

REVISTA

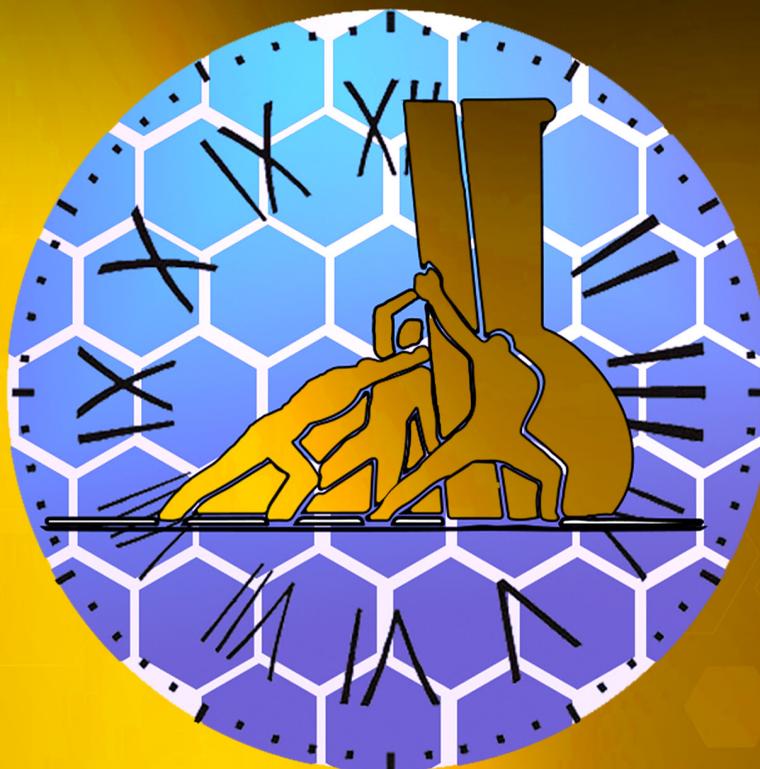
Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 12
n° 23
Jan/Jun
2018

www.rpqsenai.org.br

Simulações Quânticas de Dinâmicas Moleculares



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**
Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.12, n.23, ano 12, jan/jun 2018.

Pedro Alves de Oliveira

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

Ivone Maria Elias Moreyra

Diretora de Educação e Tecnologia

Weysller Matuzinhos de Moura

Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva

Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira

Supervisor de Educação e Tecnologia

Kenia Francisca Barbosa

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Anselmo Eucana de Oliveira

Carlito Lariucci

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Kleber Carlos Mundim

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.11,
n.23 (jan/jun 2018). Goiânia: SENAI/
DR. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2017.
v.: il.

Semestral
Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Assistente Técnico: Flavio Olimpio Sanches
Neto
Capa e Diagramação: diagramdesign.com.br

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2.
Processos Químicos.
I. SENAI. Departamento Regional de
Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
Av. Engenheiro Roberto Mange, n° 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistemapq.org.br

ARTIGO CONVIDADO

- 11 *Teorias e Protocolos para Simulações Quânticas de Dinâmicas Moleculares de Car-Parrinello e Metadinâmica*
Flavio O. S. Neto, Hugo G. Machado, Eduardo C. Vaz, Yago S. Silva & Valter H. Carvalho-Silva

ARTIGOS GERAIS

- 25 *Métodos de Remoção do Antibiótico Amoxicilina em Solução Via Hidrólises Ácida e Alcalina*
Taynara A. P. de Sá, Jerônimo R. O. Neto & Thiago S. S. Ribeiro
- 33 *Ánodos de PbO₂ Eletrodepositados sobre Titânio*
Ana Paula M. Rodrigues & Mauro C. Lopes
- 37 *Extratos vegetais: uma Alternativa à Fenolftaleína no Ensino de Química Analítica*
Annielly F. S. Silva, Laís M. Brito & Joyce L. da S. Gonçalves
- 43 *Avaliação da Atividade Citotóxica das Folhas de Bauhinia Rufa (Bong.) Steud. (Fabaceae) Contra Linhagens de Células Tumorais*
Weber M. S. Junior, Lauany E. S. Arini, Danielly F. dos Santos, Antônio C. S. Menezes, Mirley L. dos Santos, Manoel O. de Moraes, Cláudia do Ó Pessoa & Andréa F. Moura
- 47 *Busca de Pontos Estacionários em Superfícies de Energia Potencial com Perspectivas em Reações Químicas*
Flavio O. S. Neto, Hugo G. Machado, Gustavo Gomes, Eduardo C. Vaz, Yago S. Silva e VValter H. Carvalho-Silva
- 55 *Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório. Alternativas Econômicas e Ecologicamente Adequadas*
Bruna C. Dias, Filipe W. Schwarz & Eduardo R. de Oliveira

- 63 *Aplicação de Nanopartículas de Feo Estabilizadas com Sba-15 Para Remediação de Água Contaminada com Metronidazol*
Daniela P. O. de Aguiar, Laryssa F. S. Gonçalves, Leonardo M. da Silva, Vanessa S. Miranda, José J. de S. Teles & Débora V. Franco
- 67 *Síntese e Caracterização do N-Lauroil Quitosana*
Danillo Alencar e Silva, Aline Fernandes Barcelos, Camilla Lourenço Vieira & Roberta Signini
- 71 *Avaliação do Tempo de Contato na Remoção de Íons Cd(II) em Águas Utilizando Casca de Coco Seco (Cocos Nucifera L.) como Adsorvente*
Danúbia O. Melo, Lorena A. Antunes, Túlio N. Matos, Cleide S. T. Araújo & Hélen C. Rezende
- 75 *Propriedades físicas de cerâmicas de alumina moldada com alumina hidratável: efeito do tamanho de partícula da matriz.*
Ediane P. P. Braga, Ester Gusmão & Adriane D. V. de Sousa
- 79 *Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estudo de Constituintes de Cannabis*
Gabriel S. Ferreira, Júlia A. Leite, Bianca B. Merlo, Valdemar L. Junior, Wanderson Romão & Alvaro C. Neto
- 85 *Aplicação do Óleo Essencial de Pimenta dioica Lindl. como moluscicida frente ao caramujo transmissor da Esquistossomose.*
Gustavo O. Everton, Amanda M. Teles, Adenilde N. Mouchrek, Victor E. M. Filho
- 95 *Síntese de Biodiesel pela Reação de Transesterificação Básica com Óleo de Soja*
Hosana M. L. de Almeida, Ellen S. A. Duarte & José G. V. Neto
- 99 *Óleo Essencial de Alho (Allium sativum) como antimicrobiano frente a cepas ATCC de Escherichia coli (25922) e Staphylococcus aureus (25923).*
Isadora N. Oliveira, Gustavo O. Everton, Anna Clara C. Ferreira, Iure B. de Sousa, Adenilde N. Mouchrek, Amanda M. Teles & Victor E. M. Filho
- 103 *Avaliação de Agrotóxicos em Água para Consumo Humano – Estratégias Analíticas para o Monitoramento e Aspectos Regulatórios*
Ivy S. Palmeira, Amanda I. S. F. Ginuino, Tatyane P. Santos & Ana C.S. Rosa

- 107 *Estudo Teórico do Efeito de Substituintes Doadores e Aceptores de Densidade Eletrônica na Síntese da Acetanilida*
Karine N. de Andrade, Daniel G. S. Quattrocioocchi
& Leonardo M. da Costa
- 111 *Estudo da solubilidade da nimesulida na presença de hidróxidos duplos lamelares/polietilenoglicol*
Larissa M. C. Neto, Jéssica L. Cornélio, Isabelle N. de Oliveira, Cleiber C. Morais & Renato Rosseto
- 115 *Efeito do pH na Utilização da Casca de Coco Seco (Cocos Nucifera L.) como Material Adsorvente na Adsorção de Íons Pb(II) em Sistemas Aquosos.*
Lorena A. Antunes, Lucas G. Corrêa, Túlio N. Matos, Cleide S. T. Araújo & Helén C. Rezende
- 119 *Influência da massa na remoção de íons Ni(II) em águas, utilizando a fibra do coco (Cocos nucifera L.) como material adsorvente*
Lucas G. Corrêa, Danúbia O. Melo, Túlio N. Matos, Cleide S. T. Araújo & Helén C. Rezende
- 123 *Estudo Sobre a Espectroscopia da Hipericina*
Lurian B. Barboza, Joaquim D. Motta, Rafael C. Barreto, Harley P. M. Filho, Márcia N. Demarchi & Lucas Amin
- 127 *Desenvolvimento de um Método por CLAE Multidimensional para o Monitoramento Online da Atividade da Enzima IMPDH-Mt*
Mariana Delle Piane de Carvalho & Marcela Cristina de Moraes
- 131 *Influência do Açúcar Invertido nos Biscoitos Modelados tipo Rosquinha*
Kelly N. Marra, Mikaele L. S. Santos & Daniela F. Silva
- 135 *Características Físico-Químicas de Queijo Minas Frescal Comercializados na Cidade de Anápolis-Go*
Judith L. Xavier, Kelly N. Marra, Natan L. Ribeiro & Thábita E. D. Mota
- 141 *Alternativa Rápida e Barata para o Tratamento de Cromo Oriundo de Resíduos de DQO de Laboratórios de Estação de Tratamento Esgoto*
Paola C. Oliveira & Leandro M. Lourenço

- 145 *Fotodegradação de Azul de Metileno por Óxidos Incorporados em Argila Sintética.*
Péricles J. H. C. Lemos, Tatiana Batista & Douglas S. Machado
- 149 *Resina poliéster Modificada com Colofônia e Emulsionada por Inversão de Fase.*
Jamille S. Correa, Julia de O. Primo, Rafaella R. Santos & Fauze J. Anaissi
- 155 *Preparação e Caracterização de Hematita Dopada com Diferentes Teores de Cério para Aplicações Catalíticas.*
Renata Ribas Santana, Uanderson Silva Santos & Rodrigo V. T. de Albuquerque
- 159 *Estudo da Repetitividade de Classes de Compostos em Espectros de Massas por ESI(+)-FT-ICR MS para um Óleo Pesado*
Victor Gustavo K. Cardoso, Thales R. Rosa, Wanderson Romão & Paulo R. Filgueiras
- 165 *Avaliação de Interferentes Externos na Análise de Petróleos e suas Frações por Espectroscopia no Infravermelho Médio*
Victor G. K. S. Cardoso, Laine B. Pereira & Paulo R. Filgueiras
- 171 *Avaliação da Porosidade em Polímeros Monolíticos de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno (MMA-DVB)*
Victor M. Cardoso, Thales André O. Paula, Rafael B. de Sousa, Maria L. Rossi, Máisa B. Costa, Valmir J. da Silva & Denilson Rabelo

RESUMO ESTENDIDO

- 175 *Polimorfismo Químico: Panorama Legislativo e Aplicação Farmacêutica*
Marina Teodoro, Jean M. F. Custodio & Hamilton B. Napolitano

OPINIÃO

- 181 *O Impacto do Ensino dos Conceitos de Mecânica Quântica na Graduação em Química*
Valter H. Carvalho-Silva & Lílian T. F. M. Camargo

O Encontro Nacional dos Estudantes de Química (ENEQUI) é um evento anualmente organizado por acadêmicos dos cursos de Química (Licenciatura, Bacharelado, Tecnólogo e Industrial) de todo o país. Tem como principal objetivo integrar os acadêmicos de química, agregando conhecimento e cultura. O evento foi composto por uma parte acadêmica que contém: minicursos, palestras, mesa redonda, dentre outros, aliado à uma parte cultural, que geralmente são festas com temáticas da região sede do evento. A 36ª versão do evento ocorreu em Goiânia nos dias 21 à 27 de janeiro de 2018, sendo organizada pela Universidade Estadual de Goiás (UEG) e pela Universidade Federal de Goiás (UFG) em parceria com o Centro de Excelência do Esporte e tendo a Revista Processos Químicos como proceedings, além de diversas instituições de ensino superior, com o tema: “Química, recursos do presente se adaptando ao futuro”. O avanço da tecnologia nas últimas décadas alavancou também a preocupação de como se praticar a ciência, isto é, como continuar com o progresso na inovação tecnológica, porém de maneira ambientalmente e socialmente correta. A Revista Processos Químicos do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), comprometida com a necessidade em mostrar a abordagem do pensamento da química moderna, edita esse volume especial dedicado ao ENEQUI, considerando a ampla contribuição que a Química tem dado à inovação tecnológica e a sua nova maneira de se fazer ciência.

Flavio Olimpio Sanches Neto

Valter Henrique Carvalho Silva

Coordenação de Atividades Acadêmicas do ENEQUI

Teorias e Protocolos para Simulações Quânticas de Dinâmicas Moleculares de Car-Parrinello e Metadinâmica

Flavio O. S. Neto, Hugo G. Machado, Eduardo C. Vaz, Yago S. Silva & Valter H. Carvalho-Silva

As simulações de dinâmicas moleculares, em síntese, fazem o uso de algoritmos adequados que tem por finalidade a resolução das equações de movimentos realizados pelos átomos e moléculas. Esta comunicação, trata-se de um guia básico a qual se pretende pontuar aspectos qualitativos sob uma visão generalizada, fornecendo um levantamento de suas aplicabilidades. Aqui, expomos o processo operacional, bem como conceitos específicos de metodologias derivadas, especificamente Dinâmica Molecular de Car-Parrinello e Metadinâmica. Os resultados apresentados têm função apenas de visualização para o leitor, fornecendo melhor entendimento.

Palavras chave: *Dinâmica Molecular; DFT; CPMD; Metadinâmica.*

The molecular dynamics simulations, in summary, make use of proper algorithms that have as ambit the resolution of the equations of motion performed by atoms and molecules. This communication is a basic guide, which aims to point qualitative aspects beneath a generalized view, providing a survey of its applicability. Here, we expose the practical operational process, as well as specific concepts of derived methodologies, specifically Car-Parrinello Molecular Dynamic and Metadynamics. The presented results have presented only for visualization, therefore it will make easier the reader have a better understanding.

Key words: *Molecular Dynamic; DFT; CPMD; Metadynamic.*

A Equação de Schrödinger

A química quântica é o estudo de fenômenos químicos por meio da mecânica quântica, que tem como objetivo a resolução da Equação de Schrödinger (ES). A solução da ES trará conhecimentos acerca de propriedades atômicas e sistemas moleculares.¹ A ES em sua forma mais simplificada, independente do tempo, está representada na Equação 1:

$$H\psi(r) = \left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (1)$$

Tal equação possui solução analítica somente para sistemas muito simples. Sua resolução para sistemas mais complexos depende de aproximações.¹

Os métodos aplicados na ES, tem por finalidade a busca por uma solução aproximada em um sistema multieletrônico. Destaca-se dentre estes, a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), pois a mesma considera uma diferença significativa entre as massas dos núcleos e dos elétrons do sistema. Assumindo que os núcleos são estáticos, proporcionando a separação dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares, permitindo efetuar a evolução dos núcleos sob a influência de um potencial.²

Esse potencial depende apenas de coordenadas eletrônicas, assim, os núcleos assumem coordenadas fixas e a ES é resolvida apenas para os elétrons na presença do potencial gerado pelos núcleos “estáticos”. Logo, a energia obtida, é a energia eletrônica, que é calculada através de outras aproximações, como é o caso de Hartree-Fock (HF), ou Teoria do Funcional da Densidade (no inglês, Density Functional Theory -DFT).³

Dinâmica Molecular

DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

A dinâmica molecular (DM) propõe a evolução temporal dos núcleos utilizando métodos de estrutura eletrônica (a exemplo de análogos de HF e DFT) viabilizando o estudo de: cinética de reações, visualização de vias e mecanismos

específicos, processos de solvatação, como também pode-se obter diversas propriedades termodinâmicas e estudos para desenvolvimento de moléculas com propriedades farmacêuticas e/ou tecnológicas.^{1,4}

O método de DM foi introduzido utilizando modelos de esferas rígidas, com choques elásticos para representar interações atômicas, o qual a dinâmica do sistema molecular é simulada pela integração numérica das equações de movimento.^{4,5}

Tais equações de movimento são obtidas por meio das formulações clássicas de Hamilton:

$$\dot{P}_I = -\frac{\partial H}{\partial R_I} \quad (2)$$

e

$$\dot{R}_I = \frac{\partial H}{\partial P_I} \quad (3)$$

no qual R_I e P_I são os parâmetros de posição e momento do do I-ésimo átomo do sistema, respectivamente. O Hamiltoniano clássico, chamado de H , pode ser definido como a soma da energia potencial e da energia cinética, como dado em:

$$H(P_I, R_I) = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_i} + V(R_I) \quad (4)$$

Portanto, pode-se obter as forças sobre os átomos por meio da derivada da energia potencial em relação à variação de posição atômica:

$$F_I = M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I V(R_I) = -\frac{dV}{dR_I} \quad (5)$$

Este método, entretanto, não era capaz de descrever os comportamentos eletrônicos do sistema uma vez que está alicerçado nos princípios de mecânica clássica, sendo assim, este primeiro método de dinâmica estudado foi chamado de dinâmica molecular clássica (DMC).^{5,6}

DINÂMICA MOLECULAR *AB INITIO*

Quando é combinado o método de DMC juntamente a métodos destinados a descrever os comportamentos eletrônicos, é obtido um novo método chamado de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI). Neste método uniu-se duas contribuições, onde os núcleos são tratados como partículas clássicas (contribuição obtida através da DMC) e os elétrons como partículas quânticas (contribuição obtida pelos métodos de estrutura eletrônica).⁵ Dentre alguns modelos de DMAI, podemos citar a dinâmica molecular de Ehrenfest (DME)⁷, dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (DMBO)^{8,9} e a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP).¹⁰

Em princípio as equações de DMBO podem utilizar qualquer método de estrutura eletrônica. Na prática é necessário que se faça uma escolha criteriosa do método a ser usado levando em consideração o custo computacional agregado. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um dos métodos mais utilizados, sendo que este apresenta bom equilíbrio entre a exatidão dos cálculos e o custo computacional.^{9,11}

Roberto Car e Michele Parrinello fizeram combinações das vantagens da DME e da DMBO e esta nova dinâmica foi então chamada de dinâmica molecular de Car-Parrinello em homenagem aos dois pesquisadores.^{5,12} Na DMCP não é necessário a minimização da função de onda a cada passo de dinâmica realizado a exemplo da DMBO, pois o subsistema eletrônico mantém-se minimizado durante a propagação dos núcleos.¹⁰

A ligação entre o tratamento recebido pelos elétrons e pelo núcleo é obtida por meio da lagrangiana estendida de Car-Parrinello¹⁰ representada na Equação 6:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_T \dot{M}_T \dot{R}_T^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_T\}] + \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (6)$$

Dentre as grandezas presentes na equação temos que, “ μ ” é um parâmetro de massa fictícia que controla a adiabaticidade. Este parâmetro impede as trocas de energia entre os subsistemas eletrônicos e iônicos. “ M_T ” é a massa iônica real. “EKS” é o funcional energia de Kohn-Sham¹³ e “ A_{ij} ” é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que asseguram as restrições de ortonormalidade.^{1,5,10}

As dinâmicas envolvendo trajetórias de Born-Oppenheimer e lagrangiana estendida assumem que uma simples superfície de potencial rege a dinâmica. Tais aproximações adiabáticas são amplamente utilizadas para análises de reações na superfície do estado fundamental.¹⁴ A maior limitação de dinâmicas adiabáticas são de que estas não são aplicáveis a reações envolvendo processos eletrônicos não-adiabáticos, como por exemplo cálculos de múltiplas superfícies de energia potencial.^{8,14}

As duas aproximações mais amplamente utilizadas para considerar efeitos não-adiabáticos são a de surface-hopping e o método de Ehrenfest.^{7,14}

Uma abordagem oriunda da DMCP que se mostra interessante no sentido de redução de tempo computacional é a Metadinâmica, principalmente para análise de reações químicas. A mesma é indicada para casos em que a caracterização do mecanismo reacional não é um problema, sendo já conhecido.

Essencialmente, o método consiste na adição de um termo extra à lagrangiana de CP. Este último, ficará encarregado em direcionar, de forma seletiva, o caminho à qual se elevará o progresso reacional em função do tempo. Transpondo matematicamente, tem-se:

$$L_{MTD} = L_{CP} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu s_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k [s_{\alpha}(r) - s_{\alpha}]^2 - V(t, s) \quad (7)$$

sendo que $S_{\alpha}(r)$ são as variáveis coletivas do sistema (CV), as quais definem os estados das espécies moleculares (reagentes e produtos); S e μ , são respectivamente, as coordenadas e as massas das partículas fictícias que são acopladas às CV através de uma mola harmônica e por fim, $V(t, s)$, refere-se a um potencial externo dependente da história.¹⁵

Esse potencial pode ser descrito como uma somatória de gaussianas dispostas ao longo da trajetória do sistema, ao qual atua em um número selecionado de graus de liberdade. O mesmo fará uma “varredura” no espaço, expondo configurações de contorno já predispostas, aumentando a amostragem e reconstruindo a superfície de energia livre.¹⁶

Para compreender o efeito sobre a evolução do sistema, considera-se o caso simples do potencial unidimensional no gráfico abaixo.

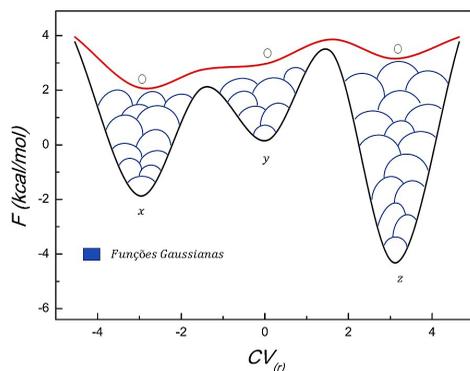


Figura 1. Propagação energética do sistema em função da variável coletiva.

Neste, os pontos x, y e z representam os mínimos locais. Tomando como condição de início, um sistema localizado no ponto y, submetido a uma simulação de dinâmica molecular convencional, estaria fadado ao confinamento em dada região, sendo necessário um tempo de simulação muito grande para observar o processo reativo. Tal situação se sustenta em função da barreira energética ser maior que a liberação de energia do sistema. Assim, conforme a deposição das funções gaussianas, levantava-se os potenciais de polarização do sistema, repaginando a paisagem de energia livre. Difundindo-se ao longo dos demais mínimos, a ascensão promovida resultará na evolução reacional do sistema em um tempo inferior aqueles fornecidos por dinâmicas convencionais.¹⁷

Exemplos de variáveis coletivas que se faz menção, incluem, comprimento de ligação, ângulos de ligação e diedrais, números de coordenação entre outros, ficando o

critério de escolha dependente da reação de interesse. Além dessas variáveis mencionadas, a altura e propagação das gaussianas, a massa da partícula fictícia e a constante de mola (k), constituem parâmetros que controlam o caráter das dinâmicas, dos quais precisam ser ajustados para otimizar a acurácia dos cálculos.¹⁵

Além de mapear de forma mais intuitiva as etapas reacionais, a Metadinâmica toma como vantagem a não necessidade de uma estimativa energética inicial para sua extrapolação, com adendo do controle térmico constante durante a simulação e também da possibilidade de contabilizar os efeitos de vizinhança.¹⁷

DINÂMICA MOLECULAR QUÂNTICA

Por outro lado, existe um método a qual aplica-se correções quânticas para os graus de liberdades nucleares, aos quais são inseridos em simulações de dinâmicas moleculares baseado na expressão de caminho integral de Feynman.

Matematicamente, no caso clássico, as partículas se movimentam apenas em uma dimensão espacial, ou seja, existe apenas uma trajetória a qual interliga pontos no espaço-tempo através das equações clássicas 2 e 3. Sob outra perspectiva, na mecânica quântica, outras trajetórias são permitidas, onde o deslocamento de uma coordenada inicial à final é quantificado probabilisticamente, seguindo uma distribuição de trajetórias.¹⁸

Neste, também se faz uso da aproximação de Born-Oppenheimer, entretanto, as posições nucleares podem ser “fragmentadas” em partículas fictícias, comumente chamadas de *beads*, as quais estão conectadas por potenciais harmônicos regidos por um hamiltoniano efetivo. Diante disso, o átomo, antes tratado como uma entidade localizada, aumenta seu caráter ondulatório, passando a ser um ente deslocalizado, potencialmente susceptível a efeitos quânticos relevantes, tal como o tunelamento e energia de ponto zero.¹⁹ Entretanto, a discussão desse tópico está além do escopo desse trabalho e será discutido em trabalhos futuros.

DINÂMICA MOLECULAR COM SOLVENTES

Função de Distribuição Radial de Pares – $g(r)$

Durante a dinâmica molecular com solventes é preciso analisar o ordenamento do sistema. Uma vez que a descrição de um sistema em fase líquida é possível somente em termos probabilísticos, devido ao fato de um líquido consistir de um arranjo desordenado de átomos ou moléculas. Esta análise pode ser realizada por meio do cálculo da função de distribuição radial de pares (FDRP).⁵

A função pode ser descrita como a correlação de partículas em um sistema molecular de muitas moléculas.²⁰ Para que possamos calcular, selecionamos uma partícula como origem e temos que o número médio de partículas a uma distância r e $r+dr$ é igual a $\rho g(r)dr$, sendo que $g(r)$ é a função de distribuição radial de pares.^{20,21}

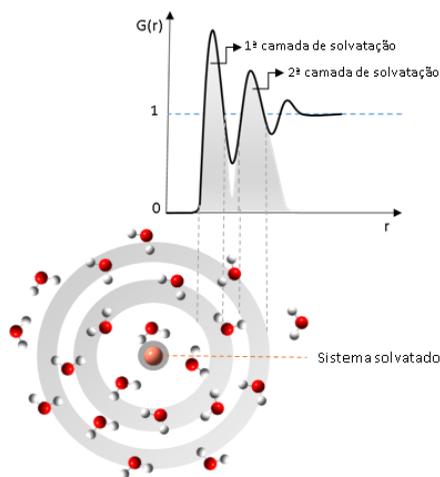


Figura 2. Figura esquemática de $g(r)$ representando os picos da FDRP e a distribuição das moléculas do líquido analisado.

Adotando-se N como número de partículas encontradas em uma camada esférica de raio r , e tendo o termo de volume como $4\pi r^2\Delta r$, podemos encontrar a equação da FDRP:

$$N(r, r+\Delta r) = \rho g(r) 4\pi r^2\Delta r \quad (8)$$

Isolando $g(r)$, temos:

$$g(r) = \frac{N(r, r+\Delta r)}{4\pi r^2\Delta r\rho} \quad (9)$$

sendo que $N(r, r+\Delta r)$ é o número médio de átomos encontrados na camada esférica e ρ é a densidade média de átomos na solução.²⁰

Tempo Médio de Residência

O tempo médio que uma partícula se mantém em uma determinada região monitorada do espaço é chamado de Tempo Médio de Residência (TMR). Essa análise de tempo em que a molécula reside em determinada região é fundamental para estudos de difusão de átomos e moléculas em uma solução.^{21,22}

Em uma análise de TMR, o tempo de residência se inicia a partir da entrada de uma partícula na primeira camada de solvatação, sendo que essa camada é delimitada pelos valores obtidos por meio dos cálculos de FDRP.²¹

Após quantificar e expor os principais métodos de dinâmica molecular e alguns de seus fundamentos, este artigo propõe guiar o leitor através de protocolos práticos para aplicação dessas metodologias teóricas, gerando arquivos de entrada (input) e saída (output) através de pacotes computacionais.

Metodologia e Procedimentos

Primeiramente, é necessário destacar que a metodologia e os procedimentos que serão apresentados neste capítulo são exclusivamente baseados em processos para dinâmicas calculadas com o uso do software CPMD.²³ Em segundo lugar, vale destacar que não focaremos no procedimento para a DME.

Sendo assim, para as simulações computacionais, recomenda-se a construção estrutural do sistema sob investigação, buscando a proximidade de estruturas geométricas e estados de energia estáveis em função aos referenciais experimentais. Esse tipo de minimização é uma pré-otimização, a qual fornece resultados sensivelmente

próximos da disposição de equilíbrio de energia, diminuindo os custos computacionais subsequentes. Este processo pode ser viabilizado através do pacote computacional packmol.^{24,25}

Após a minimização é recomendado salvar o arquivo em formato .xyz no qual está presente as coordenadas cartesianas do sistema. Este formato é necessário para a construção do input para o CPMD. Há alguns softwares que geram o arquivo .xyz com o número atômico indicando um átomo. Nesses casos é necessário substituir o número atômico pelo símbolo do átomo e também indicar na primeira linha do arquivo a quantidade de átomos do sistema, assim como na figura abaixo:

712			
C	16.386524	3.520549	2.255929
H	15.990034	4.155192	2.858474
H	16.551390	3.942789	1.410759
H	17.214753	3.204510	2.623883
C	13.626248	3.661638	0.515779
C	14.398330	3.651377	-0.623433
H	15.106434	3.052647	-0.695739
C	14.129116	4.526640	-1.666238
H	14.648699	4.521510	-2.437495
C	13.085685	5.394721	-1.534481
C	12.264314	5.423452	-0.424192
H	11.550413	6.017050	-0.366347
C	12.543612	4.539979	0.594511
C	10.693552	5.232597	1.960280
C	9.528407	4.897575	1.323992
H	9.503445	4.187514	0.723054
C	8.395252	5.630724	1.590719
H	7.595332	5.420886	1.164920
C	8.442044	6.661954	2.477665
H	7.676912	7.160126	2.651198
C	9.613110	6.964654	3.109132
H	9.637200	7.669584	3.714891
C	10.747287	6.251001	2.866508
H	11.540215	6.453143	3.306767
N	13.849891	2.835627	1.635066
H	13.361869	3.050595	2.440709
N	12.812955	6.354124	-2.606208
O	15.765691	1.406783	0.917797
O	15.070668	1.523759	3.286361
O	13.615160	6.444421	-3.521594
O	11.820587	7.054951	-2.529082
O	11.848678	4.462509	1.780802
S	15.297545	2.173844	2.032264

Figura 3. Exemplo de arquivo .xyz corrigido com os símbolos dos átomos e com a quantidade de átomos.

Após formatação do arquivo .xyz é usado um software, desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa para criar os inputs automaticamente, chamado de gqtea®. O software tem diversas outras funções além da mencionada, sendo não adequado o aprofundamento neste artigo. A utilização do gqtea não inviabiliza o processo de construção dos inputs, mas facilita significativamente. O software foi escrito em linguagem Fortran, basta ser executado e selecionado a opção correspondente à criação de input utilizando um arquivo .xyz, como demonstrado na Figura 4 e os inputs serão gerados:

```

This program is brought you by gQTEA group at UEG university. All right is reserved.

gqtea3_04

THIS PROGRAM IS USED BY QTEA GROUP AT UEG UNIVERSITY

IMPLEMENTED IN SEPTEMBER 22, 2011
REVISED IN March 30, 2013
REVISED IN April 08, 2013
REVISED IN September 02, 2013
REVISED IN September 04, 2013

REVISED IN MAY 14, 2015 BY VALTER CARVALHO SILVA

CHOOSE AN OPTION LISTED BELOW

1 - TO CREATE vmd.xyz FILE
2 - GEOMETRIC PROPERTIES ANALYSIS
3 - RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION
4 - Diffusion coefficients using the centre of molecular mass
5 - MEAN RESIDENCE TIME CALCULATION
6 - To edit the file *.evp from cp.x
7 - TO SELECT FRAMES AND BUILD GAUSSIAN INPUT FROM vmd.xyz FILE
8 - CONVERT FRACTIONAL TO CARTESIAN COORDINATES
9 - GENERATING CPMD INPUT FILE USING HOLDEN XYZ COORDINATE
10 - CONVERT *.vel FROM QE4.X TO CPMD DIPOLE FILE FORMAT TO BE USED BY FOURIER PROGRAM
11 - DYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGEN BOND
12 - DEFORMED TRANSITION STATE THEORY

```

Figura 4. Interface do gqtea®.

Como pode ser observado, deve-se utilizar a opção “9”, neste caso, para gerar os inputs. Será necessário fornecer o nome do arquivo com formato .xyz para que o software possa ler.

```

9 - GENERATING CPMD INPUT FILE USING MOLDEN XYZ COORDINATE
10 - CONVERT *.vel FROM QE4.X TO CPMD DIPOLE FILE FORMAT TO BE USED BY FOURIER PROGRAM
11 - DYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGEN BOND
12 - DEFORMED TRANSITION STATE THEORY
9

THIS PROGRAM CAN RECOGNIZE O, H, C, P, Cu, N, S, Na, F, Kr, Co ATOMS

ENTER THE INPUT FILE

nome.xyz

```

Figura 5. Opção 9 do software solicita ao leitor o nome do arquivo com formato .xyz.

Dois arquivos de inputs serão gerados após o término do processo do software. O primeiro input (cpmd_simulation.inp) é referente à simulação de dinâmica molecular que será realizada. O segundo (cpmd_wfnop.inp) se trata do input de minimização de função de onda, o qual deve ser rodado primeiro.

Após a criação dos inputs o leitor deverá decidir por alguns pontos básicos, entretanto de grande importância:

- Qual método utilizar? (1)
- Qual número de passos de dinâmica quero simular? (2)
- Qual temperatura em que acontecerá a dinâmica? (3)
- Qual funcional DFT utilizar? (4)
- Qual carga e simetria do sistema? (5)
- Qual tamanho do sistema em angstroms? (6)
- Qual pseudopotencial utilizar? (7)

Os números que foram destacados devem ser analisados pelo leitor para melhor atender sua necessidade de cálculo. Tais pontos são indispensáveis de serem analisados antes de submeter o input para ser calculado.

O último passo a ser destacado antes de submeter o input para o cálculo, é obter os pseudopotenciais referentes aos átomos e ao funcional escolhido para a dinâmica. Sem a presença destes arquivos no mesmo diretório em que o input está presente, o cálculo não irá acontecer. Caso o leitor desejar deixar os arquivos de pseudopotenciais em outro diretório, o mesmo deve ser especificado na linha de comando de submissão do cálculo por meio do argumento PP_path.

```

&INFO
COMMENTS COME HERE!

&END

&CPMD

OPTIMIZE WAVEFUNCTION
CONVERGENCE ORBITALS
1.0d-7
CENTER MOLECULE ON
PRINT FORCES ON
MEMORY BIG

SPLINE POINTS
2000

ODIIS
10
&END

&DFT
NEWCODE
FUNCTIONAL PBE 4
&END

&SYSTEM
CHARGE 5
0
SYMMETRY 5
1
ANGSTROM 6
CELL
xx.00 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0

CUTOFF
25.0

DUAL
4.0
&END

&ATOMS 7
*0 [VDE PBE].psp FORMATTED
LMAX=P
40
-0.9980 1.0180 4.8970
1.1030 1.1900 4.4560
1.8350 -0.7420 -0.0090
-1.2800 -1.0060 -3.4600
-3.0670 -1.1280 -1.7720
0.9940 3.4830 2.6130
-1.9950 -8.1520 -8.0800
-5.4250 5.1120 8.2020

```

Figura 6. Modelo do input cpmd_wfnop.inp com as numerações referentes destacadas no texto.

```

<INFO
COMMENTS COME HERE!

<END

<CPMD

MOLECULAR DYNAMICS CP 1
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEF NOSEE ACCUMULATORS LATEST
PRINT FORCES ON
MEMORY BIG

TRAJECTORY SAMPLE XYZ
5

RESTFILE
1

STORE
200

MAXSTEP 2
1000

TIMESTEP
5.0

TEMPERATURE
700.0      3

TEMPCONTROL IONS
700 50.0

NOSE IONS MASSIVE
300.0 1600.0

NOSE ELECTRONS
0.007 15000.0

NOSE PARAMETERS
3 3 3 6.000 15 4

SPLINE POINTS
2000

<END

<DFT
NEWCODE
FUNCTIONAL PBE 4
<END

<SYSTEM
CHARGE 5
0
SYMMETRY 5
1
ANGSTROM 6
CELL
xx.00 1.0 1.0 0.0 0.0 C.0

CUTOFF
25.0

DUAL
4.0
<END

<ATOMS 7
*0 NDE_PBE.psp FORMATTED
LMAX=P
40
-0.9980 1.0180 4.8970
1.1030 1.1900 4.4560
1.8350 -0.7420 -0.0090
-1.2800 -1.0060 -3.4600
-3.0670 -1.1280 -1.7720
0.9940 3.4830 2.6130
-1.9950 -8.1520 -8.0800
-5.4250 5.1120 8.2020
-7.2480 -5.8590 -1.5260

```

Figura 7. Modelo do input cpmd_simulation.inp com as numerações referentes destacadas.

Após toda organização do diretório e do input a submissão do cálculo é feita no pacote computacional CPMD. Sendo que, novamente, primeiro deve-se minimizar a função de onda e, somente após, deve-se submeter o arquivo de simulação.

Vale ressaltar que este artigo traz as informações de modo introdutório, sendo que, se necessário, o leitor deve consultar o manual online disponibilizado pelo CPMD²³ para obtenção de informações mais aprofundadas.

Resultados e Discussões

Para confirmar o término dos cálculos, o leitor pode visualizar o output do gerado pelo CPMD, assim como demonstradas na Figura 8.

```

CPU TIME : 0 HOURS 48 MINUTES 17.80 SECONDS
ELAPSED TIME : 0 HOURS 48 MINUTES 54.40 SECONDS
*** CPMD| SIZE OF THE PROGRAM IS 690032/ 963576 KBYTES ***

PROGRAM CPMD ENDED AT: Mon Nov 28 21:09:28 2016

```

Figura 8. Informações sobre o cálculo emitidas nos outputs.

Adicionalmente, o leitor poderá encontrar em seu diretório alguns arquivos provenientes das simulações de dinâmica, sendo alguns deles: *ENERGIES*, *GEOMETRY*, *GEOMETRY.xyz*, *LATEST*, *RESTART.1*, *TRAJECTORY*, *TRAJEC.xyz*.

O arquivo *ENERGIES* contém todos os valores de energia durante toda a trajetória de simulação de dinâmica. Dentre os valores estão presentes a energia cinética fictícia dos elétrons em unidade atômica, a energia de Kohn-Sham (que equivale à energia potencial de uma dinâmica clássica), energia clássica (correspondente à soma da energia de Kohn-Sham com energia cinética dos íons), e o Hamiltoniano de energia (correspondendo à soma dos valores de energia clássica com energia cinética dos elétrons). O arquivo sai pronto para uso com os respectivos valores e poderão ser analisados em softwares de análise gráfica, assim como demonstrado abaixo:

Steps	EKINECT	TEMP	EKS	ECLASSIC	EHAM	DIS	TCPU
1	9,191E-5	0,389	-1033,54987	-1032,52741	-1032,52731	1,11386E-8	24,55
2	1,5521E-4	1,526	-1033,55124	-1032,52747	-1032,52731	1,7644E-7	24,35
3	2,1106E-4	3,339	-1033,55339	-1032,52752	-1032,52731	8,7953E-7	24,29
4	3,3971E-4	5,739	-1033,55663	-1032,52767	-1032,52733	2,72634E-6	24,32
5	4,925E-4	8,645	-1033,55978	-1032,52781	-1032,52732	6,51097E-6	24,52
6	7,8178E-4	11,981	-1033,56392	-1032,52812	-1032,52734	1,3183E-5	24,29
7	0,00111	15,68	-1033,56849	-1032,52844	-1032,52734	2,38161E-5	24,3
8	0,00149	19,677	-1033,57345	-1032,52883	-1032,52734	3,95775E-5	24,3
9	0,0019	23,904	-1033,57871	-1032,52926	-1032,52736	6,16987E-5	24,99
10	0,00228	28,294	-1033,58407	-1032,52963	-1032,52735	9,14416E-5	24,29
11	0,00271	32,722	-1033,58956	-1032,53008	-1032,52737	1,30057E-4	24,29
12	0,00311	37,123	-1033,59495	-1032,53048	-1032,52737	1,7874E-4	24,28
13	0,00357	41,406	-1033,60025	-1032,53094	-1032,52737	2,38591E-4	24,29
14	0,00404	45,506	-1033,60534	-1032,53143	-1032,52738	3,10597E-4	24,3
15	0,00448	49,377	-1033,6101	-1032,53186	-1032,52738	3,9561E-4	24,27
16	0,00494	52,979	-1033,61458	-1032,53233	-1032,52739	4,9433E-4	24,29
17	0,00532	56,287	-1033,61886	-1032,53271	-1032,52738	6,0729E-4	24,3
18	0,00567	59,294	-1033,62223	-1032,53305	-1032,52739	7,34857E-4	24,28
19	0,00593	62,002	-1033,62542	-1032,53332	-1032,52739	8,77241E-4	24,28
20	0,00606	64,416	-1033,62813	-1032,53346	-1032,52738	0,00103	24,28
21	0,00617	66,542	-1033,63046	-1032,53356	-1032,52739	0,00121	24,28
22	0,00617	68,39	-1033,63233	-1032,53354	-1032,52738	0,00139	24,31
23	0,00612	69,978	-1033,63387	-1032,5335	-1032,52738	0,00159	24,28
24	0,00602	71,334	-1033,63507	-1032,53339	-1032,52738	0,00181	24,31
25	0,00586	72,483	-1033,63595	-1032,53323	-1032,52737	0,00203	24,3
26	0,00572	73,451	-1033,63665	-1032,53309	-1032,52737	0,00227	25,34
27	0,00556	74,271	-1033,63713	-1032,53292	-1032,52736	0,00252	24,28
28	0,00542	74,993	-1033,63752	-1032,53278	-1032,52736	0,00278	24,29
29	0,0053	75,668	-1033,63786	-1032,53266	-1032,52736	0,00305	24,29
30	0,00517	76,345	-1033,63819	-1032,53252	-1032,52735	0,00333	24,26

Figura 9. Arquivo ENERGIES, seus valores e curvas de energia.

Um ponto muito importante a ser considerado nas análises de energia da dinâmica é a adiabaticidade do sistema garantindo que a dinâmica está sendo simulada em uma superfície de Born-Oppenheimer. Deve-se verificar a troca entre as energias eletrônicas e nucleares do sistema. Caso haja a troca (por meio da análise do cruzamento das curvas), a dinâmica é inválida e deve-se tentar melhorar os parâmetros de minimização da função de onda para desfavorecer a troca destas energias.

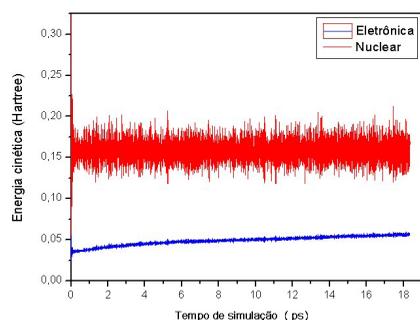


Figura 10. Representação das energias eletrônicas e nucleares do sistema, de acordo com a ABO. Para que possa ser analisado a adiabaticidade da dinâmica deve-se correlacionar a energia cinética eletrônica com a energia cinética iônica. Para tal correlação é necessário subtrair os valores da energia clássica dos valores da energia de Khon-Sham (ECLASSIC-EKS) obtendo a componente nuclear/iônica. Após a obtenção dos valores, basta plotar juntamente o valor da energia cinética eletrônica (EKINECT).

O arquivo GEOMETRY contém as atuais posições e velocidades iônicas da simulação em relação aos passos da dinâmica em unidade atômica. Enquanto que o arquivo GEOMETRY.xyz contém as mesmas informações, porém com unidade em angstroms.

O arquivo LATEST contém as informações do último arquivo de restart da dinâmica. O arquivo RESTART.1 contém os velhos e os novos arquivos para recomençar o cálculo da dinâmica.

O arquivo TRAJECTORY contém todas as velocidades e posições iônicas durante toda a trajetória da dinâmica. Enquanto que o arquivo TRAJEC.xyz contém as mesmas informações, porém no formato .xyz, o qual é compatível para visualização e análise da dinâmica.

Com o auxílio de um software de visualização, é possível visualizar a dinâmica e também obter informações da mesma, tais como comprimento de ligação entre dois átomos do sistema, valores de angulação referentes à três átomos do sistema, ângulos diedrais, assim como também superfícies de potencial eletrostático, gráficos das informações citadas, orbitais dos átomos do sistema, dentre outras funções.

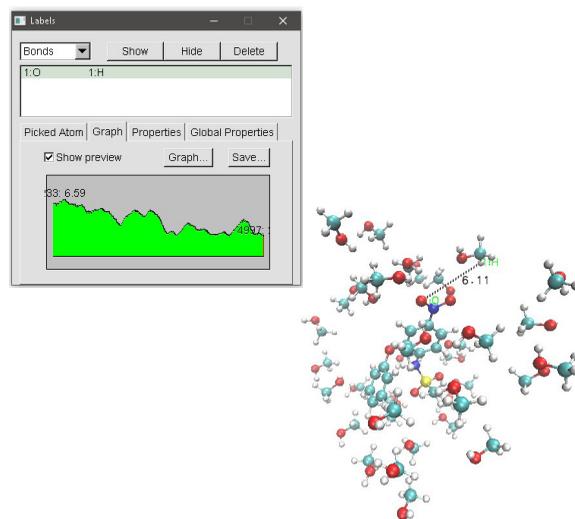


Figura 11. Representação do passo inicial da dinâmica com avaliação e caracterização gráfica de comprimento de ligação de dois átomos.²⁶

O software de visualização utilizado pelo nosso grupo de pesquisa oferece opções de exportação do gráfico de comprimento de ligação, ângulos de ligação, dentre outras propriedades geométricas, para análises mais profundas em softwares gráficos especializados.

Os resultados de dinâmica molecular sempre são tratados conjuntamente com os resultados de cálculos estáticos e ou análises de estruturas cristalográficas. Por meio de análises de propriedades geométricas é possível validar os cálculos estáticos e a dinâmica molecular comparados à(s) estrutura(s) cristalográfica(s).

Caso a dinâmica seja realizada em solução, é possível realizar algumas análises por meio dos resultados dos cálculos de dinâmica. Tais análises comprovam ou reprovam a solubilidade de uma determinada molécula em um determinado meio.

Por meio do gqtea é possível fazer as análises de FDRP e TMR, opções “3” e “5” respectivamente do software.

Os gráficos de FDRP irão delimitar as chamadas “camadas de solvatação” ou “shells de solvatação”. Tais camadas representam uma região em que consideramos perto o bastante para solvatar a molécula sob análise.

Vale ressaltar que os valores de FDRP considerados válidos para análise são superiores a 1, uma vez que por se tratar de uma função de média, deve-se observar apenas as interações acima da média da função.

A figura abaixo representa uma análise de FDRP.

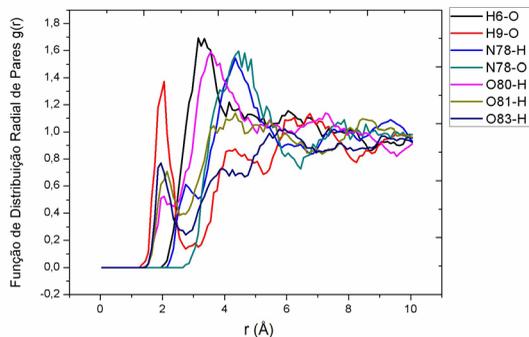


Figura 12: Representação gráfica de uma análise da FDRP.

Uma vez delimitado as camadas de solvatação das interações de interesse, parte-se para a análise de TMR, onde verifica-se por qual quantidade de tempo a molécula de solvente permanece dentro desta camada.

Se houver a presença de uma ou mais moléculas de solvente dentro da camada de solvatação por um longo período de tempo, é considerado como “solúvel” a molécula sob análise. Essa solubilidade pode ser alta ou baixa, dependendo de análises mais específicas para quantificar.

A figura abaixo apresenta a presença de várias moléculas de solvente dentro da primeira camada de solvatação durante todo o cálculo de dinâmica.

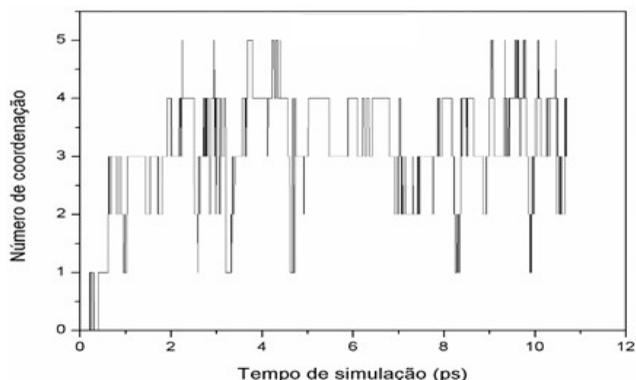


Figura 13: Representação gráfica de uma análise de TMR.

Após análises teóricas é recomendado a corroboração com resultados experimentais e vice-versa, como já mencionado previamente. Sendo assim, citando e exemplificando algumas análises - de várias possíveis a serem realizadas com dinâmica molecular - é possível verificar a importância de tal método e justificar o aumento exponencial de seu uso em trabalhos atuais.

METADINÂMICA

Para sistemas reacionais onde a barreira energética é

muita alta, o processo de dinâmica convencional necessita de muito tempo para contabilizar uma reação, processo conhecido como eventos raros. Para contornar este gargalo, logo abaixo é apresentada as etapas de cálculo da metadinâmica que força a ocorrência da reação química. O processo de submissão dos cálculos em metadinâmica se apresenta de forma análoga as etapas anteriormente descritas em CPMD. Vale a ressalva, em casos cujo o sistema exiba multiplicidade diferente do estado singlete, a necessidade do incremento da variável LSD (Local Spin-Density), que atuará no auxílio da minimização da função de onda.

```

1 &INFO
2 COMMENTS COME HERE!
3
4 &END
5
6 &CPMD
7
8 OPTIMIZE WAVEFUNCTION
9 LSD
10 CONVERGENCE ORBITALS
11 1.0d-7
12 CENTER MOLECULE ON
13 PRINT FORCES ON
14 MEMORY BIG
15
16 SPLINE POINTS
17 2000
18
19 ODIIS
20 10
21 &END
22
23 &DFT
24 OLDPCODE
25 FUNCTIONAL HCTH
26 &END
27
28 &SYSTEM
29 MULTIPLICITY
30 2
31 CHARGE
32 0
33 SYMMETRY
34 1
35 ANGSTROM
36 CELL
37 15.00 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0
38
39 CUTOFF
40 75.0
41
42 DUAL
43 4.0
44 &END
45
46 &ATOMS
47 *O_MT_HCTH.psp
48 LMAX=P
49
50 1.30226900 0.28857000 0.38185900
51 1.85245392 -0.68013403 -0.23652015
52 0.28449138 0.82050992 -0.16564740
53 -2.25968142 -0.07835769 -0.20026164
54
55 *N_MT_HCTH.psp
56 LMAX=P
57 | 1
58 -1.28719300 -0.39876200 0.33711700
59
60 &END

```

Figura 1: Modelo do input mtd_wfnop.inp para reação atmosférica NO + O₃.

Já em função do arquivo de simulação propriamente dito, deve-se notar as definições de coordenadas reacionais dos átomos, uma vez que parâmetros específicos que facilitam o processo de convergência reacional devem ser implementados. Aqui, não será discutido detalhadamente todos os parâmetros para rodar metadinâmica focando somente naqueles que são indispensáveis para a simulação. Maiores detalhes podem ser encontrados no manual online do CPMD.

```

54
55 COMMENTS COME HERE!
56
57 CUTOFF
58 75.0
59
60 DUAL
61 4.0
62 &END
63
64 &ATOMS
65 *O_MT_HCTH.psp
66 LMAX=P
67
68 1.33195358 0.36745352 0.32322415
69 1.89719331 -0.60309899 -0.27837552
70 0.31476724 0.88270519 -0.24585692
71 -2.32002895 -0.14302237 -0.16428515
72
73 *N_MT_HCTH.psp
74 LMAX=P
75 | 1
76 -1.35204824 -0.46194153 0.37060261
77
78 META DYNAMICS COLLECTIVE VARIABLE
79
80 DEFINE VARIABLES
81
82 DIFFER 1 3 5
83 END DEFINE
84
85 METASTEPNUM
86 2000
87 HILLS = 0.1 0.002
88 TUNING HEIGHT = 0.0000 0.016
89 LAGRANGE TEMPERATURE
90 200.00
91 LAGRANGE TEMPCONT
92 200.00 100.00
93 MAXSTEPNUM INTERMETA
94 50
95 MINSTEPNUM INTERMETA
96 50
97 OLDPCODE
98 FUNCTIONAL HCTH
99 &END
100
101 &SYSTEM
102 MULTIPLICITY
103 2
104
105 CHANGE
106 0
107 SYMMETRY
108 1
109 ANGSTROM
110 CELL
111 15.00 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0

```

Figura 2: Modelo do input mtd_simulation.inp para a evolução temporal da reação NO + O₃.

Destacamos três principais variáveis que atuarão de forma enfática no progresso reacional. A primeira está relacionada com as variáveis coletivas (quantitativamente e qualitativamente). As coordenadas de reações podem ser implementadas em função de várias coordenadas ou somente uma. A variável Differ, empregada no exemplo exposto para reação do O₃ com NO, será o primeiro caso analisado.

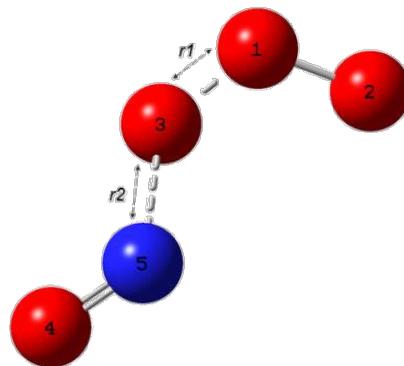


Figura 3: Estrutura das espécies reagentes com numeração atômica adotada nos cálculos.

Considerando a transferência do átomo de oxigênio (Figura 3), a escolha por uma variável definida como coordenada de reação (Δr), sendo a diferença da quebra da ligação, r_2 , dado pela ligação N5---O3, e a formação da ligação, r_1 , dado pela ligação O3---O1, comumente consegue descrever a etapa reativa. Quando $\Delta r < 0$, representa a condição dada por reagentes e $\Delta r > 0$, evidencia a formação do produto.

Considerando o input de cálculo do CPMD, o parâmetro “Hills” está relacionado ao formato das funções gaussianas que serão acopladas ao sistema. O primeiro termo define a largura da função, e o segundo está vinculado à altura da mesma.

O último indicador em destaque é o “Maxkinen”, ao qual representa a energia cinética máxima que os elétrons podem adquirir para que não ocorra uma violação na superfície de Born-Oppenheimer no estado fundamental.

Após a conclusão das etapas descritas genericamente, há uma necessidade de tratamento mediante ao código Vreco.inp disponível no pacote CPMD, mediante o levantamento de gráficos e superfícies energéticas.

Tomando como referência a reação exemplificada anteriormente, pode-se fazer a análise da energia livre de Helmholtz (F) em função da coordenada de reação (Δr).

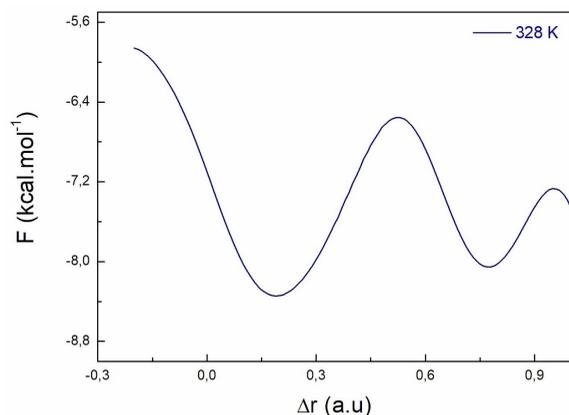
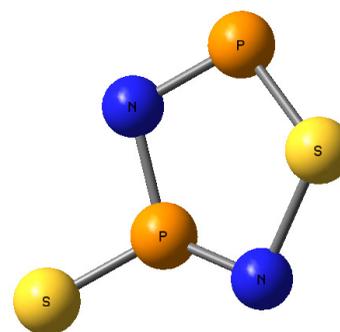


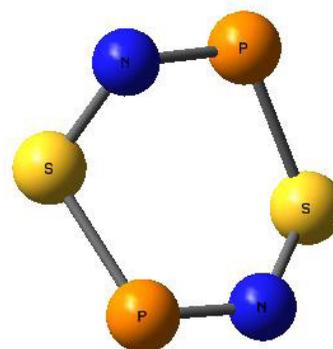
Figura 4: Curvas de energia livre para o processo de degradação do ozônio.

Por definição, e adotando aproximações, mediante ao perfil apresentado, pode-se pontuar a região do complexo ativado ($\Delta r \sim 0,5$), podendo-se levantar a altura de barreira. Os poços indicam pontos de mínima energia e podem ser caracterizados como reagentes e produtos do processo reativo.

Para avaliar mais de uma variável dinamicamente, tomamos o exemplo da abertura de um anel inorgânico específico, onde observações experimentais identificavam a formação de um anel de cinco membros²⁷.



Produto



Reagente

Figura 5: Reagente e produto do processo de isomerização de um anel inorgânico de seis membros em um anel de cinco membros.

Este processo é regido mediante a quebra da ligação N-S, que por consequência potencializava a formação da ligação N-P. Esse processo reativo pode ser representado através do levantamento energético dos parâmetros geométricos sob análise. O maior poço energético representa o produto e os poços intermediários representam os intermediários que levam a formação do produto.

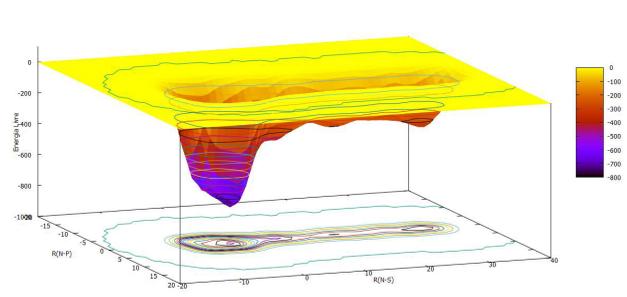


Figura 6: Superfície de energia livre considerando as coordenadas reativas: distâncias $R(N-P)$ e $R(N-S)$.

Conclusões

Esta comunicação apresentou de forma resumida um guia básico sobre algumas das principais dinâmicas moleculares, sendo que, especificamente, o guia é válido apenas para o CPMD, como já mencionado previamente.

Espera-se que o leitor tenha compreendido, mesmo que de maneira generalizada, a construção de um input, os comandos de cálculo e algumas possíveis análises provenientes dos cálculos de dinâmica molecular.

É acompanhado o crescimento exponencial do uso de dinâmica molecular nos dias atuais em pesquisas e é importante ter uma visão sobre o assunto e suas aplicabilidades.

A presente comunicação, sendo assim, será uma ferramenta auxiliar para os leitores, bem como uma breve fonte de informações. É incentivado o aprofundamento do leitor por meio dos artigos citados neste.

Referências Bibliográficas

- Borges, A. W. F. Estudo da estrutura eletrônica do $RuCl_2$ e $RuCl_3$ em solução aquosa utilizando dinâmica molecular de Car-Parrinello. 81 (2011).
- COUTINHO, N. . Sobre a Origem da Energia de Ativação Negativa na Taxa de Reação do $OH + HBr$: Estudo do Comportamento Não-Arrhenius Usando Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer. (2014).
- Mueller, M. R. & Truhlar, D. G. Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations. *Physics Today* 55, (2002).
- Namba, A. M., Da Silva, V. B. & Da Silva, C. H. T. P. Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclat. Quim.* 33, 13–24 (2008).
- Toledo, E. M. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA CURCUMINA NO VÁCUO USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO. Programa Pós-graduação Strict. Sensu em Ciências Mol. 1, 94 (2013).
- Stillinger, F. H. & Rahman, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 60, 1545–1557 (1974).
- Ehrenfest, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Phys.* 45, 455–457 (1927).
- Marx, D. & Hutter, J. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. *Modern methods and algorithms of quantum ...* 1, (2000).
- Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* 389, 457–484 (1927).
- Car, R. & Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471–2474 (1985).
- Martiniano, H. F. M. C. Dinâmica Molecular Ab Initio: Aplicações ao Estudo de Propriedades Eletrônicas de Sistemas Moleculares. (2012). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Yang, P. Car-Parrinello Molecular Dynamics : Final Project. 1–20 (2015).
- Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138 (1965).
- Li, X., Tully, J. C., Schlegel, H. B. & Frisch, M. J. Ab initio Ehrenfest dynamics. *J. Chem. Phys.* 123, 1–7 (2005).
- Kumar, P. P., Kalinichev, A. G. & Kirkpatrick, R. J. Dissociation of carbonic acid: Gas phase energetics and mechanism from ab initio metadynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 126, (2007).

