

**HORIZONTES CIENTÍFICOS DA UFT:
REFLEXÕES DO XX SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA (PIBIC)
Ciências Exatas e da Terra
Volume 1**

**THIAGO NILTON ALVES PEREIRA
RUHENA KELBER ABRÃO
JOSÉ DE OLIVEIRA MELO NETO
VÂNIA DE PAULA NEVES
LÚCIA MORAES E SILVA
ANA JÚLIA CAMPOS VIEIRA
(ORG)**

HORIZONTES CIENTÍFICOS DA UFT:
REFLEXÕES DO XX SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA (PIBIC)
Ciências Exatas e da Terra
Volume 1



THIAGO NILTON ALVES PEREIRA
RUHENA KELBER ABRÃO
JOSÉ DE OLIVEIRA MELO NETO
VÂNIA DE PAULA NEVES
LÚCIA MORAES E SILVA
ANA JÚLIA CAMPOS VIEIRA
(ORG)

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

THIAGO NILTON ALVES PEREIRA
RUHENA KELBER ABRÃO
JOSÉ DE OLIVEIRA MELO NETO
VÂNIA DE PAULA NEVES
LÚCIA MORAES E SILVA
ANA JÚLIA CAMPOS VIEIRA

HORIZONTES
CIENTÍFICOS DA UFT:
REFLEXÕES DO XX
SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA (PIBIC)

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
VOLUME 1

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

THIAGO NILTON ALVES PEREIRA
RUHENA KELBER ABRÃO
JOSÉ DE OLIVEIRA MELO NETO
VÂNIA DE PAULA NEVES
LÚCIA MORAES E SILVA
ANA JÚLIA CAMPOS VIEIRA

HORIZONTES CIENTÍFICOS DA UFT: REFLEXÕES DO XX SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC)

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
VOLUME 1

1ª Edição
Volume 1
PALMAS
2025

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Universidade Federal do Tocantins

Editora da Universidade Federal do Tocantins - EDUFT

Reitor

Luís Eduardo Bovolato

Vice-reitora

Marcelo Leineker Costa

Pró-Reitor de Administração e
Finanças (PROAD)

Carlos Alberto Moreira de Araújo

Pró-Reitor de Avaliação e
Planejamento
(PROAP)

Eduardo Andrea Lemus Erasmo

Pró-Reitor de Assuntos Estudantis
(PROEST)

Kherlley Caxias Batista Barbosa

Pró-Reitora de Extensão, Cultura e
Assuntos Comunitários (PROEX)
Maria Santana Ferreira dos Santos

Pró-Reitora de Gestão e
Desenvolvimento de Pessoas
(PROGEDEP)

Michelle Matilde Semiguen Lima
Trombini Duarte

Pró-Reitor de Graduação (PROGRAD)
Eduardo José Cezari

Pró-Reitor de Pesquisa e
Pós-Graduação (PROPESQ)
Karylleila dos Santos Andrade

Pró-Reitor de Tecnologia e
Comunicação (PROTIC)
Werley Teixeira Reinaldo

Conselho Editorial

Presidente

Ruhena Kelber Abrão Ferreira

Membros do Conselho por Área

Ciências Biológicas e da Saúde
Ruhena Kelber Abrão Ferreira

Ciências Humanas, Letras e Artes
Fernando José Ludwig

Ciências Sociais Aplicadas
Ingrid Pereira de Assis

Interdisciplinar

Wilson Rogério dos Santos

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

O padrão ortográfico e o sistema de citações e referências bibliográficas são prerrogativas de cada autor. Da mesma forma, o conteúdo de cada capítulo é de inteira e exclusiva responsabilidade de seu respectivo autor.



<http://www.abecbrasil.org.br>



<http://www.abeu.org.br>

Capa: Ruhena Kelber Abrão
Diagramação: Ana Júlia Campos Vieira
Ruhena Kelber Abrão
Revisão Linguística: os autores
Revisão Técnica: Diego Ebling do Nascimento

DOI 10.20873/_eduft_2025_6
Ficha catalográfica

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins (SISBIB)**

I58 Horizontes Científicos da UFT: Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (PIBIC)
- Ciências Exatas e da Terra (volume 1). / Thiago Nilton Alves Pereira. Ruhena Kelber Abrão.
José de Oliveira Melo Neto. Vânia de Paula Neves. Lúcia Moraes e Silva. Ana Júlia Campos
Vieira – Palmas, TO: EdUFT, 2025.
266p.

ISBN: 978-65-5390-152-0.

1. Iniciação Científica. 2. PIBIC. 3. Universidade. 4. Ciência. 5. Educação. I. Pereira, Thiago
Nilton Alves. II. Abrão, Ruhena Kelber. III. Neto, José de Oliveira Melo. IV. Neves, Vânia de
Paula Neves. V. Silva, Lúcia Moraes. IV. Viera, Ana Júlia Campos. Título.

