Brasília e da Polícia Federal, com apoio da CAESB (Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal), do INCTAA (Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas) e de agências de fomento à pesquisa como o CNPq, FAPDF e os Ministérios da Cidadania e da Justiça e Segurança Pública.

Além de oferecer informações numéricas quanto ao consumo *per capita* de uma droga, a EBE permite também uma avaliação geolocalizada, ou seja, a construção de um mapa de consumo. Isto é possível em situações em que amostras são coletadas na entrada de diferentes ETE, sendo cada uma responsável por receber e tratar a água residuária de uma determinada região. Na Figura 1, são mostradas estimativas para a carga consumida de cocaína, em gramas por dia (A) e para o consumo *per capita* (B) em diferentes regiões atendidas por oito ETE do Distrito Federal.

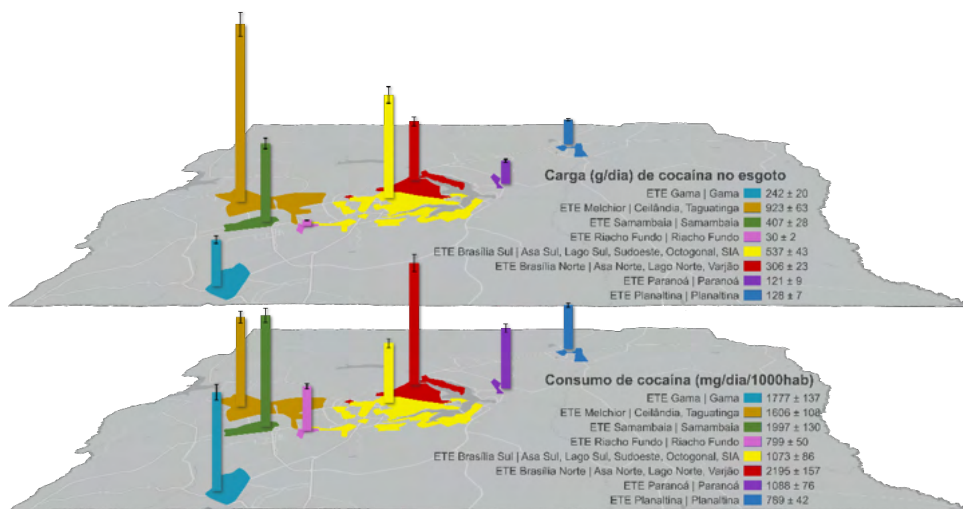


Figura 1. Mapa da carga consumida (A) e do consumo *per capita* (B) de cocaína estimada no Distrito Federal via epidemiologia do esgoto. Adaptado de (SODRÉ, F.F. *et al.*, 2018)

Observa-se que maiores quantidades de cocaína (em g/dia) são consumidas na parte oeste do Distrito Federal, ou seja, nas regiões administrativas de Taguatinga, Ceilândia e Samambaia. Porém, quando os dados são normalizados pelo número de indivíduos atendidos por cada ETE, observa-se um consumo *per capita* mais elevado na região norte de Brasília, atendida pela ETE Brasília Norte. Dados coletados ao longo dos anos, confirmam que o consumo *per capita* se mantém elevado na região norte de Brasília em comparação às outras áreas investigadas.

Por envolver determinações em tempo real, também é possível estimar o consumo em diferentes dias da semana. A Figura 2 mostra o perfil de consumo semanal dos habitantes atendidos pela ETE Brasília Norte.