16. Laio, A. & Gervasio, F. L. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports Prog. Phys.* 71, 126601 (2008).
17. Barducci, A., Bonomi, M. & Parrinello, M. Metadynamics. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1, 826–843 (2011).
18. Roepstorff, G. Path Integral Approach to Quantum Physics. (Springer Verlag, 1996).
19. Tuckerman, M. E. & Martyna, G. J. Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications. *J. Phys. Chem. B* 104, 159–178 (2000).
20. Madeira, L. & Vitiello, S. A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais. *Rev. Bras. Ensino Física* 34, 7 (2012).
21. SANTIN, L. G. Estudo Teórico das Propriedades Geométricas da Curcumina em Metanol Usando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Programa Pós-graduação Strict. Sensu em Ciências Mol. 1, 105 (2014).
22. Agmon, N. The residence time equation. *Chem. Phys. Lett.* 497, 184–186 (2010).
23. CPMD. Car-Parrinello Molecular Dynamics Manual: An ab initio Electronic Structure and Molecular Dynamics Program. 202 (2015).
24. Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G. & Martínez, J. M. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* 30, 2157–2164 (2009).
25. Martínez, J. M. & Martínez, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *J. Comput. Chem.* 24, 819–825 (2003).
26. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* 14, 33–8, 27–8 (1996).
27. Zeng, X. et al. SN2P2: A neutral five-membered sulfur-pnictogen(III) ring. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54, 1327–1330 (2015).

Flavio O. S. Neto, Hugo G. Machado, Eduardo C. Vaz, Yago S. Silva e Valter H. Carvalho-Silva*

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Caixa Postal 459, 75001-970, Anápolis, Goiás, Brasil

*E-mail: fatioleg@gmail.com

Métodos de Remoção do Antibiótico Amoxicilina em Solução via Hidrólises Ácida e Alcalina

Taynara A. P. de Sá, Jerônimo R. O. Neto & Thiago S. S. Ribeiro

Os efluentes industriais gerados pelas indústrias podem causar sérios danos ao meio ambiente, se descartados indevidamente. Esses resíduos líquidos devem passar por processos de tratamento antes de serem liberados para os corpos receptores. As indústrias farmacêuticas geram efluentes com alta carga orgânica poluidora, destacando-se os antibióticos. O tratamento dos efluentes contendo antibióticos deve ser realizado de forma específica para que não prejudique os cursos de água e logo a fauna, a flora e a população de modo geral. Este trabalho teve como objetivo avaliar as melhores condições de hidrólise para promover a inativação do antibiótico amoxicilina em solução aquosa. Para esta avaliação foram realizados testes com variação de pH e tempo de exposição às condições estudadas, sendo analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/CLAE). Em relação ao tipo de hidrólise, verificou-se que a hidrólise alcalina se sobressai, sendo mais indicada. Os resultados obtidos sugerem que o método mais eficaz para o tratamento de efluentes industriais farmacêuticos contendo amoxicilina é a hidrólise alcalina em um pH de 12,5 e tempo de hidrólise de 60 minutos.

Palavras Chave: *Efluentes Industriais; Antibióticos; Amoxicilina; Hidrólise; CLAE.*

Industrial effluents generated by industries, if improperly disposed of, can cause serious damage to the environment. These liquid wastes must undergo treatment processes before they are released to the recipient bodies. Pharmaceutical industries generate effluents with high polluting organic load, especially antibiotics. The treatment of the effluents containing antibiotics must be carried out in a specific way so that it does not harm the water courses and soon the fauna, flora and the population. This work aimed to evaluate the best hydrolysis conditions to promote the inactivation of the antibiotic amoxicillin in aqueous solution. For this evaluation were made tests with pH variation and time of exposure to the studied conditions, being analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). In relation to the type of hydrolysis, whether acid or alkaline, it was verified that the alkaline hydrolysis protrudes, being more indicated. The results obtained suggest that the most effective method for the treatment of pharmaceutical industrial effluents containing amoxicillin is alkaline hydrolysis at pH 12.5 and hydrolysis time of 60 minutes.

Keywords: *Industrial Wastewater; Antibiotics; Amoxicillin; Hydrolysis; HPLC.*

Introdução

Um dos grandes problemas das indústrias é a geração de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos) oriundos dos processos de produção, lavagens de equipamentos e sanitários de funcionários. Estes resíduos devem ser descartados de forma adequada para que não causem danos drásticos ao meio ambiente (ARAUJO, et al., 2008).

Os resíduos líquidos produzidos pelas indústrias são denominados efluentes industriais líquidos que possuem alta carga poluidora e se lançados aos corpos hídricos afetam suas características de forma negativa. Então faz-se necessário o tratamento prévio destes rejeitos utilizando-se processos, tanto físico-químicos quanto biológicos, variando de acordo com o tipo de poluente presente, para que este possa ser despejado de acordo com a determinação da legislação (FERREIRA, 2015).

Cada indústria aplica o tratamento conveniente com o efluente a ser tratado para que assim, possa se obter ao final do processo, um melhor resultado que não prejudique o meio ambiente em geral. A indústria farmacêutica gera efluentes com diversos tipos de poluentes, destacando-se os antibióticos. Os despejos contendo antibióticos se lançados aos corpos receptores sem um tratamento prévio pode causar danos ao meio ambiente e logo à população (FAVARETTO et al., 2015).

A grande problemática dos antibióticos é que eles são recalcitrantes, possuindo biodegradabilidade muito baixa, o que ocasiona danos no meio ambiente, contaminando os recursos hídricos e também viabilizando o surgimento de microrganismos superresistentes (AQUINO, et al., 2013).

Dentre os métodos que podem ser utilizados na indústria farmacêutica para o controle de antibióticos estão os processos oxidativos avançados (POA) e as hidrólises ácida e alcalina (FRAU et al., 1996).

Diante ao exposto, este trabalho tem por objetivo analisar as melhores condições para a inativação do antibiótico amoxicilina via hidrólise, a fim de se propor uma aplicação, mais eficaz e viável, em Estações de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEs) de indústrias farmacêuticas, visando melhorar também as condições de lançamentos de efluentes industriais nos corpos d'água.

Metodologia

As análises quantitativas das amostras de amoxicilina, após os testes de inativação, foram realizadas via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), no laboratório do Núcleo de Estudos e Pesquisas Tóxico-Farmacológicas (NEPET) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás (UFG) em Goiânia – GO. Em todas as análises, utilizou-se um pHmetro da marca HANNA, modelo pH21, calibrado antes da realização de cada um dos testes.

Após a realização dos testes foram coletadas alíquotas de 1mL, colocado no **vial** e condicionado ao CLAE, da marca Shimadzu (modelo LC-20AT Prominence), com uma coluna C18 (150x4,6mm; 5 μ m), fase móvel com Ácido fórmico (0,2%) e Acetonitrila com proporção de 92:8, tempo de retenção de 3,5 minutos, tempo de corrida de 6 minutos, fluxo de 1mL min⁻¹, forno à 30°C, comprimento de onda de 232 nm, amostra de 10 mg L⁻¹ e volume de 20 μ L.

TESTE DA VARIAÇÃO DO PH ALCALINO

Foi preparada uma solução de amoxicilina com concentração igual a 10 mg L⁻¹ e verificado seu pH inicial que foi de 8,34. Após essa verificação, foram retiradas alíquotas da solução e colocadas em quatro béqueres, ajustando-se seus pHs como indicado na Figura 1 com a adição de uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol.L⁻¹.

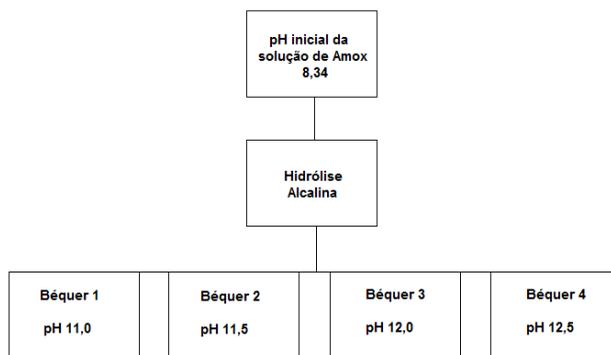


Figura 1. Fluxograma da variação dos pHs alcalinos.

TESTE DE VARIAÇÃO DO PH ÁCIDO

Semelhantemente, foram retiradas alíquotas da solução de amoxicilina com pH inicial igual à 8,34, colocadas em dois béqueres e ajustadas aos seguintes pHs ácidos mostrados pela Figura 2 com a adição de uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹.

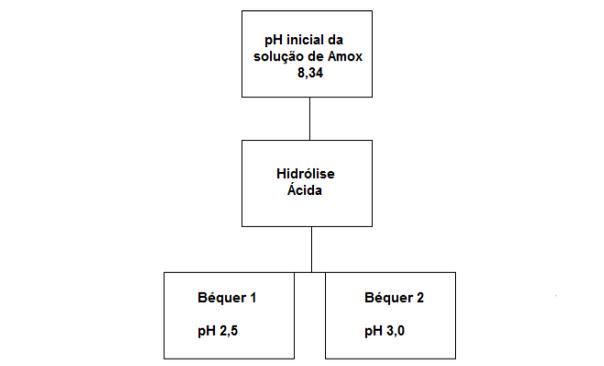


Figura 2. Fluxograma da variação de pH ácido.

TESTE DO TEMPO DE HIDRÓLISE

Logo após os ajustes dos pH's para a realização dos testes de hidrólises, verificou-se o tempo ideal de exposição para a inativação da amoxicilina, através da coleta de amostras em intervalos de 1, 5, 10, 15, 20, 30 minutos, conforme mostram as Figuras 3 e 4.

Para os testes em pH's alcalinos, as soluções foram neutralizadas antes de serem condicionadas ao CLAE, pois a coluna utilizada limita seu uso entre o pH 2,0 a 10,0.

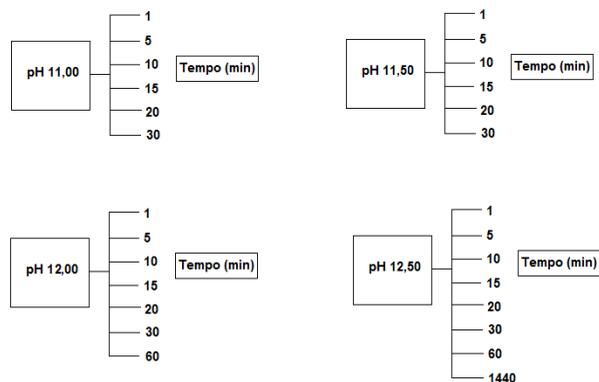


Figura 3. Fluxograma pHs alcalinos e seus determinados tempos de exposição a hidrólise básica.

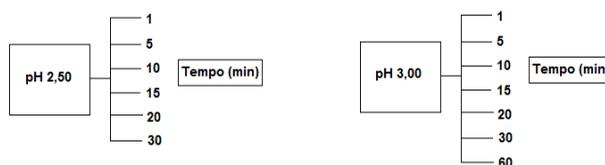


Figura 4. Fluxograma dos pHs ácidos e seus determinados tempos de exposição a hidrólise ácida.

CURVA DE CALIBRAÇÃO

Foram preparadas soluções de Amoxicilina nas seguintes concentrações para a confecção do gráfico da curva de calibração: 0,1 mg L⁻¹; 0,5 mg L⁻¹; 1,0 mg L⁻¹; 2,5 mg L⁻¹; 5 mg L⁻¹; 10 mg L⁻¹; 25 mg L⁻¹; 50 mg L⁻¹; 100 mg L⁻¹.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos foram quantificados através do equipamento Cromatografia Líquido de Alta Eficiência (CLAE), situado no Laboratório da Faculdade de Farmácia da UFG em Goiânia-GO.

TESTE DE VARIAÇÃO DO PH ALCALINO

A hidrólise alcalina do anel β-lactâmico foi feita a partir da exposição das alíquotas retiradas da solução de Amoxicilina (Amox) em pH alcalino, onde cada béquer com a solução foi submetido ao pH demonstrado na metodologia, através da adição de uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹.

TESTE DE VARIAÇÃO DO PH ÁCIDO

Com o pH inicial da solução de Amox sendo 8,34, cada alíquota retirada foi condicionada para a realização da hidrólise ácida com os pHs 2,5 e 3 através da adição de uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹.

TESTE DO TEMPO DE HIDRÓLISE

O teste do tempo de hidrólise foi realizado determinando o melhor tempo de exposição à hidrólise ácida e alcalina para cada faixa de pH. A partir da medida de intensidade do pico dado nos gráficos de quantificação em CLAE, conseguiu-se analisar o melhor tempo de hidrólise com maior inativação da amostra de Amox.

Nos gráficos mostrados pelas figuras a seguir o pico de intensidade observado em torno de 4 minutos de corrida é referente à molécula de Amoxicilina, e supõe-se que o pico de intensidade em torno de 3,5 minutos seja um intermediário da hidrólise do anel β -lactâmico e que pico por volta de 3 minutos seja a formação do produto de inativação, ou seja, o anel β -lactâmico já hidrolisado.

O gráfico da Figura 5 mostra os resultados da exposição da solução de Amox ao pH 11.

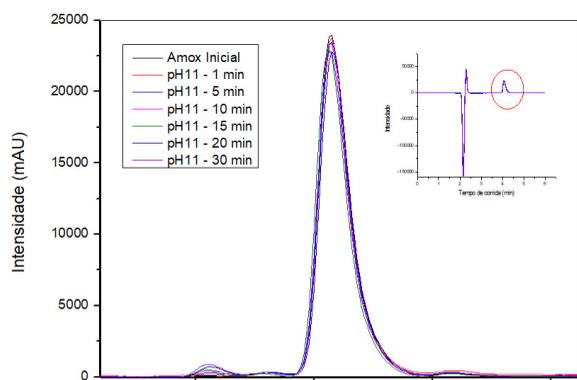


Figura 5. Gráfico da inativação da Amoxicilina em solução no pH 11.

Fonte: Autor. Análise realizada em cromatógrafo Shimadzu, equipado com coluna C18 (150x4,6mm; 5 μ m), 232nm.

Observou-se que no pH 11 até 30 minutos, não há uma inativação significativa da molécula de Amox, pois o pico em 4 minutos de corrida continua com alta intensidade. Verificou-se também que a maior inativação ocorre em 30 minutos, observando a formação do possível intermediário do processo de hidrólise em torno em tempo de 5 minutos de hidrólise.

Os resultados dos testes com pH 11,5 estão mostrados na Figura 6. Notou-se uma pequena inativação da amostra de Amox em 30 minutos, porém não suficiente para a remoção total do antibiótico em solução, pois o pico de intensidade continua alto mesmo após esse tempo de análise. No gráfico observou-se o surgimento em 5 minutos de hidrólise do possível intermediário da reação.

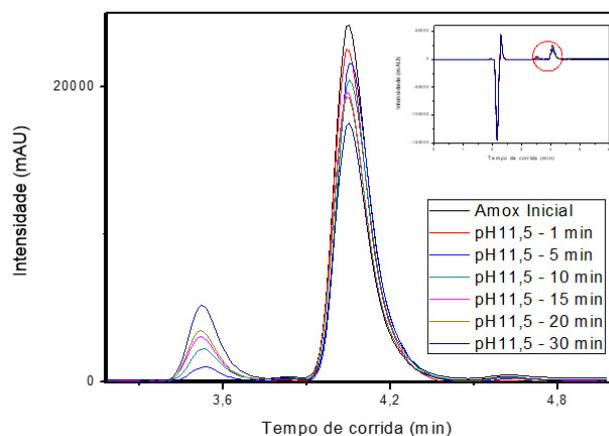


Figura 6. Gráfico da inativação da Amoxicilina em solução no pH 11,5.

As análises da hidrólise alcalina em pH 12 estão demonstradas no gráfico da Figura 7, onde foi possível observar a redução do antibiótico Amoxicilina já em 1 minuto e em 60 minutos tem-se o melhor tempo da inativação da molécula, porém o pico de intensidade continua suficientemente alto indicando que não houve inativação total da molécula. Notou-se o surgimento do suposto intermediário da reação de hidrólise já em 1 minuto de hidrólise e a formação do possível produto de inativação em 10 minutos de hidrólise.

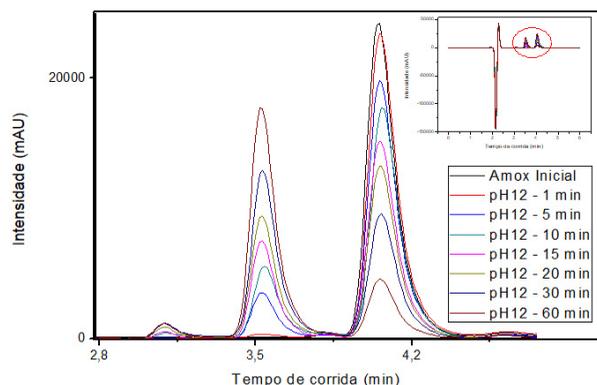


Figura 7. Gráfico da inativação da Amoxicilina em solução no pH 12.

Fonte: Autor. Análise realizada em cromatógrafo Shimadzu, equipado com coluna C18 (150x4,6mm; 5 μ m), 232nm.

Na Figura 8 tem-se o gráfico da inativação da Amox em pH alcalino de 12,5. Foi possível verificar a completa redução do pico de intensidade em 60 minutos de hidrólise que aponta a completa inativação da Amoxicilina. Verificou-se também a formação do hipotético intermediário de inativação sendo formado em 1 minuto de hidrólise e em 10 minutos de hidrólise observou-se a formação do suposto produto de inativação da molécula.

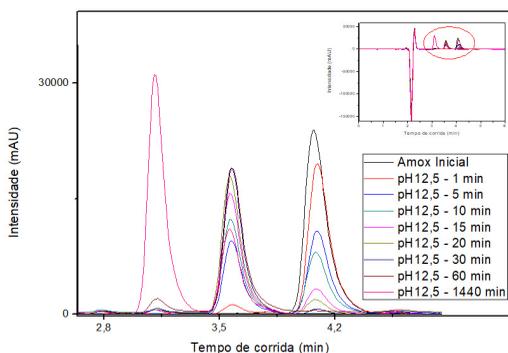


Figura 8. Gráfico da inativação da Amoxicilina em solução no pH 12,5.

Fonte: Autor. Análise realizada em cromatógrafo Shimadzu, equipado com coluna C18 (150x4,6mm; 5µm), 232nm.

Na hidrólise ácida em pH de 2,5 tem-se o gráfico representado na Figura 9, em que é possível notar uma pequena redução do pico de intensidade da amostra de Amox em 30 minutos de hidrólise. Essa redução não foi significativa para a inativação do antibiótico, pois o pico de intensidade ainda se apresenta muito alto após os tempos de análises.

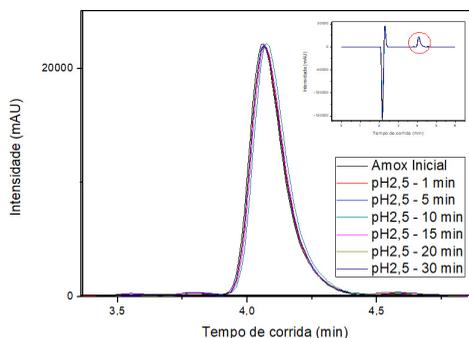


Figura 9. Gráfico da inativação da Amoxicilina em solução no pH 2,5.

Fonte: Autor. Análise realizada em cromatógrafo Shimadzu, equipado com coluna C18 (150x4,6mm; 5µm), 232nm.

A Figura 10 demonstra o gráfico da inativação da molécula de Amox em pH ácido 3 onde é possível observar uma pequena inativação da Amoxicilina em 60 minutos, porém essa inativação não é considerável para a remoção total da molécula, pois o pico de intensidade ainda se apresenta muito alto.

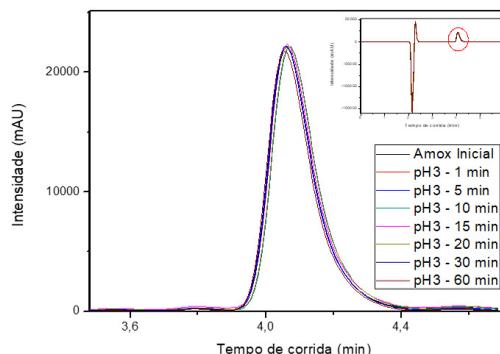


Figura 10. Gráfico da inativação da Amoxicilina em solução no pH 3.

Fonte: Autor. Análise realizada em cromatógrafo Shimadzu, equipado com coluna C18 (150x4,6mm; 5µm), 232nm.

Com o intuito de se realizar um comparativo entre todas as situações analisadas, é que a Figura 11 mostra a relação dos melhores tempos de hidrólises de cada pH.

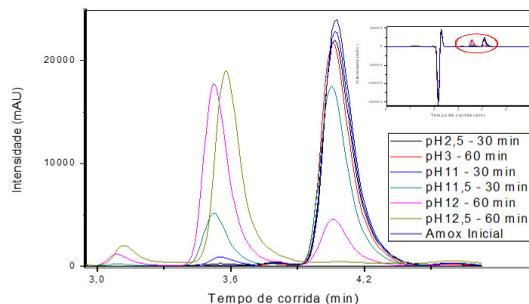


Figura 11. Gráfico com os melhores tempos de inativação da Amoxicilina em solução de cada pH.

Fonte: Autor. Análise realizada em cromatógrafo Shimadzu, equipado com coluna C18 (150x4,6mm; 5µm), 232nm.

Através do gráfico foi possível avaliar a eficácia de cada pH em seus melhores tempos de hidrólise. Os pHs 2,5 e 3 da hidrólise ácida e pH 11 da hidrólise alcalina foram os menos efetivos na inativação da Amoxicilina, visto que houve pouca redução do pico em 4,0 minutos de corrida, atribuído à molécula de Amox. Com isso verificou-se inapropriada a utilização do método de hidrólise ácida e alcalina com pH 11 em Estações de Tratamento de Efluentes de indústrias farmacêuticas por ter baixa eficiência na remoção da Amoxicilina.

Já nos testes que utilizaram os pHs 11,5 e 12 notou-se a redução do pico em 4,0 minutos de corrida, atribuindo-se à inativação do antibiótico em solução, nos melhores tempos de hidrólises, porém não de forma total, o que indica que seria inviável a aplicação deste método nesse pHs em indústrias contendo Amoxicilina em seus efluentes, pois necessitaria de um tempo maior de hidrólise na inativação total da molécula de Amox.

Na hidrólise alcalina com pH 12,5 em 60 minutos de testes ocorreu a inativação total da molécula de Amox observado através da redução completa do pico em 4,0 minutos de corrida, atribuído à molécula de Amoxicilina. Diante disso verificou-se que a hidrólise alcalina com pH 12,5 em 60 minutos seriam as condições mais apropriadas para a aplicação em indústrias farmacêuticas.

Para a determinação das concentrações finais da Amox em solução após os testes de inativação, foi confeccionado um gráfico da curva de calibração, mostrado na Figura 12.

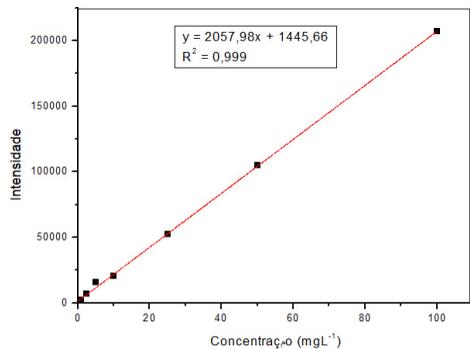


Figura 12. Gráfico da curva de calibração.

Com a equação da reta obtida a partir de curva de calibração, com concentrações de Amoxicilina de 0,1 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹, foi possível calcular a concentração do antibiótico após os testes de hidrólises em seus melhores tempos e as porcentagens de remoção, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Relação da concentração da Amoxicilina antes e depois das hidrólises em seus melhores tempos.

pH e melhor Tempo de Hidrólise	Concentração (mgL ⁻¹)	Remoção
Amox Inicial	10,9	-
pH 11 - 30 min	10,3	5,5%
pH 11,5 - 30 min	7,1	34,5%
pH 12 - 60 min	1,4	87,0%
pH 12,5 - 60 min	0,0	100,0%
pH 2,5 - 30 min	9,8	10,0%
pH 3 - 60 min	9,4	14,1%

A Figura 13 mostra a porcentagem de remoção da Amoxicilina em cada pH.

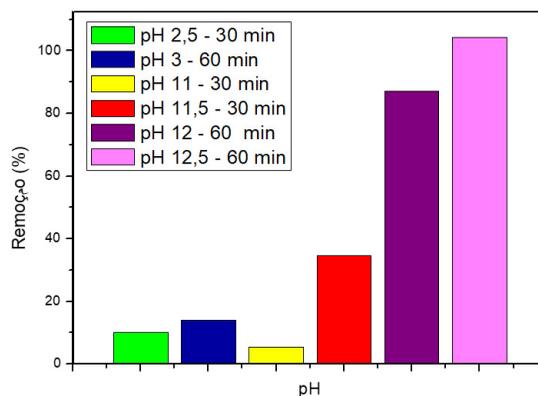


Figura 13. Gráfico em barras da relação dos pHs e suas porcentagens de remoção da molécula de amoxicilina.

Notou-se novamente que os pHs 2,5, 3 e 11 não foram eficazes na inativação da molécula de Amox com porcentagem de remoção de 10%, 14,1% e 5,5% respectivamente, sendo muito baixas quando comparadas aos valores das outras condições estudadas.

No pH 11,5 houve remoção de 34,5% de Amox. Em pH 12 a remoção da foi de 87%, que é bastante eficiente, porém necessitaria de um maior tempo para a total remoção do antibiótico estudado, o que inviabilizaria a utilização em uma indústria que utiliza processos contínuos de tratamentos de efluentes. Já no pH 12,5 houve a remoção de 100% da molécula de amoxicilina em 60 minutos de exposição, tornando então este método mais eficaz e apropriado para a aplicação em futuras estações de tratamento de efluentes industriais.

Em relação à hidrólise ácida, além dos baixos valores de inativação de amox em solução, deve-se levar em consideração que a utilização de pHs baixos em altas concentrações pode ocasionar a corrosão de tubulações e tanques metálicos da estação.

Já o uso da hidrólise alcalina é viável em ETE's de indústrias contendo amoxicilina visto que não danifica os equipamentos do processo. Além disso, o método é eficiente em pH 12,5 e tempo de hidrólise de 60 minutos, observado nestas condições o menor tempo de exposição à hidrólise e menor gasto de soluções alcalinas, gerando um menor custo. A utilização de pHs inferiores à 12,5 acarreta um maior tempo de exposição e pHs acima de 12,5 necessitam de uso de soluções alcalinas mais concentradas ou em maior quantidade o que leva à um gasto financeiro maior, sendo inviável para uma indústria que busca sempre custo benefício mais adequado.

Conclusões

Foi realizada a avaliação do melhor método para a inativação de amoxicilina via hidrólise ácida e alcalina e verificação do melhor pH e tempo de hidrólise para a total inativação do antibiótico estudado.

A hidrólise ácida analisada nos pHs 2,5 e 3 não foi efetiva visto que não foi alcançada a inativação total da molécula de amoxicilina mesmo em tempos altos de hidrólise, então sua utilização seria inviável em indústrias tanto pela pouca eficiência do método quanto pela possível danificação que pHs ácidos ocasionam nos equipamentos metálicos dos processos.

A hidrólise alcalina com pH 12,5 e tempo de 60 minutos

foi a técnica mais eficiente visto que utiliza menor tempo para a total remoção da amoxicilina, observando 100 % de inativação. O estudo de metodologias de remoção de antibióticos em efluentes industriais é de grande relevância para proporcionar às indústrias farmacêuticas o método mais eficaz e viável evitando desperdícios econômicos e de tempo.

Sugere-se para trabalhos futuros a determinação dos intermediários do processo de hidrólise, verificando-se também suas ações antibióticas e suas possíveis toxicidades.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Análise Instrumental da UEG, CCET.
Ao Laboratório NEPET-UFG.

Referências Bibliográficas

1. Almeida, E., Assalin, M.R., Rosa, M.A., Dúran, N. Wastewater treatment by oxidation with ozone. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Química Nova, v.27, nº5, p.818-824, **2004**.
2. Aquino, S.F.; Brandt, E.M.F.; Chernicharo, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 18, n. 3, p. 187-204, **2013**.
3. Araújo, B.C.S.; Silva, J.M.B.; Wada, R.; Filho, S.R.O. Tratamento de efluentes industriais. Revista Ciências do Ambiente On-line, v.04, nº02, **2008**.
4. Baptistucci, C.B. Inativação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, **2012**.
5. Brasil, Associação Brasileira De Normas Técnicas. NBR- 9800: Critérios para Lançamento de Efluentes Líquidos Industriais no Sistema Coletor Público de Esgoto Sanitário. Rio de Janeiro, **1987**.
6. Brasil, Resolução Conama Nº 357, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 17 de março de **2005**.
7. Brasil, Resolução Conama Nº 430, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 13 de maio de **2011**.
8. Deshpande, A.D.; Baheti, K.G.; Chatterjee, N.R. Degradation of β -lactam antibiotics. Current Science, v.87, nº12, **2004**.
9. Dezotti, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de

efluentes líquidos. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UF RJ, v.05, p. 360, Editora E-papers, **2008**.

10. Favaretto, D.P.C.; Brião, V.B.; Colla, L.M.; Hemkemeier, M. Análise técnica do processo de tratamento de efluentes de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS. Revista CIATEC-UPF, v. 7, n. 2, p. 18-30, **2015**.
11. Ferreira, E.F. Análise dos Processos e Grau de Tratamento dos Efluentes Industriais: No segmento de laticínios e tabacos. e-RAC, v.05, n. 1, **2015**.
12. Ferreira, J.A.M. Tratamento de efluentes.. VIII Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa. Jaguariúna –SP, 2003. Disponível em <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/tratamentoeffluentes.pdf>> página acessada em 05 de julho de **2015**
13. Frau, J.; Coll, M.; Donoso, J.; Muñoz, F.; Vilanova, B.; Garcia-Blanco, F. Alkaline and acidic hydrolysis of the β -lactam ring. *Electronic Journal Of Theoretical Chemistry*, v. 2, p. 56-65 (1997). **1996**.
14. Nogueira, R.; Trovó, A.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A.; Malato, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-fenton process – Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, n°45, p.1394-1402, 2011.
15. Pereira, R.S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH – UFRGS*. v.1, n.1, p. 20-36, 2004. Disponível em <<http://www.abrh.org.br/informacoesrhr.pdf>> página acessada em 30 de junho de **2015**.
16. Rocha J.S.; Vargem, D.S.; Santos, W.; Ferreira, G.F.; Vieira, E.F.; Menezes, E.D. Inativação por hidrólise alcalina de antibióticos β -lactâmicos, cefalosporínicos e penicilâmicos. *Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde*, v. 17, n. 1, p. 19-31. Universidade Anhangera, Campo Grande, **2013**.
17. Silva, F.K.; Eyng, J. O tratamento de águas residuais de indústria de laticínios: Um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com o sistema convencional de lagoas. *Revista gest. Sust. Ambiental*, v.01, n°02, p.4-22. Florianópolis, **2013**.
18. Vasconcelos, N.F.; Pinheiro, J.A.; Brígida, A.I.S.; Filho, M.S.M.S.; Rosa, M.F. Otimização do processo de obtenção de nanocelulose do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida. *Embrapa Instrumentação, Universidade Federal do Ceará. São Carlos – SP*, **2013**.
19. Vasconcelos, O.M.S.R. Inativação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica. *Dissertação de pós-graduação, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG*, **2011**.
20. Von Sperling, M. Princípio de tratamento de águas residuárias. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Editora UFMG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Universidade Federal de Minas Gerais – MG, **2005**.

Taynara A. P. de Sá¹, Jerônimo R. O. Neto³ & Thiago S. S. Ribeiro^{1,2}

¹ Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas. BR-153, 3105 - Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis - GO, 75132-903.

² Faculdade Metropolitana de Anápolis – FAMA. Av. Fernando Costa, 49 - Vila Jaiara St. Norte, Anápolis - GO, 75064-780

³ NEPET - Núcleo de Estudos e Pesquisas Tóxico-Farmacológicas, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Goiás. Rua 240, esquina com 5ª Avenida, s/n, Setor Leste Universitário CEP: 74605-170, Goiânia/ Goiás - Brasil.

*E-mail: thiago_cunha@hotmail.com

Âodos de PbO₂ Eletrodepositados sobre Titânio

Ana Paula M. Rodrigues & Mauro C. Lopes

O titânio é utilizado como substrato pelas suas características de resistência à corrosão, mesmo em potenciais elevados, devido à formação da camada de óxido em sua superfície. Todavia, esta camada é bastante resistiva à passagem de corrente na direção anódica, o que faz com que ocorra um bloqueio do eletrodo quando atinge uma espessura da ordem de nanômetros. As observações microscópicas mostram que a deposição ocorre preferencialmente em certos planos cristalográficos do Ti levando a formação de filmes altamente porosos e pouco aderentes. A eletrodeposição é dependente da orientação cristalográfica e indica que o fenol oxide diretamente pelo PbO₂.

Palavras chave: *óxido de chumbo (PbO₂); dióxido de titânio (TiO₂); eletropolimento; eletrodeposição; microscopia; microestrutura;*

Titanium is used as a substrate considering its corrosion resistance characteristics, even in high potentials due to the formation of the oxide layer on its surface. However, this layer is resistant to current passage in the anodic direction, which causes an electrode blockage to occur when it reaches a thickness of the order of nanometers. Microscopic observations show that the deposition occurs preferably in certain crystallographic planes leading to formation of highly porous and little adherent films. The electrodeposition is dependent on crystallographic orientation and indicates that phenol oxidizes directly by PbO₂.

Keywords: *lead oxide (pbO₂); titanium dioxide (tio₂); polishing; electroplating; microscopy; microstructure.*

Introdução

Os processos de oxidação eletroquímica são muito utilizados e recentes pesquisas mostram aplicações dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis na degradação de compostos poluentes¹. A tecnologia eletroquímica pode ser uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron. Alguns dos eletrodos utilizados para este fim, são revestidos com uma mistura de óxidos de rutênio e titânio².

O PbO_2 tem sido amplamente utilizado em eletrólises pois é um material que possui boa resistência a corrosão, longa durabilidade, baixo custo e alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio. Em geral, o eletrodo $\beta\text{-PbO}_2$ é preparado por eletrodeposição de Pb^{2+} em solução de ácido nítrico e o $\beta\text{-PbO}_2$ é preparado a partir de soluções alcalinas³.

O titânio é utilizado como substrato pelas suas características de resistência à corrosão, mesmo em potenciais elevados, devido à formação da camada de óxido em sua superfície. Todavia, esta camada é bastante resistiva à passagem de corrente na direção anódica, o que faz com que ocorra um bloqueio do eletrodo quando atinge uma espessura da ordem de nanômetros⁴. Então, por este motivo torna-se crucial o estudo da eletrodeposição para minimizar a camada de óxido e melhorar a aderência do recobrimento sobre o substrato.

Metodologia

A superfície do metal foi preparada pelo processo de eletropolimento, utilizando-se de uma célula eletroquímica convencional termostatizada em 0°C , contendo o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, aplicando-se uma densidade de corrente de $0,19\text{A}/\text{cm}^2$, durante exatos 8 minutos. A solução foi constituída de H_2SO_4 18 mL, HF 9 mL e glicerina bi-destilada 3 mL. A revelação metalográfica foi composta pela solução de Kroll, HF 1 mL, HNO_3 3mL, H_2O destilada 46 mL, por 1 minuto e 20 segundos em contato com o metal.

A eletrodeposição dos filmes de PbO_2 sobre Ti foi realizada aplicando uma densidade de corrente de $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. As curvas cronopotenciométricas eram obtidas para posterior análise. Uma cela eletroquímica termostatizada em 65°C específica para filmagens em microscópio óptico era colocada sobre a platina de um microscópio óptico metalográfico invertido. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado uma placa de titânio de aproximadamente 4 cm^2 , como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de Pt e como referência um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M. Os banhos de deposição consistiram em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HNO_3 $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para deposição de $\beta\text{-PbO}_2$ e NaOH 4 M saturado com PbO para deposição de $\beta\text{-PbO}_2$.

Com os eletrodos recobertos, foram realizados ensaios voltamétricos, utilizando a mesma cela eletroquímica anteriormente descrita. Os ensaios voltamétricos consistiram de voltametrias lineares e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de Na_2SO_4 e NaCl , ambos contendo fenol na concentração de 1 g/L .

Resultados e Discussão

Processos de polimento, desde o polimento mecânico até o eletrolítico garantiram ao substrato de titânio a superfície preparada para observação durante as eletrodeposições. Na imagem da Figura 1a, observa-se a superfície após eletropolimento e na Figura 1b, após o processo de revelação da microestrutura.

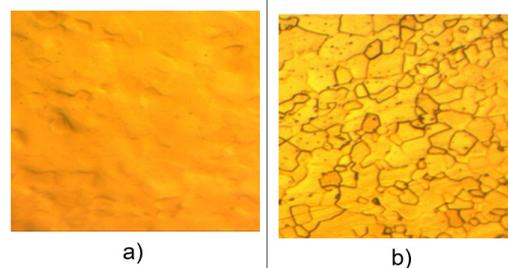


Figura 1. Micrografia da superfície da placa de Ti a) após eletropolimento e b) após revelação

As imagens da Figura 2, obtidas durante a eletrodeposição em meio ácido, mostram claramente que há um crescimento preferencial em algumas orientações cristalográficas do titânio, o que sugere um crescimento tridimensional a partir dos núcleos inicialmente formados nos sítios preferenciais e que não é um recobrimento uniforme, o que pode ser a explicação da baixa aderência do Ti/ PbO_2 .

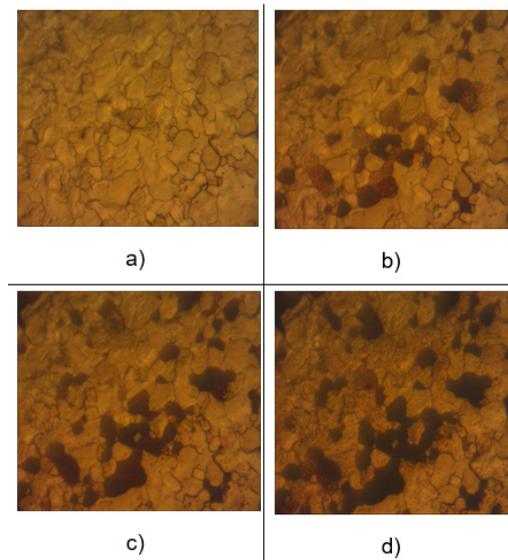


Figura 2. Micrografia da superfície do Ti parcialmente recoberta com PbO_2 após a) 0 s, b) 10 s, c) 30 s e d) 800 s de deposição.

Foram realizadas eletrodeposições tanto em meio ácido, quanto em meio básico. A deposição a partir de soluções alcalinas foram mais uniformes e produziram um melhor recobrimento do substrato com maior aderência. Entretanto, o desempenho eletroquímico deste eletrodo foi muito inferior ao do eletrodo produzido em soluções ácidas.

Foi realizada a análise do comportamento dos eletrodos frente à oxidação do fenol, que é uma molécula normalmente tomada como modelo para ensaios de oxidação anódica. A Figura 3 mostra ensaios voltamétricos com eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ e $\alpha\text{-PbO}_2$ em meio de fenol com Na_2SO_4 e NaCl e observa-se que a corrente foi maior na oxidação em meio de sulfato.

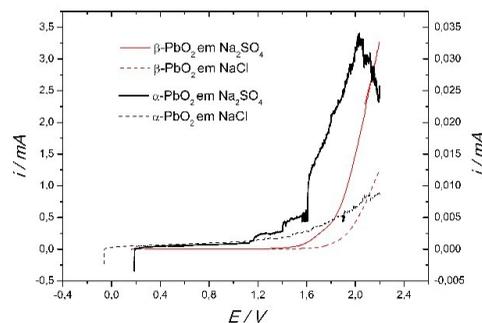


Figura 3. Comparação dos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ (em preto) e $\alpha\text{-PbO}_2$ (em vermelho) frente à reação de oxidação do fenol em meio de Na_2SO_4 (linha contínua) e NaCl (linha tracejada) através de voltametria linear.

A figura 4 mostra a espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de NaCl e fenol, observa-se então que ocorre uma menor resistência de transferência de carga, com o eletrodo $\beta\text{-PbO}_2$, o que faz com que ocorra a oxidação mais facilmente do que com o eletrodo $\alpha\text{-PbO}_2$.

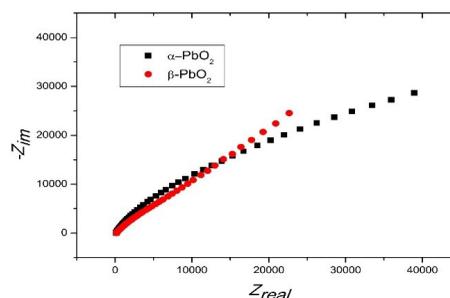


Figura 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (em meio de NaCl e fenol).

Conclusões

As observações microscópicas mostram que a deposição ocorre preferencialmente em certos planos cristalográficos do Ti levando a formação de filmes altamente porosos e pouco aderentes.

Este fato é importante para explicar o desempenho

dos eletrodos e sugere que modificações como tratamento térmico no eletrodo e a utilização de aditivos possam melhorar significativamente o seu desempenho.

Nos testes de oxidação eletroquímica realizados, observa-se que a corrente foi maior na oxidação em meio de sulfato. O que indica que não há oxidação do cloreto a cloro, ou seja, o fenol se oxida diretamente no PbO_2 e não pelo cloro.

Agradecimentos

A UNICENTRO e à Fundação Araucária pela bolsa concedida.

Referências

1. Vasconcelos V. M., Degradação eletroquímica/química dos corantes têxteis Reativo Azul 19 e Reativo Preto 5 utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e H_2O_2 eletrogerado em eletrodo de carbono vítreo reticulado. Instituto de Química de São Carlos, p 20-42, **2015**.
2. Bertalozzi R., Pelegrini R., Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. Universidade Estadual de Campinas. Química Nova, vol. 25, 477-482, **2002**.
3. Rajeshwar K., Ibanez J. G., Peringer P., Comninellis C., Journal of Applied Electrochemistry p.24, 1077, **1994**.
4. Devilliers, D.; Mahé, E. Modified titanium electrodes; Application to Ti/TiO₂/PbO₂ dimensionally stable anodes. Electrochimica Acta, V.55, p. 8207-8214, **2010**.

Ana Paula M. Rodrigues* &
Mauro C. Lopes

*Universidade Estadual do Centro-Oeste/UNICENTRO, Departamento de Química. Guarapuava -PR.

*E-mail: malinoskianapaula@gmail.com

Extratos vegetais: uma Alternativa à Fenolftaleína no Ensino de Química Analítica

Annielly F. S. Silva, Laís M. Brito & Joyce L. da S. Gonçalves

Extratos etanólicos de frutas e flores foram caracterizados e avaliados como indicadores naturais de pH e para detecção do ponto final de titulações ácido-base. A análise qualitativa mostrou que tais extratos mudaram de cor em função do pH e que empregados em análise volumétrica essa mudança foi clara, rápida e satisfatória indicando o ponto final da titulação. Quantitativamente, aplicando-se análise estatística com 95% de confiabilidade, constatou-se que esses extratos podem substituir a fenolftaleína, que é o indicador comumente empregado nesta volumetria. Sugere-se que esses extratos sejam amplamente empregados em Química Analítica, especialmente na educação básica e em cursos de licenciatura em Química devido à acessibilidade de obtenção dos espécimes naturais empregados, bem como a facilidade de manuseio dos reagentes, baixos custo, toxidez reduzida e alto potencial para instigar o espírito científico dos alunos.

Palavras Chave: *indicadores; pH; ensino.*

Extracts in ethanol of fruits and flowers were characterized and evaluated as natural pH indicators and use to detect the end point of acid-base titrations. The qualitative analysis showed that the extracts changed color as a function of pH and when they applied to volumetric analysis, such change was clear, fast and satisfactory indicating the end point of the titration. Quantitatively, applying statistical analysis by 95% of confidence, it was verified that the extracts can replace the phenolphthalein, which is the commonly indicator used in this volumetry. It is suggested that the extracts be widely used in Analytical Chemistry, especially in basic education and courses for Teaching Certificates in Chemistry due to the accessibility of the natural specimens used as well as the easily handling reagent, low cost, low toxicity and high potential to instigate the students' scientific spirit.

Keywords: *indicators; PH; education.*

Introdução

Indicadores ácido-base são substâncias que, por suas propriedades físico-químicas e estruturais, apresentam grupos cromóforos capazes de mudar de cor na presença de determinada concentração de íons H⁺ (meio ácido) ou de íons OH⁻ (meio básico) (CIDREIRA, 2011; SKOOG, *et al.*, 2015) Os indicadores podem ser sintéticos ou naturais, e são bastante utilizados em laboratórios quando objetiva-se determinar o caráter ácido ou básico de uma solução ou para indicar o ponto final de uma titulação volumétrica.

Os corantes naturais vêm sendo vastamente empregados como indicadores ácido-base, como alternativa aos indicadores normalmente utilizados, como fenolftaleína, azul de bromotimol, vermelho de metila, entre outros (COUTO, RAMOS e CAVALHEIRO, 1998; COSTA, 2011). Grande parte das substâncias responsáveis pela coloração desses indicadores pertence à classe dos flavonóides.

Dentro dessa classe, as antocianinas apresentam destaque devido sua diversidade e inúmeras atividades: se encontram largamente distribuídas na natureza e são responsáveis por algumas cores, como azul, violeta e todas as tonalidades de vermelho que aparecem em flores, frutos, algumas folhas, caules e raízes de plantas (CONSTANT, 2003). Todas as antocianinas, em meio aquoso, são derivadas da estrutura básica do cátion flavilium (Figura 1). Tais substâncias demonstraram um elevado potencial de aplicação como corantes naturais, pelo fato de apresentarem diferentes tonalidades de cor, oscilando entre vermelho, laranja e roxo, de acordo com condições intrínsecas, como o pH, temperatura e presença de oxigênio. (BROUILLARD, 1983; MAZZA e MINIATI, 1993).

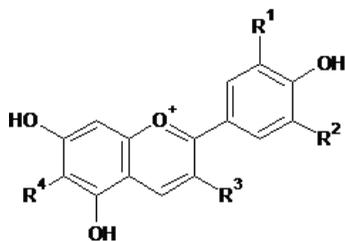


Figura 1. Estrutura básica do cátion flavilium. Fonte: (adaptado de CASTANEDA-OVANDO, *et al.*, 2009.)

Neste âmbito, o presente trabalho teve como objetivo obter e utilizar extratos etanólicos de flores e frutos como indicadores ácido-base em análises químicas. Especificamente, atribuiu-se caráter ácido ou básico às soluções comparando-se a coloração destas ao padrão de cor do extrato em meio aquoso em função do pH. Além disso, analisou-se estatisticamente a possibilidade de substituir a fenolftaleína- indicador sintético normalmente empregado, visando-se uma alternativa prática, fácil, barata e sustentável para a realização de aulas experimentais.

Metodologia

As espécies vegetais selecionadas para avaliar o potencial como indicador ácido-base na forma de extratos etanólicos foram: casca de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg.), flores de hibisco (*Hibiscus rosa-sinensis* L.), flores de pata de vaca (*Bauhinia variegata* L.), casca de uva (*Vitis vinifera* L.), flores de Ixora (*Ixora chinensi* L.) e flores de vinca (*Catharanthus roseus*). Tais espécies vegetais foram coletadas na região do cerrado, da cidade de Piranhas-GO.

A extração de cada espécie foi obtida por maceração e imersão de 25 g de espécimes em 100 mL de álcool etílico comercial 92,8%. O recipiente foi envolto por papel alumínio e mantido a 25 °C por 48 horas (adaptado de SANTOS, L.G.V. *et al.*, 2012). Após este período, filtrou-se a solução e armazenou-se o extrato em frascos de vidro protegidos da luz.

O extrato etanólico foi analisado por espectroscopia Ultravioleta-Visível, empregando um espectrofotômetro marca Perkin Elmer, modelo Lambda 25 na região do visível entre 400 a 800 nm para determinação do comprimento de onda de máxima absorção (nm) da solução do extrato. Posteriormente, para análise qualitativa da aplicabilidade dos extratos como indicador ácido-base foram comparadas as cores de soluções aquosas dos extratos em função do pH, variando-se o pH de 1,0 a 14 empregando-se indicador universal (MORITA E ASSUMPÇÃO, 2012).

Analisou-se ainda, quantitativamente, a viabilidade de aplicação desses extratos em titulações volumétricas. Para isso, transferiu-se 10 mL de solução de ácido clorídrico

(HCl) 0,1000 mol.L⁻¹ padronizada com tetraborato de sódio como padrão primário, para um erlenmeyer de 250 mL, e adicionou-se 10 gotas do extrato indicador à solução ácida. Em seguida, titulou-se com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,0968 mol.L⁻¹ previamente padronizada com biftalato de potássio (MORITA E ASSUMPCÃO, 2012; SKOOG *et al.*, 2015), sob constante agitação, até que houvesse mudança na coloração. Com o intuito de comprovar a eficácia dos extratos na substituição pelo indicador comumente empregado, o mesmo procedimento foi realizado utilizando 3 gotas de fenolftaleína como indicador. Todas as titulações foram realizadas em triplicata. Aplicou-se o teste Q de Dixon para identificação e rejeição de valores anômalos. A análise quantitativa dos valores experimentais obtidos empregando-se os extratos vegetais e a fenolftaleína foi feita utilizando-se o intervalo de confiança para a média, com 95% de confiança (MILLER E MILLER, 2010).

Resultados e Discussão

A interação da luz com a matéria depende da estrutura química dos compostos, portanto, o espectro de absorção é uma das formas de caracterização da obtenção do extrato (Figura 2).

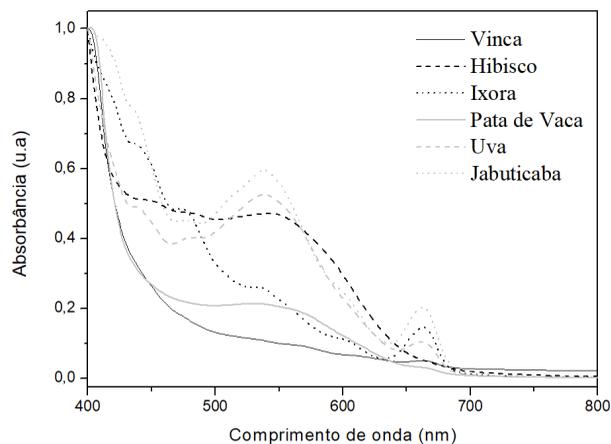


Figura 2. Espectro de absorção qualitativo dos extratos etanólicos.

Observou-se que todos os extratos apresentaram bandas de absorção no visível devido aos grupos cromóforos que possuem antocianinas em sua composição. As antocianinas são capazes de absorver fortemente na região do visível, especificamente na região compreendida entre 496 e 550 nm (BROUILLARD, 1982). Essa característica particular permite a quantificação das antocianinas por métodos espectrofotométricos em medições simples de absorbância em comprimentos de onda adequados (MARCO, POPPI e SCARMÍNIO, 2008).

As antocianinas apresentam cores diversas consoante com o pH do meio em que elas se encontram, o que facilita o seu uso como indicadores naturais de pH (TERCI E ROSSI, 2002). As soluções de antocianinas apresentam uma coloração vermelha mais intensa, em pH abaixo de 2,0. Quando se eleva o pH para a faixa de 5,0 a 6,0, a coloração vermelha tende a desaparecer. Aumentos adicionais de pH levam as antocianinas a apresentarem uma coloração azulada, as quais, após estocagem ou aquecimento, tornam-se amareladas (MAZZA E BROUILLARD, 1987, CASTANEDA-OVANDO *et al.*, 2003).

Neste âmbito, os resultados da análise qualitativa da aplicabilidade da solução aquosa dos extratos como indicadores de pH mostraram que todos os extratos adquiriram diferentes tonalidades em função do pH e que podem ser facilmente identificadas visualmente (DIAS, GUIMARÃES e MERÇON, 2004). Estruturalmente, as mudanças que ocorreram com a variação do pH alteraram a conjugação das moléculas de antocianina, acarretando no aparecimento das espécies com colorações diferentes (TERCI E ROSSI, 2002) que podem ser aplicadas em análises químicas. A Figura 3 mostra os padrões de cores dos extratos etanólicos em função do pH.

Indicador	Cor em função do pH					
	Extrato	1	2	6	10	14
Jabuticaba	[Cinza]	[Vermelho]	[Vermelho]	[Laranja]	[Verde]	[Amarelo]
Hibisco	[Vermelho]	[Vermelho]	[Vermelho]	[Laranja]	[Verde]	[Amarelo]
Pata de vaca	[Vermelho]	[Vermelho]	[Vermelho]	[Laranja]	[Verde]	[Amarelo]
Uva	[Vermelho]	[Vermelho]	[Vermelho]	[Laranja]	[Verde]	[Amarelo]
Ixora	[Vermelho]	[Vermelho]	[Vermelho]	[Laranja]	[Verde]	[Amarelo]
Vinca	[Vermelho]	[Vermelho]	[Vermelho]	[Laranja]	[Verde]	[Amarelo]

Figura 3. Espectro de absorção qualitativo dos extratos etanólicos.

Referente à viabilidade de utilização destes extratos como indicadores em volumetria de neutralização, observou-se que para todos os extratos empregados neste estudo, o ponto final da titulação foi facilmente identificado pela mudança de cor e os resultados estão ilustrados na Figura 4.

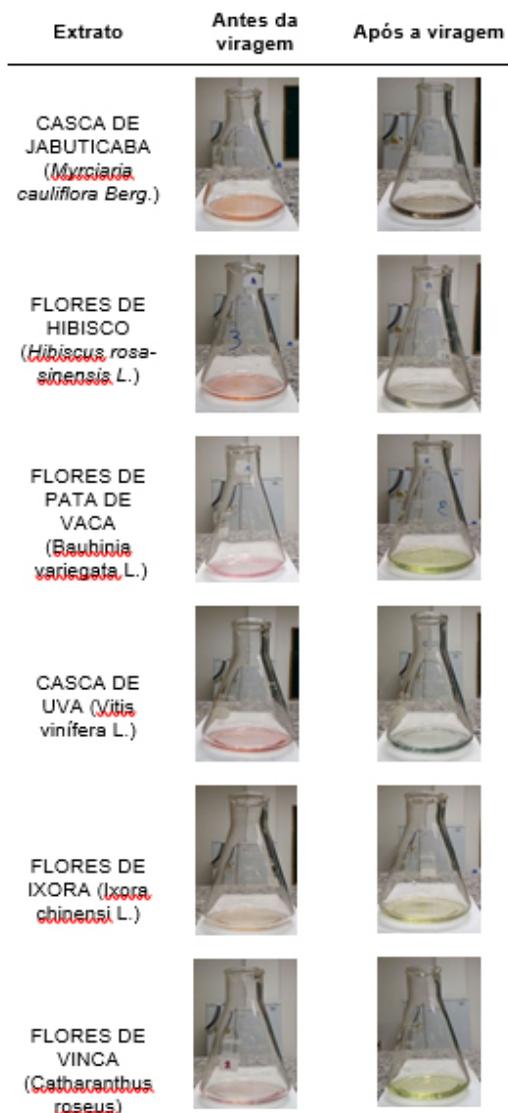


Figura 4. Soluções de HCl 0,1000 mol L⁻¹ tituladas com NaOH 0,0968 mol.L⁻¹ empregando extratos etanólicos vegetais como indicadores antes e após o ponto final da titulação.

O volume médio empregado em cada titulação, bem como a concentração de HCl calculada em função da titulação de neutralização foram submetidos ao teste Q de Dixon para a rejeição de valores anômalos. As concentrações aceitáveis a 95% de confiança foram submetidas à comparação mediante intervalo de confiança para a média, no mesmo nível de significância (Tabela 1).

A análise estatística mostrou que a hipótese nula é aceita, considerando que os intervalos de confiança para a média dos extratos e da fenolftaleína não apresentaram diferenças significativas (MILLER E MILLER, 2010) entre a fenolftaleína e os extratos empregados neste estudo (Tabela 1). Portanto, estes extratos podem substituir a fenolftaleína em titulações de neutralização sem que existam erros referentes à leitura do volume e, conseqüentemente, da concentração de analito calculada a partir dessa análise química. Além disso, as flores e frutas empregadas são comumente encontradas e a preparação dos extratos é de fácil manuseio e obtenção, o que facilita o emprego destes compostos em Química Analítica.

Tabela 1. Dados de titulação e análise estatística (n=3, p<0,05).

Extrato	Volume médio gasto (ml)	[HCl] (x10 ⁻² mol.L ⁻¹)	Intervalo de confiança (x10 ⁻² mol.L ⁻¹)
Fenolftaleína	9,75±0,05	9,43± 0,05	9,31 <μ<9,56
Jabuticaba	9,86±0,05	9,55±0,06	9,41<μ<9,69
Hibisco	9,73±0,03	9,42±0,02	9,35<μ<9,50
Pata de vaca	9,63±0,02	9,32±0,02	9,25<μ<9,40
Uva	9,80±0,05	9,48±0,05	9,36<μ<9,60
Ixora	9,78±0,03	9,47±0,02	9,40<μ<9,54
Vinca	9,60±0,05	9,29±0,05	9,17<μ<9,41

Conclusões

Os resultados sugerem a utilização promissora de extratos de casca de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg.), flores de hibisco (*Hibiscus rosa-sinensis* L.), flores de pata de vaca (*Bauhinia variegata* L.), casca de uva (*Vitis vinifera* L.), flores de Ixora (*Ixora chinensi* L.) e flores de vinca

(*Catharanthus roseus*) como indicadores de pH não apenas em aulas experimentais, mas também na Química Analítica como um todo, uma vez que, foi possível empregar tais extratos como indicadores de volumetria de neutralização. A análise quantitativa mostrou que a concentração de HCl não apresentou diferenças significativas quando comparado os extratos vegetais ao indicador comumente usado em titulações ácido/base com 95% de confiança.

Além disso, os extratos foram de fácil obtenção e baixo custo, sem a necessidade de empregar equipamentos sofisticados e à temperatura ambiente, o que potencializa sua utilização em locais com infraestrutura limitada e ainda instiga o espírito científico por usar materiais alternativos e do cotidiano.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Ciências de Materiais (LabMat), de responsabilidade do professor Dr. Wagner Batista dos Santos, ao técnico de laboratório Ms. Ricardo Justino Alves e aos alunos Dário Batista Fortaleza e Kelly Aparecida da Encarnação Amorim.