CDD 371.3

**TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por
qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte**

Apresentação

É com imenso entusiasmo que apresentamos esta coletânea comemorativa, criada para celebrar as duas décadas de história, impacto e realizações do Programa Institucional de Iniciação Científica (PIBIC) da Universidade Federal do Tocantins (UFT). Estes livros simbolizam muito mais do que uma simples marca temporal; eles representam a consolidação de uma trajetória dedicada ao fortalecimento da pesquisa científica, da formação de talentos e do compromisso inabalável da UFT com a excelência acadêmica e a transformação social por meio do conhecimento.

Desde sua criação, o PIBIC vem desempenhando um papel central no estímulo à pesquisa científica e na formação de novas gerações de pesquisadores em diferentes áreas do conhecimento. Ao longo desses 20 anos, o Programa proporcionou a centenas de estudantes a oportunidade de vivenciar de perto a ciência em sua essência, despertando a curiosidade investigativa, incentivando o pensamento crítico e promovendo o desenvolvimento de competências e habilidades profícuas ao enfrentamento dos desafios acadêmicos e profissionais.

As contribuições do PIBIC para a sociedade vão além das publicações científicas, dos projetos inovadores e das apresentações em eventos acadêmicos. Elas se traduzem em impactos reais na qualidade de vida da população, no fortalecimento das políticas públicas e no desenvolvimento sustentável da região, principalmente em um território como o estado do Tocantins. Por meio de suas pesquisas, os estudantes e orientadores associados ao Programa não apenas geraram conhecimento, mas também construíram elos entre a Universidade e a Sociedade, reafirmando o papel indubitável da ciência como vetor de transformação.

Esta coletânea de livros, é, portanto, uma homenagem a todos aqueles que contribuíram para a construção dessa história de sucesso

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

na Universidade Federal do Tocantins: os professores orientadores, que, com dedicação e expertise, guiaram jovens pesquisadores em seus primeiros passos no universo científico; os estudantes, que, movidos pela curiosidade e determinação, desafiaram os limites do conhecimento; os gestores, que acreditaram na relevância do programa e garantiram seu fortalecimento ao longo dessas duas décadas; e as instituições parceiras, cujo apoio sempre foram fundamentais para a concretização de inúmeras iniciativas.

Ademais, o registro de momentos marcantes, os desafios superados e as conquistas alcançadas, esta obra pretende ser uma fonte de inspiração para as gerações futuras. O PIBIC/UFT não é apenas um Programa Acadêmico; é uma demonstração viva de como a ciência pode mudar vidas e transformar realidades.

Assim, reafirmamos nosso compromisso com a continuidade desse legado e com a ampliação das oportunidades de formação científica para os jovens pesquisadores. Esperamos que as histórias contadas e os resultados registrados sirvam como um convite para a reflexão e o engajamento, mostrando que investir em ciência e educação é, sem dúvidas, investir em um futuro mais justo, sustentável e próspero para todos.

Parabenizamos a Universidade Federal do Tocantins, o Programa Institucional de Iniciação Científica e todas (os) os envolvidos ao longo desses 20 anos. Que esta obra celebre as conquistas do passado, inspire as ações do presente e oriente as ações futuras. Viva a ciência, viva o conhecimento, viva o PIBIC/UFT!

Prof. Dr. Thiago Nilton Alves Pereira

Prof. Dr. José de Oliveira Melo Neto

Prefácio

O conhecimento científico é historicamente a forma com a qual a humanidade conseguiu sistematizar o pensamento e o conhecimento, à época existente, de modo a alavancar diversos avanços desde a melhoria da qualidade de nossas vidas, passando pela erradicação de doenças antes fatais até o aumento da expectativa de vida, até o conhecimento mais fundamental da estrutura da matéria e até mesmo do Universo em que habitamos e existimos. As ideias de Descartes, Bacon e outros até o método científico operacionalizado por Galileu Galilei e Isaac Newton, sendo revolucionado no início do século XX pelas ideias desenvolvidas ao longo da tentativa da Mecânica Quântica em explicar a estrutura da matéria, nos mostra o quão importante foi e continua sendo essa construção humana no intuito de entender sua existência e comportamento.

Por óbvio que todos os nomes conhecidos por suas valorosas contribuições para o avanço do conhecimento científico, nas mais diversas áreas, não chegaram a tal ponto por simples inspiração ou acaso do destino. A construção do conhecimento, tal como se dá o científico, demanda bases e formação inicial e continuada com exigências e problemas a serem resolvidos cada vez maiores. Desta forma, a frase proferida por Isaac Newton quando questionado sobre como obteve a explicação para problemas canônicos de sua época, tal como a gravitação, não poderia ser mais clara: “Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei nos ombros de gigantes”.

Diferentemente do que se apresenta em boa parte da mídia, seja em filmes, desenhos animados, quadrinhos e afins, os cientistas não são gênios nascidos para brilhar. Eles são pessoas normais de “carne e osso”, que precisam ter uma sólida base de formação e treinamento para entender frações de problemas e situações que serão resolvidas com a contribuição infinitesimal de cada um daqueles agentes do

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

processo de produção do conhecimento científico. Portanto, a formação de base é o que garante que qualquer povo ou nação tenha um desenvolvimento científico e, conseqüentemente, tecnológico capaz de se perpetuar no tempo e produzir valor agregado a ele, seja financeiro ou não.