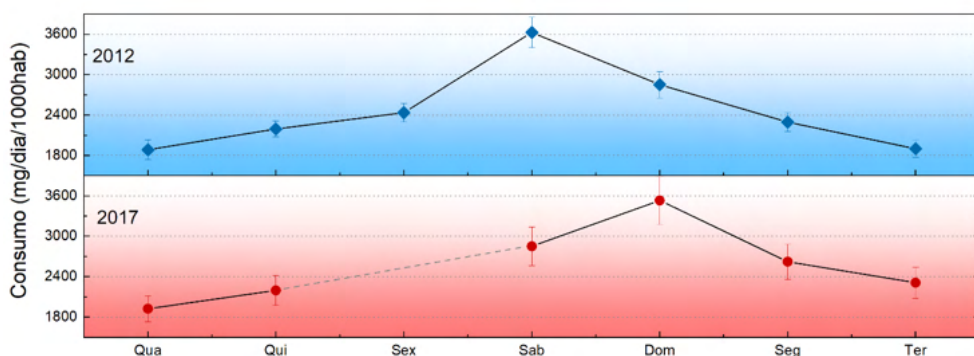


Figura 2. Perfil de consumo de cocaína na região atendida pela ETE Brasília Norte estimado via análise de esgotos. Adaptado de (DA SILVA *et al.*, 2018; SODRÉ, F.F. *et al.*, 2018)

Na Figura 2 observa-se aumento do consumo de cocaína no final de semana em comparação aos outros dias da semana, o que pode indicar um incremento pelo uso recreativo da cocaína, ou seja, usuários esporádicos que consomem drogas apenas em eventos sociais ou festivos, ou ainda usuários que aumentem o uso durante os dias livres, nos finais de semana. Nota-se, portanto, que além de oferecer um panorama quanto ao consumo de drogas, a EBE pode também trazer luz a questões igualmente importantes relacionadas ao comportamento e perfil dos usuários.

Outro aspecto importante da EBE é permitir a construção de dados históricos quanto ao consumo de drogas. A Figura 3 mostra a evolução dos dados de consumo de cocaína no Distrito Federal, estimados por EBE.

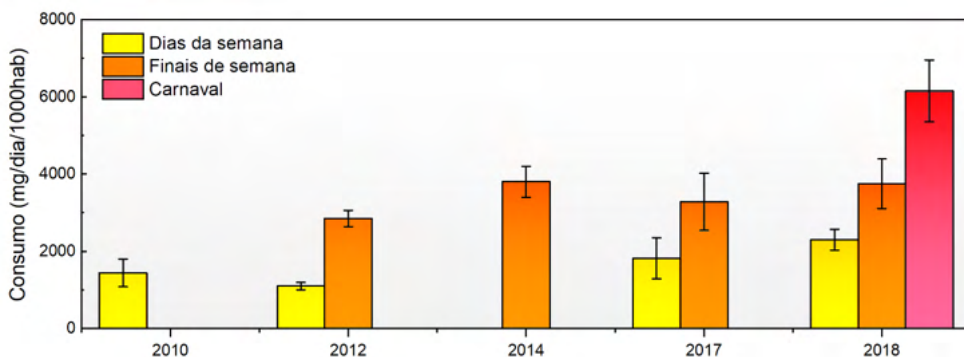


Figura 3. Evolução do consumo *per capita* de cocaína no Distrito Federal estimado via análise de esgotos. Adaptado de (DA SILVA *et al.*, 2018; MALDANER *et al.*, 2012; SODRÉ, F.F. *et al.*, 2018; SODRÉ, Fernando Fabriz *et al.*, 2017)

O perfil do consumo de cocaína, caracterizado por ser mais elevado em finais de semana, também é ilustrado na Figura 3, onde são mostrados alguns resultados colhidos ao longo de quase uma década. Também é possível observar que o consumo de cocaína no Distrito Federal parece se manter constante ao longo dos anos, com exceção de aumentos notórios observados no Carnaval de 2018, um reflexo do perfil recreativo e social do usuário de cocaína.

Além da benzoilecgonina, a quantificação de outros biomarcadores no esgoto, podem ser úteis para um maior entendimento dos cenários de consumo. Dados farmacocinéticos mostram que a metabolização da droga em indivíduos varia dentro de uma ampla faixa em uma distribuição gaussiana. Limites de excreção de benzoilecgonina (BE) na urina podem variar, em média, entre 20–60%, enquanto que a proporção de cocaína (COC) excretada inalterada varia de 1 a 15%. Com base nestas informações, uma razão COC/BE de 0,75 representa a situação onde sem tem os limites de 15% de COC e 20% de BE. Valores de COC/BE maiores que 0,75, portanto, podem sugerir ausência de metabolização *in vivo*, ou seja, o aporte de cocaína inalterada diretamente no esgoto. A Figura 4 mostras razões COC/BE em amostras de oito ETE do Distrito Federal.