Referências

1. Brouillard, R. Chemical structure of anthocyanins. In: MARKAKIS, P. Anthocyanins as Food Colors. New York: Academic Press. p.1-39, **1982**.
2. Castaneda-Ovando, Pacheco-Hernandez, M., Paez-Hernandez, M. Rodriguez, J.E Galan-Vidal, A. Chemical studies of anthocyanins. Food Chemistry, 113, p.859-871, **2009**.
3. Cidreira, J. S. Química Geral Experimental I: Curso Técnico em Análises Químicas, Apostila. Acidez e Basicidade. Zé Doca, 48 – 49p, **2011**.
4. Constant, P. B. L. Extração, caracterização e aplicação em antocianinas de açaí. 200 199 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- UFV, MG, **2003**.
5. Costa, K. P. O uso do açafrão da terra como indicador ácido-base no ensino de Química. 2011. 40 f., il. Monografia (Licenciatura em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, **2011**.
6. Couto, A.; Ramos, L. E Cavalheiro, E. Aplicação de Pigmentos de Flores no Ensino de Química. Química Nova. 21 (3), p. 221-227, **1998**.
7. Dias, M. V.; Guimarães, P. I. C. E Merçon, F. Corantes Naturais: Extração e emprego como indicadores de pH. Química Nova na Escola, 17, 27-31., **2003**.
8. Marco, P.; Poppi, R. J.; Scarmínio, I. S. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. Química Nova, 31 (5), p. 1218-1223, **2008**.
9. Mazza, G.; Brouillard, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. Food Chemistry, v.25, p. 207-225, **1987**.
10. Mazza, G.; Miniati, E., Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains., London: CRC Press **1993**.
11. Miller, J. N.; Miller, J.C. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 6ed. New York: Prentice Hall/Pearson, **2010**.
12. Morita, T.; Assumpção, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo: Editora Blucher, **2007**.
13. Santos, L.G.V; Rodrigues, L. B.; Lima, P. G.; Sousa, T. O.; Costa Neto, J. J. G.; Chaves, D. C. Indicadores naturais ácido-base a partir de extração alcoólica dos pigmentos das flores Hibiscus rosa-sinensis e Iroxa chinensi, utilizando materiais alternativos. In: Congresso Norte Nordeste De Pesquisa E Inovação, 7., **2012**.
14. Skoog, D. A. W., D. M.; Holler, F. J.; Crouch, Stanley R. Fundamentos de Química Analítica, 9 ed., São Paulo-SP: Cengage Learning, **2015**.
15. Terci, D.; Rossi, A. Indicadores Naturais de pH: Usar Papel ou Solução? Química Nova. 25 (4), p.684-688, **2002**.

Annielly F. S. Silva, Laís
M. Brito & Joyce L. da S.
Gonçalves*

Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Campus Universitário do Araguaia, Unidade Pontal do Araguaia: Avenida Universitária nº 3500. Pontal do Araguaia - MT.

*E-mail: jgoncalves@ufmt.br

Avaliação da Atividade Citotóxica das Folhas de *Bauhinia Rufa* (Bong.) Steud. (Fabaceae) Contra Linhagens de Células Tumoriais

Weber M. S. Junior, Lauanyy E. S. Arini, Danielly F. dos Santos, Antônio C. S. Menezes, Mirley L. dos Santos, Manoel O. de Moraes, Cláudia do Ó Pessoa & Andréa F. Moura

Os produtos naturais são potenciais fontes de moléculas antitumorais. Assim, este trabalho objetivou avaliar a citotoxicidade *in vitro* dos extratos das folhas de *Bauhinia rufa* (Bong.) Steud. contra as linhagens de células HL-60, PC-3 e HCT-116. Os extratos foram obtidos por maceração a frio com hexano (BRFH), diclorometano (BRFD), acetato de etila (BRFA) e metanol (BRFM). Foram submetidos à triagem por meio da redução do MTT. BRFA e BRFM apresentaram-se tóxicos frente à HL-60 com inibição o crescimento de 94,5 e 83,46%, respectivamente. Portanto, tem-se como perspectiva o isolamento dos constituintes químicos bioativos destes extratos.

Palavras-chave: *Viabilidade Celular; Fitoquímica; Antitumoral.*

Natural products are potential sources of antitumor molecules. Thus, this work aimed to evaluate the *in vitro* cytotoxicity of *Bauhinia rufa* (Bong.) Steud. leaf extracts against the HL-60, PC-3 and HCT-116 cell lines. The extracts were obtained by cold maceration with hexane (BRFH), dichloromethane (BRFD), ethyl acetate (BRFA) and methanol (BRFM). They were submitted to screening by means of MTT reduction. BRFA and BRFM were toxic to HL-60 with growth inhibition of 94.5 and 83.46%, respectively. Therefore, the isolation of the bioactive chemical constituents of these extracts is a perspective.

Keywords: *Cell viability; Phytochemistry; Antitumor.*

Introdução

Os produtos naturais são potenciais fontes de moléculas farmacologicamente úteis para o tratamento de diversas doenças, inclusive para o tratamento do câncer. Dentre os 246 agentes anticancerígenos utilizados nos últimos 75 anos, cerca de 72% são moléculas com origem em produtos naturais^{1,2}.

Até a década de 1950, as plantas não eram visadas como fonte de medicamentos pela indústria farmacêutica, no entanto, o interesse nas pesquisas aumentou significativamente após a inserção de novos métodos de rastreio de compostos biologicamente ativos em extratos³. Das mais de 350 mil espécies de plantas conhecidas, cerca de 1000 apresentam propriedades antitumorais significantes^{4,5,6}.

Tratando-se de investigação farmacológica experimental, a avaliação da viabilidade celular e citotoxicidade de compostos ou extratos é realizada, várias vezes, pela medição da atividade mitocondrial através da redução de MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio)⁷. Neste sentido, tem-se como exemplo o estudo da citotoxicidade dos isolados de *Bauhinia kockiana* Korth. (Fabaceae) contra as linhagens celulares MCF-7, PC-3, LNCaP, DU145 e HCT-116⁸.

Nesse sentido, o presente trabalho objetivou avaliar a citotoxicidade *in vitro* dos extratos das folhas de *Bauhinia rufa* (Bong.) Steud. (Fabaceae) contra as linhagens de células tumorais HL-60, PC-3 e HCT-116.

Material e Métodos

MATERIAL VEGETAL

As folhas de *B. rufa* foram coletadas na cidade de Leopoldo de Bulhões - GO, em março de 2016. Foi identificada pela Profa. Dra. Mirley Luciene dos Santos. A exsiccata depositada no Herbário da Universidade Estadual de Goiás (HUEG) sob o número de tombo 11.061.

OBTENÇÃO DOS EXTRATOS

As folhas de *B. rufa* foram pré-selecionadas, lavadas,

secas em estufa sob circulação de ar, modelo MARCONI MA-035, a uma temperatura de 45 °C durante 48 horas, pulverizadas em moinho de facas, modelo MA-580, e armazenadas em erlenmeyers de dois litros. O material foi, então, submetido a maceração a frio, sucessivamente, com os solventes hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol em ordem crescente de polaridade. O solvente orgânico foi roteo evaporado (TECNAL-120), em temperaturas abaixo de 40°C. Foram obtidos os extratos Hexânico (BRFH), Diclorometânico (BRFD), Acetato etílico (BRFA) e Metanólico (BRFM). O processo é ilustrado na Figura 1.



Figura 1. Obtenção e fracionamento dos extratos das Folhas de *B. rufa*.

ENSAIO DE CITOTOXICIDADE *IN VITRO* PELO MTT

Os extratos das folhas de *B. rufa* foram submetidos à triagem quanto citotoxicidade em células tumorais. Ensaios realizados no Laboratório de Oncologia Experimental da Universidade Federal do Ceará (UFC) por meio da redução do MTT⁹.

As linhagens de células utilizadas, HL-60 (leucemia), PC-3 (próstata) e HCT-116 (cólon) foram cedidas pelo Instituto Nacional do Câncer (US-NCI). Foram cultivadas em meio RPMI 1640, suplementado com 10 % de soro fetal bovino e 1 % de antibióticos, mantidas em incubadora a 37 °C e atmosfera contendo 5% de CO₂.

Os extratos BRFH, BRFAC, BRFD, BRFM, foram diluídos em DMSO puro estéril e testados na concentração única de 50 µg.mL⁻¹, concentração adotada pelo laboratório como padrão para triagem.

As células foram plaqueadas na concentração de 3 x 10⁵ cél.mL⁻¹ para a linhagem HL-60, 1 x 10⁵ cél.mL⁻¹ para PC-3 e 7 x 10⁴ cél.mL⁻¹ para HCT-116. Após 24 horas de incubação, as células foram tratadas com os compostos-teste e incubadas por 72 horas em estufa a 5% de CO₂ a 37°C.

Ao término deste, as mesmas foram centrifugadas e o sobrenadante removido. Em seguida, foram adicionados 150 µL da solução de MTT (sal de tetrazolium) a 1%, e as placas foram incubadas por 3h. A absorbância foi lida, após dissolução do precipitado em 150 µL de DMSO puro, em espectrofotômetro de placa a 595nm.

Os experimentos foram analisados segundo a média ± desvio padrão da média (DPM) da porcentagem de inibição do crescimento celular, usando o programa GraphPad Prism.

Resultados e Discussão

RENDIMENTO DOS EXTRATOS

Partiu-se de 1,23 Kg de material fresco, que resultou em 0,96 Kg de material seco e pulverizado. Após a extração, perfez-se massa final de 21,38 g de BRFH, 8,9 g de BRFD, 15,03 g de BRFAC e 99,05 g de BRFM.

CITOTOXICIDADE *IN VITRO* PELO MTT

O padrão adotado pelo laboratório considera citotóxico o extrato capaz de inibir acima de 75% da proliferação celular. O Gráfico 1 mostra o percentual de Inibição do Crescimento celular (IC) apresentado após 72h de tratamento com os extratos de *B. rufa*.

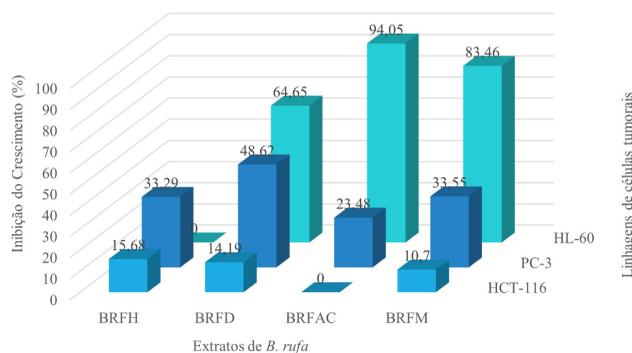


Gráfico 1. Percentual de Inibição do Crescimento tumoral (IC) *in vitro* dos extratos de *B. rufa* na concentração única de 50 µg.mL⁻¹ frente às linhagens de células tumorais, determinado pelo método MTT após 72h de tratamento”

Verifica-se que os extratos BRFAC e BRFM apresentaram efeito citotóxico apenas frente à linhagem HL-60 com inibição o crescimento de 94,5 e 83,46%, respectivamente. Este resultado é observado com desvio padrão de 0,46% para BRFAC e 8,26% para BRFM. Os extratos apresentam-se pouco tóxicos frente à linhagem HCT-116.

Conclusão

Os resultados indicaram a citotoxicidade dos extratos acetato-etílico (BRFAC) e metanólico (BRFM) das folhas de *B. rufa*. Portanto, tem-se como perspectiva o isolamento dos constituintes químicos bioativos presentes nos extratos polares das folhas de *B. rufa*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Referências

1. Newman, D. J.; Cragg, G. M. J. Nat. Prod. **2016**, 79, 629.
2. Nogueira, R. C.; Cerqueira, H. F.; Soares, M. B. P. Expert Opin.

- Ther. Pat. 2010, 20, 145.
- Phillipson, J. D. *Phytochemistry*. **2007**, 68, 2960.
 - Ferraz, A.; Faria, D. H.; Benneti, M. N.; Rocha, A. B.; Schwartzmann, G.; Henriques, A.; von Poser, G. L. *Phytomedicine*. **2005**, 12, 112.
 - Mounce, R.; Smith, P.; Brockington, S. *Nat. Plants*. **2017**, 3, 795.
 - Mukherjee, A. K.; Basu, S.; Sarkar, N.; Ghosh, A. C. *Curr Med Chem*. **2001**, 8, 1467.
 - Boncler, M.; Róźalski, M.; Krajewska, U.; Podśedek, A.; Watala, C. *Journal of J. Pharmacol. Toxicol. Methods*. **2014**, 69,9.
 - Chew, Y. L.; Lim, Y. Y.; Stanslas, J.; Ee, G. C. L.; Goh, J. K. *African J. Tradit. Complement. Altern. Med*. **2014**, 11, 291.
 - Mosmann, T. J. *Immunol. Methods*. **1983**, 65, 55.

Weber M. S. Junior¹, Lauanyy E. S. Arini¹, Danielly F. dos Santos¹, Antônio C. S. Menezes^{1*}, Mirley L. dos Santos¹, Manoel O. de Moraes², Cláudia do Ó Pessoa² & Andréa F. Moura²

¹Universidade Estadual de Goiás – Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo. Anápolis, GO.

²Universidade Federal do Ceará – Laboratório de Oncologia Experimental. Fortaleza, CE.

*E-mail: antonio.menezes@ueg.br

Busca de Pontos Estacionários em Superfícies de Energia Potencial com Perspectivas em Reações Químicas: Teorias e Protocolos

Flávio O. S. Neto, Hugo G. Machado, Gustavo G. Sousa, Eduardo C. Vaz, Yago S. Silva & Valter H. Carvalho-Silva

Nas últimas décadas existe uma grande quantidade de conhecimento sendo obtida através do entendimento de dinâmica de reações químicas. Neste artigo é apresentado alguns elementos básicos na procura de pontos estacionários em uma superfície de energia potencial (SEP). Também é mostrado algumas dificuldades na construção da SEP utilizando cálculos de estrutura eletrônica. Um notável gargalo se deve a caracterização de um estado de transição (ponto de sela), por isso, este trabalho propõe de maneira didática a identificação de um estado de transição por diferentes metodologias. Espera-se que este guia corrobore para o avanço do entendimento de reações químicas para os alunos de graduação e pós-graduação que atuem nesta área e que também estimule estudantes de áreas transversais a vir aplicar estes procedimentos.

Palavras chave: *Estados de Transição; Superfície de Energia Potencial; Controle Cinético e Termodinâmico; Química Computacional.*

In the last decades there is a great amount of knowledge being obtained through the understanding of the dynamics of chemical reactions. This article introduces some basic elements in the search for stationary points on a Potential Energy Surface(PES). It also shows some difficulties in the construction of PES using electronic structure calculations. A notable bottleneck is the characterization of a transition state (saddle point), so this study proposes the identification of a state of transition through different methodologies. It is hoped that this guide corroborates the advancement of the understanding of chemical reactions to undergraduate and postgraduate students who work in this area and who also stimulate students from transversal areas to apply these procedures.

Keywords: *Transition States; Potential Energy Surface; Kinetic and Thermodynamic Control; Computational Chemistry.*

Fundamentos da Dinâmica Química

O entendimento de uma reação química é um dos principais objetivos dos químicos desde os primórdios e até hoje^{1,2}. As perguntas mais relevantes que os químicos fazem ao estudar uma determinada reação, $A + B \rightarrow C$, são:

- i) A reage com B?
- ii) Se A reage com B, qual é o produto C?
- iii) Se a reação ocorre, qual a energia necessária?
- iv) Se a reação ocorre, com que velocidade ela se processa?

Para responder esses questionamentos, foram elaborados diversos modelos, teorias e leis para descrever a melhor abordagem destes tópicos. Para facilitar a compreensão de como ocorre uma reação química, na Figura 1 abaixo é ilustrado uma curva de energia potencial para uma reação química, umas das ferramentas mais importantes advindas da química quântica^{3,4}.

Como pode ser visto na Figura 1, uma reação química se processa com origem nos reagentes, passa por uma estrutura de transição e há a formação dos produtos. Além disso, vale salientar também, que uma reação química é governada pelo controle cinético ou pelo controle termodinâmico^{5,6}. O parâmetro mais importante do controle cinético é a altura da barreira que em muitos casos pode ser considerado como a energia de ativação, *i.e.*, a energia necessária para que a reação aconteça, e em relação ao controle termodinâmico, pode-se destacar as propriedades de estado, como por exemplo a energia interna, a entalpia e também a energia livre de Gibbs^{7,8}.

Um dos grandes gargalos para a compreensão de uma determinada reação é a procura de seu estado de transição⁹⁻¹¹. Uma vez que o estado de transição não é determinado experimentalmente, a sua procura é realizada através de técnicas computacionais sofisticadas utilizando softwares, tais como: GAUSSIAN¹², GAMESS¹³, MOPAC¹⁴, ORCA¹⁵, etc. Sendo que o mais conhecido é o programa GAUSSIAN, o qual será utilizado na metodologia deste artigo.

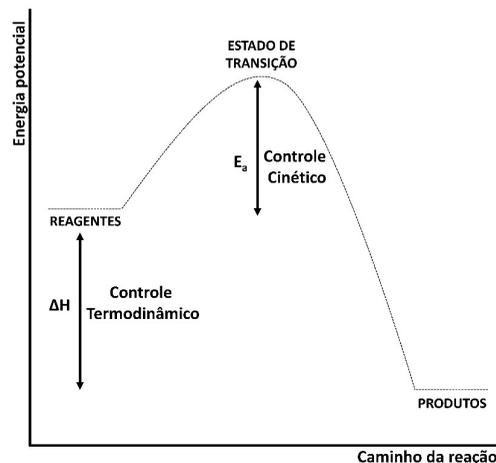


Figura 1. Curva de energia potencial, onde é representado os estados estacionários, sendo eles reagentes, estado de transição e produtos.

Dado à grande importância e as aplicações de uma reação química, este artigo tem como objetivo propor um tutorial de como se realizar os procedimentos computacionais para se fazer um estudo teórico para uma determinada reação, neste caso: $\text{OH} + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{F}$. Focando principalmente na procura do estado de transição, uma vez que esta é a parte mais difícil nas simulações de um mecanismo reacional.

Etapas para Identificação de um Estado de Transição

No presente trabalho será mostrado como fazer o estudo de uma reação química utilizando como base a Teoria do Estado de Transição^{7,17} (no inglês, Transition State Theory - TST). Nosso principal objetivo será levantar a superfície de energia potencial (no inglês, Potential Energy Surface - PES) da reação evidenciando as diferenças de energia entre reagentes, produtos e estado de transição (do inglês, Transition State - TS).

Para realizar os cálculos deste trabalho foi utilizado o software Gaussian¹². Este programa é utilizado para estudar

moléculas e reações sob diversas condições, além de espécies difíceis de serem identificadas experimentalmente como intermediários de vida curta e estados de transição.

Para isso, além de otimizar os pontos estacionários na PES, como reagentes e produtos deve-se caracterizar a estrutura de transição a partir da existência de somente uma frequência vibracional negativa, o qual define um ponto de sela na PES, considerada neste trabalho como frequência de transição. Como estudo de caso será utilizado a reação radicalar: $OH + HF \rightarrow F + H_2O$.

OTIMIZAÇÃO DOS REAGENTES E PRODUTOS.

Para geração das geometrias iniciais dos reagentes e produtos será utilizado o software GaussView¹⁸. O GaussView¹⁸ é um programa de interface gráfica para pacotes de programas de química computacional como o Gaussian¹². O composto gerado pode ser salvo na extensão “.gjf” que será o arquivo de entrada, definido como input, do cálculo a ser submetido no Gaussian¹² (na Figura 2 é mostrado os pontos de mínimos gerados, e seus respectivos arquivos de *input*).

Este arquivo de *input* pode ser aberto em um editor de texto comum e desta forma é possível especificar parâmetros do cálculo como o método de estrutura eletrônica utilizado, conjuntos de base, fatores de convergências, geometria da molécula, etc. No presente trabalho os cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade^{19,20} (no inglês Density Functional Theory - DFT) com o nível de teoria b3lyp/6-31G.

Nestes *inputs* deve-se inserir também a geometria, carga e multiplicidade da estrutura. A geometria é definida pela descrição através das posições espaciais dos átomos presentes na molécula. A carga que define quantos elétrons existem, por exemplo, se o número total de elétrons for igual a carga nuclear, ela terá carga zero, porém se o número total de elétrons for uma unidade menor que a carga nuclear ela terá carga +1, ou seja, determinando assim a carga total da molécula. A multiplicidade determina a diferença entre elétrons com spin up e down na molécula, definindo se tratar de um estado singleto, duplete, tripleto, e assim por diante.

Na Figura 2 observamos a linha de comando dos cálculos, que é precedida pelo símbolo “#”, é nela que são especificados os parâmetros que se deseja na realização do cálculo. Os comandos utilizados neste trabalho e as propriedades referentes a esses comandos serão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Representação dos comandos e suas descrições a serem realizadas pelo programa Gaussian.

Comando	Propriedade Calculada
opt	Otimização da geometria
scan	Varredura da superfície de energia potencial em uma coordenada
freq=noraman	Frequências e análises termoquímicas sem o espectro Raman
calcfc	Especifica que as constantes de força sejam computadas
int=ultrafine, scf=xqc	Parâmetros de convergência
qst2	Localiza a estrutura de transição usando o Método STQN
maxcycle = N	Define o número máximo de passos (N) de otimização para ser realizado
noeingetest	Suprime o teste da curvatura na otimização de Berny

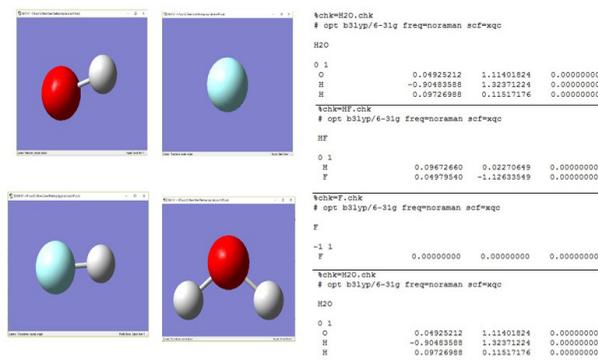


Figura 2. Geometria inicial e arquivos de input dos reagentes OH e HF e produtos F e H₂O.

Com o input em mãos basta submetê-lo no programa Gaussian para serem realizados os cálculos pré-estabelecidos. O tempo de cálculo dependerá de diversos fatores como: a quantidade de átomos do sistema, o tipo de cálculo pretendido, o método e o conjunto de base utilizados. Ao final do cálculo é gerado um arquivo de saída, chamado output, geralmente em extensão *out* ou *log*. Neste arquivo estão presente todos os resultados do cálculo realizado.

O output pode ser aberto em um editor de texto comum ou em alguns programas de química computacional, como o próprio GaussView. Ao abrir o output no GaussView entrando na aba: Results > Summary... o programa abre uma janela onde pode-se visualizar alguns resultados do cálculo em questão, no nosso caso o que se pretende utilizar é o valor de energia, representado como “E(RB3LYP)” na Figura 3.

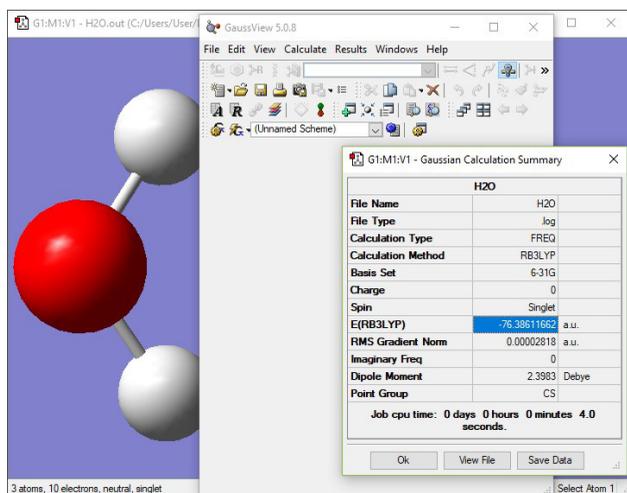


Figura 3. Visualização no GaussView da energia da molécula de água. Valor em unidade atômica.

Na otimização da geometria da molécula realizada pelo Gaussian, os parâmetros geométricos são ajustados até encontrar um ponto estacionário na PES. Entretanto, este ponto estacionário pode corresponder a um mínimo local, ou seja, a geometria encontrada pode não ser a conformação de menor energia para a molécula (mínimo global).

Por isso, quem opera o programa deve sempre ficar atento na geração das geometrias iniciais, observando os parâmetros geométricos como ângulo e comprimento de ligação para garantir que não haja nenhum caso que destoe do que é considerado plausível. Por exemplo, uma ligação C-H maior de 2Å pode levar à uma otimização na qual o hidrogênio seria afastado do carbono, até que se encontre um ponto de mínimo. Entretanto, este seria um mínimo local, e não a geometria de menor energia da molécula que é o que se pretende obter, como pode ser observado na Figura 4.

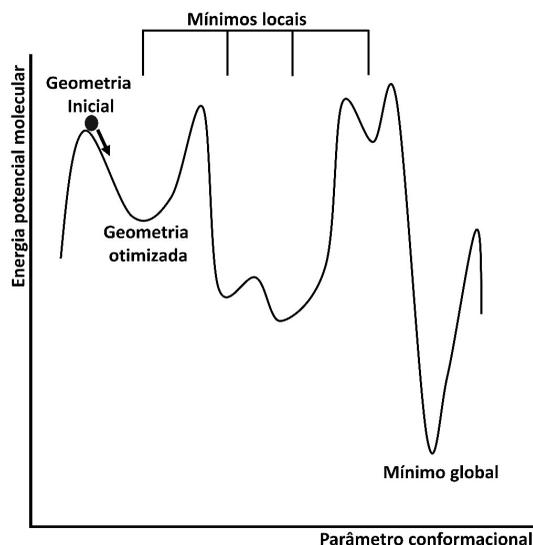


Figura 4. Identificação dos pontos estacionários locais e globais em uma superfície de energia potencial variando coordenadas conformacionais.

CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

O estado de transição é um ponto de sela na SEP e sua estrutura não é algo trivial, por isso, antes de realizar sua otimização e caracterização muitas vezes é necessário realizar alguns procedimentos de cálculo que nos auxiliem a encontrar uma boa estrutura inicial^{3,9}. Para reações químicas mais complexas, recomenda-se o acompanhamento de experimentalistas para guiar de forma empírica possíveis

caminhos reacionais, economizando tempo de cálculo computacional.

Utilizando os reagentes otimizados foi realizado um scan rígido, sendo ele a varredura de variáveis utilizada para a construção de uma superfície de energia potencial, da transferência do hidrogênio da molécula de HF para o radical OH de modo a formar a molécula de água H₂O e o radical F. Deste modo foi obtido uma curva de energia potencial proveniente do cálculo de energia em vários pontos ao longo da transferência do hidrogênio. Na Figura 5 está representado a curva obtida, assim como o input utilizado.

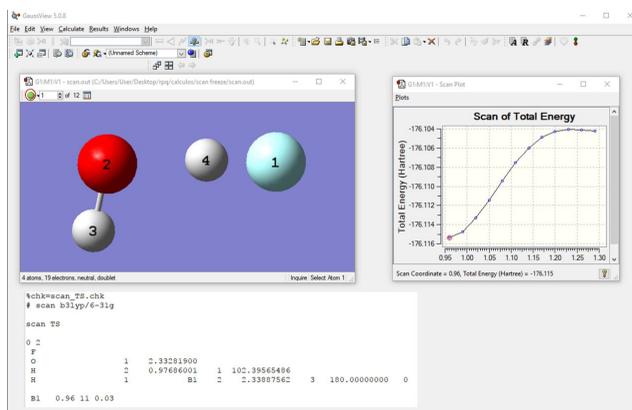


Figura 5. Scan rígido da transferência de hidrogênio. Curva de potencial e input utilizado.

No input do scan, as posições nucleares devem estar em coordenadas internas, e não coordenadas cartesianas. Para gerar as coordenadas internas, ao salvar o inputa desmarque a opção “Write Cartesians”. Observe na Figura 5, no input a distância do hidrogênio (4) para o flúor (1) é chamada de B1, e definida na última linha como uma distância de 0.96 Å. Logo a frente tem-se as instruções “11 0.03”, que correspondem a 11 passos, aumentando a distância de ligação do HF em 0.03 Å a cada passo, fazendo com que o hidrogênio se movimente cerca de 0.33 Å no total. Em

destaque no canto superior esquerdo é mostrado o símbolo verde, que representa a quantidade de passos utilizados para a construção de uma curva de energia potencial, que neste caso é definido em 12 frames (11 passos mais um que se refere a estrutura inicial).

Na curva de potencial obtida pode-se observar um ponto de sela (o ponto de maior energia na curva de energia potencial), correspondente à um provável estado de transição. Lembrando que esta curva corresponde a um scan rígido, fornecendo apenas uma ideia do comportamento da energia durante a transferência. Deste modo, pode-se escolher a configuração (lembre-se que ao escolher 11 passos no scan, gera-se 11 configurações e a configuração inicial, gerando 12 estruturas – definidos como frames) que mais se aproxima do ponto de sela. No nosso caso foi escolhido o frame 10, com cerca de 1.23 Å de distância entre os átomos H-F.

Obtida uma boa estrutura de partida já pode-se proceder a tentativa de otimização do estado de transição submetendo o input no Gaussian (Figura 6). Ao obter o output do cálculo deve-se certificar se a estrutura é realmente um estado de transição, observando a existência de uma única frequência negativa. Para isso, abra o arquivo no GaussView e entre na aba Results > Vibrations...

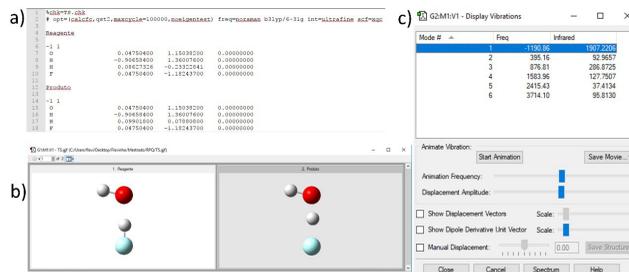


Figura 6: Representação dos passos para a procura de estado de transição via metodologia qst2. a) input com as keywords específicas, b) Modelagem das estruturas no programa Gausview e c) frequência negativa obtida após o cálculo da estrutura de transição.

No input do cálculo de estado de transição deve-se colocar os comandos “=(qst2,calcfc,maxcycle=10000,noeigentest)” a frente de opt para que o cálculo procure convergir em um ponto de sela e não em um ponto de mínimo. Onde o comando “qst2” solicita que seja otimizado um estado de transição em vez de um mínimo local, o “calcfc” pede para que seja calculada a constante de força que será utilizada para a determinação das frequências, o “noeigentest” irá suprimir o teste da curvatura nas otimizações de Berny, se pode também definir o número máximo de passos de otimização utilizando “maxcycle=N”, onde “N” é o número de ciclos. Os comandos adicionados: “int=ultrafine” e “scf=xqc” são parâmetros de convergência que, embora deixem o cálculo mais demorado, encontram resultados mais acurados.

Realizado o cálculo utilizando a metodologia qst2, caso queira realizar a procura do estado de transição com o nível mais acurado, basta seguir o procedimento da Figura 7.

Realiza-se agora um novo cálculo partindo da estrutura já calculada. Para isso é necessário utilizar a keyword “readfc” (no cálculo anterior é necessário ter utilizado a keyword “calcfc”), “geom=allcheck” e “ts”. Estas keywords pede ao programa para buscar no arquivo checkpoint a última geometria da estrutura (TS) otimizada, sendo assim, o cálculo já será realizado com uma boa estrutura de partida, no entanto, o cálculo será efetuado com um nível mais acurado.

Obtidas as energias dos pontos de mínimo e do estado de transição, pode-se utilizar um programa de construção de gráficos para obter o perfil energético da reação. Observe na Figura 8 a variação de energia (ΔE) e a da altura da barreira (E0) da reação.

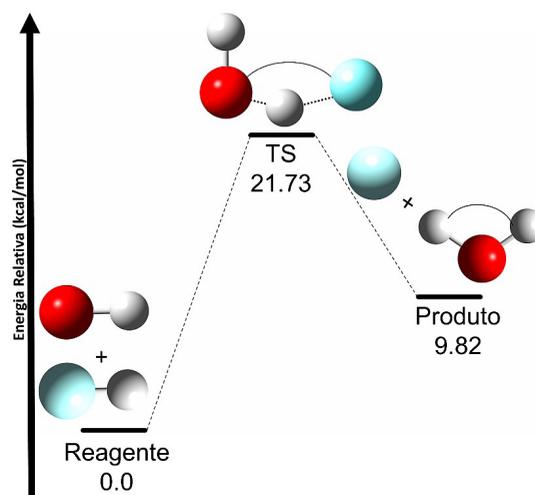


Figura 8. Perfil energético da reação $\text{OH} + \text{HF} \rightarrow \text{F} + \text{H}_2\text{O}$

Conclusão

Este artigo apresentou um breve tutorial para a determinação teórica do estado de transição de uma reação química. Neste trabalho pode-se observar como são montados os *inputs* para a determinação das energias e frequências vibracionais dos produtos e reagentes da reação otimizados, e os *inputs* para a determinação do estado de transição.

O estado de transição foi determinado através da curva de potencial obtida no scan rígido da transferência do hidrogênio. Ele foi obtido no ponto de sela da curva potencial, visto que mesmo apresentava a única frequência negativa.

```

1 %chk=TS.chk
2 # opt=(readfc,ts,maxcycle=100000,noeigentest) geom=allcheck freq=noraman b3lyp/6-311+g(d) int=ultrafine scf=xqc
3
4 TS
5
6 -1 1

```

Figura 7. Input para cálculo de estado de transição partindo de uma estrutura já calculada anteriormente.

Com os dados energéticos dos reagentes, estado de transição e produtos conseguimos determinar o perfil energético da reação. Através deste perfil conseguimos observar a altura da barreira de reação e a variação energética da mesma. Com isso podemos transformar a interpretação de dados reacionais mais intuitiva e lógica.

O uso da Química computacional acaba por facilitar o desenvolvimento de estudos sobre a termodinâmica e a cinética de reações, já que esses comportamentos podem ser previstos sem a ocorrência da experimentação. Visto que é muito complexo a análise experimental dos estados de transição e intermediários reacionais

Por fim este artigo é um guia básico para a realização de estudos sobre a construção dos estados de transição reacionais utilizando a química computacional. Sendo necessário apenas a utilização dos softwares citados no artigo e algum conhecimento básico de computação.

Referências Bibliográficas

1. Roberto-Neto, O. Elementos da Dinâmica Química ao nível da Teoria Variacional do Estado de Transição com Correções Interpoladas. *Química Nova* 22, 737 (1999).
2. Van't Hoff, J. H. *Etudes de dynamique chimique*. 1, (Muller, 1884).
3. Laidler, K. J. & King, M. C. The Development of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* 87, 2657–2664 (1983).
4. Truhlar, D. G., Hase, W. L. & Hynes, J. T. Current status of transition-state theory. *J. Phys. Chem.* 87, 2664–2682 (1983).
5. Sanches-Neto, F. O., Coutinho, N. D. & Silva, V. A novel assessment of the role of the methyl radical and water formation channel in the CH₃OH + H reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2017).
6. Aquilanti, V., Coutinho, N. D. & Carvalho-Silva, V. H. Kinetics of low-temperature transitions and a reaction rate theory from non-equilibrium distributions. *Phil. Trans. R. Soc. A* 375, 20160201 (2017).
7. Eyring, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* 3, 107–115 (1935).
8. Tolman, R. C. STATISTICAL MECHANICS APPLIED TO CHEMICAL KINETICS. *J. Am. Chem. Soc.* 42, 2506–2528 (1920).
9. Peng, C. & Bernhard Schlegel, H. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states. *Isr. J. Chem.* 33, 449–454 (1993).
10. Pechukas, P. Recent Developments in Transition State Theory. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 86, 372–378 (1982).
11. Zewail, a H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem.* 104, 5660–5694 (2000).
12. Gaussian09, R. A. 1, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
13. Shmidt, M. W., Baldrosge, K. K., Elbert, J. A. & Gordon, M. S. another General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem* 1347–1363 (1993).
14. Stewart, J. J. P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* 4, 1–103 (1990).
15. Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2, 73–78 (2012).
16. Li, G., Zhou, L., Li, Q.-S., Xie, Y. & Schaefer, H. F. The entrance complex, transition state, and exit complex for the F + H₂O → HF + OH reaction. Definitive predictions. Comparison with popular density functional methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10891–10895 (2012).
17. Evans, M. G. & Polanyi, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* 31, 875–894 (1935).
18. Dennington, R., Keith, T., Millam, J. & others. GaussView, version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2009).
19. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136, B864–B871 (1964).
20. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, 1133–1138 (1965).

Flavio O. S. Neto, Hugo G. Machado, Gustavo G. Sousa, Eduardo C. Vaz, Yago S. Silva e Valter H. Carvalho-Silva*

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Caixa Postal 459, 75001-970, Anápolis, Goiás, Brasil

*E-mail: fatioleg@gmail.com

Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório. Alternativas Econômicas e Ecologicamente Adequadas

Bruna C. Dias, Filipe W. Schwarz & Eduardo R. de Oliveira

A UFRGS possui mais de 250 laboratórios que produzem resíduos químicos. Gerando uma quantidade anual de mais de 15 mil litros de misturas de solventes orgânicos. O descarte de forma adequada e segundo as normas ambientalmente aceitas é caro, na medida em que no Rio Grande do Sul não é permitida a incineração e nem o co-processamento. Este trabalho de pesquisa tem como objetivo desenvolver métodos de separação, tratamento e recuperação de solventes orgânicos, visando à purificação dos mesmos, para estes serem reutilizados, evitando gastos na compra de novos reagentes e no descarte dos mesmos. Sua metodologia geral consiste em trabalhar inicialmente em pequena escala e após estabelecido o melhor método de recuperação, passando o processo para grande escala. Foi possível recuperar muitos solventes de forma simples e com alto rendimento como hexano, clorofórmio, metanol, diclorometano, acetato de etila, xilol e etanol. Em alguns casos não é preciso a separação dos solventes, podendo estes serem reutilizados na forma de mistura como é o caso do acetato de etila e hexano. Este projeto também está sendo implementando como projeto piloto no setor de química orgânica da graduação, e futuramente pretende-se expandir para mais setores da universidade, sendo então um método econômico e sustentável.

Palavras Chave: *Recuperação; Solventes Orgânicos; Resíduo; Ambiental.*

The UFRGS has more than 250 laboratories that produce chemical waste. Generating an annual amount of more than 15 thousand liters of mixtures of organic solvents. Disposal in an adequate manner and according to the environmentally accepted standards is expensive, insofar as incineration and co-processing are not allowed in Rio Grande do Sul. This research aims to develop methods of separation, treatment and recovery of organic solvents, in order to purify them, to be reused, avoiding expenses in the purchase of new reagents and in the disposal of them. Its general methodology is to work initially on a small scale and after establishing the best method of recovery, passing the process to a large scale. Many solvents could be recovered simply and in high yields such as hexane, chloroform, methanol, dichloromethane, ethyl acetate, xylene and ethanol. In some cases it is not necessary to separate the solvents, which can be reused in the form of a mixture as is the case with ethyl acetate and hexane. This project is also being implemented as a pilot project in the undergraduate organic chemistry sector, and in the future it is intended to expand to more sectors of the university, being an economical and sustainable method.

Keywords: *Recovery; Organic Solvents; Waste; Environmental.*

Introdução

Atualmente existe uma grande preocupação com a poluição do meio ambiente, um dos fatores que aumenta a poluição do ar é a incineração que consiste num processo de decomposição térmica, muito utilizado para o descarte do lixo e resíduos químicos. Neste processo pode ocorrer a formação de substâncias tóxicas e nocivas como as dioxinas e furanos.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) possui mais de 250 laboratórios que produzem resíduos químicos. Dentre esses resíduos tem-se uma quantidade anual de mais de 15 mil litros de misturas de solventes orgânicos de várias naturezas, halogenados e não halogenados. O descarte de forma adequada e segundo as normas ambientalmente aceitas, é problemático e caro, na medida que, no Rio Grande do Sul não é permitida a incineração e nem o co-processamento. Apenas em 2015 a UFRGS gastou cerca de R\$167.000,00 para enviar cerca de, 18 toneladas de solventes orgânicos para incineração no RJ, já em 2016 a UFRGS gastou, cerca de, R\$50.000,00 para envio de 15.7 toneladas de solventes orgânicos para incineração em SP.

O Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) é um órgão auxiliar do Instituto de Química da UFRGS, responsável pela coleta e tratamento dos resíduos químicos provenientes dos laboratórios da Universidade, o qual desenvolveu um método interno de classificação dos resíduos químicos recebidos, conforme a Figura 1.

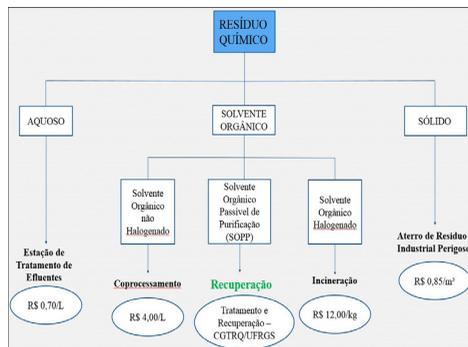


Figura 1. Classificação dos Resíduos usada no CGTRQ

Metodologia

Foi realizado um levantamento nos dados dos últimos dois anos de recebimento de resíduos do CGTRQ, a fim de localizar os geradores de maior volume de solventes orgânicos passíveis de purificação (SOPP) que são misturas de dois a três solventes, para então entrar em contato com esses laboratórios e desta forma tentar conscientizar os mesmos da importância da coleta seletiva.

A metodologia geral deste trabalho consiste em trabalhar primeiramente em pequena escala, com estudo de micro destilação e pré-tratamento, seguida pela análise dos resultados por espectros de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), índice de refração, densidade e cromatografia gasosa (CG). Com o objetivo de se estabelecer o melhor método de recuperação, de preferência de forma simples, com menor custo e gerando a menor quantidade de resíduo possível. Depois de desenvolvido um método, passa-se então o processo para grande escala com destilador do tipo Spinning band semi-automatizado.

Acetato de Etila (AcOEt): Foi recebido 20L da mistura de acetato de etila e água, utilizada em extrações de alcaloides, proveniente de laboratórios de farmacognosia. A formação de azeótropo exigiu pré-tratamento com secante. Foi testada a eficiência dos secantes $MgSO_4$, e $CaCl_2$, para determinar qual o melhor secante relacionando eficiência e preço do reagente, sendo que o apresentou essas características foi o $CaCl_2$, e por destilação, obteve-se 73% de AcOEt puro, cujas análises por CG, infravermelho e RMN 1H confirmam a pureza. Conforme mostram a Figura 2, a fração 1, em que se pode observar a banda de estiramento OH da água e na Figura 3, fração 2 majoritária onde podemos confirmar a ausência de água.

SOPPS

Na Tabela 1, encontra-se o resultado da recuperação de SOPPs com apenas um solvente, que é o caso do hexano, clorofórmio e metanol, provenientes de locais diferentes.

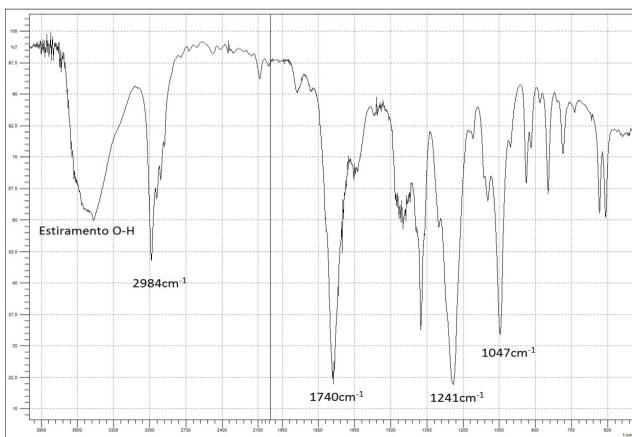


Figura 2. Espectro de infravermelho de amostra de acetato de etila e água.

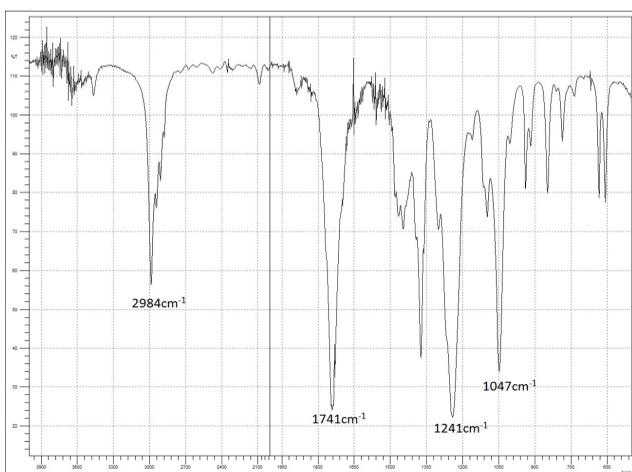


Figura 3. Espectro de infravermelho de amostra de acetato de etila, após secagem e destilação.

Com exceção do clorofórmio que precisou previamente de uma separação de fases, não precisaram de pré-tratamento e com apenas uma destilação podem ser recuperados e assim reutilizados com altos rendimentos, confirmado esses resultados por CG.

Tabela 1. Resultados de SOPPs com apenas um solvente.

Entradas	Origem	Rendimento (% volume)
hexano	Empresa	94
clorofórmio	Empresa	95
metanol	Departamento de Físico-química	96

Xilol: O CGTRQ recebe todos os anos mais de 100 litros da mistura de xilenos, etanol, água, corante e parafina, provenientes de laboratórios de patologia da UFRGS. O processo de recuperação não precisa de nenhum tratamento prévio, e já foi otimizado em grande escala, por CG percebeu-se que as primeiras frações consistem em mistura de etanol e xilenos, mas com temperatura acima de 130 °C só destila xilol, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da destilação da amostra de xilol.

Fração	Temperatura °C	% Vol. Obtido	% Área picos etanol	% Área picos xilol
1	23,8 a 130,9	23,3	57,8	42,2
2	131,4 a 138,9	76,7	0	100

Com comparações dos resultados em CG e RMN determinou-se as proporções entre os isômeros, conforme Figura 4.

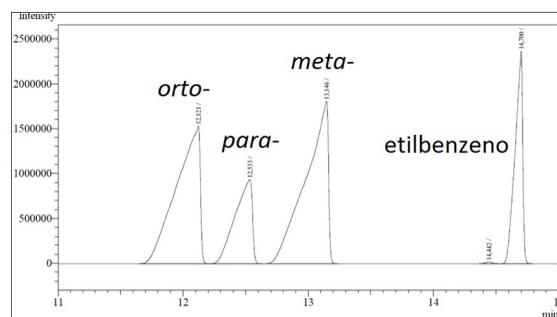


Figura 4. Cromatograma de amostra de xilol destilado com seus respectivos isômeros.

Já foram devolvidos mais de 200 litros aos laboratórios de origem para serem reutilizados, confirmando a eficiência da recuperação.

Acetato de Etila e hexano: A mistura de acetato de etila e hexano é muito utilizada nos laboratórios de química para colunas cromatográficas. Não é viável separar um solvente do outro por destilação. Neste caso, foi obtida uma curva de calibração utilizando misturas dos padrões dos dois solventes no cromatógrafo o qual possibilita a determinação da concentração da mistura de AcOEt e hexano (após destilação para retirar impurezas). A separação da mistura não é necessária devido à sua reutilização, sob forma de mistura, desde que padronizada. Realizamos testes para validação da curva utilizando diferentes misturas de hexanos (um comercial e outro recuperado) utilizando micropipetadores para reduzir erros. Os dados se encontram na Tabela 3.

Tabela 3. Tabela dos resultados do teste da curva padrão de acetato de etila em hexano.

Amostra	% volumétrica	% calculada pela curva	Diferença medida
AcOEt em hexano recuperado	23	24,73	+ 1,75
AcOEt em hexano comercial	23	25,21	+ 2,21
AcOEt em hexano recuperado	55	54,06	- 0,94
AcOEt em hexano comercial	55	56,16	+ 1,16
AcOEt em hexano recuperado	78	76,52	- 1,48
AcOEt em hexano comercial	78	77,95	- 0,05

Vemos pela tabela que a análise em CG (após correção) mostrou composições apenas levemente diferentes das medidas na pipeta, validando a curva de calibração. Tendo em vista a reutilização em novas colunas cromatográficas, a diferença de até 3 unidades na concentração medida não deve influenciar muito no processo e, portanto a curva pode ser utilizada. Realizou-se então a destilação em grande escala de duas amostras de misturas dos solventes, provenientes de laboratórios de pesquisas diferentes, obtendo-se em uma fração única de 4 litros da mistura com 59% de AcOEt e no segundo caso uma fração única de 2 litros com 40% de AcOEt calculada pela curva. , ambas retornaram aos laboratórios de origem para serem reutilizadas.

ETANOL COM POLPA DE CAQUI

O CGTRQ recebeu da Faculdade de Agronomia uma mistura de etanol com polpa de caqui, e com apenas uma destilação foi possível recuperar 90% do volume de etanol aquoso, confirmado esse valor pelo CG no qual só aparece o pico do etanol conforme mostra na Figura 5, como o mesmo será reutilizado com frutas, não havia a necessidade de secagem, então após a determinação do teor de água por índice de refração e densidade, foram entregues 32 litros para os laboratórios de origem para serem reutilizados.

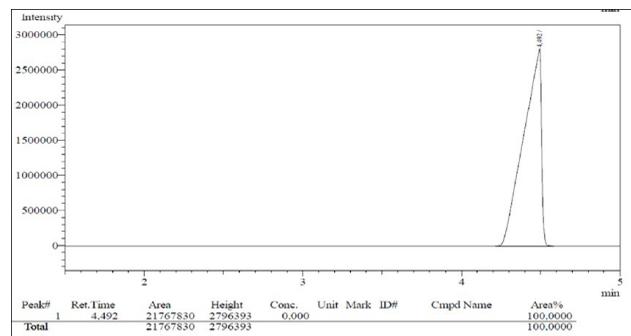


Figura 5. Cromatograma etanol com polpa de caqui após destilação.

Acetonitrila: O CGTRQ recebe mensalmente mais de 10 litros da mistura de acetonitrila, metanol e água, proveniente da Faculdade de Farmácia, que a utiliza em análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cujo descarte é caro, sendo a acetonitrila um reagente com alto valor agregado. Trabalhou-se com 8 amostras diferentes desse tipo de resíduo, oriundos de laboratórios diferentes em uma dessas amostras não havia especificação da proporção de água, nos casos de amostras muito aquosas ou sem especificação no rótulo, foi realizado uma separação de fases por criogenia, após destilação, observou-se que esse resíduo tinha 4 perfis diferentes como acetonitrila, metanol e água, ou CH₃CN e MeOH, ou CH₃CN e CH₂Cl₂ ou somente CH₃CN. Nos casos das amostras que continham MeOH e/ou CH₂Cl₂ foi realizado um pré-tratamento com NaOH, Foi observado também que na maioria dos casos, o que está descrito no rótulo não condiz com o que está realmente na garrafa de resíduo, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das amostras de resíduo de acetonitrila proveniente de resíduo de HPLC.

Entradas	Descrição do Rótulo	Volume (L)	Resultado
1	CH ₃ CN, MeOH e H ₂ O	5	44% aquoso, CH ₃ CN 98%, MeOH 0,6% e CH ₂ Cl ₂ 1,4%
2	CH ₃ CN e H ₂ O (60:40)	5	65% aquoso, CH ₃ CN 98,7% e MeOH 1,3%
3	CH ₃ CN e H ₂ O (90:10)	5	50% aquoso, CH ₃ CN 95,4% e CH ₂ Cl ₂ 4,6%
4	CH ₃ CN e ácido fórmico (99:1)	0,5	CH ₃ CN 100%
5	CH ₃ CN P.A (antiga)	0,3	CH ₃ CN 100%
6	CH ₃ CN, MeOH (90:10)	1	Só MeOH
7	CH ₃ CN, MeOH, H ₂ O (80:10:10) e 0,01% de ácido trifluoacético	4,5	CH ₃ CN 97%, MeOH 2,5% e CH ₂ Cl ₂ 0,5%
8	100% CH ₃ CN	1	73% aquoso, CH ₃ CN 99,2% e MeOH 0,8%

As amostras no qual continham CH₃CN com MeOH não puderam ser recuperadas, devido à formação de azeótropo a 85 °C, nas amostras que continham CH₂Cl₂ após elevação do pH com NaOH houve a redução da proporção do CH₂Cl₂, mas não foi possível sua retirada total, as amostras em que só continham CH₃CN após destilação podem ser reutilizadas confirmada a ausência de água por espectro de infravermelho. Entrou-se em contato com os laboratórios que produzem esses resíduos e foi informado que as amostras que contenham MeOH e CH₂Cl₂ estas não poderiam ser reutilizadas para HPLC, este trabalho ainda se encontra em estudos para haver possível reutilização dessa CH₃CN com MeOH.

Foi e está sendo realizado um trabalho piloto, junto com o Setor de Química Orgânica Experimental, no qual realizou-se um estudo nos polígrafos das aulas práticas das disciplinas de Química Orgânica Experimental I, QUI02223 e QUI02004 e foram identificadas as práticas que mais geram resíduos SOPP.

Na prática Extração de Óleos de Sementes Oleaginosas foi recuperado hexano, e na prática Extração da Cafeína foi recuperado diclorometano, ambos não precisaram de tratamento prévio e com apenas uma destilação consegue-se recuperar cerca de, 97% do volume dos mesmos, porém no caso do diclorometano o maior desafio é a estrutura das salas dos laboratórios, pois muito do volume que poderia ser recuperado é perdido no evaporador rotatório, o hexano já está sendo recuperado pelos técnicos do departamento.

Na prática Determinação do Coeficiente de Partição, pode ser recuperado álcool isoamílico, porém no semestre em que este projeto estava sendo implantado, devido a falta no estoque de álcool isoamílico os técnicos do setor tiveram que utilizar também o álcool n-amílico para as aulas práticas. Em ambos foi realizado pré-tratamento com secante MgSO₄, seguido de destilação. O resultado obtido foi que o álcool isoamílico é uma mistura com 2-metilbutanol, resultado este confirmado por CG e RMN de ¹H e ¹³C, na Figura 6 esta o cromatograma.

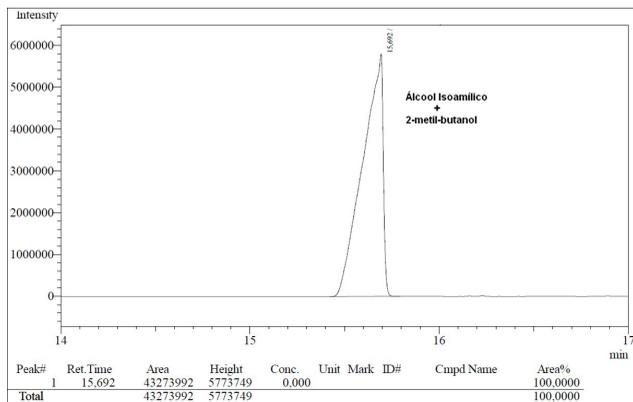


Figura 6. Cromatograma do álcool isoamílico.

Já na Figura 7 está o espectro de RMN de 1H no qual se pode calcular a proporção entre os alcoóis, o majoritário é álcool isoamílico na proporção de 5:1.

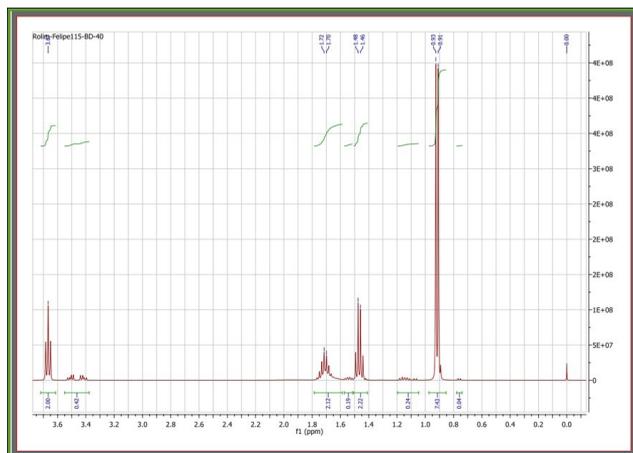


Figura 7. Espectro de RMN de 1H da mistura do álcool isoamílico com 2-metilbutanol.

O álcool n-amílico também se encontra com uma mistura do mesmo com o 2-metilbutanol, confirmado este resultado por CG no qual podemos observar na Figura 8, e RMN de 1H e 13C, o álcool majoritário é o n-amílico com proporção de 2:1.

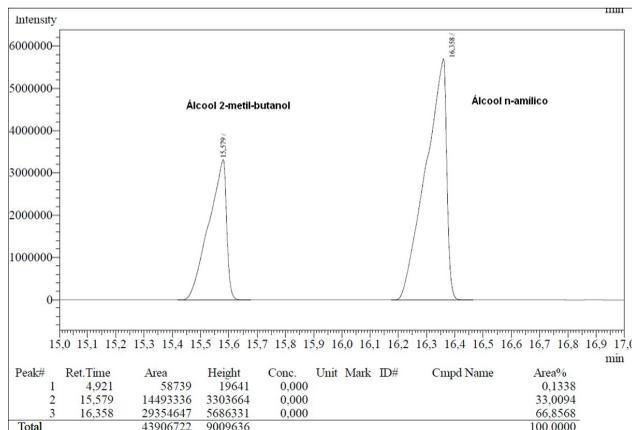


Figura 8. Cromatograma da mistura de álcool n-amílico com 2-metilbutanol.

Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos de recuperação e tratamento de 11 tipos de resíduos químicos diferentes, utilizados com frequência em muitos laboratórios e indústrias, e pode-se concluir que quanto menor for a mistura de solventes, maior a possibilidade e facilitação no processo de recuperação, em muitos casos com apenas uma destilação pode-se recuperar solventes como hexano, diclorometano, clorofórmio e metanol, como vistos neste trabalho com altos rendimentos e alto grau de pureza.

Há também resíduos que para serem reutilizados não precisam necessariamente a sua separação como é o caso do hexano e acetato de etila, que não podem ser separados pela formação de azeotrópo, porém estes são utilizados como mistura, então após a determinação da proporção entre eles, pode-se ajustar a mistura por diluição ou concentração a proporção a que se queira trabalhar.

Temos também o caso do etanol com polpa de caqui, no qual como o mesmo será reutilizado para extração com frutas não é necessária a secagem deste álcool, O resultado do xilol já está sendo implementado pelo CGTRQ, no qual os laboratórios que originam esse tipo de resíduo já o reutilizam e confirmam a eficiência. A acetonitrila que é um reagente de alto valor agregado, ainda se encontra em estudos devido aos diferentes perfis desse resíduo.

O projeto piloto com o setor de graduação da Universidade está sendo expandido para recuperação de novos solventes utilizados em aulas práticas, e pretende-se se expandir esse trabalho a outros setores.

Com este trabalho podemos concluir que os resíduos químicos podem ser vistos de uma nova forma, pois muitos resíduos que seriam descartados podem ser reutilizados, muitas vezes de forma simples e econômica, evitando gastos na compra de novos reagentes e no descarte dos mesmos, este seria um método mais sustentável, pois evitaria o processo de incineração. Porém este é um trabalho que precisa ser contínuo, sendo muito importante a conscientização dos geradores de resíduos químicos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente meus pais por todo apoio familiar, ao professor orientador Eduardo Rolim de Oliveira que me passou muitos ensinamentos. Aos colegas do laboratório K210 e CGTRQ. A UFRGS e a PROPESQ.

Referência Bibliográfica

1. Alberguini, L.B.A. Quim. Nova, 26(2) 2003 Felippes, B.A. Revista de Ensino de Engenharia, v. 30, n. 2, p. 14-23, 2011 Jardim, W. de F. Quim. Nova, 21(5) **1998**

Bruna C. Dias*, Filipe W.
Schwarz & Eduardo R. de
Oliveira

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*E-mail: bruninhaaa_cd@hotmail.com

Aplicação de Nanopartículas de Fe⁰ Estabilizadas com Sba-15 Para Remediação de Água Contaminada com Metronidazol

Daniela P. O. de Aguiar, Laryssa F. S. Gonçalves, Leonardo M. da Silva, Vanessa S. Miranda, José J. de S. Teles & Débora V. Franco

Uma grande quantidade de medicamentos é consumida anualmente, o que vem gerando uma grande preocupação com relação à contaminação ambiental, especificamente a contaminação de efluentes. Dentre os fármacos mais utilizado, destaca-se os antibióticos. O composto Metronidazol (MNZ) tem sido alvo de estudos. Os estudos realizados comprovaram a eficiência das NPs na remoção do MNZ, de acordo com os parâmetros avaliados e estabelecidos – pH, massa de nFZV/SBA-15 e concentração do fármaco. Processo de tratamento redutor alternativo utilizando NPs contendo Fe é muito promissor para a eliminação de fármacos.