Neste sentido, os programas de Iniciação Científica, seja sob fomento de órgãos públicos e, em muito menor escala, entes privados, é o que fundamenta a formação dos futuros cientistas de um país. A pesquisa desenvolvida por esses atores é aquela que alimenta o mais importante dos recursos na produção do conhecimento: o ser humano. Dinheiro pode comprar equipamentos de última geração, acesso a grandes laboratórios e estruturas capazes de gerar grande conhecimento, riqueza e prosperidade, mas nada disse que tem utilidade sem seres humanos capazes de pensar de forma que nenhuma "inteligência" artificial ou computador pode processar.

Em seus vinte anos, o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Pesquisa da Universidade Federal do Tocantins, tem contribuído de forma crucial para a formação científica no estado e na região Norte do país. Cabe ressaltar que não constatamos como grandes centros científicos devido a diversos anos de descaso e abandono dessa região e concentração de recursos e processos nos mesmos locais de sempre. Portanto, propiciar a formação de base científica aos jovens tocantinenses e os resultados dessas pesquisas aplicados ao estado é ainda mais valioso quando considerado todo esse contexto histórico e socioeconômico.

Apesar de todas as dificuldades em termos orçamentários e de valorização da pesquisa nacional, os programas de iniciação científica são elementos de extrema valia para continuar a despertar nos estudantes de nossas instituições de ensino superior a curiosidade e a vontade de produzir conhecimento. E esses programas não seriam o

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

que são se não estivessem sendo conduzidos por orientadores que, muitas vezes, têm que superar dificuldades de todas as ordens para propiciar a seus acadêmicos a participação e a iniciação no ambiente de pesquisa. Assim sendo, de todos os elementos que compõem essa estrutura, são os orientadores e os jovens iniciantes à pesquisa a espinha dorsal e mola propulsora da formação científica e da produção do conhecimento científico.

Parabéns à Universidade Federal do Tocantins e a todos os seus pesquisadores pelos diversos projetos desenvolvidos e por proporcionar aos jovens tocantinenses a inclusão científica da qual nunca se ouve falar, mas que deveria ser de conhecimento de todos.

Prof. Dr. Ademar Paulo Junior

Sumário

Capítulo 1	52
SÍNTESE DO Ni/g-C₃N₄ E AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	
João Paulo de Souza Santos Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho	
Capítulo 2	62
Eletrodo de pasta de carbono modificado com nitreto de carbono gráfico para a determinação de 17β-estradiol	
Herika Vitória Alves de Souza Mattos Geiser Gabriel de Oliveira	
Capítulo 3	80
MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA DO g-C₃N₄ PARA MELHORIA DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	
Gabriella Rodrigues Fernandes da Silva Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho	
Capítulo 4	96
ESTUDO DE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS NA OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PARA GERAÇÃO DE ELETRICIDADE	
Fábio Rodrigo de Freitas Elki Cristina de Souza	
Capítulo 5	109
DETERMINAÇÃO DE DIURON PELA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE DA ENZIMA LIPASE UTILIZANDO O BIOSSENSOR LIP-AuNPs-CB-QTS-GLUT/GCE	
Déborah de Oliveira Lopes Geiser Gabriel de Oliveira	
Capítulo 6	126
DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM CARBON BLACK PARA DETERMINAÇÃO DE DIURON	
Adriana Oliveira Soares Geiser Gabriel de Oliveira	

Capítulo 7	141
EXTRAÇÃO DE ÓLEOS DA ESPÉCIE CARYOCAR BRASILIENSE CAMB. E SUA APLICAÇÃO NA TECNOLOGIA DE FITOCOSMÉTICOS LABIAIS.	
Vitória Brito Oliveira Melissa Budke Rodrigues	
Capítulo 8	158
Desenvolvimento de materiais poliméricos aplicados à agricultura título	
Sayza Dias de Santana Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza	
Capítulo 9	174
POTENCIAL TERAPÊUTICO DA MUCUNA PRURIENS: ESTUDO DA COMPOSIÇÃO E SUAS PROPRIEDADES TOXICOLÓGICAS E ANTIOXIDANTES	
Nathanael Ribeiro dos Santos Melissa Budke Rodrigues	
Capítulo 10	193
SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS SÓLIDOS	
Mathews Moreira Rodrigues Melissa Budke Rodrigues	
Capítulo 11	210
ECOTOXICIDADE DO SUBPRODUTO GERADO NA DEGRADAÇÃO DE TIAMETOXAM POR RADICAL ÂNION SULFATO UTILIZANDO <i>Girardia tigrina</i>	
Lorena Rodrigues da Costa Grasiele Soares Cavallini	
Capítulo 12	240
DEGRADAÇÃO DE TIAMETOXAM POR RADICAL ÂNION SULFATO FOTOCALISADO POR RADIAÇÃO SOLAR	
Gabriella Glória Alencar Bezerra Grasiele Soares Cavallini	
Capítulo 13	251
Desenvolvimento de materiais poliméricos aplicados à agricultura título	
Emanuel Deitos Ribeiro	