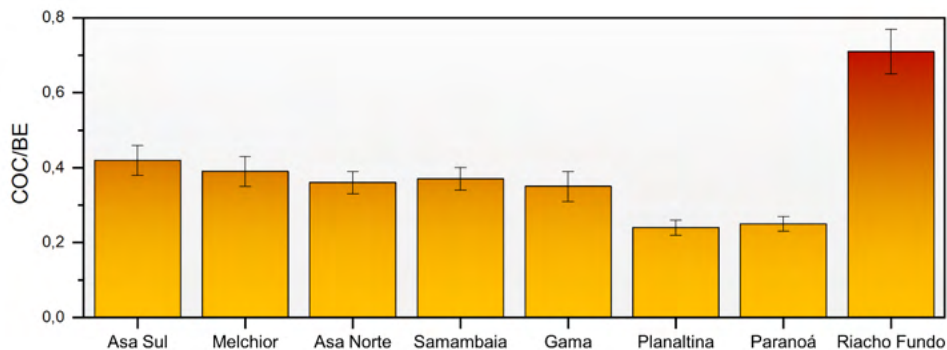


Figura 4. Razões COC/BE medidas em amostras de esgoto de diferentes ETE do Distrito Federal. Adaptado de (SODRÉ, F.F. *et al.*, 2018)

Observa-se uma razão COC/BE mais elevada para a amostra da ETE Riacho Fundo, que se aproxima do limite de 0,75, sugerindo um provável aporte de cocaína no esgoto que não se explica, unicamente, por meio do consumo. Logo, este tipo de informação pode complementar a busca dos órgãos de segurança pública por locais onde a cocaína esteja chegando ao esgoto, sendo despejada em vasos, pias ou ralos, de maneira não-intencional, provavelmente por perdas no transporte ou manuseio em situações de refino ou adulteração da droga.

No caso do consumo concomitante com o álcool, a cocaína metabolizada à cocaetileno (COE) serve como biomarcador para indicar mais características associadas ao perfil do usuário. A variação temporal típica da razão COE/BE é mostrada na Figura 5.

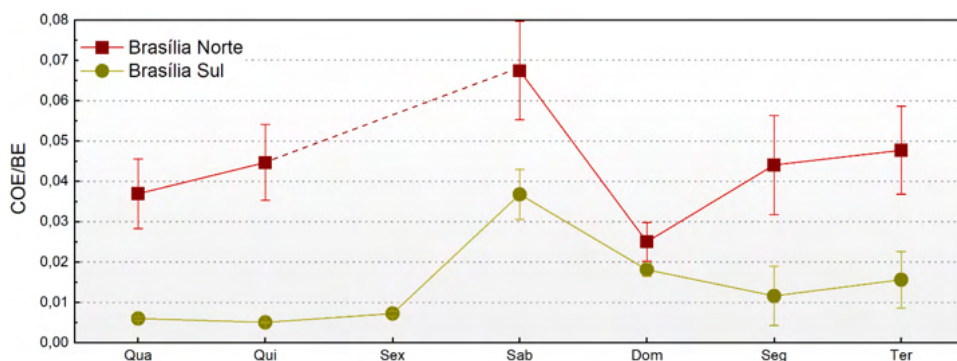


Figura 5. Razões COE/BE medidas em amostras de esgoto das ETE Brasília Norte e Brasília Sul ao longo de uma semana. Adaptado de (DA SILVA *et al.*, 2018)

Valores elevados da razão COE/BE indicam não apenas a existência de usuários que consomem cocaína de modo recreativo e social, mas também uma combinação comum ao poliuso de drogas, que envolve o uso de drogas estimulantes, como a cocaína e as

anfetaminas, associadas a substâncias depressoras do sistema nervoso central, como o etanol. No exemplo mostrado na Figura 5, além dos picos nos finais de semana, parece existir o coconsumo ao longo de dias da semana na região atendida pela ETE Brasília Norte, o que pode ter relação com algum tipo de atividade desenvolvida no local. Este tipo de resultado permite a incorporação de equipes multidisciplinares na tentativa de compreender melhor o perfil do usuário, incorporando, por exemplo, aspectos socioeconômicos aos resultados.