Palavras Chave: *nanopartículas de fe⁰; remoção, metronidazol; sba-15.*

A large number of medicines are consumed annually which has generated a great concern about environmental contamination, specifically the contamination on effluents. Among the most widely used drugs, antibiotics are highlighted. The metronidazole compound (MNZ) has been the subject of studies. The studies carried out demonstrated the efficiency of NPs in the removal of the MNZ, according to the evaluated and established parameters – PH, NFZV/SBA-15 mass and concentration of the drug. The process of alternative reductive treatment using Fe-containing NPs is very promising for the elimination of drugs.

Keywords: *nanoparticles of Fe⁰; removal, metronidazole; SBA-15.*

Introdução

Uma grande quantidade de medicamentos é consumida anualmente, o que vem gerando uma grande preocupação com relação à contaminação ambiental, especificamente a contaminação de efluentes [1].

Dentre os fármacos mais utilizado, destaca-se os antibióticos. O composto Metronidazol (MNZ) tem sido alvo de estudos. Ele foi detectado em águas residuais de efluentes hospitalares na faixa de 0,1 a 90,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ [2], em águas superficiais (água de rio) na faixa de 2 a 24 ng L^{-1} [3] e em águas subterrâneas, mostrando que este composto não pode ser removido através de processos convencionais de tratamento que são empregados nas ETEs, o que pode comprometer o equilíbrio ambiental, assim como aumentar o risco de desenvolvimento de bactérias resistentes a este composto no ambiente.

As nanopartículas metálicas estabilizadas, suportadas em materiais porosos, como é o caso da sílica, podem ser um método eficiente de remoção [4], pois apresenta pequeno tamanho de partícula, grande área superficial específica, alta densidade e grande reatividade. O estabilizante, SBA-15, impede a aglomeração e contribui com a elevada reatividade das nFZV [5].

Com o intuito de avaliar o tratamento reductivo utilizando nanopartículas de ferro zero valente suportada em sílica mesoporosa, como alternativa de remediação de água contaminada com metronidazol, este estudo foi realizado.

Resultados e Discussão

A análise morfológica das nFZV/SBA-15 foi realizada por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e o resultado das análises estão dispostas na Figura 1.

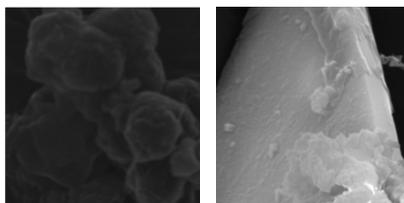


Figura 1. Imagens obtidas por MEV das nFZV/SBA-15 em ampliações de 100 kx e 5,0 kx, respectivo.

Na Figura 1 é possível observar que as nanopartículas de ferro encontram-se impregnadas nas paredes dos canais da SBA-15, com tamanho inferior a 2 μm . Estruturas similares foram encontradas na literatura [6; 7].

A caracterização das NPs de ferro foi realizada através de um difratograma obtido por DRX. A Figura 2 mostra uma comparação das nFZV/SBA-15 e da SBA-15.

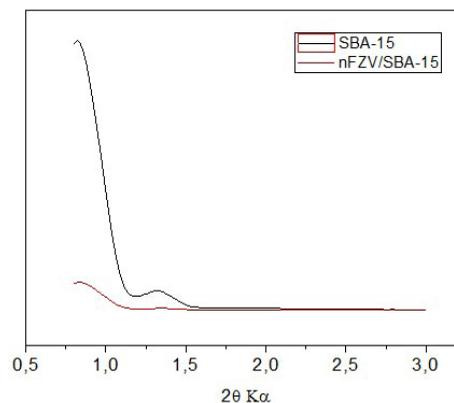


Figura 2. Difratograma de Raios-X das nFZV/SBA-15.

A figura 2 apresenta o padrão de difração de raios-X a partir de um pó de Fe^0 e as mesmas nanopartículas suportadas em sílica mesoporosa. Como é evidente, o padrão de DRX da nFZV/SBA-15 mostra dois picos reflexão, típicos dos materiais mesoporosos. Eles surgem a partir do arranjo quase-regular dos mesoporos no material a granel. Além disso, o padrão da amostra de nFZV/SBA-15 mostra a mais elevada ordem de 100 e 110 reflexões que sugerem que a estrutura hexagonal da matriz de suporte ainda permanece mesmo sobre o crescimento de nanopartículas em suas superfícies [8; 9 e 10].

A Figura 3 mostra o espectro de Mössbauer obtido para as nFZV/SBA-15 e NFZV. Observa-se que além do $\alpha\text{-Fe}$, tem-se a presença de outras três fases/substâncias. O duplete tem parâmetros que correspondem a Fe^{2+} provavelmente com coordenação 6. A amostra designada por Fe^0 é a que apresenta a maior proporção desse Fe^{2+} .

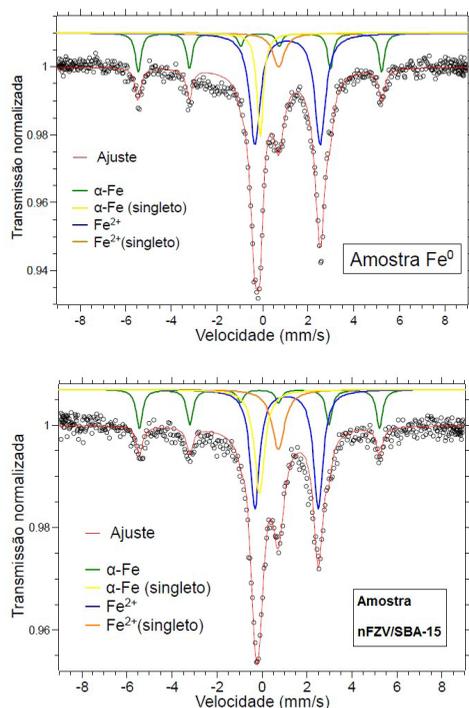


Figura 3. Espectros medidos com respectivos ajustes e subspectros correspondentes a cada fase.

Os outros dois sinais são singletos que correspondem a fases não magnéticas. Essas fases podem ser de Fe disperso na matriz e ou em grãos muito pequenos (diâmetro ≤ 3 nm). Como são singletos, o único parâmetro que pode ser usado para identificação é o desvio isomérico (d). O subspectro amarelo apresenta d entre $-0,03$ e $0,01$ mm/s, o que indica que provavelmente a presença de Fe^0 na forma de partículas muito pequenas. Como o sexteto mostra a presença da fase α -Fe, o singletto amarelo possivelmente pertence as partículas muito pequenas de α -Fe.

Nos estudos de remediação do MNZ em meio aquoso, observa-se por meio da Figura 4 o efeito do valor de pH na remoção do mesmo. Para $0,100$ g de nFZV/SBA-15 e $[MNZ]$ de 10 mg/L, verifica-se que para o pH 3 ocorreu uma maior remoção de MNZ da solução em comparação ao resultado obtido para os valores de pH 7 e 10.

Segundo Petala et al., 2013 [11], isso ocorre, pois em valores elevados de pH ocorre, possivelmente, a passivação da superfície das NPs, uma vez que no decorrer da reação, tem-se a formação de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície das nanopartículas, sendo estes, insolúveis em altos valores de pH, ocasionando portanto, na limitação da capacidade de remoção das nFZV/SBA-15.

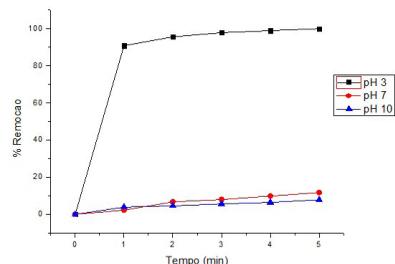


Figura 4. Influência do pH da solução na remoção de MNZ.

Na Figura 5a e 5b estão representados os efeitos da variação da massa de nFZV/SBA-15 e da concentração de MNZ para a remoção do fármaco da solução.

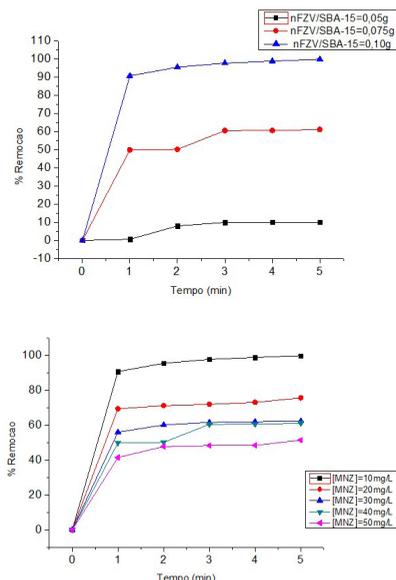


Figura 5. (a) Efeito da variação da quantidade de nFZV/SBA-15 ($[MNZ]_0 = 10$ mg L^{-1}) e (b) Efeito da variação da concentração inicial de MNZ sobre sua taxa de remoção $m_{nFZV/SBA-15} = 0,100$ g.

Observa-se para a Fig. 5a que quanto maior a quantidade de nFZV/SBA-15 adicionada à solução de MNZ a remoção é mais eficaz, sendo cerca de 100% em apenas 1 minuto. Já a Fig. 5b mostra que as porcentagens de remoção obtidas no final do experimento foram: 100, 75,8, 62,4, 51,5 e 61,2 para 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ MNZ e 0,10 g de nFZV/SBA-15, respectivamente. De um modo geral, observa-se que quanto maior a concentração do fármaco menor a eficiência de remoção. A porcentagem de remoção pode ter diminuído devido a saturação inicial do fármaco e, posteriormente menor disponibilidade de sítios ativos, o que causou a diminuição da remoção. A eficácia de remoção do MNZ não sofreu alteração com o aumento da velocidade de agitação do sistema a partir de 150 rpm.

Conclusões

Os estudos realizados comprovaram a eficiência das NPs na remoção do MNZ, de acordo com os parâmetros avaliados e estabelecidos – pH, massa de nFZV/SBA-15 e concentração do fármaco. Verificou-se que o uso de 0,10g de nFZV/SBA-15, 10 mg L⁻¹ de MNZ e pH 3 foi o mais eficiente, capaz de remover 100% de MNZ em apenas 1 min de reação. Também verificou-se que a velocidade de agitação a partir de 150 rpm não interfere na eficiência de remoção do fármaco. Sendo assim, pode-se concluir que o processo de tratamento alternativo relatado no presente trabalho utilizando nFZV/SBA-15 é muito promissor para a eliminação de fármacos – especificamente o Metronidazol – presente em águas contaminadas.

Referências Bibliográficas

- Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, **2009**.
- Lanzky, P.F.; Halling-Sørensen, B. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. *Chemosphere*. Dezembro, **1997**.
- Kasprzyk-Hordern Et Al., 2008ab. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry *Anal. Bioanal. Chem.*, 391, p. 1293–1308, **2008**
- Sun, X. et al. SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium(VI) removal from groundwater: Mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity. *Journal of Hazardous Materials*, v.266, p. 26–33, **2014**.
- Saad, R.; Thiboutot, S.; Ampleman, G.; Dashan, W.; Hawari, J. Degradation of trinitroglycerin (TNG) using zero-valent iron nanoparticles/nanosilica SBA-15 composite (ZVINS/SBA-15). *Chemosphere*, v. 81, p. 853–858, **2010**.
- Chao, M-C.; Lin, H-P.; Sheu, H-S.; Mou, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387-304, **2002**.
- Katiyar, A.; Yadav, S.; Smirniots, P. G.; Pinto, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, **2006**.
- Chen, Z.; Jin, X.; Megharaj, M.; Naidu, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 601-607, **2011**.
- Liu, X.; Chen, Z.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, p. 764-771, **2013**.
- Liu, Z.; Gu, C.; Ye, M.; Bian, Y.; Cheng, Y.; Wang, F.; Yang, X.; Yang, S.; Jiang, X. Debromination of polybrominateddiphenyl ethers by attapulgite-supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 298, p. 328-337, **2015**.
- Petala, E. et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 126, p. 295-306, **2013**.

Daniela P. O. de Aguiar*,
Laryssa F. S. Gonçalves,
Leonardo M. da Silva, Vanessa
S. Miranda, José J. de S. Teles
& Débora V. Franco

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFMJM
*E-mail: danielaprocopiaoa@gmail.com

Síntese e Caracterização do N-Lauroil Quitosana

Danillo Alencar e Silva, Aline Fernandes Barcelos, Camilla
Lourenço Vieira & Roberta Signini

O N-Lauroil Quitosana é um derivado de quitosana e foi obtido pela reação entre quitosana e cloreto de lauroila. O N-Lauroil Quitosana foi purificado e caracterizado por espectroscopia de infravermelho e por análise térmica.

Palavra Chave: *Quitosana; N-Lauroil Quitosana; Caracterização.*

The N-Lauroyl chitosan synthesized is a derivative of chitosan produced through the reaction between the chitosan and Lauroyl chloride. The N-Lauroyl chitosan was purified and characterized by infrared spectroscopy and thermal behavior.

Keywords: *Chitosan; N-lauroyl chitosan; Characterization.*

Introdução

A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza e constituinte do exoesqueleto de crustáceos, além de outras fontes (ROBERTS, 1992).

A quitosana é um biopolímero que possui a presença de grupos reativos em sua estrutura, tais como NH_2 e OH , possibilita diversas modificações químicas, responsáveis por mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero e expansão dos seus campos de aplicação (RINAUDO, 2009).

Assim, este trabalho teve como objetivo sintetizar um derivado de quitosana, o N-Lauroil Quitosana, e caracterizá-lo por meio da espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica.

Metodologia

OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DO N-LAUROIL QUITOSANA (VIEIRA, 2016)

Para obtenção do N-lauroil quitosana foram suspensos 15 g de quitosana em levada à agitação mecânica durante 18 horas. Posteriormente ajustou-se o pH até atingir pH 6,8-7,0. Adicionou-se lentamente 7,5 mL de cloreto de lauroila e o pH foi ajustado novamente. Em seguida a amostra sofreu agitação mecânica por 6 horas. Após esse tempo foi adicionado etanol até a precipitação completa. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol e acetona em seguida seco a temperatura ambiente.

Para ocorrer a total extração do ácido formado, o filtrado permaneceu em refluxo por 48 h em metanol. Após o término da extração o resíduo sólido foi seco a temperatura ambiente e depois triturado no tamanho adequado.

CARACTERIZAÇÃO DO N-LAUROIL QUITOSANA

A caracterização das amostras foi realizada utilizando o Espectrômetro de Infravermelho para a identificação dos grupos funcionais presentes, esta análise foi realizada com quitosana e N-Lauroil Quitosana. Também foi realizado o estudo do comportamento térmico da amostra por medidas de TGA.

Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): Uma pequena parte da amostra foram secas em estufa a vácuo a 60°C por 12h e posteriormente foram pulverizadas com KBr. Após foi realizado a análise no espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FTIR/NIR, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Análise Termogravimétrica (TGA): A estabilidade térmica das amostras foram realizadas em aparelho PITGA da marca Perkim Elmer. Para a análise foi empregado atmosfera dinâmica de N_2 a uma vazão de 20 mL min^{-1} . O aquecimento ocorreu a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo de uma temperatura de 25° até 800°C .

Resultados e Discussão

No espectro do N-lauroil quitosana houve formação de picos mais evidentes quando comparados com o espectro da quitosana (Figura 1).

Observa-se que em 2926 cm^{-1} o pico acentua-se no espectro do N-Lauroil Quitosana caracterizando um estiramento dos grupos C-H; em 1660 cm^{-1} o pico se torna mais evidente e se refere ao estiramento C=O; em 1550 cm^{-1} nota-se a aparição de um pico médio que corresponde a deformação angular do N-H do grupo amida; em 1380 cm^{-1} torna-se mais evidente o pico que corresponde a um estiramento axial de C-OH; em 1076 cm^{-1} possui uma banda característica de estiramento C-O de éter. Sugere-se que as bandas que foram formadas indicam a entrada do grupo lauroil no grupo amino da quitosana.

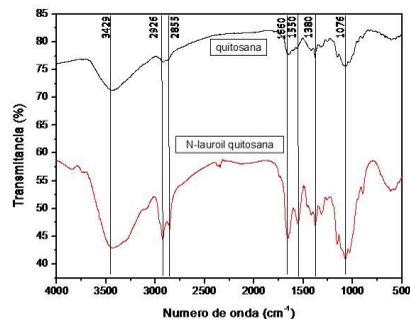


Figura 1. Espectro de Infravermelho da amostra de (a) Quitosana; (b) N-Lauroil Quitosana.

A estabilidade térmica das amostras de quitosana e N-Lauroil quitosana sintetizado foram estudadas através de análise termogravimétrica. É observado que as amostras de N-lauroil quitosana e quitosana, tiveram comportamento térmico semelhante (Figura 2).

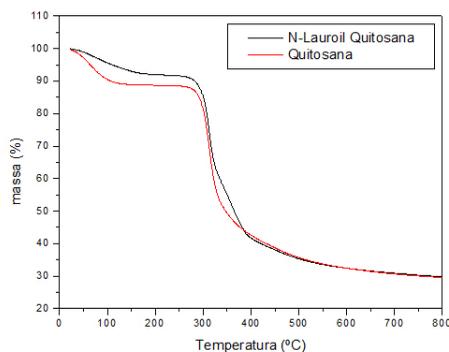


Figura 2. Curvas Termogravimétricas de Quitosana e N-Lauroil Quitosana

Observa-se que a degradação térmica da quitosana e do N-Lauroil Quitosana ocorreram em duas etapas e em temperaturas semelhantes. A primeira degradação ocorreu na faixa de temperatura de 50° a 250° C, referente a perda de água e a segunda na faixa de temperatura em torno de 300° a 400° C, referente a degradação da cadeia polimérica.

Conclusões

Através da análise dos espectros de infravermelho da quitosana e N-Lauroil quitosana, foi averiguado que houve interação dos grupos alifáticos presentes no cloreto de lauroíla com os grupos aminos (-NH₂) presentes na cadeia da quitosana.

Mesmo com a mudança na estrutura molecular da quitosana ao formar N-Lauroil Quitosana, não houve grandes alterações em seu comportamento térmico, como observado na curva Termogravimétrica.

Agradecimentos

UEG (bolsa IC e PROBIP), CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v.31. p.603-632, **2006**.
2. ROBERTS, G. *Chitin Chemistry*. London, Macmillan, **1992**. 349p.
3. VIEIRA, C.L. Adsorção de íons de cobre(II) e de íons de chumbo(II) em N-lauroil quitosana: cinética, isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos. Anápolis: UEG. 135f. Dissertação, Campus de Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, **2016**.

Danillo Alencar e Silva, Aline
Fernandes Barcelos, Camilla
Lourenço Vieira & Roberta
Signini*

Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santilho. Br 153 n° 3.105, Fazenda Barreiro do Meio. CEP: 75.132-903

*E-mail: roberta.signini@gmail.com

Avaliação do Tempo de Contato na Remoção de Íons Cd(II) em Águas Utilizando Casca de Coco Seco (*Cocos Nucifera L.*) como Adsorvente

Danúbia O. Melo, Lorenna A. Antunes, Túlio N. Matos,
Cleide S. T. Araújo & Hélen C. Rezende

A produção exorbitante de resíduos poluidores, originados de atividades industriais tem causado grande impacto ambiental. Entre esses contaminantes estão os íons metálicos, como Cd(II), que desperta grande preocupação, especialmente quando a contaminação afeta ambientes aquáticos. Em vista desse cenário crítico em relação aos recursos hídricos do planeta, é necessário procurar meios alternativos para tratar esses efluentes. A adsorção utilizando casca de coco seco como material adsorvente tem se mostrado boa alternativa, pois demanda de baixo custo.

Palavras Chave: *Adsorção; Metais Tóxicos; Adsorvente Natural; Coco.*

The exorbitant production of polluting waste from industrial activities has had a great environmental impact. Among these contaminants are the metal ions, such as Cd (II), which arouses great concern, especially when contamination affects aquatic environments. In view of this critical scenario regarding the planet's water resources, it is necessary to search for alternative means to treat these effluents. The adsorption method was applied using dry coconut shell as adsorbent material, since it is a low cost technique. For the analyzes the univariate method will be applied, where the analyzed variable will be time.

Keywords: *Adsorption, Toxic Metals; Natural Adsorbent; Coconut.*

Introdução

Água é um recurso natural fundamental para a existência e conservação da vida (CHANDRA, 2010). No Brasil há uma vasta quantidade de recursos hídricos, no entanto o consumo exorbitante de água e a contaminação proveniente de atividade industriais e urbanas vem ocasionado a degradação dos mesmos (SILVA, 2016). Tendo em vista tal importância e considerando cenário atual da qualidade dos recursos hídricos, muitos estudos vêm sendo aplicado afim de melhor e preservar os ambientes aquáticos (RIBEIRO et al., 2012).

Com o crescimento das atividades industriais aumentou-se a produção de resíduos contaminantes e o despejo inadequado desses vem acarretando sérios danos ao ecossistema, especialmente aos ambientes aquáticos (ASSIS, 2012). Os efluentes industriais são formados pelas mais diversas substâncias orgânicas e inorgânicas não aproveitadas nos processos industriais (MAXIMIANO, 2008).

Neste contexto o tratamento adequado dos efluentes tornou-se um dos pontos mais importantes associados às práticas industriais, especialmente quando o efluente contém metais tóxicos (TAVARES, 2013), pois esses apresentam alto potencial de toxicidade a todos os seres vivos e ao meio ambiente, e quando ingeridos, mesmo em pequenas quantidades, mas por um longo período, pode acumular-se no organismo causando sérios danos à saúde (RODRIGUES, et al, 2016).

Os metais tóxicos podem se dividir em dois grupos os oligoelementos, que são necessários para o organismo, como Zn, Cr, Co, e os sem função biológica como Cd, Pb, Ni, que podem se acumular no organismo gerando graves doenças (LIMA & MERÇON, 2010).

O cádmio faz parte do grupo que não desempenha nenhuma função biológica e o seu acúmulo no organismo pode levar a problemas renais, enfraquecimento dos ossos, doenças hepáticas e alteração no sistema nervoso (ATDSR, 2012). Além disso o Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA (DHHS) determinou que o cádmio e seus compostos são considerados cancerígenos (ATDSR, 2012).

Para a remoção desses íons contaminantes em meios

aquosos, tem sido aplicadas várias técnicas convencionais como, precipitação química e troca iônica, entretanto necessitam de custos elevados, tanto para a implantação como para operação (AFONSO et al., 2011). A busca por novas técnicas de remoção de íons metálicos em sistemas aquosos tem crescido significativamente, como alternativa viável, tanto economicamente como ecologicamente, surgiu o uso de biomassas, especialmente subprodutos agroindustriais como material adsorvente (SILVA, 2013).

Entre eles estão os lignocelulósicos, como casca de coco, arroz, e amendoim, sabugo de milho, dentre outros, que tem despertado o interesse na área de pesquisas por serem de fácil obtenção e alta disponibilidade. Sua composição é basicamente celulose, hemicelulósicas e lignina, apresentam também proteínas e polissacarídeos, que possuem grupos funcionais como, ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e aminas (NETO et al, 2013). O presente trabalho propõe avaliar a influência do tempo no estudo da adsorção dos íons Cd(II) em água utilizando as fibras da casca do coco seco (*Cocos nucifera L.*) “*in natura*”, como material adsorvente.

Metodologia

As fibras do *Cocos nucifera L.* “*in natura*” e sem nenhum tratamento químico foram obtidas na cidade de Uruaçu-GO no mês de setembro de 2017. As fibras foram separadas, lavadas com água deionizada, secas em estufa com circulação de ar por um período de 48 horas à 40°C, trituradas em moinho de facas, peneiradas em peneiras com tamanho de partículas de 100 a 115 mesh e acondicionadas em frascos de polietileno à temperatura ambiente. Para a otimização do tempo foi preparada uma solução individual do metal de interesse de 10 ppm partindo de um padrão analítico de Cd(II) concentração 1000 mg. L⁻¹.

As vidrarias foram calibradas, limpas e colocadas em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10 % por um período de 24 horas, enxaguadas com água destilada e secas à temperatura ambiente. Para o ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando soluções de Hidróxido de sódio NaOH

e ácido nítrico HNO_3 ambas de concentração $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. O pH adotado foi de 7.

Foi utilizado o método univariado para a otimização do tempo na faixa de 5 a 40 min (5, 10, 20 e 40 min).

As soluções contendo 15 mL do padrão de Cd(II) e 25 mg do adsorvente foram agitadas no tempo estudado, à temperatura ambiente, em frascos de polietileno e mesa agitadora. Após a agitação as soluções foram filtradas em sistema de filtração simples, utilizando papel de filtro Quanty. Com o sobrenadante foi feita uma análise por Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS), para a quantificação de íons Cd(II) .

Resultados e Discussão

Utilizando mesma solução padrão, com massa e pH determinados, foram colocadas sob agitação 3 amostras para cada tempo. Após a agitação e filtração as amostras foram analisadas no FAAS e os resultados estão expressos na tabela e gráfico abaixo.

De acordo com a tabela e com o gráfico 1, quanto maior o tempo de agitação maior será a remoção do metal, no entanto foi uma variação pouco significativa, como pode ser observado no gráfico a variação entre 10 e 20 minutos é próxima a variação entre 20 e 40 minutos.

De acordo com os dados obtidos, o tempo de agitação de 20 min foi considerado o tempo ótimo para as condições estudadas pois apesar de remover menos que o tempo de 40 min sua viabilidade e melhor, uma vez que a diferença de remoção entre os dois é mínima e utilizando um menor tempo tem-se um gasto energético menor e conseqüentemente menor custo no processo.

Tabela 1. Estudo da variação do tempo na remoção de íons Cd(II) em água.

Tempo de agitação (min)	Absorbância	Padrão das amostras	% de remoção
5	0,523	0,925	43,4
10	0,519	0,925	43,9
20	0,503	0,925	45,6
40	0,484	0,925	47,6

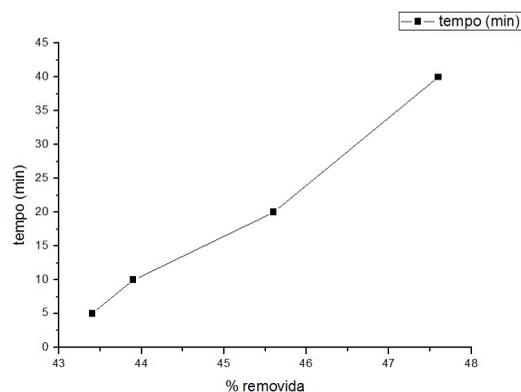


Gráfico 1. Porcentagem de remoção de íons Cd(II) de acordo com a variação do tempo de agitação.

Conclusões

A análise da influência do tempo no estudo de adsorção é substancial para o processo, pois o tempo de operação gera gasto energético e maior custo. Logo determinar o tempo mínimo para a reação ocorrer de forma eficiente é primordial para determinar a capacidade máxima adsorviva do material.

Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) UEG.

Ao programa de concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP), instituído pela lei estadual n. 18332/2013.

Referências Bibliográficas

- Afonso, J. C.; Borges, B. G. A. L.; Silva, C. N.; Guedes, L. K. S. Recuperação de chumbo, mercúrio e elementos dos grupos 4 a 7 da tabela periódica e seus resíduos. *Química Nova*, vol. 34, p. 720-729, **2011**
- Araújo, C. S. T.; Melo, E. I.; Alves, V. N.; Coelho, N. M. M., Moringa oleifera Lam. Seeds as a Natural Solid Adsorbent for Removal of AgI in Aqueous Solutions. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 1727-1732, **2010**

3. ATSDR, Division of Toxicology and Human Health Sciences (proposed), Atlanta, GA; Toxicological Profile For Cadmium, 2012. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: setembro de **2017**.
4. Cardoso, A. P.; Pino, G. A. H.; Veneu, D. M.; Junior Vieira, N. A.; Torem, M. L. O uso de biossorvente natural para remoção de íons Mn(II) em soluções aquosas. Salvador/Bahia: XXIV Entemne, **2011**
5. Lima, V. Ferreira; Merçon, Fábio. Metais Pesados no Ensino de Química. Química nova na escola, v. 33, nº 4, novembro **2011**.
6. Neto, J. C. O.; Holanda, C. A.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S. Adsorção do corante turquesa remazol por casca de mandioca. Cadernos de Pesquisa, **2013**
7. Rodrigues, A. C. D.; Santos, A. M.; Santos, F. S.; Pereira, A. C. C.; Sobrinho, N. M. B. A. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. Rev. Virtual Química, janeiro **2017**.

Danúbia O. Melo^{1*}, Lorena
A. Antunes¹, Túlio N. Matos¹,
Cleide S. T. Araújo¹ & Hélien
C. Rezende²

¹Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo

²Universidade Federal de Goiás – Regional de Jataí

*E-mail: ddanubia_oliveira@hotmail.com

Propriedades Físicas de Cerâmicas de Alumina Moldada com Alumina Hidratável: Efeito do Tamanho de Partícula da Matriz.

Ediane P. P. Braga, Ester Gusmão & Adriane D. V. de Sousa

Ligantes hidráulicos são amplamente utilizados na indústria de materiais refratários. Dentre os diversos tipos, a alumina hidratável destaca-se como importante alternativa à substituição do cimento de aluminato de cálcio para concretos refratários aluminosos. Entretanto, necessita-se estudar de forma sistêmica aspectos como sua concentração no sistema, a perda de resistência mecânica durante o aquecimento, bem como sua interação com a alumina calcinada de diferentes tamanhos médios de partículas. Neste estudo foi avaliado o comportamento do ligante hidráulico mediante a matriz de alumina calcinada com diferentes tamanhos médio de partículas (1 mm e 2,4 mm). As amostras verdes/secas (120 °C) e após tratamento térmico (300-1500 °C) foram avaliadas por meio de pycnometria de hélio, método geométrico para a determinação da porosidade total geométrica, módulo elástico para avaliar as propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que o tamanho médio das partículas da matriz de alumina calcinada apresentam forte influência na porosidade total e propriedades mecânicas das cerâmicas, especialmente em temperaturas próximas a 900 °C.

Palavras Chave: *Alumina calcinada; Alumina hidratável; Propriedades físicas.*

Hydraulic binders are widely used in the refractory materials industry. Among the various types, the hydratable alumina stands out as an important alternative to the substitution of calcium aluminate cement for aluminous refractory concretes. However, a systematic study in relation to its concentration in the system, the loss of mechanical resistance during the heating, as well as its interaction with the calcined alumina of different granulometries is required. This study evaluated the behavior of the hydraulic binder by the calcined alumina matrix with different average particle sizes (1.0 mm and 2.4 mm). The green /dry samples (120 °C) and after heat treatment (300-1500 °C) were evaluated by means of Helium pycnometry, geometric method for the determination of total porosity, elastic modulus to evaluate the mechanical properties and electron microscopy of scanning. The results show that the average particle size of the calcined alumina matrix has strong influence on the total porosity and mechanical properties of the ceramics, especially at temperatures around 900 °C.

Keywords: *Refractory ceramics; Hydratable alumina; Calcined alumina; Physical properties.*

Introdução

Ligantes hidráulicos são amplamente utilizados na indústria de materiais refratários, sua função principal é garantir a resistência mecânica do material após a desmoldagem e durante o aquecimento inicial (até o início da sinterização) (1,2). De forma geral, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o ligante hidráulico mais utilizado nas formulações desses materiais devido à facilidade de processamento, menor sensibilidade a condições especiais de secagem e cura e às boas propriedades em altas temperaturas, além do seu baixo custo. Entretanto, devido à presença de cálcio em sua composição, o uso de CAC em alguns sistemas é limitado devido à formação de fases de baixo ponto de fusão (1-3). Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de sistemas com composições livres de cimento, como por exemplo, sílica coloidal, silicato de sódio, resinas e aluminas hidratáveis (4-7). Embora exista uma variedade de trabalhos que utilizem aluminas hidratáveis como ligante hidráulico em cerâmicas de alumina, nenhum deles focou em estudar de forma sistêmica aspectos como a interação da alumina hidratável com a alumina calcinada de diferentes granulometrias. Desta forma, neste estudo foi avaliado a influência do tamanho médio das partículas de alumina calcinada, consolidada por meio da alumina hidratável, no desenvolvimento das propriedades físicas (porosidade total geométrica e módulo elástico) das estruturas cerâmicas.

Metodologia

MATERIAIS UTILIZADOS

Alumina Hidratável (Alphabond 300, Almatís, Estados Unidos); alumina calcinada A1000 SG (Almatís, Estados Unidos), alumina calcinada Ezy1000 SG (Alcoa, Brasil); dispersante (FS20 Castment, BASF, Alemanha); antiespumante (tensiol Lamberti, Itália) e água destilada.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Suspensões aquosas contendo 60% de alumina calcinada, antiespumante e dispersante foram homogeneizadas em

um moinho de esferas por 30 min. Em seguida, 40% (vol.) de alumina hidratável, foi adicionado e as suspensões homogeneizadas em misturador mecânico por 3 minutos a 500 rpm. As suspensões foram moldadas sob vibração na forma de cilindros (16 x 60 mm) e colocadas em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas em ambiente fechado e, em seguida permaneceram a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ambiente aberto por mais 24 horas. As amostras foram desmoldadas e secas a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas. As amostras foram então submetidas a tratamentos térmicos de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3h com taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. para temperaturas maiores; taxa de resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Resultados e Discussão

Como todas as composições foram preparadas a partir de suspensões com o mesmo teor volumétrico de sólidos de 50 %, é razoável esperar níveis de porosidade total dessa ordem para todas as composições, entretanto, as amostras apresentaram porosidade um pouco abaixo (Figura 2a e c). Isso pode ser explicado porque durante as reações de hidroxilação do ligante hidráulico, foram formadas partículas de hidratos menores em relação à matriz de AC, o que possibilitou melhor empacotamento. Além disso, esses hidratos preencheram os poros e canais permeáveis da estrutura e reduziram os defeitos superficiais, o que levou a uma diminuição nos níveis de PT e aumentou a rigidez (Figura 1 e 2a-d).

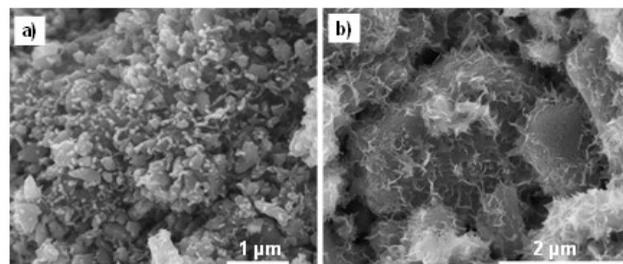


Figura 1. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras verdes e secas ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$). a) ACF e b) ACG, contendo 40 % vol. de AH.

Em relação ao módulo elástico, observou-se que as amostras contendo ACF apresentaram menor valor de resistência mecânica em 900 °C, enquanto amostras contendo ACG a resistência foi menor em 1100 °C. Essa diferença aconteceu porque no sistema contendo ACF a sinterização começou a ocorrer em temperaturas menores, uma vez que a área superficial específica das partículas é maior e assim, em 1100 °C as amostras começaram a perder porosidade e consequentemente apresentaram maior resistência mecânica. No sistema com ACG, onde as partículas apresentam menor área superficial específica, a sinterização só iniciou em temperaturas maiores (1100°C), fazendo com que o ganho de resistência mecânica só ocorresse acima de 1100°C.

Por fim, em 1500 °C o sistema com ACF apresentou menores níveis de porosidade total e maior resistência mecânica. Isso pode ser justificado devido a sua elevada área superficial específica que favoreceu maiores taxas de sinterização e densificação do sistema.

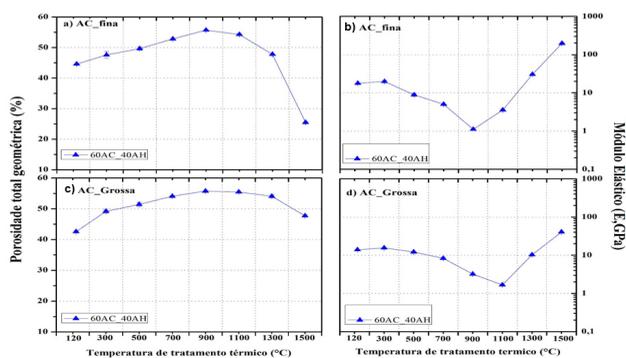


Figura 2. a) PT geométrica e b) módulo elástico para amostra contendo alumina fina; c) porosidade total e d) Módulo elástico para amostra contendo alumina grossa.

Conclusões

Observa-se que o tamanho médio das partículas de alumina calcinada influencia a morfologia dos hidratos formados nas amostras verdes, bem como o desenvolvimento das propriedades mecânicas e geração de poros nas estruturas após diferentes tratamentos térmicos.

Agradecimentos

Ao conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro e ao grupo de pesquisa Simmac/ EESC/USP pelo suporte técnico.

Referências Bibliográficas

1. F. A. Cardoso.; et al. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n. 5, pp. 797–802, **2004**.
2. I. R. Oliveira.; et al. Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio, *Cerâmica*, vol. 53, n. 325, pp. 20–28, **2007**.
3. V. K. Singh. High-alumina refractory castables with calcium aluminate binder. *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, n. 4, pp. 424–426, **1989**.
4. J. Hernandez.; et al. Behaviour of Alumina Refractory Composites for Temperatures Below 800 C. Experiment and Modelling, *ICCM12 Conf.*, **1999**.
5. N. Schmitt.; et al. Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable. *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, n. 10, pp. 1597–1607, **2000**.
6. V. K. Singh. High-alumina refractory castables with calcium aluminate binder. *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, n. 4, pp. 424–426, **1989**.
7. VAIDYA, S.D., et al.). Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique. *J. of Physics and Chemistry of solids*, v. 32, n. 0, pp. 977-986, **2001**.

Ediane P. P. Braga*, Ester Gusmão & Adriane D. V. de Sousa

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA).

*E-mail: Edianebraga1@hotmail.com.

Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estudo de Constituintes de *Cannabis*

Gabriel S. Ferreira, Júlia A. Leite, Bianca B. Merlo, Valdemar L. Junior,
Wanderson Romão & Alvaro C. Neto

A planta *Cannabis* apresenta uma classe característica de constituintes chamados canabinoides, os quais possuem propriedades psicotrópicas, e por esta razão, são de grande interesse forense. O isolamento desses compostos presentes nas drogas ilícitas (maconha, haxixe, etc.) preparadas a partir da *Cannabis* se constitui em uma difícil tarefa. Neste trabalho, as técnicas de Cromatografia em Coluna, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) foram empregadas no isolamento e identificação de canabinoides presentes em amostras de maconha apreendidas pela Polícia Civil do Estado do Espírito Santo (PC-ES). Estas foram extraídas por maceração em metanol, analisadas por RMN de ¹H em CDCl₃ e, ao final, concentradas em um extrato bruto de maconha que foi submetido à Cromatografia em Coluna em sílica-gel com fase móvel de éter de petróleo:éter etílico 8:2, coletando-se 52 frações, as quais foram então agrupadas em cinco frações finais após análise de placas de Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Essas cinco frações foram submetidas à CG-EM e apenas as Frações 2 e 3 apresentaram o canabinoide identificado como Canabinol (CBN) em sua forma pura, o que foi comprovado pela análise do mesmo por RMN.

Palavras-chave: *Maconha; Cannabis; Ressonância Magnética Nuclear; Canabinol.*

Cannabis plant presents a characteristic class of constituents called cannabinoids, which have psychotropic properties, and for this reason they are of great forensic interest. The isolation of these compounds present in the illicit drugs (marijuana, hashish, etc.) prepared from *Cannabis* is a difficult task. In this work, Column Chromatography, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) techniques were used in the isolation and identification of cannabinoids present in marijuana samples seized by the Civil Police of Espírito Santo State (PC-ES). These were extracted through maceration in methanol, analyzed by ¹H NMR in CDCl₃, and finally concentrated in a crude marijuana extract, which was subjected to silica gel column chromatography with mobile phase of petroleum ether:ethyl ether 8:2, collecting 52 fractions, which were then grouped into five final fractions after analysis of Thin Layer Chromatography (TLC) plates. These five fractions were submitted to GC-MS and only Fractions 2 and 3 showed the cannabinoid identified as Cannabinol (CBN) in its pure form, which was evidenced by NMR analysis.

Keywords: *Marijuana; Cannabis; Nuclear Magnetic Resonance; Canabinol.*

Introdução

A Cannabis é uma planta pertencente à família Cannabaceae e compreende três espécies principais: *Cannabis sativa* L., *Cannabis indica* e *Cannabis ruderalis*, sendo esta última incomum.^{1,2} Tratando-se da função narcótica, a partir da planta são preparados alguns derivados (preparações), como marijuana, haxixe e óleo de haxixe, que contêm compostos químicos provenientes da erva, denominados canabinoides, aos quais são atribuídas as propriedades psicotrópicas que classificam esses derivados como entorpecentes.³

Droga, segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), “é toda a substância que introduzida no organismo vivo modifica uma ou mais das suas funções”.⁵ De acordo com a principal ação produzida no Sistema Nervoso Central (SNC), as drogas são classificadas em três grupos: depressoras, estimulantes e perturbadoras (ou modificadoras) do SNC.⁴

A maconha é classificada como perturbadora do sistema nervoso central, e pode-se dizer que é a droga bruta derivada da planta *Cannabis sativa* L. por tratar-se das flores e folhas secas desta planta. Ela é encontrada no mercado ilegal inalterada, bruta, prensada em tabletes e é comumente fumada.

Nos últimos anos tem-se discutido bastante sobre os efeitos medicinais da Cannabis, devido ao seu potencial terapêutico promissor, por exemplo, no tratamento de cólicas menstruais e convulsões, amígdalas inflamadas, enxaquecas e dores de cabeça, glaucoma e asma, no alívio da dor, etc. Dentre seus componentes estão quase todos os tipos de compostos químicos existentes, como por exemplo, mono e sesquiterpenos, açúcares, esteroides, flavonoides, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, etc.³

São 70 os canabinoides conhecidos e estes podem ser divididos em diferentes classes (tipos): Canabigerol (CBG), Canabicromeno (CBC), Canabidiol (CBD), Δ^9 -tetrahydrocannabinol (Δ^9 -THC), Canabiciolol (CBL), Canabielsoin (CBE), Canabinol (CBN), Canabinodiol (CBND), Canabitriol (CBT) e outros variados. Dentre todos os existentes, os constituintes ativos, como por exemplo,

Δ^9 -THC, Canabinol, Canabidiol, etc., são considerados os principais canabinoides, ou por apresentarem importância forense ou de uso clínico. O isolamento de substâncias químicas presentes em drogas ilícitas, como é o caso dos canabinoides na maconha, é uma área importante no âmbito forense.

Focando-se nos compostos mencionados, seu isolamento se constitui em uma difícil tarefa devido à sua complexidade e também à presença de isômeros entre os constituintes dessa classe. Neste trabalho, algumas das técnicas analíticas citadas foram utilizadas na identificação e no isolamento de canabinoides, como por exemplo, a RMN e a CG-EM. A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica que possui diversas aplicações: é utilizada no estudo da mobilidade e flexibilidade de moléculas, em cinética de reações químicas, na caracterização estrutural de sólidos, na obtenção de imagens internas de amostras, na identificação e elucidação estrutural de substâncias, etc., sendo esta última aplicação a que será utilizada no presente trabalho, com a finalidade de identificar e elucidar estruturalmente os principais canabinoides presentes nas amostras de maconha a serem estudadas. A cromatografia é um método físico-químico de separação de compostos presentes em misturas. Envolve a distribuição dos mesmos entre duas fases, uma móvel e outra estacionária. As duas fases podem ser de diferentes naturezas, e é possível combiná-las de diversas maneiras, o que gera diferentes tipos de métodos cromatográficos, como por exemplo, as cromatografias líquido-sólido, líquido-líquido, gás-sólido e gás-líquido, as duas últimas englobando a Cromatografia Gasosa (CG). A combinação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas é conhecida como CG-EM e permite a identificação de quase todos os compostos presentes em uma amostra.

Metodologia

A metodologia que foram empregadas neste trabalho dividiram-se em: obtenção dos extratos das amostras de maconha, preparo das amostras e obtenção dos espectros de RMN de ^1H das mesmas para posterior aplicação de

métodos cromatográficos para a separação dos constituintes do extrato. Para a obtenção das amostras, a UFES possui um convênio com a Polícia Civil do Estado do Espírito Santo.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear foram realizadas no NCQP (DQUI/UFES), em um espectrômetro Varian 400 MHz (modelo VNMRS 400), operando com um campo magnético de 9.4 Tesla e utilizando-se uma sonda de detecção direta de 5 mm BroadBand $1H/19F/X$ em diferentes solventes.

Resultados e Discussão

Após a extração por maceração de apreensões de maconha (150 mg) em 1 mL de metanol, o solvente foi evaporado e o resíduo submetido à análises de RMN. Após realizadas as análises de RMN de 1H , o extrato foi misturado em um balão e o solvente evaporado em evaporador rotativo, gerando-se um novo extrato bruto. Com esse extrato bruto da maconha foi feita uma Cromatografia em coluna tendo sílica-gel como fase estacionária e uma mistura de éter de petróleo e éter etílico (8:2), como fase móvel. Foram coletadas 52 frações, as quais após análise de placas de Cromatografia em Camada Delgada (CCD), foram agrupadas em cinco frações finais. O solvente destas cinco frações foram evaporadas e o resíduo obtido foi analisado em um cromatógrafo gasoso (CG-EM). A CG-EM, por permitir a rápida identificação de compostos presentes em misturas, foi então utilizada para complementar as informações obtidas por RMN. Para preparar suas soluções a serem injetadas no CG, foi pesado uma quantidade do precipitado de cada fração e adicionado diclorometano grau HPLC em cada uma delas, de forma que a concentração em cada frasco ficasse entre 900 ppm e 1400 ppm. Foram realizadas 5 injeções, uma para cada fração, e analisados os cromatogramas de cada uma separadamente. Feito isto, constatou-se que apenas duas dessas frações apresentavam picos que foram identificados como canabinoides pela biblioteca NIST. Como no presente trabalho o interesse é nestes constituintes, somente os picos relativos a eles serão demonstrados. Esses picos foram encontrados nas frações 2 e 3 e seus cromatogramas estão representados nas figuras abaixo.

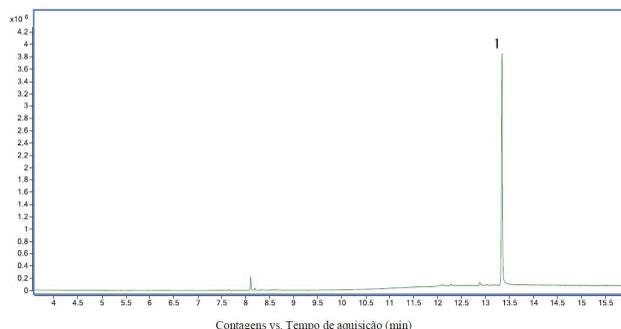


Figura 1. Cromatograma gasoso da fração 2.

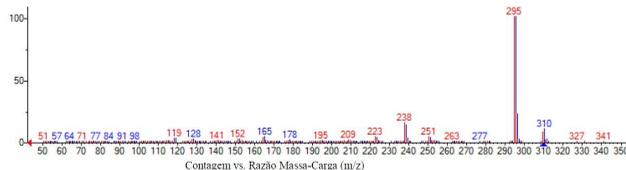


Figura 2. Perfil de fragmentação do canabinoide presente na fração 2.

Por CG-EM, constata-se a presença de 2 compostos na fração 2, sendo um deles pertencentes à classe dos canabinoides. O pico 1 representado na Figura 1 refere-se ao CBN com 94,6% de probabilidade de ser este composto pela biblioteca NIST.

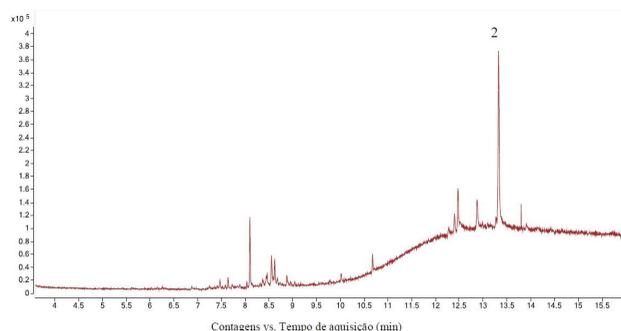


Figura 3. Cromatograma gasoso da fração 3.

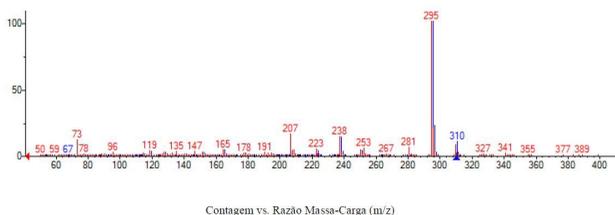


Figura 4. Perfil de fragmentação do canabinoide presente na fração 3.

Cada pico mostrado no cromatograma da Figura 3 é referente a um composto, porém de acordo com a biblioteca NIST, apenas um deles pertence à classe dos canabinoides. O pico marcado com o número 2 na Figura 3 refere-se ao CBN com 81,9% de probabilidade.

Os demais picos, em todas as 5 frações, não foram identificados como canabinoides pela biblioteca NIST, ou por realmente não serem canabinoides ou por eles não estarem registrados nela. O composto designado como sendo o CBN foi então submetido às análises de RMN e o espectro de RMN de ^1H está representado na Figura 5, abaixo. Os sinais referentes aos hidrogênios do composto isolado são coincidentes com os sinais apresentados na literatura e com estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa.

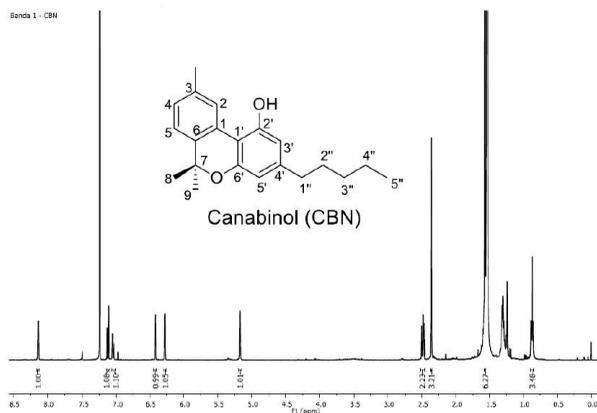


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H do canabinol (CBN).

Conclusões

Neste estudo, amostras de maconha apreendidas pela PC-ES foram analisadas por cromatografia e por espectroscopia de RMN de ^1H . Primeiramente, testes de extração foram realizados com uma amostra para se chegar a um método satisfatório e com boa relação custo benefício. O método escolhido utilizou metanol como solvente extrator, maceração como método de extração e clorofórmio deuterado para as análises de RMN de ^1H dos extratos obtidos.

Os extratos brutos não foram analisados separadamente neste estudo, uma vez que se pretende primeiramente isolar e identificar os constituintes obtidos das apreensões de maconha. Todas as extrações foram agrupadas e o novo extrato gerado foi submetido a cromatografia, dando origem a 5 frações cromatográficas. Após análise por CG-EM, constatou-se que o CBN estava presente em duas dessas frações.

Para as duas técnicas, separadamente, observou-se que as amostras não apresentam grandes diferenças e que o composto THC não foi observado, mostrando o grau de degradação das amostras apreendidas.

Agradecimentos

Agraço a Deus, à UFES, ao LabPetro e a Polícia Civil, que permitiu a realização dos trabalhos.

Referências Bibliográficas

- La Paz, S. M.; Marín-Aguilar, F.; García-Giménez, M. D.; Fernández-Arche, M. A. Hemp (*Cannabis sativa* L.) Seed Oil: Analytical and Phytochemical Characterization of the Unsaponifiable Fraction. *J. Agric. Food Chem.*, 62, 1105–1110, 2014.
- Warf, B. High Points: An Historical Geography Of Cannabis. *Geographical Review*, 104 (4), 414–438, 2014.
- Elsohly, M. A.; Slade, D. Chemical constituents of marijuana: The complex mixture of natural cannabinoids. *Life Sciences*, 78, 539–548, 2005.
- Passagli, M. F. Toxicologia Forense: Teoria e Prática. 4ª Ed. Campinas: Millennium, 2013. 515 p.
- Associação Humanidades. Manual de Prevenção do Uso de Drogas

Gabriel S. Ferreira¹, Júlia
A. Leite¹, Bianca B. Merlo²,
Valdemar L. Junior¹,
Wanderson Romão³ & Alvaro
C. Neto^{1*}

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514. Vitória - ES, Brasil.

² Laboratório de Química Legal, Superintendência de Polícia Técnico-Científica da Polícia Civil do Estado do Espírito Santo, Av. Nossa Senhora da Penha, 2290. Vitória - ES, Brasil

³ Instituto Federal do Espírito Santo, Av. Ministro Salgado Filho, 1000. Vila Velha - ES, Brasil.

*E-mail: alvarocunhaneto@gmail.com

Aplicação do Óleo Essencial de Pimenta Dioica Lindl. como Moluscicida Frente ao Caramujo Transmissor da Esquistossomose.

Gustavo O. Everton, Amanda M. Teles, Adenilde N. Mouchrek, Victor E. M. Filho

Extraído quantitativamente o óleo essencial por destilação a vapor. O óleo essencial obtido LC50 de 39,81 ($\pm 0,17$). Os resultados indicam que o óleo essencial avaliado é composto de substâncias que fornecem atividade contra moluscicida no combate ao caracol transmissor esquistossomose.

Palavras Chave: *Óleo; Caramujo; Moluscicida.*

Extracted quantitatively the essential oil for hydrodistillation. The essential oil obtained LC50 of 39.81 (± 0.17). The results indicate that the rated essential oil is composed of substances that provide activity against molluscicide in combating schistosomiasis transmitter snail.

Keywords: *Oil; Snail; Molluscicide.*

Introdução

A esquistossomose, conhecida como barriga d'água, xistosa, doença do caramujo, xistosomose transmitida por caramujo, da espécie *Biomphalaria glabrata*¹. No Brasil, a doença foi descrita em 18 estados e no Distrito Federal, sendo sua ocorrência diretamente ligada à presença dos moluscos transmissores².

As substâncias moluscidas são empregadas para o extermínio de moluscos e utilizadas para controlar caramujos vetores de parasitas. Moluscidas sintéticos têm sido utilizados em programas de controle de doenças veiculadas por caramujos. Enfatiza-se que mais de 7.000 produtos químicos já foram testados com esta finalidade, mas poucos merecem destaque. Dentro desses, pode-se citar: sulfato de cobre, Gramaxone, hidróxido de cálcio, N-tritilmorfolina (Frescon), niclosamida (Bayluscid), carbamato, metaldeído, organofosfato³.

O moluscida sintético niclosamida é o único recomendado para combater caramujos vetores de doenças⁴. Contudo, o uso de moluscida sintético tem gerado preocupação em relação a fatores como: toxicidade para outras espécies, devido à sua baixa seletividade; contaminação do meio ambiente³ e resistência de caramujos da espécie *B. glabrata*⁵. Nesse contexto, a procura de substâncias facilmente biodegradáveis tem aumentado o interesse pelo uso de moluscidas de origem vegetal. Os compostos de origem vegetal com potencial moluscida têm sido amplamente utilizados na literatura⁶.

A Organização Mundial da Saúde enfatiza a necessidade de estudos moluscidas de plantas com a finalidade de tornas menos oneroso e mais eficiente o controle da esquistossomose.

O controle da esquistossomose demanda medidas que englobam tratamento de portadores, saneamento básico, educação sanitária e aplicação de moluscidas. A presença de esquistossomose é indicador de condições precárias e este enfoque deve estar presente na mente de todos os especialistas no trabalho de controle desta endemia.

Diante dos argumentos anteriores, os óleos essenciais

extraídos de plantas representam uma alternativa no controle do caramujo transmissor da esquistossomose, a fim de quebrar o ciclo evolutivo, antes que este venha contaminar o hospedeiro definitivo. Isto leva os estudiosos a pesquisarem substâncias oriundas de vegetais que pudessem contribuir na eliminação dos mesmos eficientemente.

A planta em estudo deve ser abundante em áreas endêmicas da doença, ou serem facilmente cultiváveis, o produto ativo responsável pela toxidez deve estar presente em partes de fácil regeneração da planta, como folhas, flores, frutos e sementes. O princípio ativo deve ser extraído preferencialmente com água, o extrato deve manter-se ativo sob quaisquer alterações físicas e químicas^{7,8}.

Dessa forma, este estudo, teve por objetivo avaliar a toxicidade e a atividade moluscida do óleo essencial extraído da folha de Pimenta dioica Lindl, espécie de grande importância medicinal e encontradas onde a doença é endêmica no Brasil.

Metodologia

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Físico-Química do Pavilhão Tecnológico, Núcleo de Imunologia Básica e Aplicada (NIBA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Central Analítica da Universidade de Campinas, Central Analítica da UFMA, Núcleo de Combustível, Catálise e Ambiental (NCCA). Realizou-se o teste de atividade larvicida calculando-se a CL50 segundo o método Reed- Muench⁹.

OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

As folhas foram coletadas na Cooperativa Agrícola Mista do Projeto Onça LTDA, no município de Taperoá-BA, Brasil, em janeiro de 2017, registrada nos arquivos botânicos do Instituto Biodinâmico (IBD) de Botucatu de acordo com certificado no CA021205 e transportadas para o Laboratório de Físico-Química de Alimentos do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), onde foram secas em temperatura ambiente, trituradas (em pó) e armazenadas para extração do óleo essencial.

Para extração do óleo essencial de Pimenta dioica Lindl., utilizou-se um extrator de Clevenger, de vidro acoplado a um balão de fundo redondo de 1000 mL acondicionado em manta elétrica como fonte geradora de calor. A cada rotina de extração do óleo essencial foram pesadas 30g das folhas e adicionou-se água destilada na proporção de 1:10 e colocadas em um balão de fundo redondo acoplado ao sistema extrator. A hidrodestilação foi conduzida a 100°C por 5h recolhendo-se o óleo essencial extraído. O óleo foi seco por meio de percloração com Na₂SO₄. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C para evitar possíveis perdas de constituintes voláteis. Posteriormente submetido as análises.

O rendimento do óleo essencial foi expresso em porcentagem na relação massa/volume pela medida de densidade. Para realização dessa medida, foi utilizado um picnômetro de 1,0 mL, previamente seco, tarado e aferido, onde se adicionaram as amostras a 25°C, pesando-as em seguida. Após essa etapa, observou-se o volume (mL) de óleo essencial obtido após a extração do óleo por massa (g) de material vegetal, conforme a fórmula descrita pela quarta edição da Farmacopeia Brasileira¹⁰ e por Fabrowski¹¹.

OBTENÇÃO E CULTIVO DOS CARAMUJOS

As amostras dos caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata* foram capturados nos períodos chuvosos de setembro/2016 a abril/2017, nas áreas com baixo saneamento no bairro Sá Viana, São Luís-MA, A técnica de coleta foi realizada de acordo com proposta de Brasil (2007), efetuando uma varredura com uma concha nas áreas submersas e os caramujos capturados foram recolhidos em um recipiente de vidro com tampa, com água do próprio criadouro. A busca dos mesmos foi realizada em diversos pontos de cada criadouro, a fim de obter uma amostragem significativa e depois transportados para o NIBA (Núcleo de Imunologia Básica e Aplicada) da UFMA, para posteriores análises.

Os caramujos foram mantidos em laboratório por 30 dias sendo analisados a cada 07 dias, para confirmação da ausência de infecção por *Schistosoma mansoni*. Para

isso, foram colocados 05 caramujos em recipientes de vidro transparente com 25 mL de água desclorada, ou seja, 5 mL/caramujo, exposto à luz (lâmpadas de 60 W) por uma hora com uma distância de 30 cm para estimular a liberação das cercarias¹² e levados para serem analisados, através de visualização com auxílio de uma lupa estereoscópica (8x), aqueles que estavam parasitados (positivos) eram etiquetados e separados para futura análise individual e os que não apresentaram sinais de infecção pelo trematódeo no período de 30 dias foram selecionados para o teste de atividade moluscicida.