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza

Capítulo 14 279

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPOSTOS PARA PROCESSOS QUÍMICOS
DE TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES**

Sidynaldo Medeiros de Matos

Patrícia Martins Guarda

Emerson Adriano Guarda

Capítulo 15 297

**OBTENÇÃO DE SAIS DE LÍTIO A PARTIR DA ÁGUA DO MAR COM O USO
DE BIOGÁS**

Rafael Pereira Marques

Adão Lincon Bezerra Montel

Capítulo 16 305

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ANIDRASE CARBÔNICA AO
CONCRETO**

Nilcson Gomes Maia

Sérgio Guimarães Viroli

Adão Lincon Bezerra Montel

Capítulo 17 314

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE
COMPOSTOS BIOATIVOS DA ESPÉCIE *Cariniana rubra* Gardner ex Miers**

Naísa Andrade da Silva

Elisandra Scapin

Capítulo 18 329

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA EXPOSIÇÃO ORAL DO ÁCARO *Hypoaspis
aculeifer* AO INSETICIDA CLOTIANIDINÁ**

Juliane Gomes de Oliveira

Hanny Eduarda Pires dos Santos

Capítulo 1

SÍNTESE DO Ni/g-C₃N₄ E AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

João Paulo de Souza Santos¹

Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho²

RESUMO

Os poluentes são responsáveis por provocar diversos impactos negativos no meio ambiente e na saúde pública, podendo-se destacar os corantes orgânicos que são de difícil degradação e extensamente utilizados em diversos setores. Dessa forma, é importante o estudo de abordagens que possam minimizar tais impactos, tais como a fotocatalise heterogênea associada ao processo de adsorção. Assim, este projeto teve como objetivo sintetizar os semicondutores de nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) e de g-C₃N₄ dopado com níquel (Ni/g-C₃N₄) para usá-los na remoção do corante azul de metileno (AM). Os materiais sintetizados foram caracterizados estruturalmente por Difração de Raios-X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, confirmando a formação do nitreto de carbono grafítico para ambas as amostras. A amostra de Ni/g-C₃N₄ apresentou um desempenho superior quando comparado ao g-C₃N₄ puro, removendo aproximadamente 100% do AM por meio de um processo de adsorção seguido da fotocatalise heterogênea sob radiação de luz visível. A maior eficiência do Ni/g-C₃N₄ está associado ao seu potencial adsortivo.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea; dopagem; síntese; g-C₃N₄.

¹ Graduação em Química Ambiental, Pibic, Universidade Federal do Tocantins, souza.santos@mail.uft.edu.br.

² Doutora em Ciências, Curso de Química Ambiental Formação, Universidade Federal do Tocantins, gleice.lorena@mail.uft.edu.br

INTRODUÇÃO

Assegurar a qualidade da água representa um dos principais desafios globais no século XXI. A qualidade da água é impactada por fenômenos naturais, mas a maioria dos oceanos, lagos e rios é frequentemente afetada de maneira significativa devido à atividade humana. Assim, torna-se crucial compreender urgentemente como isso influencia a qualidade da água e encontrar maneiras de enfrentar os desafios resultantes (UNEP, 2018).

A criação de novos materiais/métodos de tratamento e/ou o aprimoramento daqueles já conhecidos são essenciais para assegurar a descontaminação eficaz do meio ambiente. Um material que vem sendo muito estudado nos últimos anos é o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄). O g-C₃N₄ é uma substância constituída por átomos de carbono e nitrogênio organizados em uma estrutura bidimensional laminar, semelhante ao grafeno. Este material possui características atrativas, tais como custo acessível, facilidade de preparação, baixo valor de *band gap* (2,7 eV), boa estabilidade e não toxicidade (YUAN *et al.*, 2014). Além disso, suas propriedades únicas, tanto ópticas quanto elétricas, o tornam promissor para diversas aplicações, dentre elas como semicondutor em aplicações no campo da fotocatalise heterogênea (SARAVANAN *et al.*, 2021; CHENG *et al.*, 2016).

A fotocatalise heterogênea aplicada à degradação de poluentes é uma abordagem alternativa aos métodos tradicionais de tratamento. Esse processo fundamenta-se na produção de radicais livres, os quais são catalisados pela ativação de semicondutores por meio de radiação UV-Vis (Ahmed; Haider, 2018). No caso do g-C₃N₄, devido ao seu baixo valor de *band gap*, ele pode ser ativado sob radiação de luz visível (CHENG *et al.*, 2016).