Outra razão de concentrações que pode fornecer informações importantes sobre o perfil de usuários, baseia-se em dois importantes adulterantes da cocaína, a fenacetina (FEN) e o levamisol (LEV), conforme mostrado na Figura 6.

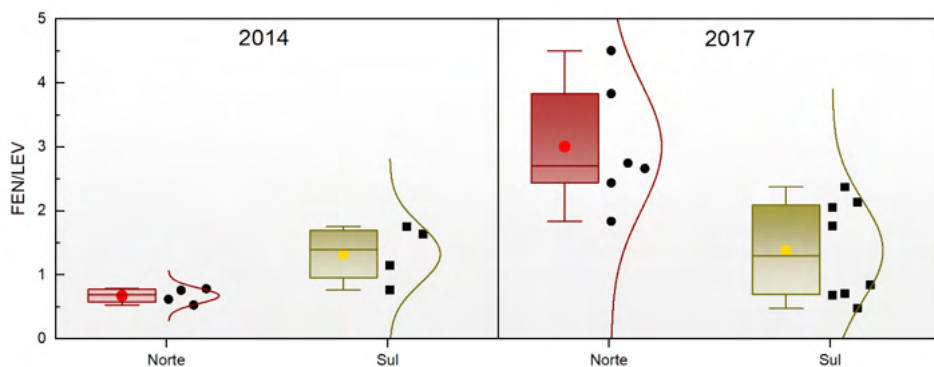


Figura 6. Razões entre as concentrações dos adulterantes da cocaína, fenacetina (FEN) e levamisol (LEV), no esgoto das ETE Brasília Norte e Brasília Sul nos anos de 2014 e 2017. Adaptado de (DA SILVA *et al.*, 2018; SODRÉ, Fernando Fabriz *et al.*, 2017)

O monitoramento de razões FEN/LEV tem sido feito de modo pioneiro no Brasil para acessar a contribuição do uso de *crack*, comumente adulterado com a fenacetina. Embora ainda não seja possível quantificar esta contribuição via EBE, é possível estabelecer análises comparativas, como mostrado na Figura 6. Considerando que valores mais elevados da razão FEN/LEV podem indicar a prevalência do consumo de *crack* em uma determinada região, observa-se que houve uma variação importante quanto a prevalência do consumo em diferentes regiões do Distrito Federal. Enquanto que o consumo parecia ser maior na região atendida pela ETE Brasília Sul em 2014, três anos depois, o uso de *crack* cresceu significativamente na região atendida pela ETE Brasília Norte, mas manteve-se inalterada na região ao sul. Importante mencionar que tais informação foram corroboradas pela Secretaria de Segurança do Distrito Federal, que registrou aumento de *cracolândias* na asa norte de Brasília.

5 | PROJETO CLOACINA

Tal como ocorre no Distrito Federal, a ampliação da EBE para um contexto nacional pode contribuir para elucidar, de modo empírico, inúmeros aspectos relacionados à oferta e demanda de drogas de abuso. É nesse contexto que foi proposto a implementação de um projeto nacional de estimativa do uso de drogas pela análise de esgotos. O Projeto CLOACINA, com nome inspirado na deusa da mitologia romana, a Vênus de Cloacina que governaria o principal tronco do complexo sistema romano de coleta de esgotos, a Cloaca Máxima, essencial para manter pessoais saudáveis e livres dos males causados pelo estilo de vida das sociedades urbanas.