TESTE PARA ATIVIDADE MOLUSCICIDA

Para a avaliação da atividade moluscicida foi utilizada a técnica preconizada pela Organização Mundial de Saúde⁸, onde dois testes foram efetuados em triplicata. No primeiro, denominado de teste piloto, preparou-se uma solução do óleo em estudo num volume de 500 mL na concentração de 100 mg L⁻¹ e 0,15 mL de Tween 80(tenso ativo), onde foram colocados 10 caramujos adultos, negativos para *Schistosoma mansoni*, obtendo-se no final uma proporção de 50 mL/caramujo e alimentando-os com alface hidropônico ad. *libittum*¹³. Os mesmos ficaram expostos na solução por 24 h, sob temperatura ambiente, removidos da solução, lavados por duas vezes com água desclorada, colocados em um recipiente de vidro contendo 500 mL de água desclorada, alimentando-os com alface hidropônico e observados a cada 24 h, por 4 dias para avaliar a mortalidade.

No segundo teste, denominado de concentração letal (CL₅₀), foram preparadas soluções de cada óleo num volume de 500 mL nas concentrações 10, 25, 50 e 75 mg L⁻¹ e 0,15 mL de Tween 80(tensoativo), utilizando-se a mesma metodologia do teste piloto.

Para o controle negativo, utilizou-se também dois testes, no primeiro colocou-se 500 mL de água desclorada e 10 caramujos em um recipiente de vidro e no segundo 10 caramujos imersos em uma solução com 0,15 mL de Tween 80 em 500 mL de água destilada, alimentando ambos com alface hidropônico e procedendo-se a análise igualmente realizada nos testes anteriores.

TESTE DE TOXICIDADE

Para a avaliação da letalidade de *Artemia salina* Leach, foi preparada uma solução salina estoque de cada óleo essencial na concentração de 10.000 mg.L⁻¹ e 0,02 mg de Tween 80 (tenso ativo). Aliquotas de 5, 50 e 500 µL desta foram transferidas para recipientes e completados com solução salina já preparadas anteriormente até 5 mL, obtendo-se no final concentrações de 10, 100 e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, onde dez larvas na fase náuplio foram transferidas para cada um dos recipientes. Para o controle do branco utilizou-se 5 mL da solução salina e para o controle negativo 5 mL de uma solução 4 mg.L⁻¹ de Tween 80. Após 24 horas de exposição, realizou-se a contagem das larvas vivas, considerando-se mortas aquelas que não se movimentaram durante a observação e nem com a leve agitação do frasco.

Adotou-se o critério estabelecido por Dolabela¹⁴ para classificação da toxicidade dos óleos essenciais, sendo considerado produto altamente tóxico quando CL50 ≤ 80 mg.L⁻¹, moderadamente tóxico para 80 mg.L⁻¹ ≤ CL50 ≤ 250 mg.L⁻¹ e levemente tóxico ou atóxico quando CL50 ≥ 250 mg.L⁻¹.

Resultados e Discussão

Avaliação dos parâmetros físico-químicos do óleo essencial. Os parâmetros físico-químicos dos óleos essenciais são importantes não apenas para determinação da qualidade, como também para o controle da sua pureza. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do óleo essencial estudado.

Parâmetros Físico-químicos Óleo essencial Pimenta dioica Lindl	
Densidade (g/mL)	0,982
Índice de refração(ND 25°)	1,5185
Solubilidade em álcool a 90% (v/v)	1:2
Cor	Amarelo
Aparência	Límpido
Rendimento (m/m) (%)	1,80

Para os componentes do óleo extraído das folhas da Pimenta dioica Lindl, Mouchrek Filho¹⁵, Sobrinho¹⁷ e Carvalho¹⁶, obtiveram os mesmos valores da densidade de 0,980g/mL, um valor da densidade de 0,982 g mL⁻¹. Para o índice de refração, Mouchrek Filho¹⁵ e Carvalho¹⁶ obtiveram os mesmos valores de 1,5¹⁵ e Sobrinho¹⁷ de 1,521. Para a solubilidade, Mouchrek Filho¹⁵, Sobrinho¹⁷ e Carvalho¹⁶ encontraram valores semelhantes de 1:2 (álcool 70%).

Comparando os valores para o óleo essencial estudado com os da literatura, pode-se observar que houve uma similaridade entre eles, no que diz respeito aos parâmetros analisados. As pequenas diferenças nos valores encontrados podem ser atribuídas a fatores tais como época de coleta, diferentes tipos de solo, condições e tempo de armazenamento. Avaliação da Cinética de Extração do Óleo essencial de Pimenta dioica Lindl.

A extração do óleo essencial foi realizada num tempo de 05 horas, para uma massa de 30g de amostra, com uma temperatura de 100°C. Na figura 1 pode ser observado o tempo máximo.

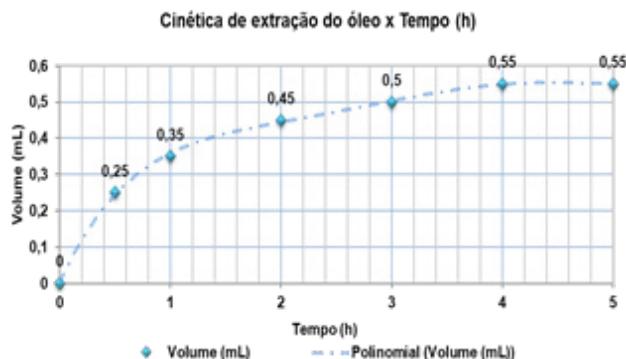


Figura 1. Cinética referente ao rendimento de extração do óleo em função do tempo, com massa de 30g e temperatura de 100°C.

De acordo com os resultados obtidos na extração, o tempo máximo e o volume para óleo extraído das folhas da Pimenta dioica Lindl foi de 4,0 horas e 0,55mL.

Segundo Mouchrek Filho¹⁵, o tempo de extração do óleo essencial é um dos principais parâmetros físico-químicos da indústria de essências, no que se refere à qualidade e à natureza econômica. Por isso, uma destilação rápida pode conduzir a um produto contendo predominantemente constituintes mais voláteis, porém destituído das melhores características; ao contrário, uma extração prolongada encarece o produto e também pode sobrecarregá-lo de compostos de aromas indesejáveis¹⁸.

O rendimento m/v foi calculado mediante a quantidade de óleo extraído, da massa e da densidade, para a Pimenta dioica Lindl foi de 1,80%,

Ao extrair o óleo essencial do óleo da Pimenta dioica Lindl, Mouchrek Filho¹⁵ e Sobrinho¹⁷ obtiveram rendimentos semelhantes, respectivamente de 2,3%, 2,5% e 2,9%. Conforme Özcan e Chalchat¹⁹, a variação sazonal e a localidade são fatores importantes para diferentes variedades de plantas com relação aos rendimentos de extração encontrados na literatura.

AVALIAÇÃO DO TESTE PILOTO

Neste estudo foi realizado um teste piloto com o óleo essencial, na concentração de 100 mg.L⁻¹. Os percentuais de mortalidade pelo tempo de exposição e observação do óleo podem ser observados no gráfico da Figura 2.

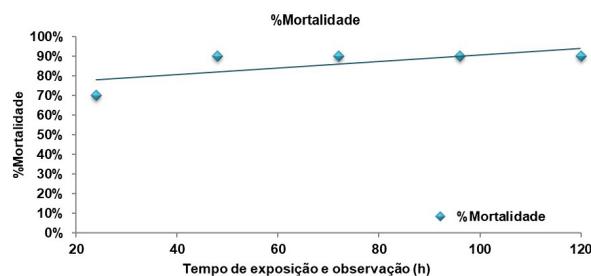


Figura 2. Percentual de mortalidade por tempo de exposição e observação para o teste piloto.

Inicialmente, foram realizados os testes pilotos na concentração de 100 mg L⁻¹ para verificar se existe ou não atividade moluscicida do óleo. O estudo mostrou que a Pimenta dioica Lindl. foi de 90% em 48 horas também

havendo hemorragia. Caracterizando que o óleo possuía componentes capazes de eliminar os caramujos adultos do gênero *Biomphalaria glabrata*.

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO LETAL E ENSAIO DE TOXICIDADE

Foram realizados testes nas concentrações de 75, 50, 25 e 10 mg.L⁻¹, onde determinou-se a menor concentração letal.

Para avaliação da concentração letal do óleo essencial extraído da folha da Pimenta dioica Lindl pode-se observar no gráfico da Figura 3, os percentuais de mortalidade pela concentração.

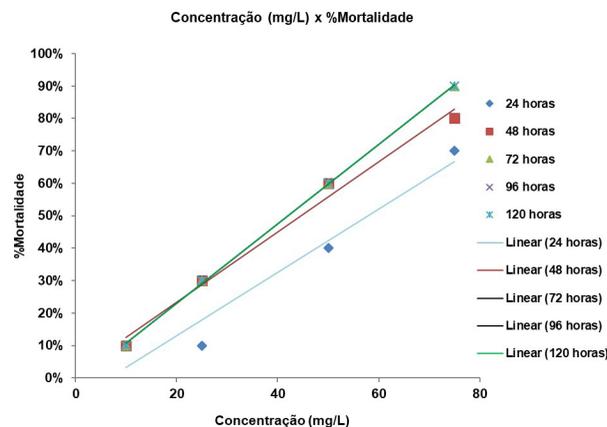


Figura 3. Percentual de mortalidade pelas concentrações do óleo essencial Pimenta dioica Lindl.

O gráfico mostra que os moluscos em 24, 48, 72, 96 e 120 horas de exposição na concentração de 75 mg.L⁻¹ obteve uma mortalidade de 70, 80, 90, 90 e 90% respectivamente, para uma concentração de 50 mg.L⁻¹ foi de 40, 60, 60, 60 e 60%, de 25 mg.L⁻¹ foi de 10, 30, 30, 30 e 30% e para 10 mg.L⁻¹ foi de 10%.

Para cada concentração os testes foram realizados em triplicata e os dados sobre o número de caramujos vivos e mortos foram encontrados através de uma média das três repetições para cada uma das cinco concentrações testadas (Tabela 2).

Tabela 2. Mortalidade dos caramujos após testes em várias concentrações do óleo essencial extraído das folhas da Pimenta dioica Lindl.

Concentração (mg. L ⁻¹)	Log Concentração	Mortos	Vivos	Acumulados Vivos	Acumulados Mortos	%Mortalidade
100	2	9	1	1	28	90
75	1,8751	9	1	2	19	90
50	1,699	6	4	6	10	60
25	1,398	3	7	13	4	30
10	1	1	9	22	1	10

A taxa de percentagem da mortalidade dos caramujos frente ao óleo da Pimenta dioica Lindl. é mostrada na Figura 4, tornando-se constante a partir do logaritmo da concentração 1,8751 (concentração 75 mg L⁻¹). A Figura 5 mostra que a Concentração Letal 50% (CL50), foi encontrada próxima ao Logaritmo da concentração 1,60; calculada através da intersecção das curvas de acumulados mortos e acumulados vivos, tendo como resultado a concentração de 39,81 mg L⁻¹.

Para ser considerada moluscicida a substância deve eliminar o caramujo em todas as fases do seu ciclo de vida e no seu habitat natural, possuir baixas concentrações, baixo custo, ser estável no armazenamento em condições tropicais; fácil de transportar e aplicar; ter ação letal seletiva a caramujos, ser inócuo para o homem, animais domésticos, peixes e plantas, não sofrer decomposição na água e no solo e ser estável em condições de temperatura e irradiação solar⁸. Dessa forma, o óleo em estudo está dentro desses padrões sendo apresentado como agente moluscicida frente ao caramujo transmissor da esquistossomose.

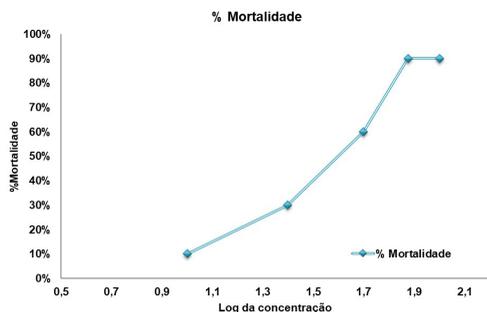


Figura 4. Taxa de mortalidade dos caramujos nas cinco concentrações diferentes do óleo essencial de Pimenta dioica Lindl.

A Organização Mundial de Saúde⁸ recomenda que, após a identificação de uma espécie com potencial moluscicida, sejam realizados estudos do perfil químico do vegetal, seguido da identificação da estrutura química responsável pela ação moluscicida, ensaios em campo, de estabilidade do composto e de toxicidade. Ensaios apresentados neste artigo.

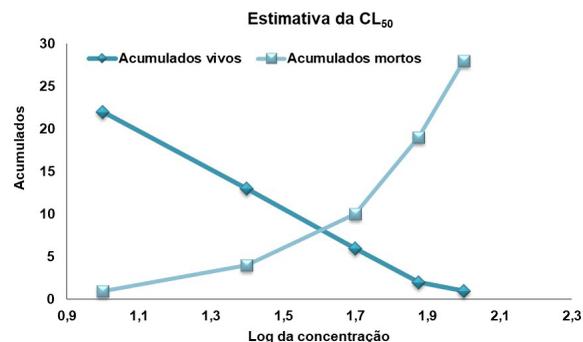


Figura 5. Estimativa da CL50 do óleo essencial de Pimenta dioica Lindl. pelo método Reed-Muench a partir do acumulado de caramujos vivos e mortos em função do logaritmo da concentração aplicada. A CL50 é o ponto de intersecção das duas curvas.

Para o ensaio de toxicidade, as culturas de *Artemia salina* foram incubadas a temperatura média de aproximadamente 28 °C, sendo feita a leitura do número de mortos após 24 horas. Foram consideradas larvas mortas todas que não apresentavam qualquer movimento ativo em cerca de vinte segundos de observação.

Para o óleo essencial extraído das folhas de Pimenta dioica Lindl a Tabela 3 mostra a média dos testes realizados em triplicatas.

Tabela 3. Mortalidade das larvas após testes nas diferentes concentrações do óleo essencial extraído das folhas de Pimenta dioica Lindl.

Concentração(mg. L ⁻¹)	Log Concentração	Mortos	Vivos	Acumulados Vivos	Acumulados Mortos	% Mortalidade
1000	3	10	0	0	23	100
100	2	8	2	2	13	80
10	1	5	5	7	5	50

De acordo com os resultados obtidos a Figura 6 mostra que a concentração Letal 50% (CL50) do óleo essencial foi encontrada próxima ao logaritmo da concentração 1,15, sendo calculada através da intersecção das curvas de acumulados mortos e vivos, tendo como resultado a concentração de 14,13 mg. L⁻¹.

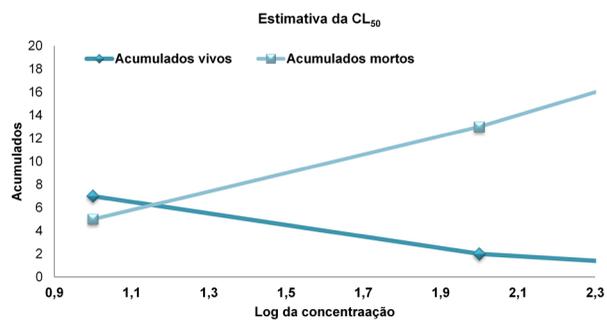


Figura 6. Estimativa da CL50 do óleo essencial da Pimenta dioica Lindl. pelo método Reed-Muench a partir do acumulado de larvas vivas e mortas em função do logaritmo da concentração aplicada. A CL50 é o ponto de intersecção das duas curvas.

Diversos trabalhos tentam correlacionar a toxicidade sobre *Artemia salina* com atividades como antifúngica, viruscida e antimicrobiana, parasiticida²⁰, entre outras. McLaughlin⁷ e colaboradores têm utilizado sistematicamente este bioensaio na avaliação prévia de extratos de plantas conhecidas como antitumorais. As frações ou substâncias ativas são posteriormente testadas em diferentes culturas de células tumorais, obtendo-se uma boa correlação.

Pesquisadores utilizam sistematicamente este bioensaio na avaliação prévia de extratos de plantas conhecidas

como antitumorais⁷, mostrando-se boa correlação para substâncias com CL50 < 103 mg. L⁻¹. Neste caso, encontra-se o óleo em estudo.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que as larvas da *Artemia salina* do grupo controle branco, somente com solução salina e controle negativo com solução salina e Tween 80 não houve mortalidade, permanecendo ativas.

Conforme Dolabela¹⁴, a avaliação da toxicidade do óleo essencial nas concentrações testadas, mostrou-se para o extraído das folhas de Pimenta dioica Lindl alta toxicidade aguda, indicando a importância do ensaio de toxicidade geral e a necessidade de maiores estudos para o óleo quando não obtiver bons resultados, para comprovar a segurança contra organismos não alvo nas regiões de ocorrência dos caramujos. Na literatura não foram encontrados estudos referentes à toxicidade de plantas deste gênero.

Por outro lado, uma baixa toxicidade pode ser considerada uma característica interessante para utilização de extratos vegetais em ambientes naturais para controle da população de caramujos. É relevante observar que a niclosamida, substância aprovada pela ANVISA-MS mostrou-se tóxica para espécies aquáticas como crustáceos do zooplâncton²¹.

De acordo com os resultados obtidos nos estudos analíticos e na avaliação da toxicidade e atividade moluscicida do óleo essencial extraído da folha de Pimenta dioica Lindl, conclui-se que os parâmetros físico-químicos do óleo essencial estudado apresentaram valores semelhantes ao obtidos pela literatura. A atividade moluscicida do óleo revelou-se eficiente frente aos caramujos, sendo interessante e importante no controle e combate à esquistossomose.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos nos estudos analíticos e na avaliação da toxicidade e atividade moluscicida do óleo essencial extraído da folha de Pimenta dioica Lindl, desenvolvido dentro do programa PIBIC cota 2017-2018 na Universidade Federal do Maranhão em parceria com outras instituições, conclui-se que os parâmetros físico-químicos dos óleos essenciais estudados apresentaram valores semelhantes aos obtidos pela literatura. A atividade moluscicida do óleo revelou-se eficiente frente aos caramujos, sendo interessante e importante no controle e combate à esquistossomose.

Agradecimentos

Ao PCQA, ao CNPQ e à UFMA.

Referências Bibliográficas

- Raghavan, N. et al. Comparative gene analysis of *Biomphalaria glabrata* hemocytes pre- and post-exposure to miracidia of *Schistosoma mansoni*. *Molecular & Biochemical Parasitology*, n.126, p.181-191, **2003**.
- Brasil. Guia de vigilância epidemiológica. 6. ed. Brasília: FUNASA, **2005**. 816 p.
- Cantanhede, S.P.D. et al. Atividade moluscicida de plantas: uma alternativa profilática. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 20, n.2, p. 282-288, **2010**.
- Pinheiro, L. Cortez, D.A.G.; Vidotti, G.J.; Young, M.C.M.; Ferreira, A.G. **2003**. Estudo fitoquímico e avaliação da atividade moluscicida de *Kiellmeyera variabilis* MART. *Química Nova* 26: 157-160.
- Gasparotto J.R. et al. Estudo fitoquímico e avaliação da atividade moluscicida do *Calophyllum brasiliense* Camb (Clusiaceae). *Química Nova*, v. 28, n.4, p. 575- 578, **2005**.
- Amaral, R. S. & Porto, M. A. S., 1994. Evolução e situação atual do controle da esquistossomose no Brasil. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, 27:73-90.
- McLaughlin, J. L.; Saizarbitorri, T. C.; Anderson, J. E.; **1995**. Tres bioensayos simples para químicos de productos naturales. *Rev Soc Venez Quim* 18: 13-18.
- World Health Organization (Who). Report of the Scientific working Group on Plant Molluscicide & Guidelines for evaluation of plant molluscicides. Geneva: TDR/SC 4-SWE (4)/83.3, **1983**.
- Colegate, S.M.; Molyneux, R.J. *Bioactive Natural Products: Detection, Isolation, and Structural Determination*. Boca Raton: CRC, **1993**.
- Farmacopeia Brasileira IV – PARTE 1. 4. ed. São Paulo: Editora Atheneu, **1996**, 1.320p.
- Fabrowski, F. J. R. T. Baker (Myrtaceae). *Eucalyptus smithii* como espécie produtora de óleo essencial no sul do Brasil. **2002**, 225 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.
- Smithers, S.R. & Terry. The immunology of Schistosomiasis. In: Souza, Nêuton da S. *Visão Parasitológica da cepa humana de schistosoma mansoni em roedor silvestre*. **1992**. Monografia (Graduação em Farmácia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luis.
- Malek, E. A. Snail Hosts of Schistosomiasis and other Snail Transmitted Diseases in Tropical America. In: BARBOSA, F. S. *Tópicos de Malacologia Médica* - rio de Janeiro: Fiocruz, **1995**, p. 300-310.
- Dolabela, M.F. Triagem *in vitro* para a atividade antitumoral e anti- *T. cruzi* de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas. Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, **1997**. 128p.
- Mouchrek Filho, Victor Elias. Estudos Analíticos e modificações químicas por metilação e acetilação do eugenol contido no óleo essencial extraído das folhas da espécie *Pimenta dioica* Lindl. São Carlos. 2000, 124f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos/SP, **2000**.
- CARVALHO, L. M. Potencial de Manejo de Plantas Medicinais e Aromáticas na Agricultura. Aracaju-SE: EMBRAPA, **2006**.
- Sobrinho, João Reis Salgado. Estudo analítico do óleo essencial extraído das folhas da espécie *Pimenta dioica* Lindl. e sua aplicação como agente bactericida. (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, **2007**.
- Chaar, J. S. Estudos analíticos e modificação química por acetilação do linalol contido no óleo essencial da espécie *Aniba duckei* Kostermans. São Carlos, **2000**, 150p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Özcan, M.; Chalchat, J.C. Essential oil composition of *Ocimum basilicum* L. and *Ocimum minimum* L. in Turkey. *Czech Journal of Food Sciences*, v. 20, n. 6, p. 223-228, **2002**.
- Sahpaz, S.; Boris, Ch.; Loieau, P. M.; Cortes, D; Hacquemiller, R.; Laurens A.; Cavé, A.; *Planta Medica*. **1994**, 60, 538.
- Oliveira-Filho E. C.; Paumgarten F. J. R. **2000**. Toxicity of *Euphorbia milii* latex and niclosamide to snails and nontarget aquatic species. *Ecotox Environ Safe* 46: 342-350.

Gustavo O. Everton*, Amanda
M. Teles, Adenilde N.
Mouchrek & Victor E. M. Filho

Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia
Química, Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleo Essenciais, CEP
65080-805, São Luís, MA, Brasil.

*E-mail: gustavooliveiraevertton@gmail.com

Síntese de Biodiesel pela Reação de Transesterificação Básica com Óleo de Soja

Hosana M. L. de Almeida, Ellen S. A. Duarte & José G. V. Neto

O biodiesel é um combustível adquirido de fontes renováveis, que diminui o lançamento de gases poluentes para o meio ambiente, gases de efeito estufa, e sulfetos tóxicos, podendo ser conveniente o reaproveitamento de biomassas antes inutilizáveis. A síntese de biodiesel de óleo de soja se mostra como uma alternativa aos combustíveis de origem fóssil, não poluidora ao meio ambiente, geradora de proventos para populações desprovidas de renda. Foram sintetizadas 65 amostras de biodiesel por rota etílica em meio básico e analisados suas características físico-químicas de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), considerando-se os parâmetros índice de acidez, índice de saponificação, densidade e viscosidade com a finalidade de verificação da qualidade das mesmas.

Palavras-chave: *Biodiesel; Óleo de Soja; Análise Físico-Química.*

Biodiesel is a package purchased from renewable sources, which reduce the emission of greenhouse gases, greenhouse gases, and toxic sulfides, which may be convenient or reuse of previously unusable biomass. A synthesis of biodiesel from soybean oil shows itself as an alternative to fossil fuels, it is not a solution for the environment, which generates income for populations without income. Sixty-five biodiesel samples were synthesized per ethylic route in basic medium and analyzed their physico-chemical characteristics according to the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuel (ANP), considering the index index index, saponification index, density and viscosity in order to.

Keywords: *Biodiesel; Soybean Oil; Physicochemical Analysis.*

Introdução

O biodiesel é um combustível derivado de fontes de biomassa que podem ser obtidos a partir de óleos vegetais provenientes de atividade agroindustriais (COSTA et al, 2015). Por causa da escassez de extração de petróleo em reservas mundiais o biodiesel vem sendo amplamente estudado como forma de aditivo em motores ou até mesmo a sua substituição, uma vez que este não emite moléculas poluentes para o meio ambiente como sulfetos tóxicos, também auxiliando a renda de populações que vivem na agricultura familiar podendo ser obtido através de culturas regionais como pinhão manso, semente de girassol, buriti, dendê. Podendo ser obtido através da reação de transesterificação com um catalizador ácido ou básico na presença de álcool formando uma mistura de alquil-ésteres.

Tendo em vista as oportunidades, o governo brasileiro vem ampliando os investimentos de matéria prima para que essa fonte renovável de energia possa garantir emprego e renda para as populações diminuindo os impactos ambientais.

Dentre as muitas fontes de biomassa já disponíveis, óleos vegetais dominam a produção de biodiesel (mais de 80%) e têm sido amplamente utilizados em programas de energia renovável devido suas inúmeras vantagens intrínsecas. Países como Brasil, Argentina, Reino Unido e Japão, além de diversos membros da União Europeia, têm investido significativamente na produção e disponibilidade comercial de biodiesel obtido a partir de óleos vegetais (OECD/FAO, 2014).

Tendo em vista a importância do biocombustível a partir de fontes renováveis, como forma de redução de matérias primas obtida de fontes de petróleo, reduzindo os impactos ambientais gerados por motores a combustão, o presente projeto tem como objetivos a produção de biocombustíveis a partir de óleo de soja e sua caracterização física (densidade, refração e viscosidade) e química (índice de acidez e índice de saponificação) em amostras de biodiesel de soja de acordo com a legislação vigente.

Metodologia

SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL

As amostras de biodiesel foram sintetizadas utilizando-se 0,75% m/m de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, razão molar de 6:1 metanol/óleo, temperatura reacional de 55 °C e 50 g do óleo de soja. O óleo foi adicionado a um balão de duas vias acoplado a um sistema de refluxo com agitação e aquecimento constantes. A mistura do catalisador com o álcool foi adicionada ao sistema e mantida sob agitação e aquecimento durante 1 hora. Posteriormente, o biodiesel foi colocado em um funil de decantação e, decorridos 15 minutos, retirou-se a glicerina. O biodiesel obtido foi então lavado com água destilada à temperatura ambiente até que o mesmo atingisse pH neutro. Adicionou-se sulfato de sódio anidro e filtrou-se a mistura com papel de filtro qualitativo (80g Unifil, com diâmetro 12,5cm) no sistema de filtração a vácuo para remover resíduos da água de lavagem.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Adquiriram-se onze lotes de óleo de soja de diferentes marcas para a síntese do biodiesel. Foram sintetizadas 11 amostras de biodiesel com o óleo de soja puro e 54 amostras a partir da mistura 1:1 dos lotes adquiridos, sujeitas a caracterizações realizadas através das resoluções número 07/2008 e 14/2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Considerando-se os parâmetros físico-químicos, índice de acidez, índice de saponificação, densidade e viscosidade com a finalidade de verificação da qualidade das mesmas. Todo o procedimento de caracterização físico-química foi realizado em triplicata e de forma completamente aleatória.

Para a determinação do índice de acidez, primeiramente pesou-se 1g da amostra de biodiesel em um erlenmeyer e adicionou-se 12,5mL de álcool etílico. Em seguida, foi adicionada uma gota de fenolftaleína 1% m/v, titulando-se com NaOH 0,1mol/L até adquirir a coloração rósea (BRASIL – ANP, 2012).

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 1g da amostra de biodiesel em um erlenmeyer e, em seguida, adicionou-se 12,5mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 4% m/v. Realizado o procedimento, foi utilizado em sistema de refluxo, com aquecimento adaptando-se o erlenmeyer, durante 30 minutos de aquecimento a 60°C. Logo após foi adicionada uma gota de fenolftaleína 1% m/v e titulou-se a quente com ácido clorídrico a 0,5mol/L até o ponto de equivalência (desaparecimento da cor rosa).

A densidade foi determinada utilizando-se um densímetro digital Mettler Toledo, Densito 30PX a 25 °C, segundo metodologia recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008).

A viscosidade foi determinada com o uso do viscosímetro de Ostwald com capilar de 200. Colocou-se o biodiesel em um banho térmico a 40°C, e verificou-se o tempo de escoamento do fluido. O mesmo procedimento foi realizado pela a água utilizada como fluido padrão.

A refração foi determinada com o refratômetro de Abbe, onde foi colocadas gotas do biodiesel sobre a superfície do equipamento, em um ambiente com luminosidade, foi possível identificar a faixa colorida observada pelo ocular direito do refratômetro. Leu-se o índice de refração diretamente na escala.

Resultados e Discussão

Durante o processo de transesterificação dos óleos, problemas relacionados à baixa taxa de conversão dos óleos a biodiesel ocorreram, além dos produtos de reação (biodiesel e glicerol) formar uma única fase, o que dificultou a separação destes coprodutos e requereu um gasto excessivo de água para lavagem do biodiesel produzido. Adicionalmente, o biodiesel obtido degradava-se rapidamente e alguns de seus parâmetros físico-químicos, tais como: índice de acidez e viscosidade, encontrava-se completamente fora dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP).

Para superar estes inconvenientes, diversas metodologias de síntese (como catálise ácida usando ácido sulfúrico e catálise básica usando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) foram testadas. A utilização de metanol e etanol também foi avaliada, mas todas sem o devido sucesso. A partir daí, passou-se a investigar quais os possíveis fatores que poderiam interferir o meio reacional. Observando-se a composição química informada em seus respectivos rótulos, verificou-se que os óleos de soja continham ácido cítrico e/ou terc-butil-hidroquinona (TBHQ). O ácido cítrico é usado como agente quelante/sequestrante que complexa íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Neste caso, um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação.

Já o TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e não se complexa com íons de cobre e ferro, além de ser considerado o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados. Ácido cítrico e TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais. No Brasil, o teor de TBHQ em óleos vegetais pode chegar até 200 ppm, segundo limita o Ministério da Saúde.

Estes compostos podem, portanto, ter afetado significativamente as condições reacionais testadas, uma vez que eles aumentam a estabilidade química e térmica dos ácidos graxos presentes, dificultando o processo de transesterificação. Após esta constatação, buscou-se na literatura outra rota para síntese dos biodieseis, optando-se pela metodologia descrita por Costa e colaboradores (2015) com adaptações. Assim, para síntese dos biodieseis por rota etílica catalisada por hidróxido de sódio, foram então utilizadas 50 g de óleo de soja, 22 ml de etanol e 1 g de hidróxido de sódio.

Foram, então, sintetizadas 65 amostras de biodiesel utilizando 11 amostras de óleo de soja e 54 misturas binárias delas.

Os parâmetros físico-químicos dos biodieseis sintetizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da análise de biodiesel com óleo de soja.

	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Refração	Densidade (g/cm ³)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de saponificação (mg KOH/g)
Média	2,99	1,53	0,87	0,36	159,62
Mínimo	2,67	1,51	0,73	0,19	132,84
Máximo	3,26	1,54	0,88	0,51	188,82
Desvio-padrão	0,13	0,01	0,02	0,10	15,90
Coef. de variação (%)	4,28	0,51	2,58	26,54	9,96

Os valores obtidos para o índice de acidez apresentaram-se dentro do recomendado pela ANP (2014), que estabelece o limite de 0,5 mg KOH/g de biodiesel. Já para o índice de saponificação, a ANP recomenda apenas a anotação do valor, não estabelecendo limites. A maioria dos biodieseis apresentaram valores de densidade dentro da faixa recomendada, que é de 0,805 a 0,9 g/cm³. Assim como os valores de viscosidade estiveram dentro dos valores recomendados, que é de 3,0-6,0 mm²/s. O índice de refração não é estabelecido limites de acordo com a normativa. Como pode ser observado, o coeficiente de variação dos dados é muito baixo (abaixo de 10%) para todos os parâmetros medidos, exceto para o índice de acidez que é superior a 26%.

Conclusões

A obtenção do biodiesel com óleo de soja comercial obteve resultados satisfatórios apesar da presença de ácido cítrico e/ou terc-butil-hidroquinona (TBHQ), percebeu-se um menor consumo de água de lavagem quando comparado às primeiras metodologias usadas, para produção de biodiesel. Neste caso, sendo capaz de atingir as expectativas dos parâmetros físico-químicos de acordo com a norma estabelecida.

Agradecimentos

Agradecemos aos técnicos da Universidade Estadual da Paraíba e ao CNPQ pelo consentimento da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Costa, G.B.; Fernandes, D.D.S.; Almeida, V.E.; Araújo, T.S.P.; Melo, J.P.; Diniz, P.H.G.D.; Vêras, G. Digital image-based classification of biodiesel. *Talanta*, 139 (2015) 50–55.
- OECD/FAO (2014), “Biofuels”, em: OECD/FAO Agricultural Outlook 2014, OECD Publishing.
- Brasil. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução N° 03, 13/08/2014. Especificação do Biodiesel. Diário Oficial da União, 26/08/2014.
- Brasil. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução N° 14, 11/05/2012. Especificação do Biodiesel. Diário Oficial da União, 18/05/2012.

Hosana M. L. de Almeida,
Ellen S. A. Duarte & José G. V.
Neto

Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Brasil.

*E-mail: hosana.limaalmeida@gmail.com

Óleo Essencial de Alho (*Allium sativum*) como Antimicrobiano Frente a Cepas ATCC de *Escherichia coli* (25922) e *Staphylococcus Aureus* (25923).

Isadora N. Oliveira, Gustavo O. Everton, Anna Clara C. Ferreira, Iure B. de Sousa, Adenilde N. Mouchrek, Amanda M. Teles & Victor E. M. Filho

Óleo essencial de alho (*Allium sativum*) como cepas ATCC frente antimicrobiana *Escherichia coli* (25922) e *Staphylococcus aureus* (25923). Por milhares de anos, o *Allium sativum* e seus extratos foram usados para tratar infecções. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade antimicrobiana através da determinação da concentração inibitória mínima (CIM) do óleo essencial de alho (*Allium sativum*) frente às cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Foram obtidos para *Escherichia coli* o CIM de 25 µg/mL e 100 µg/mL de *Staphylococcus aureus*. A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que o óleo apresentou uma atividade bactericida eficaz contra as cepas padrão de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Resultados semelhantes foram observados na literatura.

Palavras Chave: *Óleo; Alho; Antimicrobiana.*

Essential oil of garlic (*Allium sativum*) as ATCC strains front antimicrobial *Escherichia coli* (25922) and *Staphylococcus aureus* (25923). For thousands of years the *Allium sativum* and its extracts have been used to treat infections. Thus, this study aimed to evaluate antimicrobial activity by determining the minimum inhibitory concentration (MIC) of the essential oil of garlic (*Allium sativum*) front of the strains of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. It was obtained for *Escherichia coli* the CIM of 25 µg/mL and 100 µg/mL *Staphylococcus aureus*. From the results obtained in this study it can be concluded that the oil presented an effective bactericidal activity against the standard strains of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Similar results were observed in the literature.

Keywords: *Oil; Garlic; antimicrobial.*

Introdução

Há milhares de anos o *Allium sativum* e seus extratos têm sido usados para tratar infecções. A maior concentração de fitoquímicos terapêuticos encontra-se nos bulbilhos. Centenas de fitoquímicos bioativos foram identificados sendo os de maior destaque os compostos sulfurados, presentes em quantidades três vezes maiores do que em outros vegetais como a cebola e o brócolis¹.

Allium sativum é uma planta herbácea, caracterizada por um bulbo (cabeça) dividido em dentes (*bulbilhos*). É um alimento funcional rico em alicina que possui ação antiviral, antifúngica e antibiótica, tem também, considerável teor de selênio agindo como antioxidante. Alguns compostos sulfurados presentes no alho possuem atividade hipotensora, hipoglicemiante, hipocolesterolêmica e antiagregante plaquetária, reduzindo o risco de doenças cardiovasculares. As demais substâncias encontradas no alho possuem atividade imunestimulatória e antineoplásica².

No Brasil, o uso de plantas medicinais passa de geração à geração, baseando-se na prática indígena, influenciada pelas culturas africana e portuguesa. Desde a implantação do Sistema Único de Saúde (SUS), na década de 1980, o governo estimula o uso dos recursos naturais para a promoção da saúde através de tecnologias eficazes, visando a integração do ser humano com o meio ambiente e a sociedade³.

Dessa forma, este estudo teve por objetivo avaliar a atividade antimicrobiana por determinação da concentração inibitória mínima (CIM) do óleo essencial de alho frente a cepas de *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923).

Metodologia

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Físico-Química e Laboratório de Microbiologia do Programa de Controle de Qualidade de Alimentos e Água do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

Os dentes de alho foram coletados no município de São

Luis-MA, Brasil, em março de 2017 e transportadas para o Laboratório de Físico-Química de Alimentos do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), onde foram secas em temperatura ambiente, trituradas (em pó) e armazenadas para extração do óleo essencial.

Para extração do óleo essencial dos dentes de *Allium sativum* (alho), utilizou-se um extrator de Clevenger, de vidro acoplado a um balão de fundo redondo de 1000 mL acondicionado em manta elétrica como fonte geradora de calor. A cada rotina de extração do óleo essencial foram pesadas 100g das folhas e adicionou-se água destilada na proporção de 1:10 e colocadas em um balão de fundo redondo acoplado ao sistema extrator. A hidrodestilação foi conduzida a 100°C por 5h recolhendo-se o óleo essencial extraído. O óleo foi seco por meio de percloração com Na₂SO₄. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C para evitar possíveis perdas de constituintes voláteis. Posteriormente submetido as análises.

MICRO-ORGANISMOS TESTADOS

Foram utilizadas duas cepas de bactérias provenientes da “*American Type Culture Collection*” (ATCC) doadas pelo Laboratório de Microbiologia do Controle de Qualidade de Alimentos e Água da Universidade Federal do Maranhão (PCQA-UFMA), sendo uma Gram-negativas: *Escherichia coli* (ATCC 25922) e uma Gram-positiva: *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). A identificação das cepas foi confirmada pelo uso de ensaios bioquímicos, seguindo as recomendações do manual de microbiologia clínica⁴.

PADRONIZAÇÃO DO INOCULO

Culturas microbianas puras mantidas em ágar TSA foram repicadas para caldo de infusão de cérebro e coração (BHI) e incubadas a 35°C até atingirem fase exponencial de crescimento (4-6h). Após esse período, as culturas tiveram sua densidade celular ajustada em solução salina 0,85% estéril, de modo a se obter uma turbidez comparável à da solução padrão de McFarland 0,5, o que resulta em

uma suspensão microbiana contendo aproximadamente $1,5 \times 10^8$ UFC/mL de acordo com as normas do Clinical and Laboratory Standards Institute⁵.

CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA

Para determinação da concentração inibitória mínima (CIM), utilizou-se a técnica de diluição em caldo. Preparou-se uma solução, utilizando-se DMSO 2%, na concentração de 1000 µg/mL do óleo essencial de *Allium sativum*. Em seguida foram realizadas diluições seriadas em caldo Mueller Hinton (MH), resultando nas concentrações de 1000, 500, 250, 200, 100, 50 e 25 mL. A suspensão microbiana, realizada previamente de acordo com as normas do Clinical and Laboratory Standards Institute⁵, contendo $1,5 \times 10^8$ UFC/mL das cepas foram adicionadas a cada concentração. Realizou-se o controle constituído apenas da solução de DMSO nas mesmas concentrações testadas. Foram reservados tubos para controle de esterilidade do caldo e de crescimento bacteriano. Logo após os tubos foram incubados a 35°C por 24 horas.

Logo após os tubos foram incubados a 35°C por 24 horas. Após o período de incubação, foi verificada a concentração inibitória mínima do óleo, sendo definida como a menor concentração que visivelmente inibiu o crescimento bacteriano (ausência de turvação visível). Ensaio realizado em triplicata.

Resultados e Discussão

Através dos resultados obtidos, observou-se que o óleo essencial de alho possui atividade antimicrobiana frente à *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Pela determinação da concentração inibitória mínima (CIM), foi obtida para *Escherichia coli* a CIM de 25 µg/mL e para *Staphylococcus aureus* 100 µg/mL, conforme a Tabela 1.

Dormans e Deans⁶, após utilizarem óleos essenciais de orégano, gerânio, cravo e pimenta, frente a 25 espécies Gram-positivas e negativas e observaram que bactérias Gram-positivas eram mais suscetíveis que as Gram-negativas.

Resultados semelhantes foram encontrados por Indu et. al.⁷ que ao analisarem a atividade antimicrobiana do óleo essencial de alho relataram que o mesmo apresentou atividade antibacteriana excelente em todas as concentrações testadas (100, 75%, 50% e 25) a diferentes cepas de *Escherichia coli*.

Tabela 1. Concentrações µg/mL testadas do óleo essencial frente aos micro-organismos.

Bactéria ($1,5 \times 10^8$ UFC/mL)	Concentração (µg/mL)						
	500	250	200	100	50	25	5
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	-	+
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	+	+	+

Nota: (-) Ausência de turvação visível / Impedimento do crescimento microbiano / (+) Turvação visível / Crescimento microbiano

Observou-se também que a atividade mais eficiente do óleo essencial se mostrou frente à *Escherichia coli*, em uma diferença de CIM 100 µg/mL maior para *Staphylococcus aureus*.

Para Nascimento et al.⁸, os métodos de atividade antimicrobiana (diluição e difusão) não são necessariamente comparáveis. Isto por que o método de diluição mostra ser o que melhor disponibiliza dados quantitativos, enquanto a difusão em placa constitui-se um método qualitativo.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que o óleo essencial extraído dos dentes de alho apresentou uma eficiente atividade bactericida frente às cepas padrão de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Obtiveram-se resultados semelhantes ao da literatura.

Agradecimentos

AO PCQA e à UFMA

Referências Bibliográficas

1. Cutler, R.R.; Wilson, P. Antibacterial activity of a new, stable, aqueous extract of allicin against methicillinresistant *Staphylococcus aureus*. *British journal of biomedical Science*, v. 61, n.2, p.71-4, **2004**.
2. Corzo-Martínez, M. et al. Biological properties of onions and garlic. *Trends in Food Science & Technology*, v.18, n.12, p.609-25, **2007**
3. Almeida, M. Z. Plantas medicinais. 3. ed. Salvador: EDUFBA, **2011**.
4. Murray, P. R. *Microbiologia Clínica*. Guanabara Koogan, **2003**. 2v.
5. Clinical and Laboratory Standards Institute. Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests. Approved standard. M2-A8, 8.ed. **2003**.
6. Dorman, H.; Deans, S. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *J Applied Microbiology*, Reino Unido, v. 88, n. 2, p. 308- 16, feb. **2000**.
7. Indu, M. N.; Hatha, A. A. M.; Abirosh, C.; Harsha, U.; Vivekanandan, G. Antimicrobial activity of some of the South-Indian spices against serotypes of *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Listeria monocytogenes* and *Aeromonas hydrophila*. *Brazilian Journal of Microbiology*, São Paulo, v. 37, n. 2, p. 153-158, apr./jun. **2006**
8. Nascimento, P. F. C. et al. Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais: uma abordagem multifatorial dos métodos. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v.17, p. 108-113, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbfar/v17n1/a20v17n1.pdf>>. Acesso em: 01 ago. **2017**.

Isadora N. Oliveira, Gustavo
O. Everton*, Anna Clara C.
Ferreira, Iure B. de Sousa,
Adenilde N. Mouchrek,
Amanda M. Teles & Victor E.
M. Filho

Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química,
Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleo Essenciais, CEP 65080-805,
São Luís, MA, Brasil.

*E-mail: gustavooliveiraeverton@gmail.com

Avaliação de Agrotóxicos em Água para Consumo Humano – Estratégias Analíticas para o Monitoramento e Aspectos Regulatórios

Ivy S. Palmeira, Amanda I. S. F. Ginuino, Tatyane P. Santos
& Ana C.S. Rosa

Este trabalho tem por finalidade ampliar a capacidade de avaliação dos agrotóxicos em água para consumo humano, otimizar estratégias analíticas para o monitoramento e propor mudanças na legislação federal brasileira. Foi feito um levantamento de quais agrotóxicos são utilizados nos municípios brasileiros e dos 511 compostos autorizados para uso pela ANVISA, foram selecionados 170 agrotóxicos, que estão sendo inseridos na nova metodologia analítica. Espera-se que para a análise multiresidual de agrotóxicos de características físico-químicas diversas, sejam utilizadas as técnicas de cromatografia gasosa e líquida, ambas hífenadas a espectrometria de massas com triplo quadrupolo.

Palavras Chave: *Agrotóxicos; Água; Consumo Humano.*

AbstractThis work' objective is to increase the pesticide evaluation in drinking water for human consumption, optimize analytical methods for monitoring and propose changes in Brazilian federal legislation. A survey was carried out of which pesticides are used in Brazilian municipalities and from 511 compounds authorized for use by ANVISA, 170 pesticides were selected, which are being inserted in the new analytical methodology. It is expected that through multiresidual analysis of different pesticides with various physico-chemical characteristics, gas and liquid chromatography will be used, both coupled to triple quadrupole mass spectrometry.

Keywords: *Pesticides; Water; Human Consumption.*

Introdução

Os agrotóxicos representam um importante problema para a saúde humana e ambiental porque são substâncias, na maioria das vezes, com elevado nível de toxicidade e de uso massivo tanto no meio urbano, onde são usados em campanhas de saúde pública, por empresas de desinsetização, ou no próprio ambiente doméstico para o combate a insetos, quanto no meio rural, onde os agricultores os utilizam sem muitos cuidados com as misturas e quantidades aplicadas, que são fatores essenciais durante sua manipulação (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016).

O aumento do uso de agrotóxicos vem ocorrendo em quase todo mundo, sendo possível fazer sua estimativa através da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, pela avaliação para cada país (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2013). O consumo mundial teve sua distribuição de 45% para toda a Europa, 25% para os EUA e 25% para o restante do mundo, sendo o dado anterior ao ano da publicação (DE et al., 2014).

A utilização de agrotóxicos no Brasil tem sido foco de preocupação em diversos segmentos da nossa sociedade. O cidadão comum, o meio científico e as instituições governamentais vêm sendo alertados ou têm alertado sobre os impactos à saúde humana e ambiental que essas substâncias podem causar. Ano a ano o Brasil supera seus recordes de comercialização e uso de agrotóxicos. Desde 2008 o Brasil tem sido o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, ficando à frente de países como os Estados Unidos e China (CARNEIRO; ABRASCO, 2015).

Atualmente existem 511 monografias autorizadas de produtos registrados no Brasil usados como ingredientes ativos destinados ao uso agrícola, saneantes desinfestantes, não agrícola, ambientes aquáticos e preservante de madeira. Destes, 350 contribuem com 98% das formulações de agrotóxicos mais utilizados, sendo que 80% deles são rotineiramente usados na agricultura do Brasil (ANVISA, 2016a).

Os três inseticidas mais utilizados no país no ano de 2014, e suas respectivas classes toxicológicas, foram acefato (classe III), clorpirifós (classe II), metomil (classe

I), sendo acefato e clorpirifós da classe química dos organofosforados, correspondendo a 42.000 toneladas de princípio ativo (IBAMA, 2016).

Considerando outros ainda que extrapolam esta lista, são usados carbamatos, triazinas, organofosforados, piretróides, derivados de uréia, bipiridílicos e nitrocompostos, e a maioria deles podem causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O glifosato também vem sendo apontado como o herbicida mais utilizado no país atualmente.

Visando a garantia da qualidade das águas, os Ministérios da Saúde e Meio Ambiente determinam valores máximos permitidos (VMP) para agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano, uma vez que o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 03/10/2017, do Ministério da Saúde, antiga Portaria n.º2914 do Ministério da Saúde de 2011, define o padrão de potabilidade da água para consumo humano, fornecendo VMP para 38 agrotóxicos. A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) nº 357, de março de 2005, determina a classificação das águas doces destinadas, após tratamento específico, ao abastecimento para consumo humano como águas de classe 1, classe 2 e classe 3, definindo VMP para 25 agrotóxicos nas águas de classe 1 e 2 e para 20 agrotóxicos nas águas de classe 3.

Metodologia

Aumentar o escopo do método analítico para incluir agrotóxicos mais utilizados no país, segundo dados fornecidos pelos municípios agrícolas, IBAMA e regulações estaduais mais restritivas que a federal.

Analisar os VMP de agrotóxicos no Anexo XX e na Resolução CONAMA 357 quanto à concordância com o número de ingredientes ativos e classes químicas mais utilizadas atualmente na agricultura; demandas de uso regionais.

Resultados e Discussão

Tanto o Anexo XX, quanto a Resolução CONAMA 357

apresentam limitações quanto ao número de agrotóxicos analisados, que é muito inferior ao número de ingredientes ativos disponíveis para o preparo de formulações comerciais.

Os inseticidas da classe dos organofosforados (OPs), carbamatos e piretróides, não foram amplamente abrangidos. Esta recomendação não consta no CONAMA 357, que prevê VMP para apenas 4 OPs e 1 carbamato. VMP para piretróides são previstos apenas na Portaria 2914 e somente para um composto. Os grupos químicos de grande toxicidade a saúde também necessitam de maior abrangência, como é o caso dos OPs, acima citados. Não há referências a observância das demandas de uso regional, uma carência, pois a escolha do agrotóxico depende de diversos fatores, que vão desde a cultura plantada até costumes locais.

Conclusões

Há a demanda de uma revisão das leis brasileiras no que tange a qualidade das águas, de modo a contemplar a imensa variedade de agrotóxicos, as diferenças de demandas de uso regionais e as propriedades cumulativas e tóxicas destes compostos. É necessário também rever os VMP de alguns compostos, que são demasiadamente altos, podendo colocar em risco a saúde da população, além da necessidade eminente de se determinar VMP que previna os riscos decorrentes de uma exposição ambiental que é caracterizada por múltiplas fontes.

Agradecimentos

Ao Ministério da Saúde pelo suporte.

Referências Bibliográficas

1. ANVISA. Monografias Autorizadas de Agrotóxicos, 2016. Acesso em: 10 abr. **2016**
2. CARNEIRO, F. F.; ABRASCO (EDS.). Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro : São Paulo: Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio ; Expressão Popular, **2015**.
3. CONAMA. Resolução 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como

estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 17 mar. **2005**, p. 58–63.

4. DE, A. et al. Worldwide Pesticide Use. In: DE, A. et al. (Eds.). . Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles. New Delhi: Springer India, **2014**. p. 5–6.
5. Food and Agriculture Organization. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/424/default.aspx#ancor>> . Acesso em: 19 set. **2016**.
6. IBAMA. Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil - 2014. Brasília, DF: IBAMA, MMA, **2016**.
7. Instituto de Economia Agrícola. Análises e Indicadores do Agronegócio. Defensivos agrícolas: em 2014, faturamento do segmento foi o destaque, v. 10, p. número 5, **2015**.
8. World Health Organization. Disponível em: <<http://www.who.int/topics/pesticides/en/>>. Acesso em: 19 set. **2016**.

Ivy S. Palmeira^{*}, Amanda I. S. F. Ginuino, Tatyane P. Santos & Ana C.S. Rosa

Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rua Leopoldo Bulhões, 1480, Mangueiras, Rio de Janeiro – RJ, 21041-210

*E-mail: ivydesouza14@gmail.com

Estudo Teórico do Efeito de Substituintes Doadores e Aceptores de Densidade Eletrônica na Síntese da Acetanilida

Karine N. de Andrade, Daniel G. S. Quattrocioocchi
& Leonardo M. da Costa

Foi realizado um estudo DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)) da influência do efeito de substituintes doadores e aceptores de densidade eletrônica na síntese da acetanilida. Os substituintes foram posicionados tanto na molécula de anidrido, quanto na anilina. A análise quântica foi realizada por meio do cálculo de ΔH e ΔG_{298} da reação. Posteriormente os resultados foram apresentados em aulas experimentais de graduação em química/farmácia e engenharia química para verificação da aprendizagem.

Palavras Chave: *DFT; Efeito do substituinte; Ensino de química; Acetanilida.*

A DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)) study of the influence of the electron donor or accepting effect of substituents on the acetanilide synthesis was performed. The substituents were positioned both in the anhydride and the anilide reactants. The quantum analysis was performed by the calculation of the reaction ΔH e ΔG_{298} . Additionally, the results were presented in experimental classes of chemistry, pharmacy and chemical engineering undergraduate courses to verify the mode learning.

Keywords: *DFT, Substituent effect; Chemistry teaching; Acetanilide.*

Introdução

A reação de síntese da acetanilida tem sido muito utilizada nos laboratórios de ensino de química orgânica devido à facilidade de manipulação dos equipamentos e reagentes. Também apresenta baixo custo para realização e seu mecanismo está bem elucidado na literatura.¹ A acetanilida é utilizada como intermediário reacional em diversas sínteses industriais e na calibração de instrumentos (ponto de fusão e aparelhos de análise térmica)¹, além de ser um dos precursores do paracetamol (analgésico e antitérmico).² Diversas sínteses tem sido propostas com o objetivo de aumentar a eficiência da reação. A modelagem molecular auxilia nos estudos de reações orgânicas para a otimização de condições reacionais que levem ao aumento de rendimento.³ Este trabalho visa avaliar o efeito de substituintes posicionados no anidrido acético e na anilina na modulação de ΔH e ΔG^{298} da síntese da acetanilida (Figura 1).

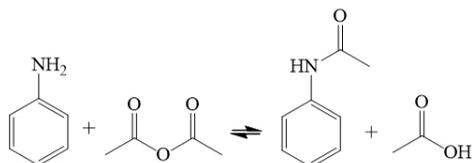


Figura 1. Reação de síntese da Acetanilida.

Outro importante tópico nesse trabalho é proporcionar na aula experimental da síntese da acetanilida a abordagem de efeitos eletrônicos. A partir dos resultados de ΔH e ΔG^{298} obtidos o professor pode correlacioná-los com conceitos de estruturas de ressonância, ataque nucleofílico, efeitos indutivo e mesomérico.

Metodologia

Foram realizados cálculos de otimização de estrutura com o funcional B3LYP e o conjunto base 6-311++G(d,p). Após, foi realizado o cálculo de frequências vibracionais para obter as correções energéticas de entalpia e de energia livre de Gibbs para o calor da reação (ΔE) apresentada

na Figura 1. Essa associação de funcional e conjunto base gera resultados em concordância com métodos ab initio mais robustos.⁴ Os efeitos eletrônicos (indução e ressonância) dos substituintes na síntese da acetanilida foram caracterizados através da variação de grupamentos doadores e aceptores de densidade eletrônica nas moléculas de anidrido (Figura 2) e de anilina (Figura 3). Foi avaliado a influencia desses substituintes na modulação de ΔH e de ΔG^{298} da reação.

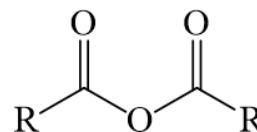


Figura 2. Molécula de anidrido com os seguintes grupos R substituintes: $-\text{CF}_3$ e $-\text{CN}$ (elétrons aceptores); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$ e $-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ (elétrons doadores).

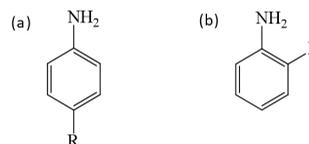


Figura 3. Molécula de anilina, (a) para substituída ($\text{R} = -\text{OCH}_3, -\text{CN}, -\text{NO}_2$) e (b) orto substituída ($\text{R} = t\text{-butil}$).

Durante uma aula experimental de síntese da acetanilida na Universidade Federal Fluminense foi explicada a modulação dos valores de ΔH e ΔG^{298} mediante a alteração dos substituintes. Após, foi realizado um questionário diagnóstico para avaliação da inserção dos conteúdos (estrutura de ressonância, ataque nucleofílico e efeitos eletrônicos) na aula.

Resultados e Discussão

Os valores de ΔH e ΔG^{298} são apresentados na tabela 1. A análise da tabela mostra que a reação é favorecida (ΔH e ΔG^{298} mais negativos do que na reação padrão) por dois fatores: (1) posicionamento de substituintes elétrons aceptores no anidrido, que aumentam a eletrofilicidade do

carbono carbonílico, deixando-o mais susceptível ao ataque nucleofílico; (2) presença de substituintes doadores de elétrons na anilina, que aumentam a densidade eletrônica sob o átomo de nitrogênio, tornando-o mais nucleofílico, favorecendo a ocorrência da reação.

Tabela 1. Valores de ΔH e ΔG_{298} , em kcal.mol⁻¹, para a reação de síntese da acetanilida partindo de reagentes substituídos.

R	ΔH	ΔG_{298}
-CH ₃ (padrão)	-12.33	-10.96
Substituintes no anidrido		
-CF ₃	-20.86	-22.34
-CN	-22.34	-21.51
-CH=CH-OH	-6.71	-6.07
-CH=CH-OCH ₃	-7.00	-6.00
Substituintes na aniline		
-t-butil orto	-17.07	-17.75
-OCH ₃ para	-13.91	-14.83
-CN para	-6.59	-6.01
-NO ₂ para	-5.90	-5.34

O posicionamento de grupos aceptores de densidade eletrônica no anidrido torna o ΔH e o ΔG_{298} mais negativo em 9.27 ± 1.05 kcal.mol⁻¹ e 10.96 ± 0.60 kcal.mol⁻¹, respectivamente, em relação à reação padrão. A presença de substituintes doadores de elétrons na anilina torna o ΔH e o ΔG_{298} mais negativo em 3.16 ± 2.23 kcal.mol⁻¹ e em 2.23 ± 2.06 kcal.mol⁻¹, respectivamente, em relação à reação padrão.

Os substituintes estudados que apresentam ΔG_{298} mais negativo para o anidrido e para a anilina são apresentados, respectivamente, na Figura 4.

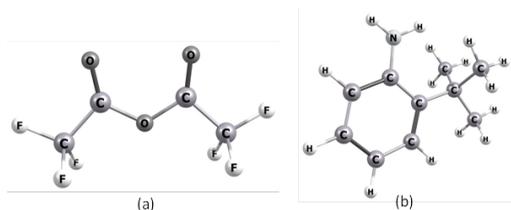


Figura 4. Estruturas otimizadas das moléculas que apresentam maior espontaneidade (a) anidrido substituído por -CF₃ e (b) anilina substituída por t-butil.

O resultado do questionário diagnóstico realizado é mostrado na Figura 5.

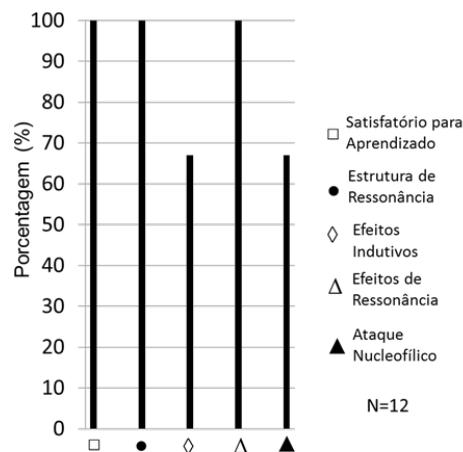


Figura 5. Resultado do questionário diagnóstico.

A análise da Fig. 5 mostra que a discussão dos efeitos dos substituintes na reação de síntese da acetanilida foi satisfatória para o aprendizado de estruturas e efeitos de ressonância, além de efeito indutivo e ataque nucleofílico.

Conclusões

Com base nos valores obtidos conclui-se que todas as reações estudadas apresentaram valores de ΔH e ΔG_{298} negativos, o que demonstra que as reações são exotérmicas e espontâneas. Além disso, substituintes elétron aceptores no anidrido e elétron doadores na anilina favorecem o ataque nucleofílico e assim aumentam a espontaneidade da reação. No questionário diagnóstico realizado observa-se que a correlação entre a variação dos substituintes nas moléculas reagentes com a modulação de ΔH e ΔG_{298} foi significativa para o aprendizado.

Agradecimentos

Agradecemos aos órgãos de fomento FAPERJ, CAPES, CNPq e PROGRAD.