Assim, neste presente estudo planejou-se utilizar o g-C₃N₄ como semicondutor para aplicações fotocatalíticas na degradação de

poluentes, tais como os corantes orgânicos. No entanto, apesar das suas diversas características vantajosas, este material apresenta baixa mobilidade dos portadores de cargas e absorção insuficiente da luz visível, o que limita sua aplicação (CHEN *et al.*, 2019). Neste contexto, diferentes métodos de processamento e modificações estruturais têm sido empregados na obtenção do g-C₃N₄. Uma abordagem promissora consiste na dopagem com cátions metálicos, ampliando a eficácia do g-C₃N₄ em aplicações de fotocatalise heterogênea e alterando sua estrutura de banda (SUN; FANG; Hu, 2020; CHEN *et al.*, 2019).

A dopagem com cátions metálicos também tem possibilitado que o g-C₃N₄ seja aplicado como adsorvente em processos de adsorção. A adsorção é uma técnica considerada vantajosa para o tratamento de águas residuais, principalmente devido a sua simplicidade, alta eficiência e baixo custo. Nesta técnica, o contaminante presente na fase líquida é transferido para a superfície de um sólido adsorvente, por meio de interações físico-químicas. (SARAVANAN *et al.*, 2021)

Dessa forma, neste projeto propôs-se a dopagem do g-C₃N₄ com átomos de Ni para utilização como semicondutor no processo de fotocatalise heterogênea. Visto que pesquisas recentes indicam que a dopagem com Ni (II) pode facilitar a migração de portadores de carga fotogerados, aprimorando, assim, o desempenho fotocatalítico especialmente sob luz visível (CHEN *et al.*, 2019). Além do estudo da aplicação fotocatalítica, também foi avaliado o processo de adsorção do material.

MÉTODO E MATERIAIS

Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados no desenvolvimento dos experimentos estão descritos no Quadro 1.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Quadro 1: Reagentes utilizados no desenvolvimento dos experimentos.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Teor (%)
Melamina	$C_3H_6N_6$	Sigma-Aldrich	99 %
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Dinâmica	98%
Nitrato de Níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	97%

Fonte: Autoria própria, 2024.

Síntese dos semicondutores

Para a síntese do g-C₃N₄ puro e dopado com níquel (Ni/g-C₃N₄) foi utilizado o método de policondensação térmica. Para a obtenção do Ni/g-C₃N₄, 0,1030 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O e 10 g de melamina (Figura 1(a)) foram misturados e macerados em almofariz de ágata, a fim de se obter uma mistura homogênea. A mistura foi colocada em um cadinho de porcelana com tampa e levado à mufla a 550°C por 3 horas (Figura 1(b)). A amostra foi retirada quando atingiu a temperatura ambiente (Figura 3(c)), sendo desaglomerado em almofariz (Figura 3(d)) e armazenado. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do g-C₃N₄ puro, porém sem a adição do Ni(NO₃)₂·6H₂O.

Figura 1: Esquema de síntese do nitreto de carbono grafítico.



Fonte: Autoria própria, 2024.

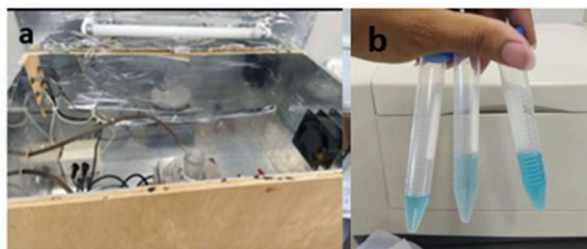
Caracterização dos semicondutores

Os semicondutores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy). O DRX foi realizado utilizando um difratômetro Rigaku, modelo DMax2500PC com radiação de Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de 2θ de 10° a 90° . O FTIR foi realizado em um espectrofotômetro Perkinelmer IR Spectrum Two, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

Testes de fotocatalise heterogênea

Neste estudo, realizou-se testes utilizando o corante azul de metileno (AM) com concentração de 12 mg/L para a amostra pura (g-C $_3$ N $_4$) e dopada (Ni/g-C $_3$ N $_4$). Os testes foram realizados em um reator desenvolvido no próprio laboratório, constituído por seis lâmpadas Philips TL-D 15 W 75/650 mantido a 20°C sob agitação constante (Figura 2(a)). Inicialmente, foi adicionado 50 mL da solução do contaminante junto a 30 mg de cada semicondutor, que então foi transferido para o reator e mantido no escuro sob agitação por um total de 60 minutos. Neste período, alíquotas em diferentes tempos ($5, 10, 30, 60 \text{ min}$) foram retiradas a fim de avaliar como ocorre o processo de adsorção dos semicondutores. Após este período no escuro, a suspensão foi iluminada e alíquotas em diferentes intervalos de tempo ($1, 5, 10, 30, 60, 120, 180 \text{ minutos}$) foram retiradas. Em seguida, as alíquotas coletadas foram centrifugadas para remover o sólido e o máximo de absorção do corante AM ($\lambda= 665 \text{ nm}$) foi avaliado em um espectrofotômetro UV/Vis (T70+ da PG Instruments LT) (Figura 2(b)).