A Política Nacional sobre Drogas (PNAD) prevê diversas diretrizes relativas à redução da oferta de drogas, incluindo ações de segurança pública, defesa, inteligência, regulação de substâncias precursoras, de substâncias controladas e de drogas lícitas, de repressão da produção não-autorizada, de combate ao tráfico de drogas, à lavagem de dinheiro e crimes conexos, inclusive por meio da recuperação de ativos que financiem ou sejam resultados dessas atividades criminosas.

O Projeto CLOACINA se integra às ações da Secretaria Nacional de Políticas sobre Drogas (SENAD) que visam a redução de oferta e a execução interinstitucional de políticas públicas sobre drogas, tornando-se uma ferramenta útil, conveniente e oportuna. Por ser um projeto de dimensões nacionais, o Projeto CLOACINA, possui condições para ser inserido diretamente nas diretrizes da PNAD por permitir a obtenção de informações geolocalizadas de substâncias controladas e drogas ilícitas nos esgotos domésticos, permitindo direcionar a repressão, a produção e a manipulação dessas substâncias.

Ainda, no âmbito do Ministério da Justiça e Segurança Pública, o Plano Integrado de Enfrentamento à Criminalidade Violenta, busca promover ações multidisciplinares entre áreas de segurança pública, educação, saúde, dentre outras, de forma coordenada e convergente, por meio de eixos de atuação específicos e de um sistema de governança e gestão integrada, visando a redução de crimes violentos em localidades prioritárias. Neste sentido, a inclusão do Projeto CLOACINA como uma das ações deste plano pode fornecer em tempo real, não apenas dados sobre a dinâmica do consumo de diferentes drogas, mas também informações sobre possíveis locais de manipulação de drogas, distinção da cocaína administrada como pó ou base livre (*crack*) e identificação de drogas sintéticas, dados estes que poderiam inclusive subsidiar um sistema de alerta rápido (SISBAD), também em execução pela SENAD.

A ambição do Projeto CLOACINA é, portanto, utilizar a análise química do esgoto para estimar o consumo de drogas ilícitas e de abuso, contribuindo para a detecção de áreas voltadas à manipulação e produção de drogas e de novas drogas e, potencialmente, avaliar o impacto de ações de redução de oferta, como operações, apreensões, patrulhamentos e investigações policiais. Enfatize-se, ademais, que o planejamento, a execução e a

avaliação de um projeto desta dimensão somente serão bem-sucedidos se acompanhados de um sistema de governança eficiente e articulado.

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A quantificação de resíduos e metabólitos associados ao uso de drogas de abuso no esgoto é o aspecto chave para a criação de uma ferramenta capaz de estimar, de forma objetiva, a exposição de uma determinada população, em contraponto à subjetividade das informações usualmente disponíveis sobre o tráfico e o consumo de drogas. Cabe mencionar, que estas informações são limitadas pela própria natureza ilícita das atividades. Sendo assim, a análise de amostras de esgotos para drogas e metabólitos, desde que conduzida respeitando-se todos os critérios que garantam confiabilidade aos resultados finais, se coloca como uma importante contribuição da química analítica para a sociedade. Isso se confirma pela importância dos resultados gerados no Brasil até o momento, que já permitiram estimar o consumo *per capita* de cocaína, anfetaminas e canabinoides, mapear o consumo em diferentes regiões do Distrito Federal, acompanhar variações temporais do uso de cocaína, estimar contribuições do crack, avaliar o perfil de usuários, investigar o coconsumo de cocaína e álcool e acompanhar a evolução do consumo de drogas em grandes eventos esportivos e festivos. A EBE avança a passos largos para se consolidar como uma poderosa estratégia para obtenção de informações, em tempo real, sobre o consumo e a produção de drogas, somando-se aos métodos tradicionais utilizados para a coleta de dados sobre drogas de abuso.

REFERÊNCIAS

CASTIGLIONI, S. *et al.* Evaluation of uncertainties associated with the determination of community drug use through the measurement of sewage drug biomarkers. **Environ Sci Technol**, Washington, v. 47, n. 3, p. 1452–1460, feb. 2013.