Referências Bibliográficas

1. Cunha, S. et al. Acetanilida: síntese verde sem solvente. *Revista Química Nova*, 38, 874-876, **2015**.
2. Kianmehr, A. et al. Palladium-Catalyzed Regioselective Direct Cyanation of Acetanilide Derivates with $K_4[Fe(CN)_6]$ by C-H Bond Activation. *European Journal of Organic Chemistry*, 25, 4269-4274, **2016**.
3. Mirjafary, Z. et al. Efficient synthesis of novel pyranoquinoline derivatives from simple acetanilide derivatives: experimental and theoretical study of their physicochemical properties using DFT calculations. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 7, 1253-1260, **2014**.
4. Corral, I. et al. Agostic vs π -Interactions in Complexes of Ethynylsilanes and Ethynylgermanes with Cu^+ in the Gas Phase The *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 1370-1376, **2003**.

Karine N. de Andrade^{1*},
Daniel G. S. Quattrociochi²
& Leonardo M. da Costa²

¹Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n 24020-141 Niterói, RJ, Brasil.

²Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n 24020-141 Niterói, RJ, Brasil.

*E-mail: Karine-andrade@outlook.com

Estudo da Solubilidade da Nimesulida na Presença de Hidróxidos Duplos Lamelares/Polietilenoglicol

Larissa M. C. Neto, Jéssica L. Cornélio, Isabelle N. de Oliveira, Cleiber C. Morais & Renato Rosseto

A baixa biodisponibilidade de muitos fármacos em meio biológico é um desafio a ser superado pela indústria farmacêutica. O presente trabalho analisou a utilização de hidróxidos duplos lamelares de Zn/Al na presença de polietilenoglicol (PEG) no aumento da solubilidade da nimesulida em solução tampão fosfato pH 6,0. Os dados obtidos por espectroscopia no UV-vis sugerem que a combinação entre os sólidos lamelares e PEG aumenta a solubilidade do fármaco, abrindo perspectivas interessantes para a solubilização de outros compostos ativos.

Palavras Chave: *Argilas aniônicas; Anti-inflamatório não esteroideal; Peguilação.*

The low bioavailability of a large number of drugs in biological environment is a challenge to be overcome by the pharmaceutical industry. The aim of this work is to evaluate the use of Zn/Al layered double hydroxides in the presence of poly(ethylene) glycol in increasing the solubility of nimesulide in buffered phosphate solution at pH 6.0. The obtained results by UV-vis spectroscopy suggest that combination between lamellar solids and PEG increases the drug solubility, opening interesting perspectives for the solubilization of other active compounds.

Keywords: *Anionic clays; Nonsteroidal anti-inflammatory; PEGylation.*

Introdução

A ação dos fármacos pode ser limitada pela baixa solubilidade, elevada toxicidade e tempo de meia vida curta (GOUVEIA, 2011). Estima-se que 60% das novas moléculas descobertas destinadas ao uso medicinal exibem baixa solubilidade em meio biológico, limitando drasticamente eventuais aplicações. Visando o aumento da solubilidade e/ou dissolução de princípios ativos, várias estratégias são empregadas, tais como a diminuição do tamanho de partícula, co-cristalização, utilização de dispersões sólidas, entre outras. O emprego de hidróxidos duplos lamelares (HDL) como carreadores de fármacos é potencialmente interessante, pois podem promover o aumento da solubilidade dos princípios ativos, além de proporcionarem aumento nas estabilidades térmica e química das espécies carregadas (FARIA, 2016; REIS, 2004). A nimesulida (NMS) é um anti-inflamatório não esteroidal que exibe baixa solubilidade e alta permeabilidade, e estudá-la como espécie modelo abre perspectivas promissoras na compreensão de outras moléculas pertencentes à classe II do Sistema de Classificação Biofarmacêutica (GOUVEIA, 2011). Este trabalho teve como objetivo verificar o aumento da solubilidade da nimesulida em tampão fosfato pH 6,0 na presença de HDL derivados de Zn/Al sintetizados em meio reacional contendo polietilenoglicol.

Metodologia

Os HDL derivados de Zn/Al e Zn/Al-PEG foram sintetizados pelo método de co-precipitação. Os HDL Zn/Al-PEG foram obtidos através da mistura em solução aquosa de 0,02 mol de ZnCl₂, 0,01 mol de AlCl₃ e 0,1 mol de PEG-1500 em meio alcalino pH igual a 10. As misturas foram aquecidas a 80° C por 72 h e os sólidos formados foram lavados com água deionizada e secos a 100° C por 4 h, denominados por HDL Zn/Al e Zn/Al-PEG, respectivamente. Dispersões proporções 1:1 e 1:4 (NMS/HDL) previamente dispersas em etanol ou diclorometano em banho de ultrassom, e secas a vácuo ou aquecimento brando (temperatura inferior a 50° C). Amostras das dispersões sólidas foram colocadas em solução tampão

fosfato pH 6,0, homogeneizadas em rotação Vortex por 15 min, e as absorvâncias das soluções obtidas foram lidas em um espectrofotômetro UV-vis integrando a região entre 210 e 600 nm com máximo em 300 nm.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos indicam que a presença e a quantidade dos HDL no meio contendo a nimesulida (NMS) influenciam na concentração do fármaco em solução tampão fosfato 6,0, conforme compilado na Tabela 1.

Tabela 1. Incremento da solubilidade da nimesulida (NMS) na presença de HDL em tampão fosfato pH 6,0.

Sistema	Área (valores absolutos)	Incremento na solubilidade da NMS* / em vezes (%)
NMS	39	-
NMS/HDL Zn/Al (1:1)	42	1,07 (7%)
NMS/HDL Zn/Al (1:4)	55	1,67 (67%)
NMS/HDL-Zn/Al-PEG (1:1)	51	1,31 (31%)
NMS/HDL-Zn/Al-PEG (1:4)	71	1,82 (82%)

*Solubilidade da NMS como referência. [NMS] em água: 10 mg L⁻¹.

Ao comparar os incrementos na solubilidade em relação à NMS livre, nota-se que o PEG incorporado ao HDL auxilia na molhabilidade das amostras, facilitando a dispersão da mistura final. Estudos preliminares de dispersão conduzidos em amostras HDL-PEG mostraram uma alta dispersibilidade destas amostras em diferentes soluções (CORNÉLIO, 2017).

Conclusões

Os resultados indicam que a funcionalização do HDL com PEG promoveu em um aumento na disponibilidade da nimesulida em solução, abrindo perspectivas interessantes no emprego destes híbridos em outros fármacos de baixa solubilidade.

Agradecimentos

CCET/UEG, PVIC/UEG, PBIT/UEG, PROBIP, Pró-Programas PrP/UEG.

Referências Bibliográficas

1. Gouveia, M. A. Obtenção e caracterização de dispersões solidas de nimesulida. São Paulo, **2011**. 108f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciências Farmaceuticas, Universidade de São Paulo.
2. Faria, E. K. C.; Silva, L. S. G.; Silva, D. M. Ação Do Ácido Acetil Salicílico Nas Células Estomacais. Rev. Conexão Eletrônica. Três Lagoas, v. 13, n.1, **2016**.
3. Reis, M. J. Silva, A. I. M. Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, área Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2004**.
4. Cornélio, J. L.; Neto, L M.; Rosseto, R. Estudo da Estabilidade Coloidal de Hidróxidos Duplos Lamelares na Presença de Polietilenoglicol. In: VI Simpósio de Química do Instituto Federal de Goiás, Anápolis, **2017**.

Larissa M. C. Neto*, Jéssica
L. Cornélio, Isabelle N. de
Oliveira, Cleiber C. Morais &
Renato Rosseto*

¹Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas/UEG,

*E-mail: lmendescezar@gmail.com

Efeito do pH na Utilização da Casca de Coco Seco (*Cocos Nucifera L.*) como Material Adsorvente na Adsorção de Íons Pb(II) em Sistemas Aquosos.

Lorena A. Antunes, Lucas G. Corrêa, Túlio N. Matos, Cleide S. T. Araújo & Helén C. Rezende

No presente trabalho, a variável pH foi analisada para verificar a capacidade de adsorver íons de Pb(II) quando a casca de coco (*Cocos nucifera L.*) é totalmente seca e peneirada. Os resultados foram obtidos por meio de análises no equipamento de Espectroscopia de Absorção Atômica por chama (FAAS). O pó de casca de coco seco exibiu um resultado mais satisfatório (98,89%) em uma dose de 1000 mg L⁻¹.

Palavras Chave: *pH; Adsorção e Casca de coco.*

In the present work the pH variable was analyzed to verify the ability to adsorb Pb(II) ions when the coconut shell (*Cocos nucifera L.*) is totally dry and sieved. The results were obtained by means of the analyzes in the equipment Atomic Flame Absorption Spectroscopy (FAAS). Dry coconut shell powder exhibited a more satisfactory result (84.25%) at a dose of 1000 mg L⁻¹.

Keywords: *pH; Adsorption and Coconut Shell.*

Introdução

Na atualidade é frequente a presença de íons metálicos tóxicos em corpos hídricos, o que gera grandes impactos ambientais (GOOGERDCHIAN et al, 2012). O chumbo é um dos metais com alta aplicabilidade industrial, portanto, encontrado constantemente na forma ionizada em efluentes aquosos devido geralmente ao descarte incorreto no meio ambiente deste tipo de resíduo (ALMEIDA et al, 2012). Diversos métodos para a remoção destes contaminantes são utilizados entre eles: precipitação química, flotação, tratamento eletroquímico, troca iônica, filtração por membranas, e etc (XIÃO et al, 2012).

Em busca de novas metodologias alternativas, o uso de materiais naturais com capacidade de adsorver os íons metálicos tem sido investigado (GOOGERDCHIAN et al, 2012). No presente projeto de Iniciação Científica irá utilizar a casca de coco seco (*Cocos nucifera* L.) como material adsorvente. Trata-se de um lignocelulósico encontrado com grande quantidade por todos os continentes, além de possuir baixo custo, o que viabiliza economicamente sua utilização, apresenta em sua estrutura, macromoléculas como a lignina e celulose com habilidade de interagir com os íons de interesse. A capacidade máxima de adsorção (CMA) do material adsorvente é determinada através da relação da quantidade adsorvida do contaminante e a concentração da fase fluida, propiciando a construção de isoterma de adsorção (VASQUES, 2008). Será avaliado pH, o que implica na verificação das propriedades do material e se o mesmo é ideal para adsorver o íon de interesse.

O projeto de iniciação científica tem como objetivo verificar a eficácia da casca do coco em remover íons de Pb(II) em sistemas aquosos, por meio do efeito do pH.

Metodologia

O ajuste de pH das soluções foi feito por meio do Potenciômetro Microprocessador 0400-MT (Quimis®, Diadema, SP), com soluções de Hidróxido de Sódio

(NaOH) e ácido nítrico (HNO₃) (Dinâmica, Diadema, SP) ambas de concentração 0,3 mol L⁻¹. A solução de Pb (II) foi agitada com respectiva massa de adsorvente de 0,025g à temperatura ambiente em frascos de polietileno e agitador magnético Shaker TE-42 (Tecnal, Piracicaba, SP). Logo após, foi feita a agitação o pH das soluções foram ajustadas novamente e em seguidas as soluções foram filtradas em sistema de filtração simples, utilizando papel filtro Quanty JP-42. O sobrenadante foi analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica por chama (FAAS), Perkin Elmer, Aanalyst 400 (Massachusetts, USA) para a quantificação de íons de Pb (II).

Resultados e Discussão

Uma das variáveis de extrema importância a ser analisada é o fator do pH no processo de remoção de metais, utilizando materiais adsorventes. Para estabelecer a interferência do pH na técnica de adsorção foram realizados três experimentos em triplicatas com valores de pH diferentes, na tabela 1 estão dispostos os valores de pH que foram utilizado e seus respectivos dados obtidos pelo FAAS. A massa do adsorvente e a concentração do metal foram mantidas.

Tabela 1. Estudo da variação de pH na remoção de íons Pb (II) sistemas aquosos.

Amostra (pH)	Absorbância	Padrão	% de remoção
3	0,056	0,142	69,57
7	0,0156	0,138	84,25
9	0,0014	0,072	98,89

Na figura 1 está representada a capacidade de adsorção do pó da casca do coco seco em função do pH para o PB(II).

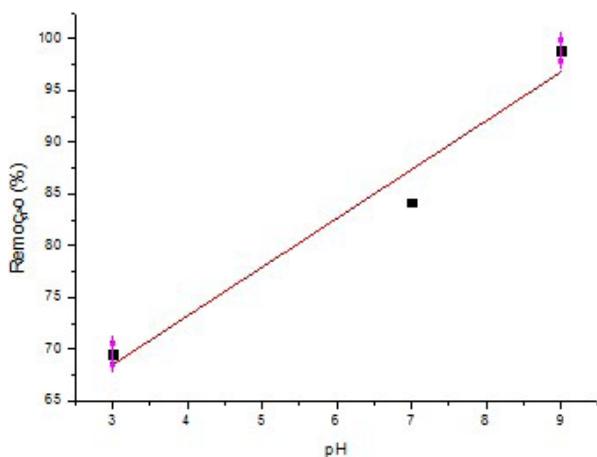


Figura 1. Efeito do pH na adsorção de PB(II).

A partir dos resultados obtidos foi possível perceber que a capacidade de adsorver os íons de Pb (II) varia de acordo com valor do pH que está sendo utilizado, isto é, de acordo com o aumento do pH a quantidade de íons ficam adsorvida no material. O resultado obtido tem relação com o pH, pois cada vez que se eleva o pH os sítios ácidos do adsorvente ficam desprotonados, o que implica no maior contato do metal com os sítios ativos da superfície da casca do coco. O pH mais satisfatório para o PB(II) ocorreu em pH 7,0, onde houve 84,25% de remoção. Nota-se que, os valores de remoção mais baixos obtidos nas análises foram quando o pH estava em meio ácido, sendo assim, há a competição entre o próton H⁺ e os íons metálicos de chumbo pelos os sítios de adsorção do pó da casca de coco.

Conclusões

O efeito do pH é uma das variáveis de extrema importância a ser analisada quando for trabalhar com capacidade de adsorção de matérias naturais, pois este implica diretamente na quantidade de íons que podem ser removidos do sistema aquoso. Por meio dos resultados foi possível observar que o pH de maior eficiência foi o de 7.

Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) CNPq. Ao programa de concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP), instituído pela lei estadual n. 18332/2013.

Referências Bibliográficas

- Almeida, J. S.; Franco Junior. M. R.; Rocha, N. R. A F.; ROSSI, A. S. Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente. *Revista Analytica*, p 73-75, **2012**.
- Googerdchian, F., Moheb, A., Emadi, R. Lead soption properties of nanohydroxyapatite-alginate composite absorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, p.471-479, **2012**.
- Vasques, A. R., Caracterização e A plicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. 2008, 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2008**.
- Xiao, Z. H., Zhang, R., Chen, X.Y., Li, X. L., Zhou, T. F. Magnetically recoverable Nic@carbono nanocomposites: Solid-state synthesis and the application as excelente adsorbentes for heavy metal ions. *Applied Surface Science*, v. 263, p. 795-803, **2012**.

Lorena A. Antunes^{1*}, Lucas G. Corrêa¹, Túlio N. Matos¹, Cleide S. T. Araújo¹ & Helén C. Rezende²

¹ Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo

² Universidade Federal de Goiás – Regional de Jataí

*E-mail: lorena.antunes@gmail.com

Influência da Massa na Remoção de Íons Ni(II) em Águas, Utilizando a Fibra do Coco (*Cocos Nucifera L.*) como Material Adsorvente

Lucas G. Corrêa, Danúbia O. Melo, Túlio N. Matos,
Cleide S. T. Araújo & Helén C. Rezende

A grande quantidade de resíduos gerados na produção industrial tem causado grandes problemas ambientais. Íons metálicos como o Ni(II) são uma das principais causas, especialmente em meio aquoso. Portanto, é necessário buscar técnicas para sua remoção. O método de adsorção foi aplicado utilizando fibras de coco secas como material adsorvente, que é uma técnica de baixo custo e alta eficiência. Para isso, foi realizado o procedimento através do método univariado, com a massa do adsorvente como variável, para verificar sua influência na porcentagem de remoção de íons metálicos.

Palavras Chave: *Adsorção; Águas; Adsorvente; Níquel; Coco.*

The large amount of waste generated in industrial production has caused major environmental problems. Metal ions such as Ni(II) are one of the major drawbacks, especially in aqueous media. Therefore, it is necessary to search for techniques to remove them. The adsorption method was applied using dry coconut fibers as adsorbent material, which is a low cost and high efficiency technique. For this, the univariate method will be performed, with the mass of the adsorbent as variable. In order to verify its influence on the percentage of removal of metal ions.

Keywords: *Adsorption; Waters; Adsorbent; Nickel; Coconut.*

Introdução

A água é um dos principais recursos naturais disponível aos seres vivos, está presente em 70% da superfície terrestre (PEREIRA; FREITAS, 2017). Porém com o desenvolvimento industrial associado ao crescimento populacional do planeta, diversos impactos ambientais vem afetando a disponibilidade deste bem de extrema essencialidade (GONÇALVES JÚNIOR, 2013).

Processos industriais que envolvem a utilização da água nas etapas de produção geram grandes quantidades de efluentes com vários tipos de contaminantes. Destacam-se os íons metálicos que são contaminantes preocupantes, pois possuem grande toxicidade aos seres vivos, tendo como exemplos os íons Cd(II), Ni(II) e Pb(II) (MÓDENES et al., 2013). Tais íons são bastante utilizados em várias áreas como galvanoplastia, produção de fertilizantes, mineração, metalurgia e fabricação de baterias, configurando contaminante em potencial de recursos hídricos (GOOGERDCHIAN et al., 2012).

O níquel (Ni) é um dos metais tóxicos mais comumente utilizados dá principalmente em biofontes sólidas, derivados de fertilizantes fosfatados e pesticidas, sendo sua espécie iônica Ni(II) a mais inserida (MELLIS; CRUZ; CASAGRANDE, 2004).

Várias técnicas têm sido utilizadas para a remoção de íons metálicos em águas, tais como filtração por membrana, troca iônica, tratamento eletroquímico entre outras (XIAO et al., 2012). Porém são técnicas que envolvem alto custo, dessa forma, usa-se de métodos alternativos como a adsorção com materiais naturais que possuem, além das qualidades, uma alta eficiência no processo de remoção de íons metálicos (FERREIRA et al., 2015).

Quando trata-se do uso de materiais naturais na técnica de adsorção, os resultados apresentam maior eficiência de retenção, portanto, além do baixo custo que proporcionam, estes materiais naturais oferecem opções para seu aproveitamento, o que limita o impacto ao meio ambiente. Dentre os adsorventes naturais, aqueles não produzidos sinteticamente, podendo ser de origem mineral ou não, destacam-se os lignocelulósicos, como resíduos de soja, arroz, coco entre outros que são subprodutos agroindustriais

cuja abundância e características renováveis, propiciam grande interesse no uso desses materiais (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) é difundido naturalmente no globo terrestre, ocorrendo em praticamente todos os continentes. A facilidade de obtenção, baixo custo e alta disponibilidade são vantagens adicionais apresentadas por este tipo de material. Em virtude desta dispersão e adaptabilidade, seu cultivo e sua utilização se dão de forma expressiva, com uma gama de produtos e subprodutos, tanto na forma “*in natura*” quanto industrializada (MARTINS, JESUS JÚNIOR, 2011). O uso das fibras do coco como material adsorvente para íons metálicos em água está sendo bastante utilizado devido os seus diversos benefícios, além dos citados anteriormente, mostrando dessa forma que pode-se remediar ambientes aquosos contaminados com diversos íons metálicos tóxicos através de métodos simples e de baixo custo (COSTA; MENDONÇA; JUNIOR, 2017).

O objetivo do trabalho é avaliar a capacidade das fibras do coco seco (*Cocos nucifera L.*) para a remoção de íons Ni(II) em águas, verificando a influência da massa do material na adsorção, investigando materiais alternativos em processos de remediação química de ambientes aquosos contaminados com íons metálicos

Metodologia

As fibras do mesocarpo seco de *Cocos nucifera L.* “*in natura*” e sem nenhum tratamento químico foram obtidas no comércio local da cidade de Anápolis-GO, no mês de setembro de 2017. As fibras foram separadas, lavadas com água deionizada, secas em estufa com circulação de ar por um período de 48 horas à 40°C, trituradas em moinho de facas, peneiradas em peneiras com tamanho de partículas de 100 a 115 mesh e acondicionadas em frascos de polietileno à temperatura ambiente.

Para a otimização da variável massa do adsorvente foi preparada uma solução individual do metal de interesse 10 mg.L⁻¹ a partir de solução padrão de Ni (II), de grau analítico com concentração 1000 mg.L⁻¹.

As vidrarias foram calibradas, limpas e colocadas em

solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10 % por um período de 24 horas, enxaguadas com água destilada e secas à temperatura ambiente. O ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando potenciômetro microprocessado com soluções de Hidróxido de sódio NaOH e ácido nítrico HNO_3 ambas de concentração $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. O pH empregado foi o 7.

Foi utilizado o método univariado para a otimização da variável onde os valores da massa do adsorvente variou foram 25, 50, 100, 150 e 200 mg.

As soluções contendo 15 mL de Ni(II) foram agitadas com a respectiva massa de adsorvente e tempo determinado de 20 minutos, à temperatura ambiente, em frascos de polietileno e agitador magnético. Após a agitação as soluções foram filtradas em sistema de filtração simples, utilizando papel de filtro Quanty. Com o sobrenadante foi feita uma análise por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS), para a quantificação de íons Ni(II).

Resultados e Discussão

Para a mesma concentração de íons Ni(II), foi realizado o estudo da adsorção em relação a massa das fibras de coco trituradas. As quantidades de massa utilizada para tal variaram de 25 a 200 mg como mostra a tabela 1.

Tabela 1. Estudo da variação da massa do adsorvente na remoção de íons Ni(II) em água.

Massa do adsorvente (mg)	Absorbância	Padrão	% de remoção
25	0,219	0,437	49,81
50	0,196	0,437	55,15
100	0,196	0,437	55,15
150	0,196	0,437	55,15
200	0,177	0,437	59,57

Os resultados mostraram que para massas maiores do adsorvente, a porcentagem de remoção de íons Ni(II) foi maior, porém em um valor pouco significativo de diferença. Entre os valores de massa de 50 a 150 mg a quantidade

removida foi a mesma, mostrando a possibilidade de equilíbrio do sistema.

Diante destes resultados pode-se considerar que a massa ótima do sistema é de 25 mg, uma vez que ao utilizar quantidades menores do material, garantirá um custo menor no procedimento, além de reduzir o impacto ambiental gerado pelo resíduo.

Conclusões

O estudo da influência da massa do adsorvente é necessário, visto que sua utilização gera custos e resíduos. Portanto, conhecer a quantidade mínima de adsorvente que remova boa quantidade de íons Ni(II) em águas é essencial, pois definido tal valor é possível avaliar a Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) do material.

Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) CNPq. Ao programa de concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP), instituído pela lei estadual n. 18332/2013.

Referências Bibliográficas

- Costa, D. A.; Mendonça, R. H.; Junior, M. M. W. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. Engenharia Sanitaria e Ambiental, p. 1–11, **2017**.
- Ferreira, P. P. L. et al. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Ceramica, v. 61, p. 435–441, **2015**.
- Fleck, L.; Tavares, M. H. F.; Eyng, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos : uma revisão. Revista EIXO, v. 2, n. 1, p. 39–52, **2013**.
- Gonçalves Júnior, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. Inc. Soc., Brasília, v.6, p. 105-113, **2013**.
- Googerdchian, F., Moheb, A., Emadi, R. Lead sorption properties of nanohydroxyapatite-alginate composite adsorbents. Chemical

Engineering Journal, v. 200-202, p. 471-479, **2012**.

6. Mellis, E. V.; Cruz, M. C. P. Da; Casagrande, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Scientia Agricola*, v. 61, n. 2, p. 190–195, **2004**.
7. Módenes, A. N. et al. Removal of heavy metals Cd (II), Cu (II) and Zn (II) biosorption process by using the macrophyte *Eichhornia crassipes*. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 3, p. 335–362, **2013**.
8. Pereira, J. C.; Freitas, M. R. Cities and Water Security in the Anthropocene: Research Challenges and Opportunities for International Relations. *Contexto Internacional*, v. 39, n. 3, p. 521–544, dez. **2017**.
9. Xiao, Z.H. et al. Magnetically recoverable Ni carbon nanocomposites: Solid- state synthesis and the application as excellent adsorbents for heavy metal ions. *Applied Surface Science*, v. 263, p. 795-803, **2012**.

Lucas G. Corrêa^{1*}, Danúbia
O. Melo¹, Túlio N. Matos¹,
Cleide S. T. Araújo² & Helén
C. Rezende²

¹ Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CCET

² Universidade Federal de Goiás – Regional de Jataí

E-mail: lucasgomes7.correa@hotmail.com

Estudo Sobre a Espectroscopia da Hipericina

Lurian B. Barboza, Joaquim D. Motta, Rafael C. Barreto, Harley P. M. Filho, Márcia N. Demarchi & Lucas Amin

A molécula de hipericina é um corante amarelo brilhante extraído das pétalas de *Hypericum perforatum*. Este corante foi estudado extensivamente em conexão com o seu possível uso como fotossensibilizador em protocolos de terapia fotodinâmica para o tratamento do câncer. Neste trabalho obtivemos geometrias em nível MP2 / aug-cc – PVDZ e em nível AM1 para o corante. Usamos a estrutura AM1 envolvida por várias moléculas de solvente para verificar o efeito do solvente no espectro de absorção. Nessa geometria, os espectros eletrônicos em água e em fase gasosa foram calculados com o método INDO / S. O método INDO / S para a molécula solvatada simula o solvente por uma abordagem combinada de supermoléculas com o modelo contínuo. Fizemos uma simulação da hipericina solvatada em água usando o código GROMACS. A caixa de 3nm3 continha uma molécula de hipericina solvatada por 871 moléculas de água. Seguindo o protocolo habitual, procedemos uma equilibração inicial da caixa nos conjuntos NpT e NVT. Em seguida, realizamos uma simulação de Dinâmica Molecular de 20 ns e verificamos uma camada de solvatação de 88-102 moléculas de água através dos gráficos de distribuição radial. Nós extraímos um conjunto de 100 configurações termodinamicamente não correlacionadas da simulação para análise de correlação estatística. Concluímos que a metodologia INDO / S é eficiente para a espectroscopia eletrônica de corantes orgânicos, podendo ser usada em computadores pessoais e com baixo custo computacional. No entanto, uma espectroscopia detalhada é necessária através de simulações de dinâmica molecular em diferentes condições para elucidar o mecanismo biológico deste corante.

Palavras Chave: *efeito solvente; hipericina; produto natural; solvatocromismo; terapia fotodinâmica.*

The hypericin molecule is a bright yellow dye extracted from the petals of *Hypericum perforatum*. This dye has been studied extensively in connection to its possible use as photosensitizer in Photodynamic therapy protocols for cancer treatment. In this work we have obtained geometries at MP2/aug-cc–PVDZ and AM1 level for the dye. We use the AM1 structure surrounded by a number of solvent molecules for check the solvent effect in absorption spectra. In this geometry, the electronic spectra in water and in gas phase was calculated with the INDO/S method. The INDO/S method for the solvated molecule simulate the solvent by a combined continuum/ supermolecule approach. We have made a simulation of hypericin solvated in water using the GROMACS code. The box of 3nm3 contained one hypericin molecule solvated in 871 water molecules. Following the usual protocol, we have proceeded an initial equilibration of the box at both the NpT and NVT ensembles. Next we carried out a MD simulation of 20 ns and checked a solvation shell of 88-102 water molecules through the radial distribution graphs. We extracted a set of 100 thermodynamically uncorrelated configurations from the simulation for statistical correlation analysis. We conclude that the INDO / S methodology is very efficient for electronic spectroscopy of organic dyes, can be done on personal computers and with low computational cost. However, a detailed spectroscopy is necessary through simulations molecular dynamics under different conditions to elucidate the biological mechanism of this dye.

Keywords: *Hypericin; Natural Product; Photodynamic therapy; solvatochromism; solvent effects.*

Introdução

A molécula de hipericina, um corante amarelo extraído da espécie *Hypericum perforatum*, vem ganhando espaço nas últimas décadas em pesquisas relacionadas com Terapia fotodinâmica (PDT) devido a sua notável atividade biológica frente a diversas doenças, desde depressão até redução de tumores. No entanto, os mecanismos de sua atividade biológica continuam não elucidados apesar de vários estudos sobre estes. Dessa forma, a fim de investigar tais mecanismos de forma a elucidar a atividade biológica relatada procurou-se executar cálculos de Mecânica Quântica utilizando as geometrias mais estáveis obtidas para a molécula de hipericina.

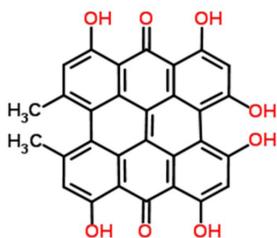


Figura 1. Estrutura da Hipericina.

Metodologia

Inicialmente foram realizados cálculos *ab initio* em nível MP2/aug-cc-pVDZ para determinar as conformações mais estáveis do corante. Nossos resultados essencialmente reproduzem os resultados de Wieczorek e colaboradores. A seguir, procurou-se caracterizar a estrutura eletrônica do corante, bem como mapear o efeito solvente da água sobre a espectroscopia do corante. Para tanto, utilizamos o método INDO/S para descrição das bandas mais intensas do corante, incluindo o solvente dentro do formalismo de supermoléculas.

No momento estamos explorando a possibilidade de simular o espectro eletrônico com simulações de dinâmica molecular em diferentes solventes utilizando o código GROMACS.

Resultados e Discussão

Escolhemos como geometria de referência a otimizada em nível AM1.

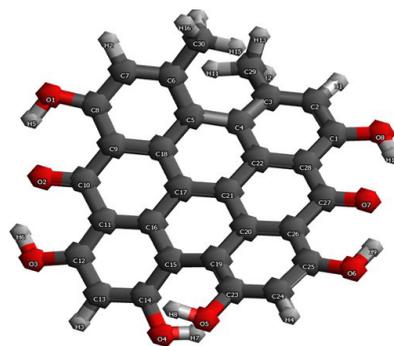


Figura 2. Geometria otimizada por Da Motta.

Usando esta geometria de referência, obtém-se o seguinte esquema para transições em fase gasosa e fase aquosa:

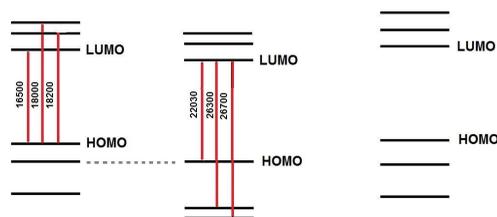


Figura 3. Diagrama representando as transições eletrônicas de mais baixa energia da hipericina calculadas em fase aquosa (incluindo moléculas de solvente em torno do corante, mostrada à esquerda) e em fase gasosa (corante isolado, à direita).

Já conseguimos executar uma dinâmica molecular de 20 ns, numa caixa com 871 moléculas de água, definindo uma camada de solvatação de 88-102 moléculas. A seguir procede-se uma amostragem de 100 configurações não-correlacionadas para análise dos dados estatísticos. Estimou-se uma camada de solvatação, a partir da simulação de 20 ns, em torno de 88-102 moléculas de água a partir de gráficos de distribuição radial.

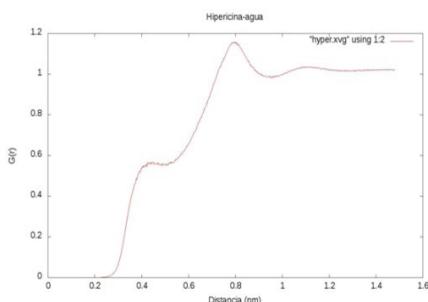
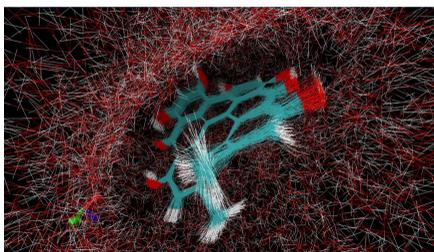


Figura 4. Configurações do corante sobrepostas (à direita) e distribuição radial hipericina-água (à direita).

Conclusões

A metodologia INDO/S é bastante eficiente para reproduzir espectros eletrônicos de corantes orgânicos, podendo ser realizada em computadores pessoais e com baixo custo computacional. Todavia, um maior detalhamento da espectroscopia através de simulações de dinâmica molecular é necessário para elucidação do mecanismo.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo de pesquisa em Física Computacional do DAFIS-UTFPR pelos recursos que nos proporcionaram os resultados obtidos e aos colegas que contribuíram com seus conselhos.

Referências Bibliográficas

1. F. Gai, M.J. Fehr, J.W. Petrich, *J. Phys. Chem.* 98, 8352-8358 (1994).

2. M. Pietrzak, M. Maciejczyk, Z. Wieczorek, *Chem. Phys. Lett.* 601, 39-44 (2014).
3. R. Guedes, L. Eriksson, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172, 293-299 (2005).
4. A. Darmanyan, W. Jenks, D. Eloy, P. Jardon, *J. Phys. Chem. B* 103, 3323-31 (1999).
5. GROMACS 4 code, B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, *J. Chem Theory Comput.* 4, 435-447 (2008).
6. R.C. Barreto, K. Coutinho, S. Canuto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 1388-96 (2009).
7. J.E. Ridley and M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 32, 111-134 (1973).
8. C. Robertson, D. Hawkins Evans, *J. Photochem. Photobiol. B: Chem.* 96, 1-8(2009).
9. R. Yin and M.R. Hamblin, *Curr. Med. Chem.* 22, 2159-2185 (2015).
10. J.D. Da Motta, R. Bicca de Alencastro, M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 28, 361-377 (1994).

Lurian B. Barboza¹, Joaquim D. Motta^{1*}, Rafael C. Barreto¹, Harley P. M. Filho¹, Márcia N. Demarchi¹ & Lucas Amin²

¹ Departamento de Química, Caixa Postal 19032, Univ. Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico – Curitiba/PR

² Departamento de Física, Univ. Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Av. Sete de Setembro, 3165 - Rebouças Curitiba/PR

*E-mail: quim@ufpr.br

Desenvolvimento de um Método por CLAE Multidimensional para o Monitoramento Online da Atividade da Enzima IMPDH-Mt

Mariana Delle Piane de Carvalho & Marcela Cristina de Moraes

A tuberculose é uma doença infecciosa causada pelo *M. tuberculosis* e pode ser fatal. A necessidade por novos fármacos para o tratamento da tuberculose é evidenciada pela complexidade e toxidez dos tratamentos disponíveis, bem como pela emergência de cepas multi-resistentes. Portanto, neste trabalho, é descrito o desenvolvimento e validação de um método por CLAE multidimensional para o monitoramento da atividade da enzima IMPDH de *M. tuberculosis* imobilizada.

Palavras Chave: *Inosina Monofosfato Desidrogenase; Cromatografia Líquida; Tuberculose.*

Tuberculosis (TB) is an infectious disease caused by *Mycobacterium tuberculosis* and can be fatal. New TB drugs are needed due to the complexity and toxicity of current drug regimens, as well as the emergence of multi-resistant strains. Therefore, in this work, we describe the development and validation of a multidimensional HPLC method to monitor on line the activity of the IMPDH from *M. tuberculosis* immobilized enzyme.

Keywords: *Inosine Monophosphate Dehydrogenase; Liquid Chromatography; Tuberculosis.*

A tuberculose humana (TB) é uma doença causada principalmente pela micobactéria *Mycobacterium tuberculosis* que pode ser fatal. Ainda se observa uma alta taxa de mortalidade devido a esta doença, relacionada principalmente ao surgimento de cepas resistentes e a co-infecção com o vírus da AIDS.

A Inosina Monofosfato Desidrogenase (IMPDH) é uma enzima chave na via de salvação de purinas, da qual o *M.tuberculosis* é altamente dependente para a obtenção de nucleotídeos. Portanto, esta enzima é um alvo atrativo a ser estudado na busca de potenciais novas substâncias bioativas para o tratamento da tuberculose. Na figura 1 é representada a reação catalisada pela enzima IMPDH.

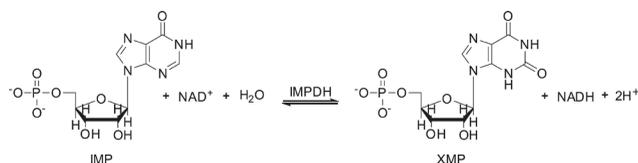


Figura 1. Reação catalisada pela enzima IMPDH.¹

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e validação de um método analítico por CLAE multidimensional para o monitoramento online da atividade da IMPDH imobilizada, visando o desenvolvimento de um método de triagem automatizado, eficiente e robusto para a identificação de novos inibidores enzimáticos como potenciais protótipos de medicamentos para o tratamento da tuberculose.

Metodologia

A primeira etapa do desenvolvimento do método consistiu-se em determinar o tempo de acoplamento, que é o tempo em que o capilar contendo a enzima imobilizada deveria estar acoplado a coluna cromatográfica do sistema que fornecerá a separação dos produtos e substratos da reação catalisada pela enzima. Este tempo foi determinado através da injeção de uma solução com a mistura de substratos e produtos catalisados pela enzima e como mostrado na tabela 1 foi de 0,7 a 9,00min.

Tabela 1. Bomba 1: 0,05mL/min, eluente A: tampão TRIS 50mM:KCl 200mM pH 8,5. Bomba 2: 0,9mL/min, eluente B: TEA pH 6,0:ACN (96:4).

Bomba (Eluente)	Tempo (min)	Evento	Posição da Válvula
1 (A)	0,0 – 0,7	Eluição dos analitos	1
2 (B)	0,0 – 0,7	Condicionamento da coluna analítica	1
1 (A)	0,7 – 9,0	Transferência dos analitos para a coluna analítica	2
1 (A)	9,0 – 20,0	Condicionamento do IMP-IMER	1
2 (B)	9,0 – 20,0	Análise dos compostos pela coluna analítica	1

O método multidimensional consiste em inserir o capilar na 1 dimensão onde utiliza-se como FM o tampão de máxima atividade e estabilidade da enzima que contem TRIS:KCl a uma vazão baixa que permite a catálise enzimática.

Na segunda dimensão do sistema é utilizada uma coluna C18 e uma fase móvel constituída por solução 1% de TEA pH 6,0 : ACN (96:4) que permite a separação dos analitos, como pode ser observado no cromatograma.

Dessa forma as duas dimensões do sistema trabalham independentemente como pode ser observado na figura 2 estando acopladas apenas para a transferência dos analitos da primeira dimensão para a segunda dimensão.

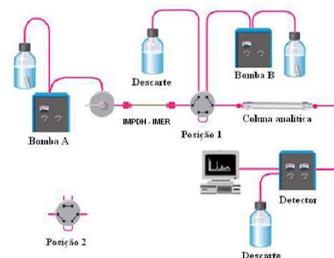


Figura 2. Representação do sistema cromatográfico multidimensional usado com o IMER na primeira dimensão e a coluna analítica na segunda dimensão.

Após o desenvolvimento e otimização dos parâmetros cromatográficos, realizou-se a validação do método da metodologia analítica através da avaliação da linearidade, seletividade, precisão, exatidão, robustez, limites de detecção e quantificação, conforme preconizado pela Anvisa.²

Resultados e Discussão

Os substratos e produtos da reação catalisada pela IMPDH-Mt absorvem na mesma região do UV, e o capilar de sílica fundida contendo a enzima imobilizada não possui resolução cromatográfica para a separação dos analitos, como pode ser observado na figura 3. Por isso, faz-se necessário o uso da cromatografia líquida multidimensional.

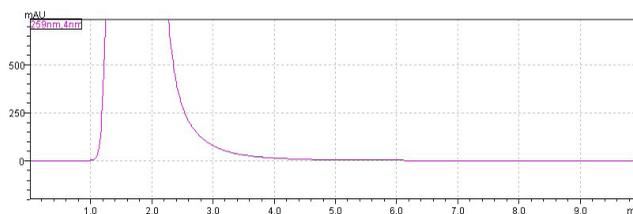


Figura 3. Cromatograma de determinação do tempo de acoplamento.

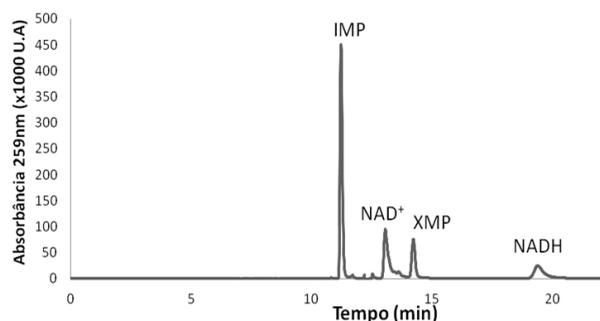


Figura 4. Separação cromatográfica de IMP (tr = 10,8 min), NAD⁺ (tr = 12,1 min), XMP (tr = 13,0 min) e NADH (tr = 16,7 min), Vinj=10µL.

O método desenvolvido foi validado de acordo com os parâmetros da Anvisa, avaliando-se a linearidade no intervalo de concentração de 5-320 µM (R²=0,9996), seletividade, precisão (0,38-4,39%), exatidão (98,3-106,7%), limites de quantificação (5,0µM) e detecção (0,05µM).²

A curva de calibração obtida é representada na figura 5.

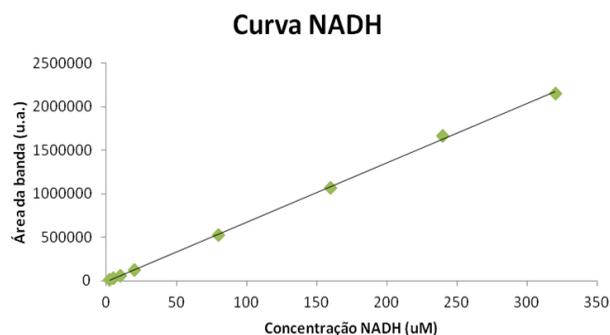


Figura 5. Curva de calibração para a quantificação de NADH.

Conclusões

O método cromatográfico multidimensional desenvolvido para o monitoramento on line da atividade da enzima IMPDH-Mt através da quantificação direta do NADH formado foi validado com sucesso. A próxima etapa envolverá a imobilização da enzima em capilares de sílica fundida e o emprego deste método cromatográfico para o desenvolvimento de ensaios cinéticos e do método de triagem proposto.

Agradecimentos

FAPERJ e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. PISSINATE, Kenia et al . Synthesis and Evaluation of Thiazolyl-1H-benzo[d]imidazole Inhibitors of Mycobacterium tuberculosis Inosine Monophosphate Dehydrogenase. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo ,

v. 26, n. 7, p. 1357-1366, July 2015 .

2. Brasil. Resolução RDC n° 166, de 24 de julho de 2017. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Mariana Delle Piane de Carvalho & Marcela Cristina de Moraes*

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFF

*E-mail: memoraes@id.uff.br

Influência do Açúcar Invertido nos Biscoitos Modelados tipo Rosquinha

Kelly N. Marra, Mikaele L. S. Santos & Daniela F. Silva

Buscando agradar os consumidores, as indústrias alimentícias apresentam uma variedade de novidades. Para alcançar as novidades, pode optar por acrescentar algum ingrediente ou fazer a troca de formulação. Foram elaborados dois diferentes ensaios de biscoitos, diferenciaram-se apenas no tipo de açúcar utilizado. A análise sensorial foi feita por teste de preferência utilizando o teste de comparação pareada- diferença (bicaudal) para analisar o resultado da análise. Conclui-se que a adição de açúcar invertido na formulação de biscoitos tem grande influência positiva nas características de sabor, aroma e textura do produto.

Palavras Chave: *Biscoito, Açúcar Invertida, Análise Sensorial.*

Seeking to please consumers, the food industries present a variety of novelties. To achieve the novelties, you can choose to add some ingredient or make the formulation change. Two different biscuit trials were developed, differing only in the type of sugar used. Sensory analysis was performed by preference test using the paired-difference (two-tailed) test to analyze the analysis result. It is concluded that the addition of invert sugar in the biscuit formulation has a great positive influence on the taste, aroma and texture characteristics of the product.

Keywords: *Biscuit; Inverted Sugar; Sensory Analysis.*

Introdução

Buscando agradar os consumidores, cada vez mais exigentes, as indústrias alimentícias vêm a cada dia apresentando novidades e também aperfeiçoando os produtos que já oferecem, melhorando desde a embalagem às características sensoriais do produto. O segmento de biscoitos é um exemplo, que possui uma grande variedade de produtos que passam por constantes modificações.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define biscoito ou bolachas como produtos obtidos pela mistura de farinha(s), amido(s) e/ou fécula(s) com outros ingredientes, submetidos a processos de amassamento e cocção, fermentados ou não. Podendo apresentar cobertura, recheio, formato e textura diversos”¹.

Para alcançar o aperfeiçoamento e inovação dos produtos oferecidos, a indústria pode optar por acrescentar algum ingrediente ou fazer a troca de algum que já faça parte da formulação, visando tanto melhorias nas características sensoriais quanto um melhor custo benefício.

O termo biscoito deriva do latim *bis coctus* ou do francês *bi-cuire*, que significam duas vezes cozido. Tem origem provável no oriente médio, sendo que o mais antigo biscoito conhecido é o *Matzohjudeu*. A história do biscoito se confunde com a história das navegações. Biscoitos feitos basicamente com 36a Encontro Nacional dos Estudantes de Química – Goiânia – Goiás farinha, água e sal faziam parte da alimentação dos antigos marinheiros, principalmente quando os produtos perecíveis se extinguíam na embarcação. A confecção destes biscoitos, chamados de bolachas, era a forma de garantir uma maior durabilidade às farinhas de trigo e para facilitar seu consumo².

Com base nessas definições os biscoitos podem ser classificados de diversas formas, essas classificações se tornam ainda mais expressivas quando se consideram as diferenças regionais. Segundo o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT) existem, basicamente, três tipos de biscoitos: Biscoitos de massas duras (tendo como exemplo: produtos com baixo teor de proteína como Maria, Maizena etc), biscoitos de massas moles (produtos com teor de proteína médio, em torno de 9%, como as

rosquinhas), biscoitos de massas fermentadas (produtos com teor de proteína mais elevado, em torno de 11%. Os mais conhecidos são o cream cracker e água e sal). Para o Sindicato da Indústria de Massas Alimentícias e Biscoitos no Estado de São Paulo (SIMABESP) as variedades de biscoitos podem ser divididas em: biscoitos salgados; doces; recheados; revestidos; grissini; biscoitos para aperitivos e petiscos ou salgadinhos; palitos para salgadinhos ou pretzel, wafer, wafer recheado e petit-four.³

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos em sua Resolução CNNPA nº 12 de 1978 define: açúcar é a sacarose obtida de *Saccharum officinarum*, ou de *Beta alba*, L., por processos industriais adequados. O produto é designado “açúcar”, seguido da denominação correspondente às suas características. Ex: “açúcar cristal”, “açúcar mascavo”⁴.

O açúcar refinado invertido é um açúcar líquido refinado obtido através da inversão da sacarose. Possui a denominação “invertido” porque inverte a rotação da luz polarizada em um equipamento denominado polarímetro. Medindo-se o ângulo de desvio da luz polarizada durante o processo de obtenção do açúcar invertido, observa-se que ocorre a variação de um valor positivo no início da hidrólise (reação com água catalisada por aquecimento e por um ácido, enzima ou resina) para um valor negativo após a reação, justificando a denominação do processo de inversão⁵.

A quantidade, a granulação e o tipo de açúcar usado influenciam muito a qualidade do produto. O aumento da concentração de açúcar geralmente aumenta o espalhamento e a pegajosidade, além de reduzir a espessura dos biscoitos⁶.

A combinação de açúcares atua de forma ainda mais efetiva no produto, um exemplo é a combinação da sacarose com o açúcar invertido na produção dos biscoitos que atua na melhoria da cor e aroma, pois o açúcar invertido é responsável por uma reação importante na etapa de forneamento que é a Reação de Maillard. Essa reação geralmente ocorre entre o grupo amina livre de aminoácidos ou outras moléculas e a carbonila de açúcares redutores como a glicose e a frutose, o que confere sabor, aroma e cor característicos e determinantes na escolha pelo consumidor⁷.

Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi analisar a influência da utilização de açúcar invertido na produção de biscoitos tipo rosquinhas, e identificar a preferência do público entre um biscoito formulado apenas com sacarose e um contendo combinação de sacarose com açúcar invertido, através de análise sensorial.

Metodologia

Foram elaborados dois diferentes ensaios de biscoitos modelados tipo rosquinha, com base na formulação da tabela 1. O biscoito (tipo I) e (tipo II) diferenciaram-se apenas no tipo de açúcar utilizado, sendo que no (tipo I) utilizou-se apenas sacarose e no (tipo II) utilizou-se uma combinação de sacarose com açúcar invertido.

Tabela 1. Formulação para a produção do biscoito.

INGREDIENTE (% / Kg)	BISCOITO TIPO I (151)	BISCOITO TIPO II (989)
Água	8,6	8,6
Lecitina	0,57	0,57
Farinha	49,11	49,11
Amido	1,9	1,9
Aroma	0,26	0,26
Gordura	8,03	8,03
Sal	0,57	0,57
Bicarbonato de sódio	0,21	0,21
Bicarbonato de amônia	0,15	0,15
Açúcar invertido	0	5,35
Sacarose	30,6	25,25

Os biscoitos foram produzidos de forma artesanal, os ingredientes foram pesados previamente em balança analítica na Universidade Estadual de Goiás (UEG). Após a modelagem, feita manualmente, eles foram assados á uma temperatura de 200°C com uma média de tempo de 8 minutos para cada fornada de 30 biscoitos.

A análise sensorial foi realizada na Universidade Estadual de Goiás (UEG) utilizando teste de preferência pareada, com 100 provadores não treinados com idade entre 19 e 25 anos. Os provadores receberam uma amostra de cada ensaio dos biscoitos modelados tipo rosquinha, cada ensaio foi embalado individualmente e cada um recebeu um código. Juntamente com as amostras receberam um copo com água, caneta e a ficha de avaliação com as instruções para preenchimento. Eles foram orientados a degustar as amostras, tomando água entre um ensaio e outro, e circularem na ficha o código da amostra que mais gostaram de maneira geral (cor, sabor, aroma).

Resultados e Discussão

A análise sensorial foi feita por teste de preferência utilizando o teste de comparação pareada- diferença (bicaudal) para analisar o resultado da análise. Obteve-se 100 respostas para a análise, sendo que destas 61 preferiram o biscoito (tipo II) com código 989 e 39 preferiram o biscoito (tipo I) com código 151.

O biscoito (tipo II) foi significativamente preferido em relação ao biscoito (tipo I) ao nível de significância de 5%, de acordo com a tabela 2. E essa preferência foi justificada por muitas pessoas durante a realização da análise sensorial, muitas pessoas alegaram que, o biscoito tipo II que foi apresentado a eles com código 989, além de mais doce ele apresentava aroma e textura nitidamente mais agradável do que o biscoito tipo I e por essas características o preferiram. Já os provadores que preferiram o biscoito tipo I, coerentemente, informaram que o preferiram por ser menos doce, mas não fizeram comentário sobre aroma nem textura deste.

O que justifica o melhor sabor, aroma e textura alegado pelos provadores em relação ao biscoito (tipo II), é a presença do açúcar invertido na sua formulação. Este tipo de açúcar tem característica de ser mais doce do que o açúcar cristal (sacarose), isso se deve á elevada solubilidade da glicose e frutose em água no processo de hidrólise para a produção do açúcar invertido, dando assim ao açúcar invertido a propriedade de ser aproximadamente 20% mais doce que a sacarose, o que agradou a maioria dos provadores. Já as

características de aroma e textura se devem a reação de Maillard que ocorre durante o assamento, que também é ocasionada devido a presença do açúcar invertido que por ser um açúcar redutor reage com aminoácidos e proteínas, agregando ao biscoito aroma e textura mais agradáveis.

Conclusões

Conclui-se que a adição de açúcar invertido na formulação de biscoitos tem grande influência positiva nas características de sabor, aroma e textura do produto, sendo que diante a análise sensorial o biscoito contendo este tipo de açúcar na formulação foi o mais preferido e teve estas características bastante observadas e elogiadas.

Agradecimentos

Ao Programa de Concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador da Universidade Estadual de Goiás (BIP), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica do CNPq (PIBIC).

Referências Bibliográficas

1. Brasil. Ministério da Saúde. RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005: Aprova o “regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos”, constante do Anexo desta Resolução. Diário Oficial da União, Brasília, **2005**.
2. Azevedo, R. G. Melhoria do fornecimento de biscoitos em forno a lenha com processo em batelada. 2007. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, **2007**.
3. SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às micro e pequenas empresas. Biscoitos caseiros não industrializados. Disponível em: [http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/16BDB863AB7F312A8325753E005E2B03/\\$file/NT0003DB06.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/16BDB863AB7F312A8325753E005E2B03/$file/NT0003DB06.pdf). Acesso em 22/02/**2014**
4. Brasil, ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 12, de **1978**. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12_78_biscoitos.htm.
5. Bianchini, K. V ; Assumpção, R. M. A diferenciação de produtos na cadeia produtiva do açúcar: O processo de produção dos açúcares líquido e líquido invertido. **2002**
6. Manohar, R. S.; Haridas-Rao, P. Effect of sugars on the rheological characteristics of biscuit dough and quality of biscuits. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 75, n. 3, p. 383-390, **1997**.
7. Silva, T. C. S. Relatório de estágio supervisionado: Indústria alimentícia Mendonça Ltda. 2010. Relatório de estágio (Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, **2010**.

Kelly N. Marra, Mikaele L. S. Santos* & Daniela F. Silva

Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas-Henrique Santillo (CCET), Anápolis, Brasil

*E-mail: mickaellakatrina@gmail.com

Características Físico-Químicas de Queijo Minas Frescal Comercializados na Cidade de Anápolis-Go

Judith L. Xavier, Kelly N. Marra, Natan L. Ribeiro
& Thábita E. D. Mota

O queijo minas frescal é um produto obtido por coagulação enzimática do leite e classificado como um queijo fresco. Neste contexto foram realizadas análises físico-químicas de lipídios, acidez, alcalinidade das cinzas, pH, umidade e cloretos em cinco amostras de queijo branco de diferentes cidades de Anápolis- Goiás, as cinco amostras analisadas foram inspecionadas pela Inspeção do estado- Sistema EIS. Foi feita a comparação entre os valores achados e os permitidos pela legislação. Foi detectado que dentre as amostras estudadas, somente a análise das cinzas obteve resultado satisfatório em todas as amostras. E somente a análise de lipídios cumpriu o s padrões

Palavras Chave: *Queijo Minas Frescal; Qualidade; Características Físico-Químicas.*

The Minas's Frescal Cheese is the product obtained by enzymatic coagulation of milk and it is classified as fresh cheese. In this context held physic-chemical analysis of lipids, acidity, alkalinity of ash, pH, moisture and chlorides in five samples from fresh white cheese, from different brands sold in supermarkets in the city of Anápolis-Goiás, the five samples analyzed all were inspected by the State Inspection - EIS System. The comparison of the values found with the values allowed by the legislation was held. Was detected in the study that among the five samples studied, the ash analysis was the only that was satisfactory in all samples. The analysis of lipids found only one brand has met the standards.

Keywords: *Mina's Frescal Cheese; Quality; Physic-Chemical Characteristics.*

Introdução

O leite é uma bebida bastante importante para o ser humano, sendo o primeiro alimento que consumimos e nos acompanhando até a vida adulta. As proteínas são um dos principais constituintes do leite, por possuir um alto valor nutritivo, e por fornecer nitrogênio e aminoácidos essenciais para o ser humano¹. As principais proteínas constituintes são a caseína e as proteínas do soro, dentre elas, a β -lactoglobulina, α -lactoalbumina, soroalbumina bovina e imunoglobulinas.

Outros componentes importantes são os lipídeos, compostos por 98% apolares, sendo eles, glicérides (triglicéridios, diglicéridios e monoglicéridios), e ácidos graxos livres, e outros 2% lipídeos polares¹. A lactose é o açúcar mais simples e o mais constante em proporção no leite, além da glicose e galactose. O leite contém entre 45 e 50 g/litro de lactose^{2,3}.

Entre os sais minerais encontram-se principalmente, cobre, ferro, boro, manganês, zinco, iodo, entre outros. As enzimas presentes no leite são encontradas em pequenas concentrações, entre elas estão as lípases, as proteases, a fosfatase, a oxidase, a catalase, a superóxido dismutase, a sulfidroxilase e a transferase⁵.

As vitaminas lipossolúveis presentes no leite são as vitaminas A, D e E, e as hidrossolúveis presentes principalmente, no soro do leite, podendo assim ser isoladas. Em geral tem-se riboflavina (vitamina B2), vitamina B12, tiamina (vitamina B1), vitamina A e vitamina C, nos quais os teores variam em função do tratamento térmico aplicado ao produto².

Dentre os produtos feitos a base de leite o queijo Minas Frescal é um dos mais populares. Para o seu preparo deve-se utilizar leite integral de boa qualidade, coado, pasteurizado (aquecido a uma temperatura de 65 °C por 30 minutos) e resfriado em água corrente a 38 °C⁴. Para sua produção em escala industrial é feito um processo de acidificação seguida pela adição de coalho, agente que promove a coagulação do leite, formando a massa do queijo. Esse método é chamado de “coagulação enzimática”, pois o coagulante é formado por uma enzima, que é uma proteína com propriedades específicas⁴.

Após a adição dos ingredientes ao leite ocorre a coagulação em aproximadamente 40 minutos, o que se detecta com um corte da coalhada em cubos de 2 cm com o auxílio de uma faca ou liras. Isto possibilita que o soro seja drenado dos pedaços individuais de coalhada^{4,5}.

Após o corte é realizada a mexedura, o queijo tem como característica principal o alto teor de umidade. Portanto, a mexedura deve ser realizada de tal forma que essa característica seja preservada. Ela consiste na agitação dos cubos durante 1 minuto e, em seguida, deixá-los em repouso durante 3 minutos. Repete-se a operação por 30 minutos.

Em seguida realiza-se a enformagem para dar ao queijo sua forma característica. Seguindo essa etapa é realizada então a salga. A maioria dos queijos é salgado por imersão em salmoura ou pela aplicação de sal seco na superfície. Esta é a última etapa de produção, promovendo a sinérese de modo sutil. No entanto, não é um método satisfatório para o controle da umidade da coalhada. A umidade pode ser melhor assegurada garantindo que o grau de acidificação, aquecimento e mexedura no tanque sejam adequados para a variedade do queijo^{4,5}.

O queijo Minas Frescal é classificado como semigordo, com teor de gordura que varia de 25 a 44,9%. A gordura existente exerce uma função importante na cor, na consistência e no sabor final do queijo. O sal que contribui entre 1,4 e 1,6% é utilizado na fabricação de queijos com várias finalidades. Contribui com o sabor, melhora a textura, aparência do queijo, controla a fermentação láctica determinando o nível correto de acidez, inibe o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis e auxilia na expulsão do soro⁶.

Metodologia

Foram analisadas 5 amostras de Queijo Minas Frescal, sendo elas de 5 marcas diferentes, tituladas como marcas “A”, “B”, “C”, “D” e “E”. Coletadas em supermercados da cidade de Anápolis – GO. As amostras de queijo foram submetidas às seguintes análises físico-químicas: lipídeos, acidez titulável, alcalinidade das cinzas, pH, umidade e cloretos. Todas as análises foram realizadas em triplicata, no laboratório de

Físico-Química da Universidade Estadual de Goiás.

Para a Análise de Lipídeos foi utilizado o método de extração de Soxhlet. A amostra foi aquecida em um forno a uma temperatura de 105°C por 1 hora e depois colocada no dessecador por 30 minutos. Foi feito um cartucho de papel com o fundo forrado de algodão onde foi inserido aproximadamente 5,00g de alimento. O refluxo foi realizado utilizando hexano durante 2 horas, a 25°C. O cartucho foi suspenso por mais 2 hora, vedado e seco em uma estufa a 105°C por 1 hora. Resfriou-se em um dessecador e pesou-se a amostra⁷.