Figura 2: Esquema da metodologia de teste de fotocatalise heterogênea.



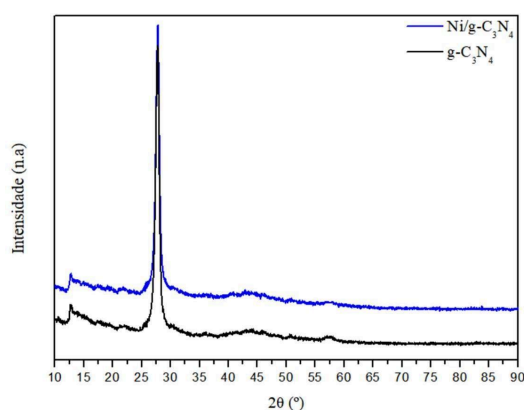
Fonte: Autoria própria, 2024.

DADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos semicondutores

Ambas as amostras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e $\text{Ni/g-C}_3\text{N}_4$, produzidas por policondensação térmica, exibiram uma coloração amarela, sendo que a amostra de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apresentou uma tonalidade ligeiramente mais clara. Com o objetivo de identificar as fases cristalinas existentes nas amostras, realizou-se a caracterização por meio da DRX, sendo que os padrões obtidos experimentalmente para a amostra pura de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exibiram dois picos característicos de nitreto de carbono grafítico (Figura 3). Os picos em 2θ 12.6° e 27.6° correspondem aos planos (100) e (002), respectivamente, conforme sua ficha cristalográfica JCPDS N° 87-1526. A amostra dopada também apresentou um perfil semelhante ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, não revelando picos relacionados a quaisquer fases secundárias. Portanto, os difratogramas de Raios-X de ambas as amostras corroboram a formação de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Figura 3: Difratogramas de raios-X das amostras.



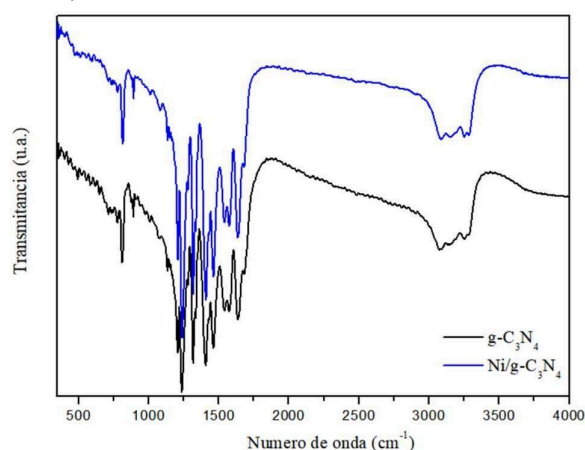
Fonte: Autoria própria, 2024.

A Figura 4 exibe os espectros de FTIR para o g-C₃N₄ e Ni//g-C₃N₄. A análise por espectroscopia de infravermelho é essencial pois permite a detecção de compostos adsorvidos na superfície do semicondutor, além de desempenhar um papel crucial na compreensão da estrutura e composição desses materiais (FERNANDES et al., 2009).

A amostra pura, apresentou uma banda de absorção mais intensa, em 808 cm⁻¹, indicando a presença de moléculas de heptazina. Nas regiões de 1233-1636 cm⁻¹ são visíveis as bandas relacionadas às vibrações das ligações entre CN dos anéis aromáticos (LI et al, 2020). Especificamente, as vibrações em torno de 1233, 1315, 1405 e 1461 cm⁻¹ correspondem às ligações C-N, enquanto a região de 1572-1636 cm⁻¹ é caracterizada pelas vibrações C=N do heterocíclico (INAGAKI et al., 2019). No espectro de FTIR, também foram identificadas bandas na faixa de 3077- 3252 cm⁻¹, sugerindo a presença de ligações O-H devido à adsorção de moléculas de água. Além disso, observa-se o surgimento de vibrações N-H, indicando a presença de grupos aminos na estrutura (QI et al, 2020).

A amostra dopada manteve todos os picos principais da matriz pura mencionados acima, sem a detecção de qualquer outra vibração relacionada ao dopante. Portanto, os resultados sugerem que a estrutura do g-C₃N₄ permanece inalterada após a dopagem.

Figura 4: Espectro de FTIR das amostras obtidas.