CHOI, P. M. *et al.* Considerations for assessing stability of wastewater-based epidemiology biomarkers using biofilm-free and sewer reactor tests. **Sci Total Environ**, Amsterdam, v. 709, p. 136228, mar. 2020.

DA SILVA, K. M. *et al.* Assessing cocaine use patterns in the Brazilian Capital by wastewater-based epidemiology. **Int J Environ Anal Chem**, Londres, v. 98, n. 15, p. 1370–1387, dec. 2018.

DAUGHTON, C. G. Illicit drugs in municipal sewage: proposed new non-intrusive tool to heighten public awareness of societal use of illicit/abused drugs and their potential for ecological consequences. *In*: DAUGHTON, C. G.; JONES-LEPP, T. L. **Pharmaceuticals and care products in the environment: scientific and regulatory issues**. Washington: American Chemical Society, 2001, cap. 20. p. 348–364.

DEVAULT, D. A. *et al.* First evaluation of illicit and licit drug consumption based on wastewater analysis in Fort de France urban area (Martinique, Caribbean), a transit area for drug smuggling. **Sci Total Environ**, Amsterdam, v. 490, p. 970–978, aug. 2014.

MALDANER, A. O. *et al.* Estimating cocaine consumption in the Brazilian Federal District (FD) by sewage analysis. **J Braz Chem Soc**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 861–867, mai. 2012.

MCCALL, A.-K. *et al.* Critical review on the stability of illicit drugs in sewers and wastewater samples. **Water Res**, Amsterdam, v. 88, p. 933–947, jan. 2016.

O'BRIEN, J. W. *et al.* A model to estimate the population contributing to the wastewater using samples collected on census day. **Env Sci Technol**, Washington, v. 48, n. 1, p. 517–525, jan. 2014.

SODRÉ, F. F. *et al.* Wastewater-based epidemiology of cocaine in the Brazilian Federal District: spatial distribution, weekly variation and sample preservation strategies. **J Braz Chem Soc**, São Paulo, v. 29, n. 11, p. 2287–2298, nov. 2018.

SODRÉ, F. F. *et al.* Illicit drugs, metabolites and adulterants in wastewater: monitoring community drug abuse in the Brazilian Federal District during the 2014 Soccer World Cup. **J Braz Chem Soc**, São Paulo, v. 28, n. 11, p. 2146–2154, nov. 2017.

ZUCCATO, E. *et al.* Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse. **Environ Health**, Londres, v. 4, p. 14, aug. 2005.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011) e em Ciências Biológicas pela Faculdade Única (2021). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea (TiO_2 /UV-A e TiO_2 /Solar, H_2O_2 /UV-C) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Realizou o primeiro estágio Pós-Doutoral (de maio de 2019 a junho de 2021) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente realiza seu segundo Estágio Pós- doutoral (julho de 2021 - atual) na UFU na mesma linha de pesquisa. Cursando Licenciatura em Física na Faculdade única (Setembro de 2021 à Novembro de 2022), cursando pós-graduação *lato sensu* em Ensino de Ciências e Matemática (IFTM/Uberlândia), Análise Instrumental Avançada (Faculdade Unileyva). Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados (H_2O_2 /UV-C, TiO_2 /UV-A e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (vi) Educação Ambiental e; (vii) processos de alfabetização e letramento científico na área de Ciência da Natureza, em especial biologia e química

ÍNDICE REMISSIVO

A

- Actividade leishmanicida 117
- Adsorção 92, 94, 144
- Agente tamponante 154, 156, 162, 164
- Alfabetização científica 81, 88, 89, 90
- Amostragem 103, 167, 171, 180, 183, 184, 188
- Análise de Componente Principal - PCA 61, 65, 71, 75
- Análise elementar 61, 67
- Antioxidante 107, 108, 130
- Arrhenius 1, 6, 8, 9
- Atividades experimentais 13, 14, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 39, 44
- Avaliação diagnóstica 26, 31, 34, 35, 39, 40