Para a determinação de acidez foram transferidos 10 g da amostra para um béquer de 150 mL, acrescentado cerca de 50 mL de água morna destilada, e levada ao ultrassom até a possível dissolução. Foi transferido quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL, esfriado em água corrente e completado o volume. Transferiu-se uma alíquota de 50 mL para um erlenmeyer de 250 mL, acrescentado 10 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1 % e titulado com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até leve coloração rósea persistente por aproximadamente 30 segundos^{8,9}.

Para a análise de cinzas foram submetidas 5,0g de amostra a incineração através de bico de bunsen numa placa aquecedora. Foi transferido quantitativamente as cinzas, obtidas na metodologia de resíduo mineral fixo, para béquer de 400 mL, usando pequenas porções de água destilada até 75 mL. Adicionou-se aos poucos 50 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 N, e triturou-se as cinzas com um bastão de vidro e foi transferido eventuais restos da amostra, juntamente com o ácido para um béquer de 400 mL. Lavado com água destilada o bastão e o cadinho.

O béquer foi coberto com um vidro de relógio e levado à ebulição moderada por 5 minutos, e depois resfriado. Adicionou-se 30 mL de solução de cloreto de cálcio a 40 %.

Foi deixado em repouso por 10 minutos e adicionado 10 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1 % e titulado o excesso de ácido clorídrico com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1N até que fosse obtida turvação e coloração rósea persistente.^{9,10}.

A medida do pH foi realizada utilizando um pHmetro calibrado com soluções tampões pH 4 e 7. Adicionado cerca

de 20 mL de água em um béquer de 50 mL. Foi acrescentado cerca de 5g de amostra previamente preparada, misturando com bastão de vidro de modo a obter uma pasta homogênea; Em seguida levada ao ultrassom, e depois da amostra homogeneizada foi medido o pH das amostras em triplicata⁷.

A umidade e sólidos totais foi medida através de um cadinho de porcelana, cerca de 5g da amostra em estufa a aproximadamente 102°C durante 1 hora. Esfriado em dessecador e pesado. Pesado a amostra preparada e homogeneizada e levada novamente à estufa. Esfriado em dessecador e pesado. Repetido até que a massa permaneceu constante. As operações de pesagem foram feitas o mais rápido possível e a secagem foi conduzida sem que houvesse escurecimento da amostra¹⁰.

Para a análise do cloreto foi utilizado o método potenciométrico, para isso pesado em um béquer exatamente cerca de 5 g de amostra preparada. Adicionado 30 mL de água a 50°C e homogeneizado com o misturador. Lavou-se o misturador com 10 mL de água coletando o lavado no béquer. Foi adicionado cerca 2 a 3 mL da solução de ácido nítrico 4 N e colocado o eletrodo do potenciômetro na suspensão. Titulando o conteúdo do béquer com a solução de nitrato de prata 0,1 N agitando continuamente até quase alcançar o ponto final. Em seguida, foi titulado cuidadosamente até atingir o ponto final, que corresponde a máxima diferença de potencial observada entre duas idênticas adições sucessivas (aproximadamente 0,05 mL) da solução de nitrato de prata 0,1 N⁹.

Resultados e Discussão

Os resultados das análises feitas podem ser visualizados abaixo nas tabelas de 1 a 6. Os parâmetros utilizados para determinar o nível de qualidade foram determinados pelo Ministério da Agricultura ou comparados com a literatura conhecida. O queijo Minas Frescal deve seguir os seguintes parâmetros: um índice lipídico de 25 a 44%; um teor de cinzas entre 0,7 e 6,0%; e índice de umidade acima de 55%. Os parâmetros não citados não são determinados pelo Ministério da Agricultura¹⁰.

Em relação a acidez titulavel foi usado al encontrada

por Marques e Oliveira¹¹ de 0,052% como parâmetro. Estudos de Ferreira⁶ que determina que um pH entre 6,3 e 6,7 para queijo Minas. Além disso ele também determina que o índice de cloreto deve ser entre 1,4% e 1,6%

Comparando os resultados observados aos esperados percebe-se que o queijo “E” é o mais adequado em relação ao índice de lipídios, sendo que, todos os outros possuem uma quantidade abaixo do esperado. Nenhum dos queijos possuía um índice de acidez titulável satisfatório, porém a alcalinidade das cinzas de todos estava de acordo com o esperado. Em relação ao pH nenhum deles apresentou um valor ideal, sendo os queijos “A”, “D” e “E” acima do esperado e os queijos “B e “C” abaixo. O índice de umidade de todos os queijos apresentou valores abaixo de 55%. E o índice de cloreto também não foi satisfatório uma vez que os queijos “A” e “C” obtiveram valores acima do esperado e o restante um valor abaixo.

Tabela 1. Média percentual dos valores de Lipídeos obtidos de Queijo Minas Frescal comercializados em supermercados da cidade de Anápolis-GO

AMOSTRA	LIPÍDEOS (%)	DESVIO PADRÃO (e)
A	4	± 0,153
B	22,7	± 0,101
C	15,8	± 0,208
D	19,7	± 0,200
E	29	± 0,643

Tabela 2. Média percentual dos valores de acidez Titulável obtidos de Queijo Minas Frescal comercializados em supermercados da cidade de Anápolis-GO

AMOSTRA	ACIDEZ (%)	DESVIO PADRÃO (e)
A	0,097	±0,002
B	0,503	±0,015
C	0,459	±0,014
D	0,11	±0,021
E	0,141	±0,002

Tabela 3. Média percentual dos valores de alcalinidade das cinzas obtidos de Queijo Minas Frescal comercializados em supermercados da cidade de Anápolis-GO

AMOSTRA	ALCALINIDADE DAS CINZAS (%)	DESVIO PADRÃO (e)
A	2,83	±0,100
B	4,99	±0,061
C	2,97	±0,096
D	3,49	±0,042
E	2,75	±0,084

Tabela 4. Média percentual dos valores de pH obtidos de Queijo Minas Frescal comercializados em supermercados da cidade de Anápolis-GO

AMOSTRA	pH	DESVIO PADRÃO (e)
A	6,88	±0,005
B	5,18	±0,006
C	5,59	±0,010
D	6,83	±0,006
E	6,76	±0,005

Tabela 5. Média percentual dos valores de umidade obtidos de Queijo Minas Frescal comercializados em supermercados da cidade de Anápolis-GO

AMOSTRA	UMIDADE (%)	DESVIO PADRÃO (e)
A	48,7	±0,404
B	46	±7,05
C	44,4	±2,83
D	40,4	±2,05
E	39,7	±3,907

Tabela 6. Média percentual dos valores de Cloretos obtidos de Queijo Minas Frescal comercializados em supermercados da cidade de Anápolis-GO

AMOSTRA	CLORETOS (%)	DESVIO PADRÃO (e)
A	0,962	±0,061
B	2,064	±0,275
C	1,204	±0,140
D	1,878	±0,010
E	1,789	±0,153

Conclusões

Nota-se que pela falta de padronização na formulação de queijo, foram encontradas em algumas análises, certas variações de resultados, em produtos com os mesmos ingredientes descritos nos rótulos, mas de marcas diferentes.

É muito importante que sejam levadas em consideração as condições higiênico-sanitárias na fabricação e armazenamento do produto, visto que essas interferem diretamente na qualidade final do queijo.

Nas análises de lipídeos somente a marca “E” atendeu aos padrões. Nas análises de cinzas todas as amostras atenderam satisfatoriamente aos padrões esperados segundo a legislação. E nas análises de acidez, pH, umidade e cloretos, nenhuma das marcas atendeu satisfatoriamente ao esperado.

Portanto, torna-se necessário a padronização do produto e maior fiscalização dos produtores industriais, visto que as amostras são todas de marcas registradas no SIE.

Agradecimentos

Agradeço a professora Kelly N Marra, a UEG e a todos que me deram apoio por essa oportunidade.

Referências Bibliográficas

1. Neto, R. J., Avaliação Tecnológica e físico-química de queijo tipo Minas Frescal obtido a partir do leite concentrado por Ultrafiltração. 2006. 66. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, **2006**.
2. Ordóñez, J. A.; Díaz, O.; Cobos, A.; Hoz, L. Tecnologia de alimentos – Alimentos de origem animal. Vol. 2. Tradução: Fátima Murad. Porto Alegre: Artmed, **2005**.
3. Fenaille, F.; Parisod, V.; Visani, P.; Populaire, S. ; Tabet, J. C. ; Guy, P. A. Modifications of milk constituents during processing: A preliminary benchmarking study. International Dairy Journal, v. 16, p.728–739, **2006**.
4. EMBRAPA. Tecnologia de Fabricação do Queijo Minas Frescal. Luiz Carlos Vieira; José de Brito Lourenço Júnior.
5. Dagostin, J. L. A. Avaliação de atributos Microbiológicos e físico-químicos de queijo minas frescal elaborado a partir de queijo carbonatado. (2011) Dissertação de Mestrado UFPR.

6. Machado, E. C.; Ferreira, C. L. L. F.; Fonseca, L. M; Soares, F. M.; Queijo artesanal produzido na região do Serro, Minas Gerais. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 24, n. 4, p. 516-521, out/dez, **2004**.
7. IAL, 2008, Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos/coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, **2008**
8. Merck. Reactivos, diagnóstica, productos químicos 1992/93. Darmstadt, 1993. 1584 p. Disponível em:< www.jusbrasil.com.br/diarios/532120/dou-secao-1-02-05-2003-pg-9>
9. Brasil. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Animal. Leite fluido. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: métodos físicos e químicos. v. II, cap. 14, p. 13-14. Brasília, DF, **1981**
10. Brasil. Instrução Normativa nº 68 de 12/12/2006 / MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (D.O.U. 14/12/2006).
11. Marques, M.C.; Oliveira, C.A.F. Avaliação das características físico-químicas do queijo Minas frescal produzido com leite contendo diferentes níveis de células somáticas. Pirassununga: FZEA/USP, **2004**. 15p. (Iniciação Científica)

Judith L. Xavier, Kelly N. Marra*, Natan L. Ribeiro & Thábita E. D. Mota

Universidade Estadual de Goiás - Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Br-153, 3105 - Fazenda Barreiro do Meio, 75.132-903, Anápolis - Goiás – Brasil;

*E-mail: kelly.nobre@ueg.br

Alternativa Rápida e Barata para o Tratamento de Cromo Oriundo de Resíduos de DQO de Laboratórios de Estação de Tratamento Esgoto

Paola C. Oliveira & Leandro M. Lourenço

Seguindo uma tendência mundial, a busca pela sustentabilidade no tratamento de resíduos químicos em universidades e centros de pesquisa vem ganhando força nos últimos anos. Uma das fontes de resíduo de metal pesado está na própria análise laboratorial da Demanda Química de Oxigênio (DQO), que é um parâmetro importante para a avaliação da concentração de contaminantes orgânicos nos recursos hídricos. O uso da DQO na caracterização de efluentes é discutido em termos da legislação vigente e seus métodos de determinação, colorimétricos e titulométricos, podem ser comparados estatisticamente. Atualmente, os testes de DQO, como alternativa aos testes de Demanda Bioquímica de Oxigênio, são amplamente utilizados em diversos municípios do Brasil e são suportados pela legislação vigente. Sabe-se que, em alguns municípios, a coleta destes resíduos se dá por empresas terceirizadas e, em outros, os testes são realizados sem nenhuma preocupação acerca da destinação dada aos resíduos produzidos, sendo muitas vezes despejados no esgoto. Entre os resíduos gerados, o menos perigoso é o ácido sulfúrico que pode ser neutralizado, nas quantidades e concentrações despejadas, não oferece maiores danos ao meio ambiente, porém, tem-se a presença dos metais pesados prata, cromo e mercúrio, altamente perigosos e cancerígenos. A fim de buscar uma alternativa aos métodos de tratamento de resíduos empregados, e numa tentativa de prestar suporte e assessoria à Estação de Tratamento de Esgoto do Município de Volta Redonda, o presente trabalho buscará investigar métodos alternativos, rápidos e baratos para o tratamento dos efluentes da análise de DQO.

Palavras-chave: *Resíduos Químicos; Tratamento de Resíduos; DQO, Metais Pesados.*

Following a worldwide trend, the pursuit of sustainability in the treatment of chemical residues in universities and research centers has been gaining strength in recent years. One of the sources of heavy metal residue is in the laboratory analysis of the chemical oxygen demand (COD), which is an important parameter for evaluating the concentration of organic contaminants in water resources. The use of cod in the characterisation of effluents is discussed in terms of current legislation and its methods of determination, colorimetric and volumetric, can be statistically compared. Currently, COD tests, as an alternative to the biochemical oxygen demand tests, are widely used in several municipalities in Brazil and are supported by the current legislation. It is known that, in some municipalities, the collection of these waste is given by outsourcing companies and, in others, the tests are conducted without any concern about the destination given to waste produced, being often dumped in the sewer. Among the generated residues, the less dangerous is sulfuric acid which, in the quantities and concentrations dumped, does not offer any greater damage to the environment, however, the presence of heavy metals silver, chromium and mercury, highly hazardous and carcinogenic. In order to seek an alternative to the methods of treatment of waste employed, and in an attempt to provide support and advice to the sewage treatment plant of Volta Redonda, this work will seek to investigate alternative, rapid and inexpensive methods for the treatment of effluents from cod analysis.

Keywords: Chemical Residues; Waste Treatment; COD; Heavy metals.

Introdução

Seguindo uma tendência mundial, a busca pela sustentabilidade no tratamento de resíduos químicos em universidades e centros de pesquisa vem ganhando força nos últimos anos. Uma das fontes de resíduo de metal pesado está na própria análise laboratorial da Demanda Química de Oxigênio (DQO), que é um parâmetro importante para a avaliação da concentração de contaminantes orgânicos nos recursos hídricos. O uso da DQO na caracterização de efluentes é discutido em termos da legislação vigente e seus métodos de determinação, colorimétricos e titulométricos, podem ser comparados estatisticamente. Atualmente, os testes de DQO, como alternativa aos testes de Demanda Bioquímica de Oxigênio, são amplamente utilizados em diversos municípios do Brasil e são suportados pela legislação vigente. Sabe-se que, em alguns municípios, a coleta destes resíduos se dá por empresas terceirizadas e, em outros, os testes são realizados sem nenhuma preocupação acerca da destinação dada aos resíduos produzidos, sendo muitas vezes despejados no esgoto sem qualquer tratamento. A DQO tem como princípio a reação química da matéria orgânica e demais substâncias passíveis de oxidação com $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 , podendo ser determinada pelo método titulométrico ou colorimétrico. No método colorimétrico por refluxo fechado, de onde provém os resíduos tratados, normalmente utilizam-se os reagentes $AgSO_4$, $HgSO_4$, além do H_2SO_4 e $K_2Cr_2O_7$ citados acima, juntamente com 2 mL de solução contendo o afluente (entrada) e o efluente (saída) da estação de tratamento de esgoto em vials diferentes, que são levados a digestão por duas horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$.⁵ Este método consiste, basicamente, na absorção de radiação ultravioleta e visível por espécies iônicas e moleculares em solução, compreendendo, assim, a análise colorimétrica visual e a espectrofotométrica, sendo esta última, a que oferece resultados mais confiáveis. Por meio desta técnica, é medida a absorção do dicromato residual no frasco de reação em um comprimento de onda determinado. Entre os resíduos gerados pelas estações de tratamento, o ácido sulfúrico pode ser facilmente neutralizado, porém, tem-se a presença dos metais pesados pra, cromo e mercúrio, que são

cancerígenos. Sabendo-se disto, buscou-se neste trabalho verificar a eficiência da água oxigenada como alternativa rápida e barata para o tratamento de cromo destes efluentes. Para isso, utilizou-se a espectrofotometria UV/VIS como técnica de quantificação de cromo no efluente tratado.

Resultados e Discussão

A fim de comprovar a eficácia do método de separação proposto, foram efetuados testes prévios por meio da semimicroanálise qualitativa nas soluções dos metais a serem identificados posteriormente. Seguiu-se a marcha analítica e utilizou-se sulfeto e iodeto como agentes redutores de cromo, conforme a Figura 1.²

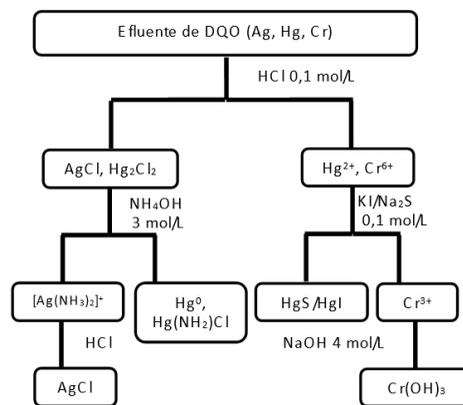


Figura 1. Separação por marcha analítica

Uma vez comprovada a eficácia do método de separação e, partindo da ideia de reduzir íons Cr^{6+} residuais em solução a Cr^{3+} por meio da água oxigenada, analisou-se uma amostra proveniente de um kit comercial comumente utilizado em estações de tratamento. Esta amostra contém a mistura de reagentes de DQO de uma estação de tratamento de água e esgoto antes da adição da matéria orgânica, ou seja, com a concentração máxima possível da espécie oxidante Cr^{6+} . Fez-se isso para que se pudesse estimar a concentração de cromo presente nesta amostra comercial. Por meio de uma curva de calibração no intervalo de concentração de 0,04 a 0,1 mol/L, foi possível determinar

a concentração presente em cada vial de 10 mL usado nas análises de DQO1, fornecendo como resultado um valor de concentração de 44 mg/L de cromo. Após separação analítica por meio das solubilidades das espécies e posterior redução do cromo com sulfeto e iodeto, que seguiu àquela demonstrada na Figura 1, as espécies foram quantificadas por espectrofotometria UV/VIS a 540 nm. Os resultados obtidos, pós-tratamento, estão dispostos na Tabela 1. É importante salientar que as concentrações máximas permitidas pelo CONAMA 430/2011 nos efluentes para o cromo hexavalente e trivalente são de 0,1 e 1,0 mg/L, respectivamente.³

Tabela 1. Concentração de cromo pós-tratamento.

Espécie	Precipitante	C (mg/L)	Frasco (mg/10mL)
Cr ³⁺	Iodeto	1,2 x10-6	1,2x10-8
Cr ³⁺	Sulfeto	0,282	0,00282
Cr2O7 ²⁻	Iodeto	388	3,88
Cr2O7 ²⁻	Sulfeto	1680	16,80
Cr ⁶⁺ (*)	Iodeto	308	3,08
Cr ⁶⁺ (*)	Sulfeto	1333,92	13,3392

*refere-se à concentração de Cr⁶⁺ no Cr₂O₇²⁻

Pela Tabela 1, nota-se que o iodeto é o melhor agente redutor em termos de resíduos de cromo pós-tratamento. Observa-se ainda que as concentrações de Cr⁶⁺ permaneceram acima dos valores máximos permitidos pela legislação. Como alternativa, optou-se por reduzir o cromo residual com H₂O₂, um redutor reconhecidamente limpo, pois gera como outros produtos de reação apenas O₂ e H₂O, conforme reação química abaixo.



Os testes de eficácia foram confirmados pela presença dos picos característicos das espécies trivalente (410 e 570 nm) e hexavalente (380nm) de cromo. Testando a eficácia de acordo com a variação de condições de análise, variou-

se o volume de H₂O₂ adicionado e o pH por meio da adição de H₂SO₄. Os melhores resultados foram alcançados em um valor de pH igual a 2 com adição de 2 mL de H₂O₂ 14 volumes para cada vial de 10 mL.^{4,5}

Tabela 2. Efeito do pH e variação do volume de H₂O₂

λ(nm)	A1*	A2#	A3%
380	0,713	0,337	-
410	0,160	0,273	1,245
570	0,089	0,072	1,902

(*) pH=1; 0,15mL H₂O₂ ; (#) pH=2; 0,3 mL H₂O₂

(%) pH = 2; 2 mL H₂O₂

Os testes com as soluções padrão foram realizados de forma qualitativa, e se mostraram de fácil aplicação e com curto tempo de reação (aproximadamente 2 minutos). Para que este método proposto seja aplicado de maneira eficaz em estações de tratamento de água e esgoto, propõe-se inicialmente a separação dos metais pela marcha analítica (Figura 1) seguida do tratamento do resíduo de cromo. Após a primeira leitura de teor residual, se este estiver acima do permitido em legislação, deve-se adicionar H₂O₂ para reduzir o restante do cromo até que os valores atendam àqueles indicados na lei.

Por fim, avaliou-se os custos de reagentes para o tratamento proposto em uma estação de médio porte como a do município de Volta Redonda – RJ, e foi estimado um custo de análise anual de R\$480,00.

Conclusões

A redução de cromo com H₂O₂ mostra-se eficaz e relativamente barata, produzindo efluentes que atendem aos níveis máximos permitidos em legislação. Outra vantagem no uso da H₂O₂, é que se trata de um reagente que minimiza a produção de novos resíduos químicos. Percebe-se assim a importância, não só ambiental, como também orçamentária de um programa responsável de tratamento e gestão de resíduos. É desejável que programas assim sejam bem elaborados e, se corretamente executados, auxiliarão muitos municípios a atender os índices preconizados pela lei. Este

programa deve ser constantemente revisado, reformulado e avaliado quanto à sua correta aplicação e eficácia.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à Universidade Federal Fluminense – UFF e ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Volta Redonda (SAAE–VR).

Referências

1. Lauffer, J.; Chernicharo, C. A. De L.; Keller, W.; H. Pos, W. Análise Crítica das metodologias colorimétrica e titulométrica para determinação da demanda química de oxigênio em amostras de esgotos sanitários. In: 20o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
2. Vogel, A. I. Química Analítica Qualitativa. São Paulo: Mestre Jou, **1981**. 665 p
3. Brasil. Resolução CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de **2005**, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.
4. Reis, M. X.; Teixeira, L. A. C. Remoção de cromo de efluentes por redução com peróxido de hidrogênio e precipitação de hidróxido. In: VI SHMMT I XVIII ENTMME – **2001**, Rio de Janeiro/Brasil, 2001.
5. Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington

Paola C. Oliveira* & Leandro
M. Lourenço

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal Fluminense – Campus Aterrado CEP 27213-145 - Volta Redonda - RJ, Brasil

*E-mail: paolaoliveira@id.uff.br

Fotodegradação de Azul de Metileno por Óxidos Incorporados em Argila Sintética.

Péricles J. H. C. Lemos, Tatiana Batista & Douglas S. Machado

Neste trabalho a fotodegradação do azul de metileno foi realizada pela luz solar em presença de argila Laponite RD modificada com óxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO). Os óxidos foram incorporados na argila por dispersão em água, e após, aquecimento em 600 °C por duas horas. Em uma solução de azul de metileno foi adicionada uma quantidade controlada de argila modificada e exposta à luz solar por seis horas. As cinéticas observadas seguem uma reação de primeira ordem para todas as experiências. Foi observado um aumento na taxa de degradações nas reações em comparação com os experimentos feitos sem a argila modificada ou com o uso de óxidos puros. Nenhuma reação na ausência de luz foi observada. A constante de primeira ordem foi determinada, demonstrando claramente o aumento na velocidade da reação.

Palavras-chave: *Resíduos Químicos; Tratamento de Resíduos; DQO, Metais Pesados.*

In this work the photodegradation of methylene blue was carried out by solar light in the presence of titanium oxide (TiO₂) and zinc oxide (ZnO) modified Laponite RD clay. The oxides were incorporated in the clay by dispersion in water followed by heating at 600 °C by two hours. In a solution of methylene blue was added a controlled amount of modified clay and exposed in solar light for six hours. The kinetics observed follows a first order reaction for all experiments. Was observed an increase in the rate of degradation reactions in comparison with the experiments made without the modified clay or with the use of pure oxides. No reaction in absence of light was observed. The first order rate constant was determined, clearly demonstrating the increase of rate reaction.

Keywords: *Chemical Waste; Waste treatment; COD; Heavy Metals.*

Introdução

O crescimento populacional das últimas décadas tem gerado uma grande demanda por alimentos e produtos industrializados, sendo que o uso excessivo de defensivos agrícolas para a produção de alimentos e a geração de resíduos industriais, (em alguns casos corantes de indústrias têxtil) vem causando grandes danos ao meio ambiente. O desenvolvimento de novas tecnologias visando amenizar ou eliminar esses contaminantes do meio ambiente é de suma importância¹⁻². Uma das maneiras de se diminuir a concentração de contaminantes orgânicos é a mineralização das moléculas por fotocatalise heterogênea (POAs), visando-se obter como produto final CO_2 e H_2O . Esse processo se inicia quando um semicondutor (neste trabalho TiO_2 e ZnO) em solução, absorve um fóton com energia igual ou superior ao seu bandgap, excitando um elétron para a camada de condução, e as vacâncias remanescente interagem com água e grupos hidroxilas, gerando o radical hidroxila (OH^*)³.

Essa técnica foi apresentada pela primeira vez em 1983, com a mineralização de clorofórmio por TiO_2 em suspensão. Desde então a fotocatalise tem sido estudada como uma forma de diminuir a concentração de contaminantes orgânicos, devido a versatilidade do uso da luz solar como iniciador da reação⁴. O TiO_2 tem sido bastante utilizado, devido suas características tais como a alta atividade fotoquímica, não toxicidade, ampla faixa de pH, estabilidade em meios aquosos e baixo custo. A atividade fotocatalítica dependente da morfologia do cristal, anatase e rutilo, sendo apontado em pesquisas que a última tem menor atividade, dependendo do substrato utilizado para que ocorra a reação⁴.

Uma forma de melhorar a atividade catalítica desses óxidos na degradação das moléculas orgânicas, consiste na incorporação do óxido em partícula de argila. Os argilominerais apresentam grande aplicabilidade tecnológica devido a propriedades peculiares como capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial elevada devido às dimensões nanométricas de suas partículas^{5,6}. Neste trabalho, foi avaliada a atividade

fotocatalítica dos óxidos de titânio e zinco incorporados em partículas da argila Laponita RD na degradação do corante azul de metileno.

Metodologia

Os catalisadores foram sintetizados de acordo com a técnica proposta por Cervantes³ com adaptações. Preparou-se um gel para cada óxido (TiO_2 e ZnO), adicionando-se 0,50 ml de NH_4OH , 0,50 ml de H_2O_2 e 0,010 g de óxido, solubilizados em água até o volume total de 40,0ml. A amostra permaneceu em agitação magnética por 12 horas. Preparou-se uma suspensão de argila Laponita-RD 2,5 g/L em meio aquoso. A suspensão permaneceu sob agitação magnética por 24 horas, para dispersão total da argila. Em seguida adicionou-se 5,0ml de cada gel em volumes de 150 ml da suspensão de argila e submetidas novamente a agitação magnética por 12 horas. Posteriormente, as amostras foram calcinadas por duas horas à 600°C . As amostras foram denominadas de XPT (Laponita modificada com TiO_2) e XPZ (Laponita modificada com ZnO). Os ensaios de fotodegradação foram realizados com irradiação solar por seis horas em dia claro, sendo a absorvância monitorada em intervalos de uma hora. Uma amostra de corante na presença de TiO_2 , ZnO , XPT e XPZ foi armazenada ao abrigo da luz e sua absorvância avaliada.

Resultados e Discussão

Para a avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos e também dos fotocatalisadores (XPT e XPZ) sintetizados foram realizadas medidas de absorvância em intervalos de uma hora das amostras tanto expostas a luz solar quanto as que foram mantidas abrigadas da luz. Nas Figuras 1 e 2 observa-se a fotodegradação do azul de metileno na presença do óxido puro. Observa-se que não há variação significativa da absorvância na ausência de luz, ao passo que na presença de luz observa-se uma diminuição significativa da absorvância. Quando o gráfico é feito em função de \ln , observa-se uma linearidade típica de reações de primeira ordem, sendo a constante de velocidade determinada pela inclinação da reta (Tabela 1).

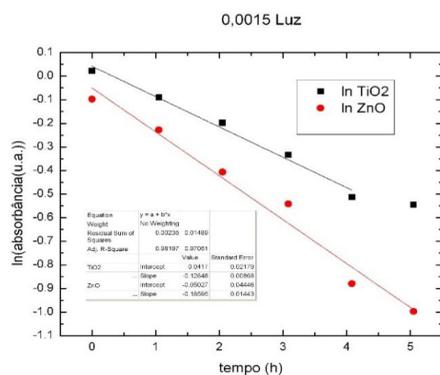


Figura 1. ln a absorbância em função do tempo para solução de azul de metileno na presença dos óxidos de zinco e titânio expostas a luz solar

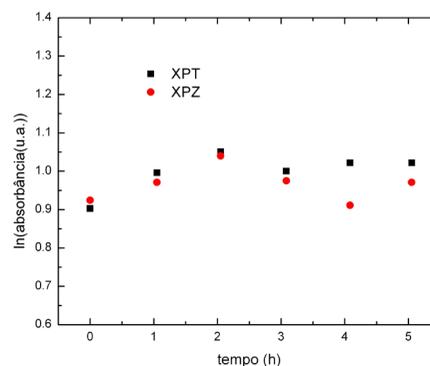


Figura 4. absorbância das amostras mantidos ao abrigo da luz solar

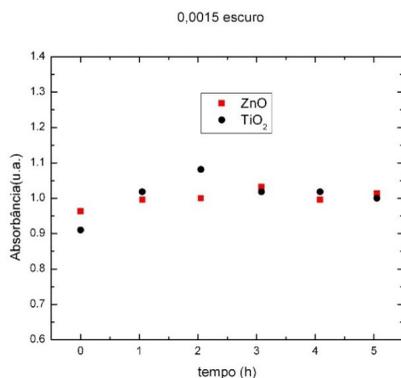


Figura 2. Absorbância das amostras mantidas ao abrigo da luz solar.

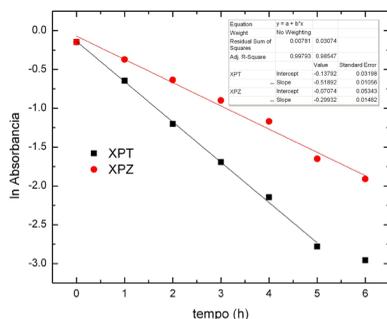


Figura 3. ln a absorbância em função do tempo para solução de azul de metileno na presença dos fotocatalisadores XPT e XPZ expostas a luz solar.

Quando as argilas modificadas com óxido (XPT e XPZ) foram utilizadas, o resultado obtido pode ser visualizado nas Figuras 3 e 4. Novamente não foi observada reação naps amostras abrigadas da luz, excluindo efeitos de adsorção. A reação apresenta de primeira ordem, sendo o valor das constantes de velocidade apresentados na Tabela 1. De acordo com os resultados obtidos, todas as amostras estudadas, na presença e na ausência de catalisador seguem uma cinética de primeira ordem, sendo o valor da constante de velocidade determinado utilizado para comparar os sistemas apresentado na Tabela 1. Foi observado que os catalisadores sintetizados aumentaram a velocidade de degradação quando comparados aos óxidos puros ou ao processo não catalisado.

Tabela 1. Valores de k medidos para os diferentes sistemas de fotodegradação.

Sistema	k / h-1
Azul de metileno	0,1531
Azul de metileno +ZnO	0,1859
Azul de metileno +TiO ₂	0,1265
Azul de metileno +XPT	0,5190
Azul de metileno +XPZ	0,2993

Conclusões

Os fotocatalisadores de argila Laponita RD foram sintetizados e caracterizados, sendo sua eficácia testada em ensaios de fotodegradação com luz solar do corante azul de metileno. Foi observado que a argila modificada aumenta a velocidade de degradação do corante quando comparado ao óxido puro.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Professor Alexandre Pancotti e ao Laboratório de Física da Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí e ao CNPq e Colormix Pigmentos.

Referências Bibliográficas

1. Mattos, L. M. et. al., Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. *Pesticidas: Revista de eco toxicologia e meio ambiente*, v. 9, p.103-124, **1999**.
2. Rossetto, E. et. al., Bentonites impregnated with TiO₂ for degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, v.48, p. 602-606, **2010**.
3. Cervantes, T. N. M. et. al., Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, **2009**.
4. Ziolli, R. L. et. al., Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova* v.21,n.3 p. 319-325, **1998**
5. Teixeira Netto, E. et. al., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n.3, p. 809-817, **2009**
6. Galeano, L. A. et. al., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, n. 1-2, p. 271–281, **2010**.

Péricles J. H. C. Lemos*,
Tatiana Batista & Douglas S.
Machado

Unidade Esp. de Ciências Exatas e da Terra Universidade Federal de Goiás
– Regional Jataí

*E-mail: periclesjk@gmail.com,

Resina Poliéster Modificada com Colofônia e Emulsionada por Inversão de Fase.

Jamille S. Correa, Julia de O. Primo, Rafaella R. Santos
& Fauze J. Anaissi

Resumo em português: Resina de poliéster modificada com colofônia emulsionada por inversão de fase. Dois tipos de poliésteres foram sintetizados, com e sem a presença de colofônia. A influência da modificação foi verificada por FTIR e TG. Para evitar o uso de VOC para solubilizar o polímero, o método de emulsificação foi utilizado.

Palavras Chave: Polímeros, revestimento, resina de Pinus.

Polyester resins modified rosin based water emulsified by phase inversion. Two polymers were synthesized, with and without modification with rosin. The influence of the modification was verified by FTIR and TG. To reduce the VOC content, the emulsification method was used.

Keywords: *Polymers, coating, Pinus resin.*

Introdução

Tintas são revestimentos orgânicos de superfície, destinados à proteção e embelezamento de substratos nos quais são aplicados. A tinta é constituída por pigmentos, solvente, aditivos e, o mais importante, o polímero, que também é chamado de resina. A resina tem a finalidade de aglomerar as partículas de pigmentos, também é responsável pela flexibilidade, adesão e resistência a abrasão e a álcalis. [1,2,3]

As resinas são materiais orgânicos classificadas de acordo com seus grupos funcionais. Dentre as mais utilizadas em construções civis estão o poliéster, conhecidos pelo seu ótimo desempenho perante a corrosão, boa resistência mecânica e térmica. [1]

Para adquirir novas propriedades físico químicas, utilizam-se algumas combinações entre resinas sintéticas ou modificações com resinas naturais. Resinas naturais são secreções produzidas pelas árvores como parte do seu mecanismo de defesa. A resina de pinus é um exemplo dessas secreções e é constituída de uma fração volátil, conhecida como terebintina, formada por monoterpenos e éteres, e uma fração sólida denominada breu ou goma de colofônia, composta por ácidos diterpênicos monocarboxílicos, cujo principal constituinte (cerca de 47%) é o ácido abiético. [1,4,5]

A maior parte das resinas são solúveis apenas em solventes orgânicos, incluindo os poliésteres. Contudo, os desafios no mercado das tintas crescem gradativamente, visando a melhoria da qualidade da vida da população, buscando minimizar os danos ao meio ambiente. Sendo assim, vários países da Europa, EUA e Canadá restringiram o uso de compostos orgânicos voláteis (VOC – volatile organic compounds) e, portanto, buscaram-se alternativas para minimizar o uso dos VOC's, um método promissor a ser estudado é o preparo de emulsões. [6]

No presente trabalho, estudou-se o efeito da modificação de um poliéster com colofônia através da caracterização por espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica simultânea (TG-

DSC- MS). A fim de diminuir o teor de VOC, utilizou-se o método de emulsificação por inversão de fase. Para avaliar o potencial de dispersão de pigmento utilizou-se a dispersão de um pigmento sintético verde de óxido de zinco.

Metodologia

Primeiramente, foi realizada uma etapa de lavagem e extração de colofônia de resina de Pinus *in natura*. A resina foi lavada com água destilada, solubilizada em etanol e filtrada à vácuo. O solvente foi recuperado através de um sistema de evaporação rotativa. A colofônia foi purificada utilizando o soxhlet, onde a água destilada foi utilizada como solvente extrator.

As sínteses das resinas poliéster foram realizadas a partir de uma reação de esterificação entre colofônia, anidrido ftálico, anidrido maleico e glicerina. Para isso, foi utilizado um sistema de refluxo com agitação, controle de temperatura e atmosfera inerte. A reação foi catalisada por hidróxido de potássio (KOH) e aquecida à 200 °C por um período de 9h. Outra síntese foi realizada, sob as mesmas condições reacionais, contudo, sem a presença de colofônia. O produto da reação foi caracterizado por ATR-FTIR e análise termogravimétrica (TG DSC).

A emulsificação foi realizada pelo método de inversão de fase. Primeiramente o polímero sintetizado foi adicionado a um béquer e submetido ao controle de agitação e temperatura. O poliéster foi aquecido à 85 °C ± 5 °C sob agitação de aproximadamente 550 rpm. O emulsificante foi adicionado lentamente, sendo aplicado na proporção de 10% (m/m). A mistura ficou em agitação por 30 minutos, após esse período a água destilada, previamente aquecida à 85 °C, foi adicionada lentamente gota a gota, até o ponto em que a solução tornou-se totalmente solúvel em água. Após a inversão de fase, o aquecimento foi desligado e o sistema foi mantido, por 30 minutos, sob agitação de 700 rpm.

Resultados e Discussão

Nos espectros de FTIR de ambos os poliésteres, observa-

se uma banda pertinente a carbonila (C=O) da ligação éster insaturado em 1717 cm^{-1} . Em 1284 cm^{-1} encontra-se um pico referente ao estiramento de ligação C-O, também característico de ésteres, comprovando o sucesso na síntese dos polímeros. Contudo, em 3371 e 3386 cm^{-1} , tem-se a presença de picos de estiramento de ligação O-H, indicando que a formação de alguns grupos funcionais de éster não foi totalmente concluída.

Já no espectro da colofônia, pode-se identificar uma banda em 1694 cm^{-1} , característica de estiramento de ligação (C=O) de ácidos carboxílicos. Outra banda pertinente ao grupo funcional (-COOH) encontra-se em 3362 cm^{-1} e refere-se ao estiramento de ligação (O-H). Dessa forma, a composição da colofônia por ácidos carboxílicos pode ser confirmada.

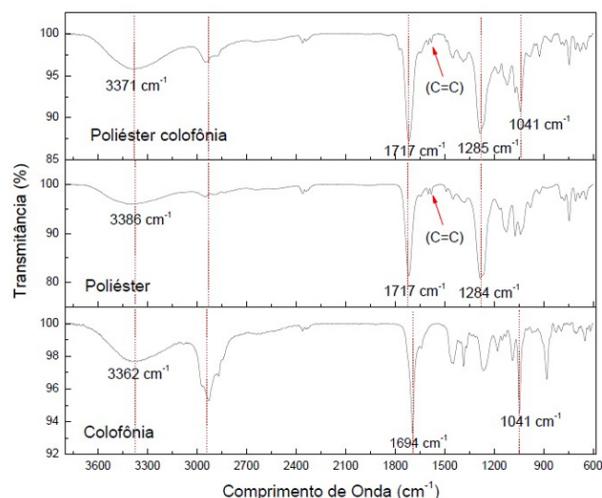


Figura 1. Espectros FTIR da colofônia e dos poliésteres com e sem colofônia.

Na curva de degradação térmica para a colofônia (figura 2), pode observar 3 eventos de perda de massa, todos endotérmicos. O primeiro evento ocorre entre $25\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, descrito na DTG à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e refere-se à perda de água da amostra (cerca de 18%). O segundo ocorre em $150\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e envolve 70% de perda de massa. Já o terceiro evento ocorre a partir de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ com 12% de perda.

A decomposição térmica do poliéster (figura 3) sem modificação, mostrou 5 eventos de perda de massa. O primeiro está relacionado à perda de água da amostra, cerca de 11%, e é uma etapa endotérmica. Outros 3 eventos, ocorrem entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, o primeiro com perda de 24% (m/m) é endotérmico, o segundo é exotérmico e tem perda de 11% e o terceiro também é exotérmico e tem perda de massa de 31%. Um último evento ocorre entre $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $718\text{ }^{\circ}\text{C}$, é exotérmico, e tem perda de massa de 24%.

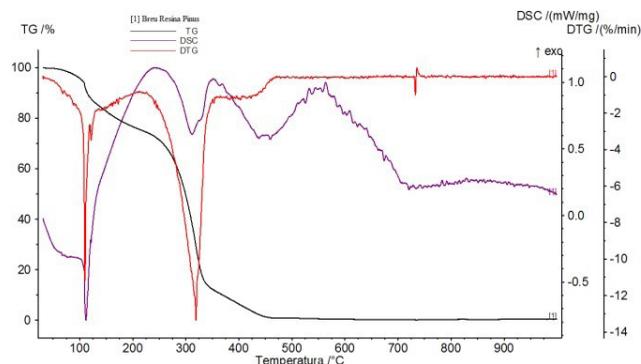


Figura 2. Curvas de degradação térmica para a colofônia (Breu).

Na degradação térmica do poliéster modificado com colofônia, pode-se observar quatro eventos de perda de massa. Inicialmente dois picos na curva DTG são observados, o primeiro (à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) indica a perda de água da amostra, o segundo ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$) está relacionado a saída do solvente orgânico presente na amostra. Na curva DSC observa-se que ambos os eventos são endotérmicos. O terceiro evento envolve a perda de 27,0% em massa, e relacionado na curva DSC ($225\text{ }^{\circ}\text{C}$) com um pico endotérmico. A terceira etapa envolve 13% de massa e caracteriza-se como um pico exotérmico. A última variação de massa é de 53,3%, e é uma etapa endotérmica. Após a total decomposição do polímero pode-se localizar na curva DSC em $925\text{ }^{\circ}\text{C}$, um pico endotérmico que não é encontrado no poliéster sem modificação, o que indica que um pequeno filme restante no final da degradação, foi responsável por uma grande variação de energia.

De modo geral, pode-se afirmar que os polímeros tiveram boa estabilidade térmica. Contudo na temperatura de 375 °C, aproximadamente 66,0 % da massa do poliéster com colofônia foi degradada, enquanto que para o polímero sem modificação, na mesma temperatura, 75,0 % de massa foi decomposta.

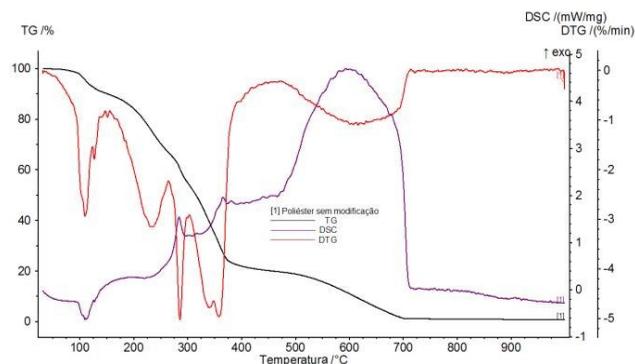


Figura 3. Curvas térmicas do poliéster sem modificação.

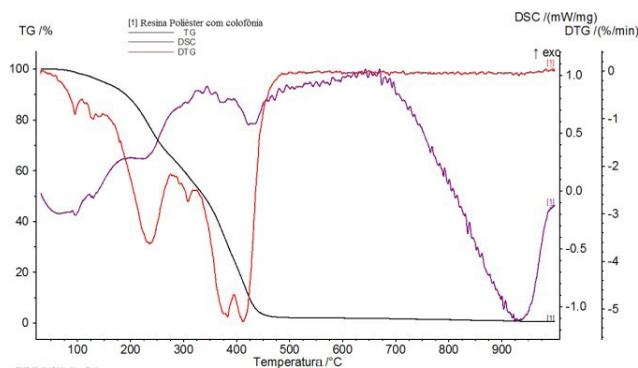


Figura 4. Curvas térmicas do poliéster modificado com colofônia.

Dessa forma, conclui-se que a utilização da colofônia melhorou a estabilidade térmica do revestimento até a temperatura de 375 °C. Contudo, em temperatura superior a este ponto, a estabilidade térmica da resina polimérica sem a modificação foi maior. Este fato é observado pela curva DTG na qual o poliéster sem modificação apresentou um evento a mais, localizado em 600 °C. Um resultado similar

foi verificado por Liu et. al [7], que avaliaram a estabilidade térmica de revestimentos poliuretânicos modificados a base de colofônia e observaram que, para todos os polímeros, as temperaturas onde se atingiu 50% de perda de massa das amostras estavam todas acima de 360 °C.

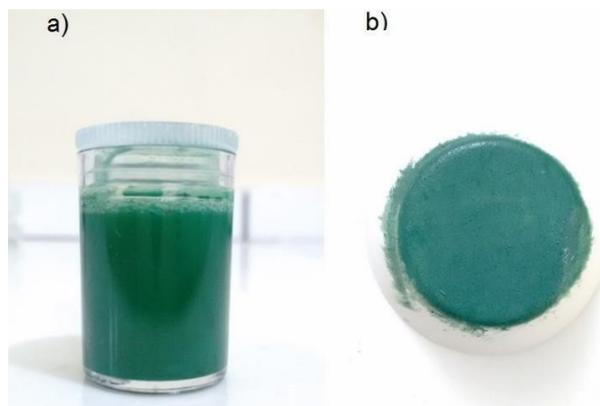


Figura 5. Dispersão do pigmento na emulsão: a) pigmento disperso na emulsão; b) placa de gesso pintada com a emulsão.

A figura 5, mostra o pigmento disperso na emulsão e o corpo de prova de gesso pintado com a emulsão preparada. Pode perceber uma boa estabilidade da emulsão, assim como uma boa dispersão do pigmento na resina. A mistura proporcionou um bom recobrimento da superfície do substrato pintado, tendo características adequadas para aplicação como revestimentos.v

Conclusões

Pela técnica de FTIR, a obtenção de um poliéster insaturado foi confirmada, dessa forma pode-se afirmar que a síntese foi bem sucedida. Com relação ao estudo da degradação térmica dos materiais sintetizados, foi possível observar que a resina modificada com colofônia apresentou uma melhor estabilidade térmica que o polímero sem modificação, até 380 °C. Contudo, após essa temperatura, a decomposição do material modificado foi mais rápida em relação ao poliéster sem a colofônia. As emulsões

preparadas tiveram um aspecto satisfatório, obtendo uma boa estabilidade do sistema.

Quanto ao aspecto das emulsões, estão condizentes com resina aplicada em tinta, este fato foi confirmado ao aplicar o material sobre as placas de gesso, cujo preenchimento da superfície foi satisfatório e o pigmento foi totalmente disperso na resina, apresentando uma boa textura, fácil aplicação e secagem rápida.

Agradecimentos

Capes, CNPq, Finep, Fundação Araucária.

Referências Bibliográficas

1. Fazenda, J. M. R. *Tintas: ciência e tecnologia*. 4. ed. São Paulo: Blucher, **2009**. 1124p.
2. Amaral, G. C. A. do. Determinação de parâmetros cinéticos para decomposição térmica de resinas utilizadas em revestimentos. Araraquara, **2007**. 82p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista.
3. Camargo, M. de. Resinas poliésteres carboxifuncionais para tintas em pó: caracterização e estudo cinético da reação de cura. Porto Alegre, **2002**. 70p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
4. Pires, V. C. M.; Martins, K.; Boas, O. V.; Freitas, M. L. M.; Sebbenn, A. M. Variabilidade genética de caracteres silviculturais em progênies de polinização aberta de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. *Scientia Forestalis*, v. 41, n. 97, p. 113-119, **2013**.
5. Blanco, M.; Villaescusa, V. Use Of Nir spectroscopy in the production of modified industrial resins. *Talanta*, v. 71, p. 1333-1338, **2007**.
6. Pilz, C. F. Emulsão alquídica: estudo do processo de inversão e uso de um emulsificante biodegradável sobre as propriedades físico químicas. Porto Alegre, **2016**. 130p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
7. Liu, G.; Wu, G.; Chen, J.; Kong, Z. Synthesis, modification and properties of rosin- based non-isocyanate polyurethanes coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 101, p. 461-467, **2016**.

Jamille S. Correa, Julia de O. Primo*, Rafaella R. Santos & Fauze J. Anaissi

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Laboratório de Materiais e Pigmentos Inorgânicos, Rua Simeão Varela de Sá, 03. CEP: 85040-080 – Guarapuava, Paraná.

*E-mail: jamille.s.correa@hotmail.com.

Preparação e Caracterização de Hematita Dopada com Diferentes Teores de Cério para Aplicações Catalíticas.

Renata Ribas Santana, Uanderson Silva Santos
& Rodrigo V. T.de Albuquerque

Nesse trabalho, hematita contendo diferentes teores de cério foram preparadas e caracterizadas usando difração de raios X e medidas de área superficial específica. Os resultados mostraram que a técnica de preparação da hematita foi apropriada para a obtenção de materiais cristalinos e com alta área específica. Foi observado que o aumento do teor de cério levou a um decréscimo da cristalinidade dos materiais e um aumento da área específica, em relação à hematita pura. Dessa forma, pode ser concluído que a adição de cério na hematita tem um efeito de promotor textural, aumentando a área específica dos sólidos.

Palavras-chaves: *Hematita; Cério; Promotor Textural; Catálise Heterogênea.*

In this work, hematite containing different cerium contents were prepared and characterized by using X-ray diffraction and specific surface area measurements. The results showed that the preparation technique of hematite was suitable to obtain crystalline materials with high specific surface area. It was observed that increasing cerium content led to a decrease in the crystallinity of the materials and an increase of the specific area, relative to the pure hematite. In this way, it can be concluded that the addition of cerium in hematite has a textural promotion effect, increasing the specific area of the solids.

Keywords: *Hematite; Cerium; Textural Promoter; Heterogeneous Catalysis.*

Introdução

Os óxidos de ferro têm sido usados largamente em diversos processos catalíticos ao longo das últimas décadas, nos quais se destacam a síntese da amônia, a oxidação do monóxido de carbono na presença de vapor d'água, a desidrogenação do etilbenzeno, a síntese de Fischer-Tropsch e as reações de Fenton e foto-Fenton heterogêneas [1]. Tem se tornado bastante comum a combinação de diversos óxidos visando à modificação de alguma propriedade específica de interesse para determinada aplicação tecnológica, sendo que esses compostos adicionados podem atuar como promotores texturais ou estruturais. O óxido de cério tem mostrado atividade em um grande número de reações catalíticas, assim como os óxidos de ferro, onde se destacam as reações em sistemas de depuração de gases de exaustão em automóveis e em reações fotocatalíticas [2]. Neste contexto, mostra-se interessante avaliar as propriedades texturais e estruturais de hematitas, quando são adicionados à sua estrutura, diferentes teores de cério visando avaliar suas potenciais aplicações em diversas reações catalíticas.

Metodologia

PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Nesse trabalho foram preparados óxido de ferro (Amostra H) e óxido de cério (Amostra C), bem como óxidos mistos contendo 5, 15 e 25 % (m/m) de cério. As amostras H e C foram preparadas a partir da precipitação de soluções de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ e $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, usando NaOH como agente precipitante. O gel formado foi envelhecido em pH 12 por 1 h, lavado e seco a 120 °C, por 12 h, e calcinado a 450 °C por 2 h. Os sólidos contendo ferro e cério foram obtidos por coprecipitação dos mesmos nitratos precursores, seguindo a mesma metodologia apresentada acima. O teor de cério foi ajustado para a obtenção de materiais contendo 5, 15 e 25% (m/m), gerando as Amostras 5CH, 15CH e 25CH, respectivamente.

Caracterização dos Materiais

Os sólidos preparados foram caracterizados por Medidas de Área Específica (Sg-BET) e Difratometria de Raios X (DRX). As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores, cerca de 0,250 g, foram ativados por aquecimento a 190 °C por 2 h, sob vácuo de 10-6 torr e os experimentos de adsorção de nitrogênio foram realizados a 77 K. Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente a partir de difratômetro Rigaku (Multiflex). Foram utilizados um filtro de níquel em fonte de radiação do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA, a uma taxa de aquisição de dados de $2\theta = 2^\circ \text{ min}^{-1}$, atenuação de 1000 cps entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados das medidas das áreas específicas dos materiais preparados. Pode ser observado que a Amostra C e a Amostra H apresentaram um alto valor para esse parâmetro, 58 e 47 m^2g^{-1} para as Amostras C e a Amostra H, respectivamente.

Tabela 1. Área específica dos materiais preparados.

Amostra	Sg (m^2g^{-1})
C	58
H	47
5CH	51
15CH	59
25CH	70

A adição de 5% de cério na estrutura da hematita não altera de forma significativa a área específica do sólido. No entanto, quantidades de 15 e 25%, promoveram aumentos significativos nesse parâmetro. Esses resultados indicaram que o cério atua, nesse caso, como um promotor estrutural nos catalisadores. Resultados semelhantes foram encontrados por SILVA [3] e ARAUJO [4] e colaboradores, que estudaram o efeito da presença de gadolínio e alumínio

em catalisadores à base de óxido de ferro aplicados na reação de deslocamento gás-água (Water Gas Shift Reaction). Nos materiais preparados, os íons cério durante a síntese dos óxidos podem permanecer dispersos tanto na superfície ou no interior da estrutura (bulk), formando uma fase ocluída ou com baixa cristalinidade. Além disso, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} são menores do que os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} e dessa forma ocorre um efeito compensatório, o qual causa efeitos de tensão na rede do material, deslocando o equilíbrio para a formação de partículas menores, as quais possuem uma menor energia livre de Gibbs superficial (ΔG), estabilizando essas partículas com menor tamanho, as quais ajudam a aumentar a área específica dos catalisadores contendo cério.

O perfil de difração de raios X dos catalisadores preparados é mostrado na Figura 1. O padrão de difração para a Amostra C, óxido de cério puro, mostrou uma série de picos bem definidos entre entre 28 e 80° , com pico mais intenso observado em $28,75^\circ$, que são característicos da estrutura do tipo fluorita e do plano cristalino com índice de Miller (111) [5].

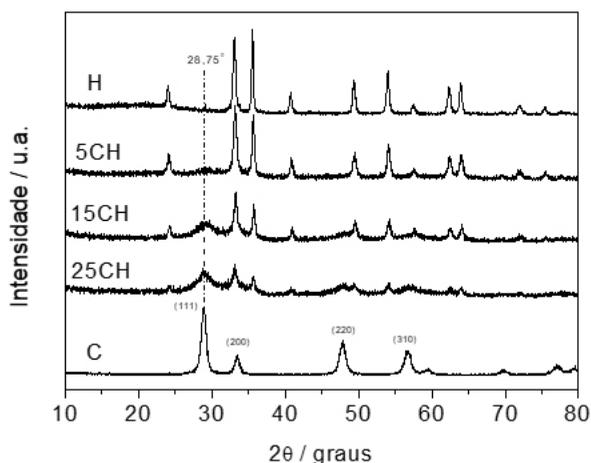


Figura 1. Difratoogramas de raios X dos materiais preparados.

O perfil de difração da Amostra H (óxido de ferro puro) mostrou a formação da fase hematita, a partir dos picos de difração e seus planos cristalinos $24,20$ (012), $35,80^\circ$ (110), $40,80^\circ$ (113) e $49,50$ (024), respectivamente [6]. Observou-se que a adição de menor quantidade de cério (Amostra 5CH) não alterou de forma significativa o perfil de difração desse sólido. Por outro lado, para maiores quantidades de cério, 15 e 25% (Amostras 15CH e 25CH), os picos de difração característicos da hematita diminuíram de intensidade e também ficaram mais largos. Esse comportamento evidencia que a síntese de óxidos mistos de ferro e cério, por coprecipitação, leva a materiais com menor cristalinidade e/ou à formação de sólidos com menores diâmetros de partículas. Esse fato pode ser atribuído ao menor grau de ordenamento da estrutura cristalina da hematita, visto que a presença dos íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ podem dificultar o ordenamento da estrutura romboédrica da hematita, dificultando, com isso, o ordenamento dos átomos de ferro. Foi observado também que o pico de difração característico da fase fluorita ($2\theta = 28,750$) do óxido de cério começa a ser detectado, mesmo com baixa cristalinidade, nas Amostras 15CH e 25CH. No caso do sólido contendo 5% (Amostra 5CH) de cério, esse evento de difração não foi detectado, o que pode estar relacionado ao baixo teor de cério ou à formação de alguma fase amorfa aos raios X.

Conclusões

A metodologia de preparação dos materiais utilizada nesse trabalho levou à formação de sólidos com elevada área específica e o aumento do teor de cério adicionado à hematita, aumenta os valores desse parâmetro, levando, também, a uma diminuição da cristalinidade dos materiais. Logo, pode-se concluir que o cério possui um efeito de promotor estrutural na hematita, aumentando área específica dos materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao prof. Dr. Fábio de Souza Dias (UFRB) pela ajuda na caracterização dos catalisadores e à UESB pelo apoio institucional.

Referências Bibliográficas

1. Oliveira, L.C.A. et al. *Quim. Nova* v.36(1) (2013) 123.
2. Martins, T.S. et al., *Quim. Nova* v.30(8) (2007) 2001
3. SILVA, C.L.S. et al., *Catalysis Today*, v.213 (2013) 127.
4. Araujo, G.C. et al., *Quím. Nova*, v.25 (2) (2002) 181
5. Zang, C. et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 216 (2017) 106.
6. Sierra-Pereira, C.A.; e Urquieta-Gonzalez, E.A., *Fuel*, v. 118 (2014) 137.

Renata Ribas Santana,
Uanderson Silva Santos
& Rodrigo V. T.de
Albuquerque*

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Ciências e Tecnologias
- DCT, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié-Bahia, Brasil.
45208-409.

*E-mail: rvtalbuquerque@uesb.edu.br

Estudo da Repetitividade de Classes de Compostos em Espectros de Massas por ESI(+) FT-ICR MS para um Óleo Pesado

Victor Gustavo K. Cardoso, Thales R. Rosa, Wanderson Romão & Paulo R. Filgueiras

A espectrometria de massas surgiu como uma excelente alternativa para caracterizar o petróleo e suas frações. No entanto, é necessário verificar os resultados obtidos através de parâmetros como a repetitividade. Foram obtidos espectros de massas de um óleo pesado no modo positivo em triplicata. Foi calculado o erro padrão de cada classe de compostos e o ruído foi variado entre 1 e 10%, para relacioná-lo com o erro padrão. Foram encontradas as classes de compostos N, NS, NS₂ e O₃ no óleo. Os resultados obtidos foram satisfatórios. A classe O₃ apresentou a melhor concordância dos resultados e a classe NS₂ apresentou a melhor correlação entre o ruído e o erro padrão.

Palavras Chave: *Espectrometria de Massas; Repetitividade; Petróleo; Metrologia; Petrolômica; Química Analítica.*

Mass spectrometry emerged as an excellent alternative to characterize oil and its fractions. However, it is necessary to verify the results obtained through parameters such as repeatability. Mass spectra of a heavy oil were obtained in the positive mode in triplicate. The standard error of each class of compounds was calculated and the noise was varied between 1 and 10% to relate it to the standard error. The classes of compounds N, NS, NS₂ and O₃ in the oil were found. The results were satisfactory. The O₃ class presented the best agreement of the results and the class NS₂ presented the best correlation between the noise and the standard error.

Keywords: *Mass Spectrometry; Repeatability; Petroleum; Metrology; Petroleomics; Analytical Chemistry.*

Introdução

O petróleo é uma mistura extremamente complexa de compostos orgânicos. Sua constituição pode variar de acordo com a matriz geradora e sua evolução térmica, garantindo uma variedade infinita de óleos.¹

Sua caracterização físico-química é fundamental para todo o processo industrial, desde a extração, avaliação e refino, além da importância econômica e ambiental. A caracterização de óleos brutos e seus derivados é algo crescente na indústria, pois a quantificação de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre é de grande interesse a fim de aperfeiçoar processos, reduzir custos e contornar problemas de corrosão.^{2,3}

Os métodos tradicionais para caracterização físico-química um óleo bruto e seus derivados uma especificação das classes de compostos presentes no petróleo, além do bom resultado, rapidez e baixo custo das análises.^{4,5}

A introdução de espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (FT-ICR MS) tem se mostrado muito eficiente no processo de caracterização de óleos brutos, permitindo a separação e identificação dezenas de milhares de componentes no óleo bruto com muita eficiência e rapidez.^{6,7}

Entretanto, por se tratar de uma técnica de alta sensibilidade, é necessário avaliar a qualidade espectral, pois quaisquer erros e incertezas afetam o resultado e é impossível realizar uma análise química livre de erros e incertezas, pois eles são intrínsecos às medições.⁸ Uma das formas de lidar com os erros é com a avaliação da repetitividade de um método de análise, que é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição.⁹

Na tentativa de mensurar os erros, este estudo buscou avaliar o erro padrão do número de componentes das classes identificadas em função da intensidade mínima e buscar a relação entre o erro padrão e a abundância mínima dos sinais de espectros de massas de altíssima resolução e exatidão de um petróleo pesado.