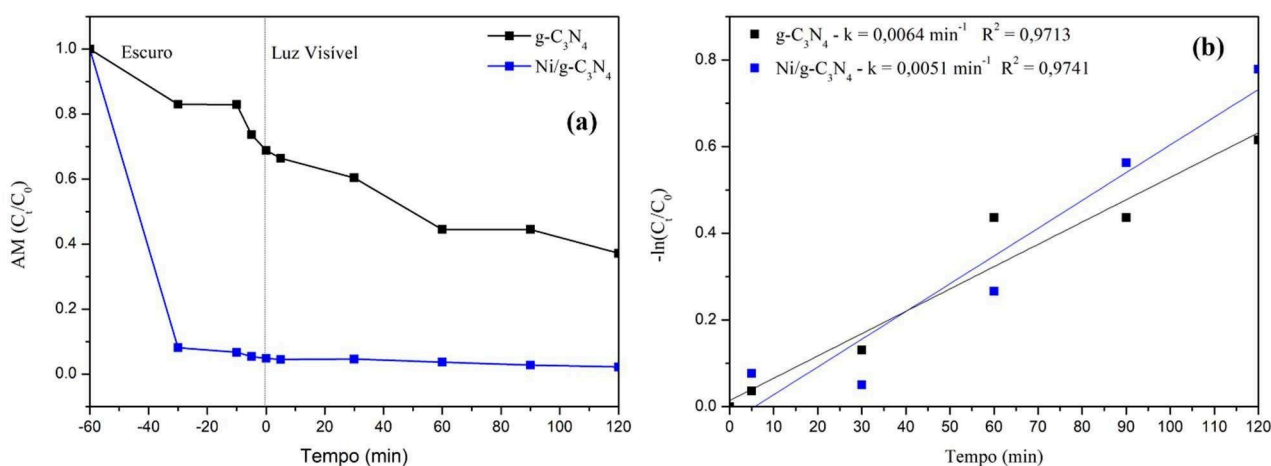


Fonte: Autoria própria, 2024.

Fotocatálise heterogênea

Nos testes fotocatalíticos, a concentração relativa (C_t/C_0) foi acompanhada, onde C_t é a concentração da solução de AM em função de diferentes tempos e C_0 é a concentração inicial da solução. Inicialmente, antes das amostras serem irradiadas por luz visível, a suspensão foi mantida no escuro sob agitação por um total de 60 minutos, a fim de avaliar o processo de adsorção do corante na superfície do catalisador. Para isso foram utilizadas as amostras $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e $\text{Ni/g-C}_3\text{N}_4$. Esse equilíbrio foi essencial para garantir a remoção efetiva do contaminante antes da ativação do processo fotocatalítico. Como observa-se na Figura 5(a), a amostra dopada com níquel apresentou um desempenho bem superior ao observado pelo $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, indicando uma alta eficiência de remoção do contaminante pela amostra dopada. Provavelmente, a dopagem contribuiu para o aumento do número de sítios ativos disponíveis para o processo de adsorção, bem como sua afinidade com o corante.

Figura 5: (a) Testes fotocatalíticos e (b) Cinética de pseudo-primeira ordem para o AM.



Fonte: Autoria própria, 2024

Após os 60 min no escuro, o desempenho fotocatalítico sob radiação visível, também pode ser avaliado na Figura 5(a). Nesta etapa, o g-C₃N₄ dopado com Ni apresentou uma menor remoção em comparação com o g-C₃N₄. Como comparativo, também foi realizado o teste de fotólise para avaliar o efeito da radiação visível, isoladamente. Foi possível verificar que durante 3 horas de fotólise, a solução de AM não apresentou uma taxa de descoloração significativa.

A partir dos resultados obtidos foi possível avaliar a cinética da reação. A reação se ajustou a uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme Equação 1. Sendo que v , C e k correspondem a velocidade da reação, concentração de AM e constante de velocidade da reação, respectivamente.

$$-\ln (C_t/C_0) = kt \quad (\text{Equação 1})$$

A Figura 5(b) mostra o gráfico da cinética de pseudo-primeira ordem, com ajuste linear e coeficiente angular igual a k . Os coeficientes de correlação linear (R^2) mostraram valores próximos de 1, indicando um bom ajuste. Com os valores de k pode-se observar que o Ni/g-C₃N₄ na etapa de fotocatalise heterogênea apresentou resultado inferior ao g-C₃N₄, porém considerando todo o processo, a dopagem foi eficiente, removendo aproximadamente 100% do contaminante. Testes adicionais serão realizados a fim de estudar profundamente o comportamento deste material como adsorvente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstrou que o Ni/g-C₃N₄ apresentou um desempenho significativamente superior ao g-C₃N₄ puro na remoção do corante AM, o que está associado à capacidade adsorptiva do material dopado, que foi significantemente superior ao g-C₃N₄ puro. Acredita-se que a dopagem resultou em novos sítios ativos