B

- Bactérias metanogênicas 154, 156
- Biodiesel 145, 154, 155, 156, 157, 158, 161, 162, 163, 164, 165, 166
- Bioetanol 143, 144, 145
- Biomassa 144

C

- Células de combustível 143
- Ciências da natureza 2, 24, 83, 90
- Citometria de fluxo 117
- Citotoxicidade 108, 117
- Cocaína 178, 179, 180, 181, 182, 189, 190, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199
- Conhecimento científico 1, 3, 46, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 89
- Contaminantes de interesse emergente 178, 179, 180, 201
- Crack 180, 181, 189, 197, 198, 199
- Cromatografia gasosa 158, 159, 167, 172
- Cromonas 132, 133, 134, 135

D

- Docência 78, 80, 87, 201

E

Educação ambiental 46, 52, 54, 55, 58, 59, 60, 78, 89, 201

Efeito estufa 167, 168, 169, 176, 177

Efluente 154, 155, 156, 163, 165, 169

Eletrodeposição 91, 96, 97, 98, 105

Energia renovável 144

Ensino de ciências 20, 24, 25, 38, 52, 54, 55, 59, 60, 78, 82, 83, 88, 89, 90, 201

Ensino de química 1, 2, 10, 14, 25, 26, 27, 32, 33, 37, 38, 39, 42, 43, 44, 47, 50, 51, 52, 81, 84, 85, 89, 90, 201

Enzima 122

Espectrofotômetro UV-Vis 107, 111

Espectrometria de fluorescência de raios x 61, 69, 75

Espectroscopia na região do infravermelho 107, 110, 113

Extração por Sorção em Barra de Agitação - SBSE 91, 92, 102, 106

H

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs 91, 92

Hidrólise 98, 180, 181, 191

I

Intervenção pedagógica 1, 3, 10

L

Lago Paranoá 167, 169, 173, 174, 175

Lei de Diretrizes e Base da Educação - LDB 2

Letramento científico 78, 80, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 201

Licenciatura em química 42, 51, 52, 78, 80, 85, 86, 88

Lixo 46, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 60

M

Meio ambiente 45, 46, 47, 48, 50, 53, 55, 59, 60, 98, 155

Metabólitos 133, 180, 181, 183, 199

Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET 107, 110, 112

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV 144

N

Nanomateriais 114

Nanotecnologia 107

O

Óleo de cozinha 42, 46, 47, 48, 50, 51

Oxirredução 26, 28, 38, 98, 107, 108

P

Parâmetros Curriculares Nacionais - PCN 2, 14, 27, 38, 51, 81

Pigmentos rupestres 61, 63, 64, 69, 70, 75

Poluição ambiental 53, 55

Potencial farmacológico 132

Potencial zeta 107, 110, 114

Processo anaeróbio 154, 157, 160, 164

Processo de aprendizagem 9, 14, 43, 50, 78, 84, 87

Produtos de metabolização 178, 183

R

Reação de ciclização eletrofílica 132, 138, 141

Reação de condensação do tipo Perkin 117

Reação de oxidação 30, 36, 144

Reciclagem 42, 45, 46, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 105

Recursos audiovisuais 6, 13, 14, 15

Rede federal de ensino 78, 88

Resíduos de drogas de abuso 178

Resíduos sólidos 45, 46, 52, 53, 54, 55, 56, 60

S

Sabão ecológico e artesanal 42

Sedimentos finos 167, 174, 175

Síntese verde 107, 108

Sítios arqueológicos 61, 63, 64, 65, 69, 70, 71, 74, 75, 76, 77

Solventes tóxicos 132

Substrato metálico 91, 94, 98, 105

T

Técnica de *headspace* 167

Teor carbono orgânico 167

Tratamento biológico 154, 156

V

Voltametria cíclica 144

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**



3

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br


Editora
Ano 2021

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

3

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br


Editora
Ano 2021