Metodologia

Para a realização do experimento foi utilizada uma amostra de petróleo pesado. O preparo das amostras foi dado da seguinte forma: A amostra de petróleo foi homogeneizada e pesada uma alíquota de 1 mg do óleo, que foi dissolvido em 2 mL de uma mistura de tolueno e metanol 1:1, sendo homogeneizada em seguida. Foi, então, adicionado 1 μ L de ácido fórmico PA para protonação das espécies presentes na amostra, para obter o espectro no modo positivo. O procedimento descrito foi realizado em triplicata real, obtendo um total de três espectros para a amostra. Depois da preparação das amostras, foi utilizado o espectrômetro de massas de altíssima resolução e exatidão (FT-ICR-MS) da Bruker® para a obtenção dos espectros de cada uma das amostras, que foram obtidos sob os mesmo parâmetros de obtenção. Posteriormente, foi criada uma lista externa de séries homólogas para auxiliar no processamento dos espectros, que foi feito utilizando o software Composer da Sierra Analytics®, onde foram obtidas as classes de compostos presente no óleo. Os espectros foram processados mantendo sempre os mesmos parâmetros de calibração, variando apenas a abundância mínima dos sinais do espectro de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10%. A partir dos dados processados, foi então realizado o tratamento estatístico.

Resultados e Discussão

Depois do preparo das amostras de acordo com a metodologia descrita, foi obtido o espectro de massas do óleo estudado no modo positivo. O perfil espectral de uma dos ensaios realizados pode ser observado na Figura 1. Todos os espectros apresentaram perfis muito similares.

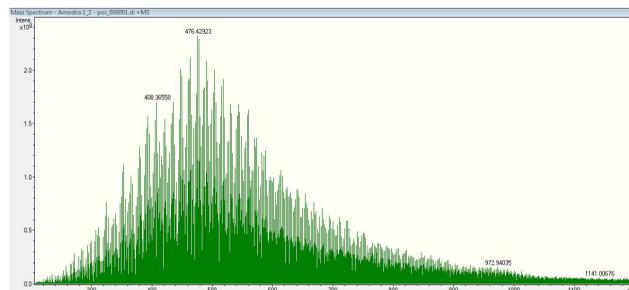


Figura 1. Espectro de massas de um petróleo pesado no modo positivo.

Um espectro de massas de um petróleo é extremamente complexo para ser analisado diretamente. Para isso, é necessário utilizar softwares que possam interpretar os dados do espectro. Foi utilizado, então, o software Composer, da Sierra Analytics®. O processamento de espectros de massas atribui fórmulas químicas para os sinais de massas obtidos no espectro, onde apresentam a probabilidade daquele sinal ser daquele composto e o seu respectivo erro. Esse processamento é muito eficiente, devido a sua altíssima resolução e exatidão, podendo diferenciar dois compostos de massas muito próximas apenas pela diferença de massas nas casas decimais. O processamento atribui o sinal ao determinado composto e agrupa os compostos por classes. A classe de compostos é o agrupamento de compostos orgânicos que apresentam heteroátomos em comum, por exemplo, os compostos de classe N são compostos orgânicos que apresentam um único átomo de nitrogênio como heteroátomo, os compostos de classe NS apresentam um átomo de nitrogênio e um átomo de enxofre como heteroátomos e a classe O₃ apresentam três átomos de oxigênio como heteroátomos.

Através do processamento dos dados, foi possível encontrar quatro classes de compostos presente no petróleo: N, NS, NS₂ e O₃. O processamento foi realizado variando a abundância mínima dos sinais em 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10%. A variação da abundância mínima baseou-se na ideia de verificar o comportamento do erro padrão de acordo com a variação da abundância mínima. Para cada classe de compostos foram calculadas as médias da quantidade de compostos encontrados e os erros padrão. As informações podem ser observadas na Figura 2.

Observa-se que a quantidade de compostos assimilados no processamento reduz de acordo com o aumento da abundância mínima, como o esperado, mas torna-se necessário reforçar isso para mostrar que não houve erro de assimilação dos sinais. Ao analisar as barras de erros, é perceptível que o erro padrão da classe O₃ é muito menor quando comparado às classes N, NS e NS₂, principalmente na abundância mínima de 1%. O maior erro padrão nesta classe se apresentou na abundância mínima de 10%.

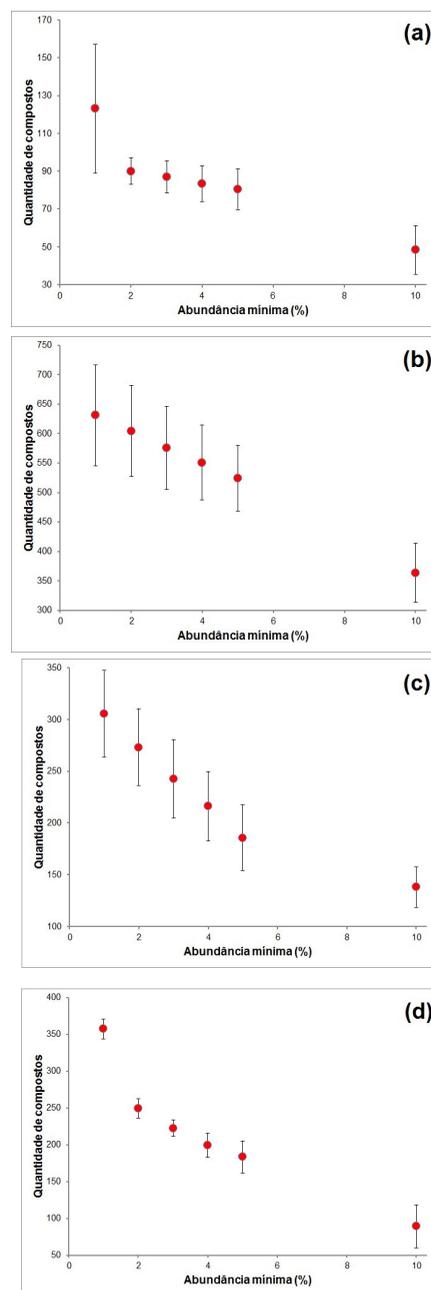


Figura 2. Quantidade média de compostos encontrados nas classes (a) N, (b) NS, (c) NS₂ e (d) O₃ em função da abundância mínima dos sinais e seus respectivos erros padrão.

Para observar alguma tendência na relação entre os erros padrão e a abundância mínima, os dois foram plotados e pode ser observado na Figura 3.

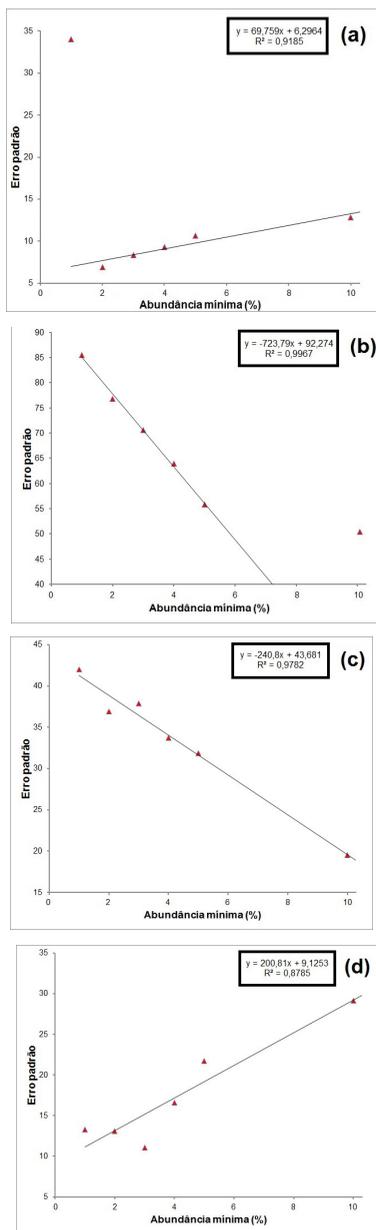


Figura 3. O erro padrão das classes (a) N, (b) NS, (c) NS₂ e (d) O₃ em função da abundância mínima dos sinais.

Verificamos a ocorrência de uma relação entre o erro padrão e a abundância mínima dos sinais. Esperava-se que o erro padrão reduzisse a medida que a intensidade mínima aumentasse, apresentando uma relação decrescente. Em geral, as relações se mostram variadas. Nos compostos da classe NS₂, apresenta-se um coeficiente de determinação de aproximadamente 0,98. Nos compostos de classe N e classe NS foi necessário desconsiderar o erro padrão para a abundância de 1% e 10%, respectivamente, pois os valores se apresentavam muito discrepantes, aumentando o coeficiente de determinação. O coeficiente de determinação da classe O₃ foi o menor, mas apresentando um valor razoável.

Conclusões

Por meio do estudo, foi possível avaliar a concordância entre os dados das triplicatas das análises de petróleo por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (FT-ICR MS). A classe O₃ apresentou valores de erro padrão bastante satisfatórios para as abundâncias mínimas entre 1 e 5%. A classe N apresentou um erro padrão relativamente alto em 1%, mas com o aumento da intensidade mínima, o erro padrão reduz consideravelmente. A relação entre o erro padrão e a intensidade mínima não mostraram uma tendência decrescente para todas as classes, sendo que apenas a classe NS₂ mostrou uma linearidade muito boa (com coeficiente de determinação de 0,98) considerando todos os erros padrão. No geral, todas as classes apresentaram uma relação razoável.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus. Agradeço à UFES e ao LabPetro por terem permitido a realização dos trabalhos. Agradeço à FAPES pelo financiamento do projeto PIBITI.

Referências Bibliográficas

1. Thomas, J. E. Fundamentos da engenharia do petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 p.
2. Rodgers, R. P., Schaub, T. M., Marshall, A. G. Petroleomics: MS

Return to Its Roots. American Chemical Society. **2005**. 1. 20-27 .

3. Filgueiras, P. R. Determinação da composição de blends de petróleos utilizando FTIR-ATR e calibração multivariada. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, **2011**.
4. Dias, J. C. M. Estudo exploratório das propriedades de caracterização de petróleos brasileiros. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2005**.
5. Rainha, K. P. Estudo de alguns parâmetros físico-químicos de petróleos utilizando modelagem multivariada associada a espectroscopia no infravermelho. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, **2014**.
6. Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis Petroleum and Mass Spectrometry: Divergent. *Accounts of Chemical Research*. **2004**, 37. 53–59.
7. Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: Chemistry of the Underworld. *PNAS*. 2008, 105. 18090-18095.
8. Skoog, D. A., West, D. M.; Holler, F.J.; Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8ª. São Paulo: Cengage Learning, **2006**. 1000 p.
9. Lira, F. A. Metrologia Na Indústria. 3ª. São Paulo: Editora Érica, **2004**. 246 p.

Victor Gustavo K. Cardoso^{1*}, Thalles R. Rosa¹, Wanderson Romão^{1,2} & Paulo R. Filgueiras¹

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Rua Josué de Castro, 126 – Cidade Universitária – 13083-861, Campinas – SP, Brasil.

² Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Campus Aracruz. Avenida Morobá, 248 – Morobá – 29192-733, Aracruz – ES, Brasil.

³ Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. Avenida Fernando Ferrari, 514 – Goiabeiras – 29075-910, Vitória – ES, Brasil.

⁴ Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Campus Vila Velha. Avenida Ministro Salgado Filho, 1000 – Soteco – 29106-010, Vila Velha – ES, Brasil.

*E-mail: victor.cardoso@aluno.ufes.br

Avaliação de Interferentes Externos na Análise de Petróleos e suas Frações por Espectroscopia no Infravermelho Médio

Victor G. K. S. Cardoso, Laine B. Pereira & Paulo R. Figueiras

A minimização de erros é de grande interesse nas análises químicas. Assim, este estudo investigou a diferença entre duas metodologias de obtenção de espectros de infravermelho médio, eliminando ou não o contato de amostra com a radiação externa. Foram obtidos espectros em quintuplicata de dez amostras diferentes de petróleo e suas frações para cada uma das metodologias. Através da PCA foi possível discriminar as duas técnicas. A metodologia já utilizada apresentou uma maior concordância dos dados e a metodologia proposta apresentou uma grande variabilidade dos espectros.

Palavras Chave: *Infravermelho Médio; Interferentes; Petróleo; Química Analítica; Quimiometria; PCA.*

Minimizing errors is deeply important in chemical analysis. Thus, this study investigated the difference between two methods of obtaining mid-infrared spectra, eliminating or not the sample contact with the external radiation. The spectra were obtained fivefold from ten different petroleum samples and their fractions for each of the methodologies. Through the PCA was possible to discriminate these techniques. The methodology already used presented a better agreement of the data and the proposed methodology presented a great variability of the spectra.

Keywords: *Mid-infrared; Interferers; Petroleum; Analytical Chemistry; Chemometrics, PCA.*

Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, podendo ser decomposto em quatro classes de componentes: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. A composição química de cada óleo varia de acordo com a matriz geradora e toda a história geológica da formação, sendo possível uma variedade infinita de óleos.¹ Na avaliação do perfil de cada óleo é realizada sua caracterização físico-química, sendo fundamental para todo o processo industrial, desde a extração até o refino e o abastecimento, além da importância econômica e ambiental, no tratamento dos resíduos oleosos. Para isso, diversas características são avaliadas, como a densidade, grau API, viscosidade, acidez, salinidade, teores de nitrogênio e enxofre.²

Os métodos tradicionais para caracterização físico-química completa de um óleo bruto e seus derivados são bastante laboriosos, demandando muito tempo e recursos financeiros, pois para uma avaliação completa do óleo pode ser necessária a realização de até 700 ensaios. Diante disso, é importante para a indústria petrolífera o desenvolvimento de novas técnicas que garantam um bom resultado, rapidez e baixo custo.^{3,4}

Como alternativa aos métodos tradicionais, a associação da quimiometria e técnicas espectroscópicas, como o infravermelho, tem apresentado um grande potencial na caracterização físico-química de óleos brutos, pois podem fornecer uma grande quantidade de informação em questão de segundos. O infravermelho médio é uma técnica eficiente para identificar grupos funcionais orgânicos, mostrando muita eficiência na análise de petróleo.^{4,5}

Com a utilização de novas técnicas é extremamente importante otimizar a técnica para gerar o melhor sinal possível para a matriz oleosa a ser investigada. Sabendo que o erro é algo inerente aos ensaios, sendo impossível realizar uma análise química livre de erros e incertezas, faz-se necessário buscar formas de minimizá-los de modo a afetar cada vez menos nas análises realizadas, pois uma análise ruim ou que não represente a amostra pode trazer muito prejuízo.⁶

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo investigar a ação de interferentes externos na atual

metodologia da análise por infravermelho médio de petróleo bruto e seus derivados.

Metodologia

Para a realização do trabalho foram utilizadas dez amostras de petróleo bruto e algumas frações oleosas organizadas de acordo com a seguinte legenda: (a) petróleo pesado, (b) petróleo pesado, (c) lubrificante, (d) gás condensado, (e) gasolina comercial comum, (f) diesel S-10, (g) diesel fração antiga, (h) diesel fração nova, (i) querosene e (j) nafta. Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrômetro Cary 630 FTIR da Agilent Technologies®, que é um equipamento de infravermelho operado no modo transreflectância. Este equipamento possui um aparato que cobre a amostra eliminando os efeitos da luz externa e da atmosfera, sendo o mesmo indicado para análise de amostras sólidas. O trabalho consistiu em verificar a utilização desse aparato ao analisar amostras líquidas. Para isso, para cada amostra foram obtidos cinco espectros com o aparato aberto e mais cinco espectros com o aparato fechado, totalizando dez espectros por amostra, num total de cem espectros, onde os mesmos foram obtidos de forma aleatória. A etapa posterior consistiu no tratamento quimiométrico, utilizando um modelo de análise por componentes principais (PCA), de modo a verificar se existe diferença entre as metodologias e qual seria a mais adequada.

Resultados e Discussão

O trabalho foi realizado no objetivo de otimizar a metodologia já aplicada nas análises de petróleo e suas frações por espectroscopia no infravermelho médio. Para isso, foram escolhidas várias amostras de diferentes frações do petróleo para testar o efeito da proposta sob as diferentes matrizes oleosas. Os espectros podem ser classificados de duas formas diferentes, a primeira forma é sobre a utilização do aparato, que por sua vez é dividido em aberto e fechado. A segunda forma é sobre a amostra, podendo ser dividido em dez amostras diferentes. O perfil dos espectros pode ser observado na Figura 1. Os espectros na cor azul, metodologia atual, apresentam menor variação na linha de base espectral.

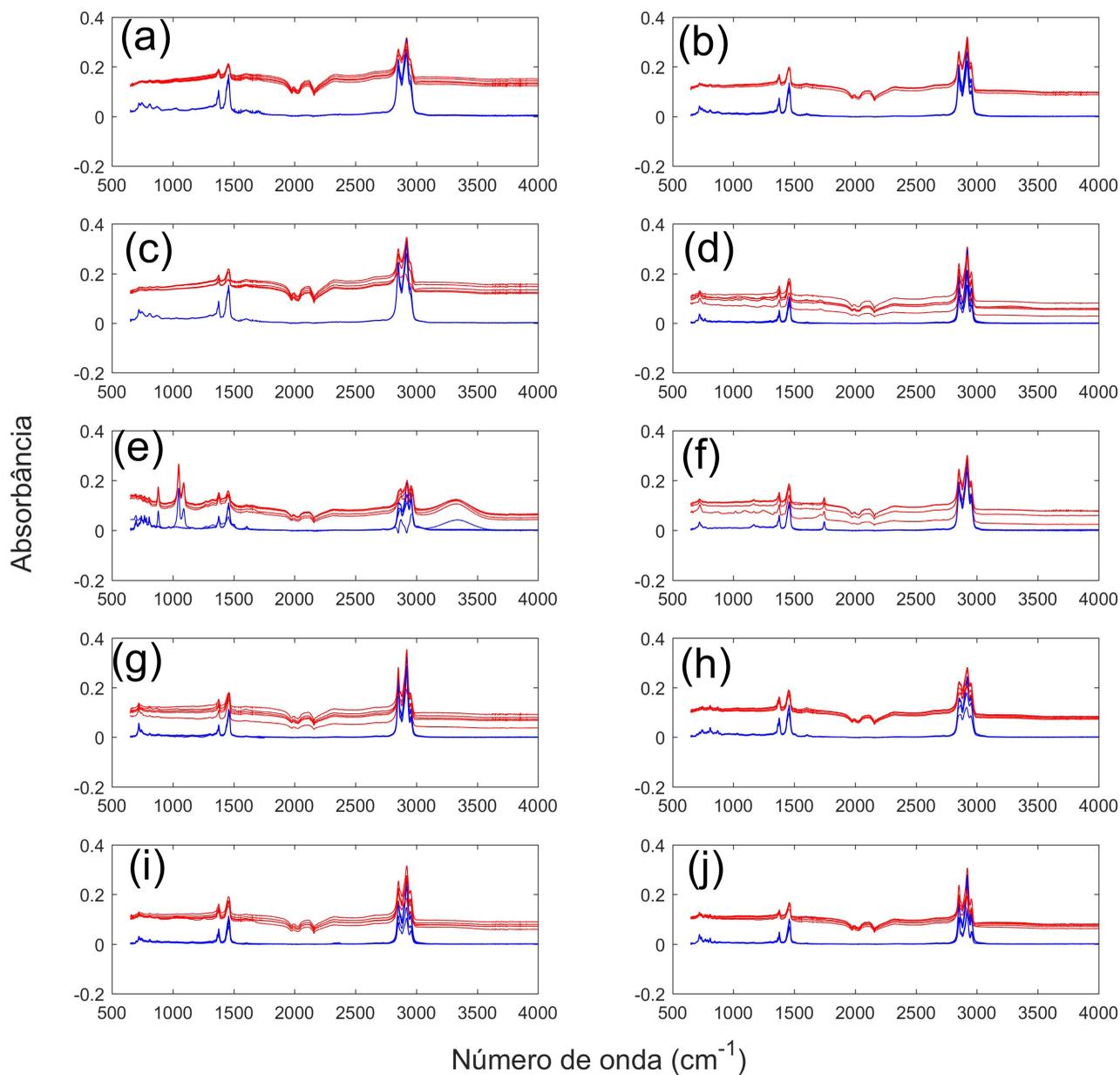


Figura 1. Espectros de infravermelho médio para as amostras de (a) petróleo pesado, (b) petróleo pesado, (c) lubrificante, (d) gás condensado, (e) gasolina comercial comum, (f) diesel S-10, (g) diesel antiga, (h) diesel nova, (i) querosene e (j) nafta. O espectro azul apresenta a metodologia atual, mantendo o aparato aberto, enquanto o espectro vermelho apresenta a metodologia proposta, mantendo o aparato fechado.

Para uma melhor interpretação das informações e uma avaliação minuciosa dos dados, foi aplicada a análise por componentes principais (PCA). As duas primeiras componentes principais explicaram 98,25% da variância total dos dados originais. Essas informações podem ser observadas na Figura 2.

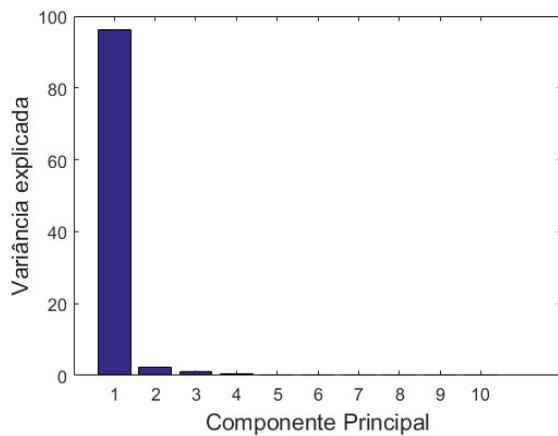


Figura 2. Quantidade de variância encontrada em cada componente principal.

A projeção das amostras no subespaço formado pelas duas primeiras componentes (Figura 3) mostra um comportamento muito diferente para os dois tipos de ensaios (Fechado e Aberto). Verificou-se que na metodologia atual uma variabilidade muito menor quando comparadas às análises da metodologia proposta.

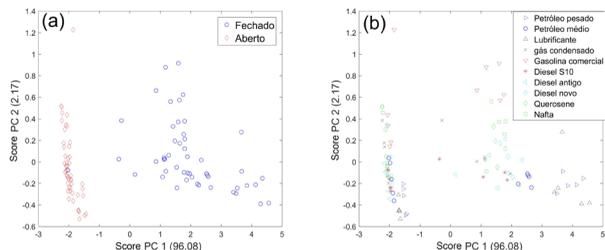


Figura 3. Gráfico dos scores PC1 x PC2 correspondentes às amostras utilizadas.

Uma explicação para tal acontecimento pode estar na obtenção do *background*. Em todos os ensaios antes de obter o espectro da amostra é coletado um *background* do ar atmosférico, que é realizada para ser subtraído do espectro da amostra. Quando a amostra líquida é fechada um menor caminho óptico para a radiação é encontrado, logo ocorre a subtração do *background* de uma amostra que não está em contato com o ar atmosférico. Isso pode ser corroborado através da absorvância negativa por volta de 2000 e 2200 cm^{-1} , região de absorção do CO_2 .

O efeito não ocorre nas amostras sólidas, pois o procedimento evita o espalhamento da radiação, além de haver ar atmosférico entre as minúsculas partículas dos sólidos.

Conclusões

Por meio do estudo, constatou-se que a metodologia já aplicada, utilizando o aparato aberto, foi considerada melhor por apresentar uma menor variabilidade nos espectros quando comparada à metodologia proposta, utilizando o aparato fechado. Também foi possível observar que a coleta do *background* do espectro já é suficiente para minimizar a ação dos possíveis interferentes devido à radiação externa e o ar atmosférico durante a análise.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus. Agradeço à UFES e ao LabPetro por terem permitido a realização dos trabalhos.

Referências Bibliográficas

1. Thomas, J. E. Fundamentos da engenharia do petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 p.
2. Filgueiras, P. R. Determinação da composição de blends de petróleos utilizando FTIR-ATR e calibração multivariada. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
3. Dias, J. C. M. Estudo exploratório das propriedades de caracterização de petróleos brasileiros. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

4. Rainha, K. P. Estudo de alguns parâmetros físico-químicos de petróleos utilizando modelagem multivariada associada a espectroscopia no infravermelho. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, **2014**.
5. Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. Journal of the Brazilian Chemical Society, 14, 198-219, **2003**.
6. Skoog, D. A., West, D. M.; Holler, F.J.; Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8ª. São Paulo: Cengage Learning, **2006**. 1000 p.

Victor G. K. S. Cardoso^{1*},
Laine B. Pereira² & Paulo R.
Filgueiras¹

¹ Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES. Avenida Fernando Ferrari, 514 – Goiabeiras – 29075-910, Vitória – ES, Brasil.

² Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES. Avenida Fernando Ferrari, 514 – Goiabeiras – 29075-910, Vitória – ES, Brasil.

*E-mail: victor.cardoso@aluno.ufes.br

Avaliação da Porosidade em Polímeros Monolíticos de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno (MMA-DVB)

Victor M. Cardoso, Thales André O. Paula, Rafael B. de Sousa, Maria L. Rossi, Maísa B. Costa, Valmir J. da Silva & Denilson Rabelo

Os polímeros monolíticos são uma classe de materiais que tiveram um crescimento acelerados nos últimos anos. A porosidade desses materiais é determinada pelo tipo de diluente inerte pelo grau de diluição utilizado em sua preparação. Neste contexto, o presente trabalho utilizou diluentes solvatantes e não solvatantes para as cadeias do polímero, bem como dois graus de diluição, para produzir polímeros monolíticos de MMA-DVB, com diferentes áreas superficiais, características morfológicas e porosidades. Os diluentes não solvatantes e um elevado grau de diluição, produziram polímeros com elevada área superficial e maior volume de poros. Os diluentes não solvantes e com menor grau de diluição, produziram polímeros com menor área superficial e menor volume de poros, mostrando que, tanto o tipo de diluente, quanto o grau de diluição são parâmetros que influenciam a porosidade desses materiais.

Palavras-chave: *Polímeros Monolíticos; Porosidade; Diluentes Inertes; Grau de Diluição.*

Monolithic polymers are a class of materials that has grown rapidly in recent years. Porosity these materials is determined by type of inert diluent and degree of dilution. Thus, the present work used solvating and non-solvating diluents for the polymer chains, as well as two degrees of dilution, to produce monolithic polymers of MMA-DVB, with different surface areas, morphological characteristics and porosities. The non-solvating diluent and higher degree of dilution, yielded polymers with higher surface area and higher volume of pores. The solvating diluent and less degree of dilution, yielded polymers with lower surface area and lower pore volume, showing that both the type of diluent and the degree of dilution are parameters that influence the porosity of these materials.

Keywords: *Monolithic Polymers, Porosity, Inert Diluents, Degree of Dilution.*

Introdução

Nas últimas décadas, a classe dos polímeros monolíticos tem recebido bastante atenção de um grande número de pesquisadores, visto que, possuem ampla variedade de aplicações, que vão desde o tratamento de água até a separação de biomoléculas (NISCHANG; CAUSON, 2016).

Os polímeros monolíticos podem ser sintetizados com pela mistura do agente iniciador, com monômeros específicos e diluentes apropriados, seguido da polimerização *in situ*, em molde fechado (template), como por exemplo, uma coluna capilar ou um dispositivo com canais microfluídicos (ARRUA et al., 2012) ou ainda um recipiente de vidro, que tem a função de conceder ao polímero, o formato desejado.

Um fator de grande influência nas propriedades físico-química dos polímeros, de um modo geral, é o sistema diluente dos monômeros. A morfologia é modificada pela polimerização dos monômeros na presença de compostos inertes que são conhecidos como diluentes. Estes são classificados de acordo com a afinidade termodinâmica pelo copolímero como solvatantes e não solvatantes. Os solvatantes, geram polímeros do tipo gel ou com baixo volume de poros, os não solvatantes geram polímeros macroporosos. Assim, é de acordo com o tipo de diluente utilizado que acontece uma maior ou menor separação de fases, sendo que a quantidade do mesmo e de ligações cruzadas, também influenciam em tal característica (OKAY, 2000). Os diluentes inertes atuam como agentes formadores de poros e exercem grande importância na criação da estrutura porosa dos polímeros monolíticos reticulados.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo a avaliação da porosidade de polímeros monolíticos porosos, sintetizados a partir de metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB).

Metodologia

As sínteses dos polímeros monolíticos à base de metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB) foram feitas por meio de polimerização em massa, utilizando um molde (template) cilíndrico de vidro. Em cada uma das

sínteses, foi utilizado o peróxido de benzoíla (BPO), como agente iniciador, enquanto etanol, ciclo-hexano e metilvinil-cetona foram empregados como agentes porogênicos.

Nas reações de síntese, variou-se a proporção volumétrica entre os monômeros, em níveis de 75 e 85%, enquanto o grau de diluição teve uma variação de 100 e 150%. Cada mistura reacional, empregada na preparação dos polímeros, foi preparada adicionando-se 0,157 g de BPO em um erlenmeyer de 125 mL, seguido da adição de 0,75 mL de DVB e 0,25 mL de MMA e 0,85 mL de DVB e 0,15 mL de MMA para obter as proporções volumétricas de 75 e 85%, respectivamente. Para a obtenção de cada polímero monolítico, foram adicionados 1,0 e 1,5 mL de cada diluente: etanol, ciclo-hexano e metilvinil-cetona, para obter, respectivamente, os graus de diluição de 100 e 150%. Em seguida, cerca de 0,7 mL de cada uma das misturas reacionais foram transferidas para um molde cilíndrico de vidro, com uma capacidade volumétrica aproximada de 5,0 mL, que foi lacrado e aquecido em estufa, a uma temperatura de 343 K, por um período de 24 horas. Após este tempo, os tarugos dos polímeros foram retirados do molde, purificados com água e etanol, deixados em repouso em etanol comercial por 3 horas e secos em estufa a 323 K por 24 horas. Os polímeros monolíticos obtidos foram caracterizados por medidas de área superficial, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR/ATR) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Resultados e Discussão

As condições de síntese utilizadas produziram polímeros monolíticos de MMA-DVB porosos com formato padronizado pelo molde, na forma de tarugos cilíndricos, com altura média de 1,1 cm e diâmetro médio de 0,7 cm, bem como estruturas morfológicas características de materiais porosos, pois são opacos e não permitem passagem de luz visível, o que indica a presença de macroporos nestes polímeros (OKAY, 2000). Isto foi possível, devido à ação dos agentes porogênicos, que atuaram como diluentes inertes na síntese dos polímeros.

As diferentes condições de sínteses produziram polímeros monolíticos com resistência mecânica variável, sendo o produzido com etanol e grau de diluição de 100%, o que apresentou uma maior resistência mecânica, ao passo que o sintetizado com ciclo-hexano e metil-vinil-cetona e com grau de diluição de 150%, resistência mecânica menor. Por outro lado, a análise das propriedades texturais e de MEV, mostraram que o polímero monolítico sintetizado com etanol e com grau de diluição de 150%, apresentou maior área superficial específica e maior volume de poros, que aqueles sintetizados com ciclo-hexano e metil-vinil-cetona, indicando que, o fato do etanol ser um diluente não solvantes para as cadeias do polímero, permitiu uma maior separação de fase e foi capaz de formar estruturas porosas com maior área superficial e maior volume de poros, enquanto que, o ciclo-hexano e a metil-vinil-cetona são diluentes com características intermediárias para as cadeias do polímero e formaram estruturas com menor área superficial e menor volume de poros.

Estas características foram comprovadas pelas curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 1) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos, pode-se observar como o tipo de diluente e o grau de diluição interferiram diretamente na morfologia, na resistência mecânica e na porosidade dos polímeros monolíticos de MMA-DVB, como encontra-se resumido na Tabela 1.

Tabela 1. Influência dos diluentes e do grau de diluição nas propriedades texturais dos polímeros monolíticos de MMA-DVB.

Diluentes	Grau de Diluição (%)	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)
Etanol P. A.	100	423,5	0,25
Etanol P. A.	150	554,95	0,35
Ciclo-hexano	100	298,37	0,18
Ciclo-hexano	150	328,7	0,22
Metil-vinil-cetona	100	187,18	0,10
Metil-vinil-cetona	150	202,6	0,13

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os polímeros monolíticos de MMA-DVB com os diferentes diluentes (Figura 1) apresentaram um perfil bastante semelhante, visto que, as curvas indicam que os polímeros produzidos apresentam características de materiais meso e macroporosos (isotermas do tipo V), uma vez que, as três isotermas apresentam histerese típica desses materiais.

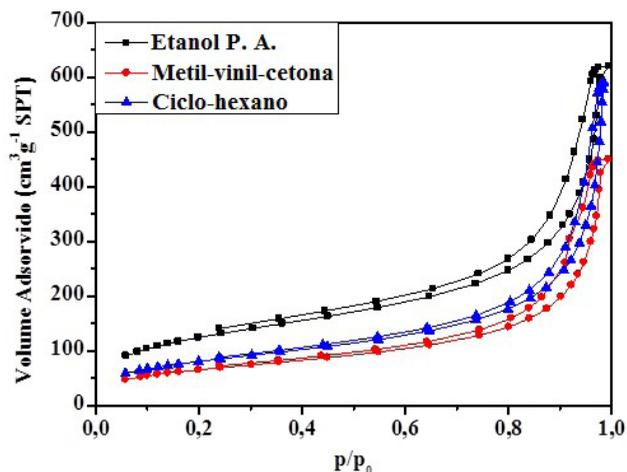


Figura 1. Isotermas de Adsorção e dessorção de nitrogênio para os polímeros monolíticos MMA-DVB, sintetizados com diferentes diluentes.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que os polímeros monolíticos de MMA-DVB, apresentaram formato definido pelo molde e com resistência mecânica variável, conforme o diluente e o grau de diluição empregados. Os polímeros preparados com etanol apresentaram menor resistência mecânica, mas maior área superficial e maior volume de poros. Já o ciclo-hexano e a metil-vinil-cetona, produziram polímeros com menor área superficial e menor volume de poros, confirmando que o diluente e o grau de diluição empregados, interferiram na resistência mecânica e na porosidade dos polímeros sintetizados.

Agradecimentos

Os Autores agradecem ao BIT/UEG, EDITAL CCB 002/2016, o IQ da UFG pelas análises de área superficial, ao LabMic pelas análises de MEV e a Coremal pela doação dos monômeros.

Referências Bibliográficas

1. Arruda, R. Dario; TALEBI, Mohammad; CAUSON, Tim J.; HILDER, Emily F. Review of recent advances in the preparation of organic polymer monoliths for liquid chromatography of large molecules. *Analytica Chimica Acta*, v. 738, p. 01-12, **2012**.
2. Nischang, Ivo; Causon, Tim J. Porous polymer monoliths: From their fundamental structure to analytical engineering applications. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, v. 75, p. 108-117, **2016**.
3. Okay, O. Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 711-779, **2000**.

Victor M. Cardoso¹, Thalles
André O. Paula¹, Rafael B. de
Sousa¹, Maria L. Rossi¹, Maísa
B. Costa¹, Valmir J. da Silva^{1*}
& Denilson Rabelo²

¹Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET-UEG), Anápolis-GO.

²Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG), Goiânia-GO.

*E-mail: valmir.silva@ueg.br.

Polimorfismo Químico: Panorama Legislativo e Aplicação Farmacêutica

Marina Teodoro, Jean M. F. Custodio & Hamilton B. Napolitano

O mercado brasileiro de medicamentos é regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que normatiza e controla a fabricação, distribuição e comercialização de remédios em todo o território nacional. Além disso, a ANVISA teve que estabelecer normas para as leis de genéricos e patentes coexistirem de forma que, após passada fase de validade das patentes, outras empresas possam criar genéricos de igual qualidade ao medicamento de referência. Nesse cenário, destacam-se os polimorfos, que são diferentes formas cristalinas de um mesmo composto molecular, sendo os fármacos mais abordados quando considerada a regulamentação abordada pela ANVISA. Esse artigo tem como objetivo a apresentação de todos os parâmetros legais envolvidos na produção e comercialização de polimorfos e genéricos e fármacos e, a fim de exemplificação, serão apresentados os principais polimorfos do fármaco comercializado diclofenaco.

Palavras-chave: *Patentes; Polimorfismo; Genéricos.*

The Brazilian market for medicines is regulated by the Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), which regulates and controls the manufacture, distribution and sale of medicines throughout the country. In addition, ANVISA had to establish standards for generic and patent laws to coexist so that, after the patent validity phase, other companies could create generics of the same quality as the reference drug. Thus, we highlight the polymorphs, which are different crystalline forms of the same molecular compound, being the drugs most approached when considering the regulation addressed by ANVISA. This article aims to present all the legal parameters involved in the production and commercialization of polymorphs and generics and drugs and, for exemplification, the main polymorphs of the drug marketed diclofenac will be presented.

Keywords: *Patents; Polymorphism; Generic.*

Introdução

A edição da legislação que regulamentou a fabricação e venda de medicamentos genéricos foi um avanço social para o Brasil. Ao permitir a utilização da fórmula de medicamentos de referência para a fabricação de produtos de qualidade e baixo custo, o Estado propiciou à população acesso a tratamentos anteriormente impraticáveis pelo custo.

Por outro lado, o legislador protegeu o produtor de inovações farmacêuticas, ao conceder, por meio da lei de patentes e por um determinado período, a exclusividade da comercialização da invenção. Essa situação trouxe dificuldades iniciais quanto à formulação dos produtos, uma vez que muitos detentores de patentes dificultaram a passagem de formulação correta dos medicamentos de referência, objetivando embarçar a entrada de concorrentes genéricos no mercado. Essa realidade foi corrigida pelos órgãos de controle e regulação, com o estabelecimento de critérios bem definidos para as pesquisas e divulgação de resultados, inclusive com a padronização de variáveis.

Legislação Federal Sobre Patentes/Genéricos

A propriedade intelectual é o conjunto de direitos que assiste uma determinada pessoa, empresa ou entidade por conta de sua atividade criativa. Pode dizer respeito a produções artísticas, literárias e científicas, abrangendo invenções, desenhos industriais, programas de computador, ou qualquer coisa produzida pela inteligência humana. A grosso modo, há duas categorias distintas: direitos de autor e propriedade industrial, nas quais estão inseridas as patentes. As patentes são uma vantagem concedida pelo Estado a fim de se bonificar o esforço para chegar a invenção de algo novo, que tenha aplicabilidade industrial. Como contrapartida o detentor da patente deve tornar público o conhecimento básico que define a sua novidade a fim de que sirva de colaboração para futuras inovações.

No Brasil, o processo de registro de patentes é feito junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual

(INPI), segundo determinação expressa da Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996. Na mesma lei, o art. 229C prevê que os produtos farmacêuticos deverão ter prévia anuência da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para comercialização. Nota-se que se trata de bem engendrada burocracia a fim de barrar a entrada no mercado de produtos que não tenham sido suficientemente testados e aprovados por rígidos sistemas de controle.

A ANVISA define o medicamento como sendo “um produto farmacêutico, tecnicamente obtido ou elaborado, com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico” (ANVISA, 2009). A lei nº 9.787, de 10 de fevereiro de 1999, estabelece a existência de três modalidades de medicamentos: os de referência, os genéricos e os similares. Os de referência são os produtos inovadores, criados partir de novas substâncias produzidas em laboratório e aprovados pelos órgãos de registro federal para serem comercializados.

O medicamento genérico é o que contém o mesmo princípio ativo, dose e propriedades do medicamento de referência. Ele somente passa a ser produzido após findo o prazo de vencimento de proteção da patente do produto de referência. Os genéricos são remédios similares aos medicamentos de referência (BRASIL, 1999).

Polimorfismo e Patentes

Polimorfismo é a habilidade de uma substância existir no estado sólido com, no mínimo, duas estruturas cristalinas diferentes, rearranjando seus átomos. Por consequência, cada polimorfo é uma fase cristalina distinta (Haleblian & Mccrone, 1969). Apresentam diferenças físico-químicas embora tendam a uma mesma finalidade. Como a definição do que é polimorfo é ambígua e sujeita a entendimentos diversos, o polimorfismo de medicamentos gera controvérsias quando se interpreta o conteúdo de uma patente, o que é utilizado como estratégia pelos detentores de patentes para impedir e retardar a entrada de concorrentes genéricos no mercado.

Trata-se, portanto, de fenômeno impactante para a indústria farmacêutica por influenciar diretamente a

qualidade dos medicamentos, sobretudo dos genéricos. As agências reguladoras têm atuado de forma a minimizar os riscos à população, exigindo, para o registro de medicamentos de fármacos novos ou genéricos, estudos que comprovem o monitoramento e o controle de qualidade das formas cristalinas existentes.

No Brasil, a ANVISA exige para o registro de medicamentos genéricos, similares ou inovadores informações detalhadas sobre os prováveis polimorfos e, necessariamente a metodologia analítica para a sua determinação (Brasil, 2003a, 2003b) tanto na matéria-prima como no produto. Como a legislação permite o registro de até três fabricantes do princípio ativo para cada medicamento, é feita uma avaliação técnica criteriosa, tanto pelo laboratório fabricante como pela agência reguladora, sobre possíveis diferenças na matéria-prima adquirida e dos impactos relacionados ao polimorfismo.

Regulamentação da Anvisa Sobre o Assunto

No âmbito da ANVISA são editadas RDCs - Resoluções Da Diretoria Colegiada, que são normatizações sobre vários tipos de produtos. No caso específico dos polimorfos, nos interessam as RDCs 166 e 167.

Ambas dispõem sobre a validação de métodos analíticos, isto é, trazem os métodos analíticos empregados em insumos farmacêuticos, medicamentos e produtos biológicos em todas as suas fases de produção. Com essas resoluções a ANVISA estabelece que “os métodos analíticos aplicados aos produtos sob investigação utilizados em ensaios clínicos devem ter sua adequabilidade demonstrada de acordo com [as normas da resolução]” e qualquer abordagem diferente deve ser justificada. Mais especialmente, a resolução exige que os dados relevantes obtidos durante a condução da validação analítica, e as fórmulas utilizadas para cálculo sejam protocoladas junto com a petição de interesse ante a ANVISA, o que implica na transparência quanto à metodologia de validação e ocorrência de polimorfismo em fármacos.

Essa padronização é de suma importância sobretudo

para o mercado dos genéricos. Diante de estudos bem delimitados e de resultados que seguem as determinações da ANVISA, uma empresa que deseje desenvolver um medicamento genérico tem diretrizes para criação de fármacos seguros, já que estará seguindo a formulação adequada.

Medicamentos Genéricos

A promulgação da lei 9.787/99 – lei de genéricos – foi o resultado de ações do Ministério da Saúde e da, então recém-criada, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para aumentar o acesso da população ao tratamento medicamentoso e reduzir o preço dos medicamentos (BRASIL, 1999a). A lei nº 9.787 estabeleceu normas técnicas para o registro de medicamentos, baseando-se em normas já existentes em países como Estados Unidos, Canadá e pela Comunidade Europeia (ARAÚJO, 2010).

Objetivando a redução dos custos com saúde no país, a lei dos genéricos determinou que a aquisição de medicamentos e até mesmo as prescrições médicas, no Sistema Único de Saúde (SUS), passassem a ser feitas usando a denominação do princípio ativo. Também nas compras públicas se prevê a compra preferencial de genéricos, quando o preço e demais condições forem favoráveis.

Aplicação Farmacêutica: Diclofenaco

O diclofenaco é um fármaco anti-inflamatório não esteroide (AINE) que possui boa ação analgésica. Dentre os nomes comercialmente conhecidos, destacam-se: Cambia®, Cataflam®, Diclac®, Diclo P®, Voltaren®, Zorvolex® e Zipsor®. A fim de analisar os polimorfos conhecidos desse fármaco, foi feita uma busca no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) e os dados encontrados foram comparados entre si.

Embora a busca no CCDC tenha retornado 11 diferentes depósitos para o diclofenaco, verificou-se que tais depósitos estão distribuídos em quatro polimorfos de código SIKLIH, SIKLIH2, SIKLIH4 e SIKLIH5. Desses 4 polimorfos, dois

são do sistema cristalino monoclinico e grupo espacial C2/c e apresentam métricas $a = 20,278$ e $20,291$ Å; $b = 6,987$ e $6,995$ Å; $c = 23,265$ e $20,114$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 125,64^\circ$ e $109,66^\circ$ para SIKLIH e SKILIH5, respectivamente. Um terceiro polimorfo, o SIKLIH, também pertence ao sistema monoclinico, mas possui grupo espacial P21/c, com métricas $a = 8,384$ Å; $b = 10,898$ Å; $c = 14,882$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 92,76^\circ$. Por fim, o último polimorfo encontrado tem código SIKLIH4 e cristalizou-se sob o sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pcan. Sua cela unitária tem dimensões $a = 7,082$ Å; $b = 17,256$ Å; $c = 23,607$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A seguir, são apresentadas as representações ORTEP de todos os polimorfos:

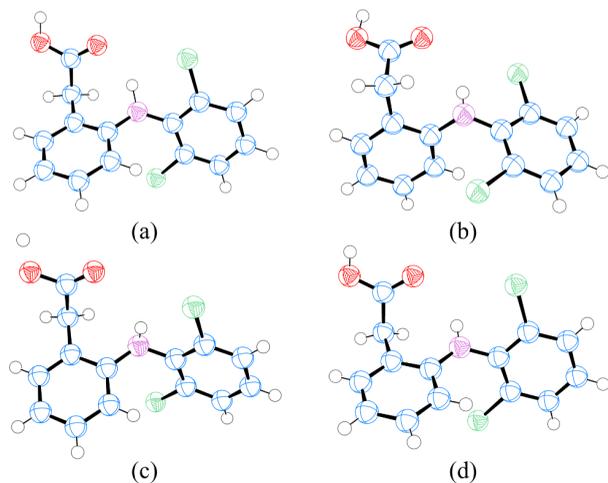


Figura 1. Representações ORTEP dos polimorfos SIKLIH (a), SIKLIH2 (b), SIKLIH4 (c) e SIKLIH5 (d) com elipsoides a 60% de probabilidade. Hidrogênios são representados como esferas de raio arbitrário.

Embora os polimorfos sejam visualmente semelhantes, mudanças sutis em suas conformações podem afetar seu desempenho farmacológico, no que diz respeito desde a estabilidade quanto ao reconhecimento molecular em biomoléculas. Tomando como ponto de referência o anel aromático não-clorado, a principal diferença conformacional nos polimorfos se dá pela configuração dos ligantes carboxila, do hidrogênio da amina e do anel

clorado. Os polimorfos SKILIH, SKILIH4 e SKILIH5 adotam uma conformação na qual o grupo carboxila e o hidrogênio encontram-se projetados para fora do plano e o aromático clorado tem uma rotação anti-horária. Tal configuração é invertida para SKILIH2. Todos os polimorfos monoclinicos são estabilizados por ligações de hidrogênio fortes intramoleculares (envolvendo o hidrogênio da amina e a carbonila) e intermoleculares com um arranjo esperado para ácidos carboxílicos. Em contrapartida, devido à conformação do único polimorfo ortorrômbico, o mesmo apresenta apenas uma ligação de hidrogênio, o que pode resultar em uma menor estabilidade. A Figura 2 sumariza os empacotamentos cristalinos dos polimorfos encontrados para o diclofenaco, evidenciando as diferenças em seus arranjos supramoleculares.

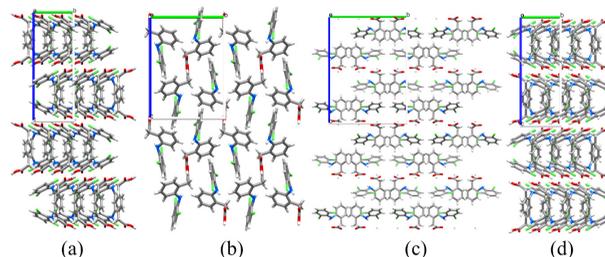


Figura 2. Empacotamentos cristalinos de SIKLIH (a), SIKLIH2 (b), SIKLIH4 (c), e SIKLIH5 (d)

Conclusão

A edição da lei dos genéricos ampliou o acesso da população aos medicamentos, representando verdadeiro avanço social. A criação de órgãos de regulação como a ANVISA, que passaram a controlar de forma mais rigorosa e com critérios técnicos bem definidos o desenvolvimento e fabricação de remédios, é um dos fatores que contribuíram para o sucesso dessa empreitada. Dentro desse contexto, a própria indústria farmacêutica modificou suas práticas, atuando de forma mais objetiva na questão das patentes e possibilitando a diminuição de preços com os remédios similares. A apresentação dos principais polimorfos do

fármaco diclofenaco, amplamente comercializado devido à sua ação anti-inflamatória, corroborou a importância de toda a regulamentação legal apresentação para os polimorfos e genéricos.

Referências

1. Araújo, L. U.; Albuquerque, K. T.; Kato, K. C.; Silveira, G. S.; Maciel, N. R.; Spósito, P. A.; Barcellos, N. M. S.; Souza, J.; Bueno, M.; Storpirtis, S. Medicamentos genéricos no Brasil: panorama histórico e legislação. *Rev. Pan. de Salud Publica. Ouro Preto*, v. 28, n. 6, p. 480-492; **2010**.
2. Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Medicamentos Genéricos: oriente-se. Cartilha. Brasília, DF. **1999a**.
3. _____, Lei nº. 9.787, de 10 de fevereiro de 1999. Altera a Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976, que dispõe sobre a vigilância sanitária, estabelece o medicamento genérico, dispõe sobre a utilização de nomes genéricos em produtos farmacêuticos e dá outras providências. *Diário Oficial da União. Brasília, DF*. 10 fev. **1999**.
4. Diclofenac. MedlinePlus. Disponível em: <https://medlineplus.gov/druginfo/meds/a689002.html> acesso em 19 de março de **2018**
5. Haleblan J. Characterization of habits and crystalline modification of solids and their pharmaceutical applications. *J Pharm Sci*. **1975**;64(8):1269-88.

Marina Teodoro^{1*}, Jean M. F. Custodio² & Hamilton B. Napolitano¹

¹ Centro Universitário de Anápolis, Anápolis-GO, Brasil

² Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, Brasil

*E-mail: marinastj@gmail.com

O Impacto do Ensino dos Conceitos de Mecânica Quântica na Graduação em Química

A química quântica pode ser considerada uma das maiores realizações da ciência moderna podendo ser equiparada aos grandes desenvolvimentos científicos do século XX, como a descoberta do código genético e a relatividade geral. A química quântica é capaz de explicar fenômenos de interesses da química fundamental, como bandas espectrais dos compostos químicos, assim como, fenômenos de interesse tecnológicos como supercondutividade e superfluidez. Seus conceitos iniciais datam de 1900, levando a uma revolução no modo clássico de se pensar e de fazer química. Os primeiros argumentos teóricos e o aparato matemático da mecânica quântica foram majoritariamente desenvolvido por físicos (Max Planck, Niels Bohr, Louis de Broglie, Albert Einstein e Erwin Schrödinger) entretanto, os novos conceitos não-convencionais propostos nesta área foram rapidamente assimilados pelos químicos (Linus Pauling, Robert Sanderson Mulliken, Erich Hückel e Henry Eyring) promovendo grandes realizações para o entendimento do mundo molecular. Desta a forma, pode-se indagar: Quais conceitos de mecânica quântica são fundamentais para a evolução do pensamento moderno em química para um graduando? A estrutura da mecânica quântica é bastante ampla e complexa, entretanto, pode-se destacar dois conceitos que fazem parte da essência da química moderna: i) a quantização de propriedades microscópicas, isto é, a discretização de parâmetros moleculares, característica inerente ao aprisionamento de partículas mediante campos de potencial moleculares; e o ii) caráter probabilístico, no qual limita a possibilidade de determinar com exatidão

certas propriedades das partículas simultaneamente, característica inerente ao comportamento ondulatório da matéria. Estes dois conceitos promoveram uma revolução na compreensão do mundo atômico, fornecendo explicações robustas na forma como os átomos se estabilizam e como estes interagem durante um processo reativo.

Dentro deste contexto, vale indagar: Como estes conceitos e tantos outros inerentes a mecânica quântica podem ser correlacionados com as disciplinas básicas de graduação em química? Nos livros clássicos de graduação em química, estes conceitos estão permeados nos vários ramos disciplinares: i) Química Geral – estabilidade da estrutura atômica mediante a ideia de quantização energética e o caráter probabilístico dos elétrons levando a construção de orbitais, a periodicidade da tabela periódica proposta por Moseley através da correlação de orbitais atômicos com bandas espectrais, a formulação de teorias de ligação química (Ligação e Valência e Orbital Molecular) a partir da combinação matemática de orbitais atômicos; ii) Química Orgânica e Inorgânica - compressão dos canais reativos de uma reação química a partir do vínculo da sobreposição de orbitais moleculares e o estado energético de compostos moleculares, definido a partir da superfície de energia potencial, com conseqüente identificação de estados de transição; iii) Termodinâmica e Cinética Química – Correlação da espontaneidade e da velocidade de processos químicos a partir de propriedades energéticas (Energia Livre de Gibbs e Energia de Ativação) obtidas através da superfície de energia potencial. Também é

possível explicar os efeitos isotópicos e alta reatividade a baixas temperaturas, utilizando os conceitos quânticos de tunelamento (penetração de uma barreira energética por uma partícula mesmo possuindo energia insuficiente para sobrepô-la) e de energia de ponto-zero (consequência imediata do princípio da incerteza de Heisenberg devido o movimento vibracional de moléculas) e; iv) Análise Instrumental, que permite a análise e caracterização de sistemas moleculares utilizando técnicas de Infra-vermelho, UV-Visível, Absorção-Emissão atômicas e Ressonância Magnética Nuclear. A compreensão dessas técnicas só são possíveis a partir do conceito de quantização de parâmetros energéticos a nível atômico, levando a percepção de bandas espectrais a nível macroscópico.

Um entendimento abrangente da mecânica quântica, carece de um pesado aparato matemático, então surge o seguinte questionamento: Para o nível de graduação em química qual deve ser o balanço entre o aprofundamento de formulações matemáticas e a inserção de conceitos de mecânica quântica? Este questionamento torna-se pertinente, uma vez que muitos graduandos ainda tem uma visão pessimista em relação a disciplina de química quântica, tomando a disciplina como um amontoado de equações diferenciais com resoluções de alta complexidade e vendo a mesma como inútil e/ou apenas como um elemento que vem a dificultar a obtenção de seu diploma. As formulações matemáticas utilizadas, mesmo sendo importantes, muitas vezes pode se tornar tediosa para o aprendizado de química quântica. Tomando-se como exemplo o caso da solução do oscilador harmônico, tópico essencial na disciplina de química quântica que permite a compressão da técnica espectroscópica no Infra-vermelho, carece de certo manuseio e artifícios matemáticos de séries de potência para a solução de equações diferenciais (método de Frobenius). As etapas da solução e ensino deste problema é demorada e complexa em um primeiro momento, entretanto necessária, pois apresenta conceitos matemáticos (polinômios de Hermite) que tornará a solução posterior do átomo de hidrogênio mais intuitiva e rápida. O método de Frobenius será aplicável novamente (polinômios de Laguerre e Legendre) economizando

tempo que pode ser capitalizado para o aprofundamento do conceito de orbitais atômicos e formalização de esquemas de distribuição eletrônica em sistemas polietrônicos. Desse ponto de vista, a nível de graduação o aparato matemático pode ser tomado como ferramenta e não como força motriz para o aprendizado de química quântica.

Uma vez que estes conceitos são transversais nas várias disciplinas da graduação em química, quais são as consequências de um formando (licenciado, bacharel e tecnológico) no mercado de trabalho que não possui os conceitos de mecânica quântica? É difícil imaginar que uma ciência que está bem fundamentada a mais de um século pode ser vista como negligenciável para a formação de um químico. Parafrasear um dos grandes pensadores da mecânica quântica, Paul Dirac, torna esta constatação ainda mais inquietante: "...grande parte da física e toda a química pode ser completamente conhecida... a partir de métodos práticos de mecânica quântica...". Considerando que a mecânica quântica é a alma da química moderna, é certo que ao lançar químicos no mercado de trabalho que não possuam pensamento quântico, cria um efeito danoso ao disponibilizar educadores que criarão um círculo de difusão de conceitos clássicos e ultrapassados em química, e também ao limitar o poder de solução dos problemas enfrentados no mercado de trabalho do químico tecnológico. O químico sem fundamentos quânticos acaba fomentando o empirismo químico de August Conte que atestava: "Toda tentativa de empregar métodos matemáticos no estudo de questões químicas deve ser considerada profundamente irracional e contrária ao espírito químico ... Se a análise matemática já tivesse um lugar proeminente na química - uma aberração, que é felizmente quase impossível - seria uma degeneração rápida e generalizada dessa ciência." Pode-se supor que um educador em química do ensino básico que tivesse seu conhecimento químico limitado a conceitos clássicos ficaria facilmente acuado em responder questões mais aprimoradas de discentes com intelecto mais aguçados em ciências naturais. Ou ainda, não seria possível esperar respostas convincentes de um tecnólogo que estivesse vinculado ao setor produtivo a indagações de órgãos de controle quando produtos químicos

manufaturados (medicamentos, alimentos, cosméticos, entre outros) apresentassem eficácia discrepante daquilo que é exigido por lei.

Certo de que a mecânica quântica é um tópico de extrema importância para a compreensão da química e da necessidade de se avançar em mecanismos de ensino da mesma a nível de graduação, deixamos a seguinte provocação. No papel de professores e pesquisadores, qual a nossa parcela de responsabilidade e de contentamento ao fomentar a formação de um químico com cultura química a nível dos modelos atômicos de: i) Dalton, limitado a compressão de cálculos estequiométricos; ii) Thomson, com um mero avanço em problemas químicos que envolvem eletricidade (eletroquímica); iii) Rutherford e Borh, com alguns avanços nos conceitos da velha mecânica quântica ficando limitados a átomos hidrogenóides ou iv) a visão de Schrödinger e Born, o qual incorpora todos os modelos prévios e pavimenta o avanço no estado da arte em química?

Devido aos esforços dos organizadores e como estímulo para os participantes, estas notas foram escritas para compor a coleção de artigos apresentados na ocasião do ‘XXXVI Encontro Nacional dos Estudantes de Química’ em Goiânia- GO em janeiro de 2018. Gostaria de agradecer as frutíferas discussões com os professores Kleber Mundim (UnB), Freddy Guimarães (UFG), Ademir Camargo (UEG) e Nayara Dantas (SENAI).

Valter H. Carvalho-Silva^{1*} &
Lílian T. F. M. Camargo²

¹Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Caixa Postal 459, 75001-970, Anápolis, Goiás, Brasil

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Campus Anápolis, CEP 75131-457, Anápolis-GO, Brasil.

*E-mail: fatioleg@gmail.com

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, o texto deverá satisfazer às seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
 - ▶ Conter, no máximo, 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc.;
 - ▶ Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
 - ▶ Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
 - ▶ Título com, no máximo, 20 palavras;
 - ▶ Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;
- ▶ As figuras, tabelas, esquemas etc. devem ser colocados após as referências e devidamente identificados. Se escaneados, devem ser em alta resolução (800 dpi/ bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviados com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).

- ▶ As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

- ▶ A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o *abstract* do trabalho;

- ▶ As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:
 1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. **1990**, 67, 518.
 2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, 19, 708.
 3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, 7, 123;
 4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova **2001**, 24, 473.
 5. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.
 6. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

- ▶ Espaço duplo entre linhas;

- ▶ Fonte: *Times New Roman* 12;

- ▶ A linguagem empregada deve ser atual. Isso implica a não utilização de termos, tais como: destarte, outrossim, descrever-se-á.

- ▶ O texto deve apresentar discurso impessoal, ou seja, expressões, tais como: constatamos, verificamos, utilizamos devem ser substituídas por constatou-se, foi verificado, utilizou-se.

- ▶ Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site www.rpqsenai.org.br. Maiores informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: revistapq.senai@sistefieg.org.br.

SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS QUE SE ENCAIXAM NA INDÚSTRIA