responsáveis pelo processo de adsorção, por outro lado, a dopagem não contribui para melhoria da eficiência fotocatalítica do material. No entanto, considerando todo o processo, o material foi eficiente em remover aproximadamente 100% do contaminante. Além disso, a caracterização por DRX e FTIR confirmou que a estrutura do g-C₃N₄ foi mantida após a dopagem, sem a formação de fases secundárias. Assim, o Ni/g-C₃N₄ se apresenta como uma alternativa promissora para a adsorção em tratamentos de águas contaminadas, sendo necessários novos estudos.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018.
- CHEN, Q. *et al.* Photocatalytic H₂ evolution and MB degradation over nickel-doped graphitic carbon nitride microwires under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 382, p. 111931, 2019.
- CHENG, F. *et al.* An alkali treating strategy for the colloidalization of graphitic carbon nitride and its excellent photocatalytic performance. *Journal of colloid and interface science*, v. 468, p. 103-109, 2016.
- FERNANDES, D. M. *et al.* Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. *Materials chemistry and physics*, v. 115, n. 1, p. 110-115, 2009.
- INAGAKI, M. *et al.* Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon*, v. 141, p. 580-607, 2019.
- LI, P. *et al.* Sources and consequences of groundwater contamination. *Archives of environmental contamination and toxicology*, v. 80, p. 1-10, 2021.
- QI, K. *et al.* Design of 2D-2D NiO/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for degradation of an emerging pollutant. *Research on chemical intermediates*, 2020.
- SARAVANAN, A. *et al.* Effective water/wastewater treatment methodologies for removing toxic pollutants: processes and applications for sustainable development. *Chemosphere*, v. 280, 2021.
- SUN, Z.; FANG, S.; HU, Y. H. 3D graphene materials: from understanding to design and synthesis control. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 18, p. 10336-10453, 2020.
- United Nations Environment Programme (UNEP). Environment Assembly of the United Nations Environment Programme, UNEP, 2018. v. 224, p. 18-26, 2021. v. 46, p. 5281-5295, 2020.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

WANG, L. *et al.* Metal/graphitic carbon nitride composites: Synthesis, structures, and applications. *Chemistry An Asian Journal*, v. 11, n. 23, p. 3305-3328, 2016.

YUAN, B. *et al.* Water-soluble ribbon-like graphitic carbon nitride (g-C₃N₄): green synthesis, self-assembly and unique optical properties. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 39, p. 8212- 8215, 2014.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Universidade Federal do Tocantins.

Capítulo 2

Eletrodo de pasta de carbono modificado com nitreto de carbono grafítico para a determinação de 17 β -estradiol

Herika Vitória Alves de Souza Mattos¹

Geiser Gabriel de Oliveira²

RESUMO

Neste trabalho de iniciação científica, um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com nitreto de carbono grafítico foi desenvolvido para determinação de 17 β -estradiol, um analito de interesse farmacêutico e ambiental. O agente de modificação g-C₃N₄ foi preparado a partir da calcinação da melamina em temperaturas distintas: 500, 550, 600 e 650°C. As técnicas de caracterização estrutural (FT-IR) e eletroquímicas indicaram a temperatura de 650 °C como ideal para a síntese, levando em conta o aumento significativo do sinal analítico, bem como na intensidade das bandas de absorção do espectro FT-IR. A etapa de otimização dos parâmetros químicos e instrumentais foram realizadas por voltametria cíclica, para avaliar o comportamento do analito nos seguintes estudos: a proporção do g-C₃N₄ no eletrodo; o tempo de pré-concentração (acumulação química); a influência do eletrólito suporte e a concentração do analito, que resulta em condições que maximizam a sensibilidade e reprodutibilidade do método proposto. A curva analítica foi construída após a otimização dos demais parâmetros e da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV). A faixa linear de concentração obtida a partir da curva analítica da determinação de 17 β -estradiol foi de $2,5 \times 10^{-6}$ a $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstram que o método eletroanalítico desenvolvido possui eficácia para a determinação do 17 β -estradiol, dada a linearidade em intervalos de concentrações específicos, resultando em uma alternativa promissora para a detecção de contaminantes emergentes, contribuindo para a proteção do meio ambiente.

Palavras-chave: Eletrodos de Pasta de Carbono; Nitreto de Carbono Grafítico; 17 β -estradiol.

¹Graduando em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Bolsista PIBIC/CNPq, Universidade Federal do Tocantins, herika.vitoria@mail.uft.edu.br

²Professor do Curso de Química Ambiental, campus Gurupi, Universidade Federal do Tocantins, geiser@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes (PE) são substâncias orgânicas ou inorgânicas que não são controladas ambientalmente e acabam contaminando o meio ambiente, um destes exemplos são os produtos farmacêuticos, que podem se encaixar como PEs. Os hormônios contidos em medicamentos específicos como anticoncepcionais, são produzidos por glândulas em organismos multicelulares e transportados pelo sistema circulatório até os órgãos-alvos, onde desempenham um papel crucial na regulação e no funcionamento da fisiologia desses organismos (CASTRO, 2017). O hormônio 17β -estradiol é o principal estrogênio natural e pode ser encontrado em anticoncepcionais. Devido à disposição final incorreta destes produtos de origem farmacêutica, problemas ambientais e associados à saúde humana e animal são cada vez mais recorrentes. A presença deles na água de abastecimento e a exposição continuada podem provocar nos seres humanos, o desenvolvimento de doenças como câncer de mama, útero e próstata e em animais, provocam o rompimento sexual alterando, o ciclo da vida. (CASTRO, 2017; CADOZO, 2022; AGA; SAMARA; DRONJAK; KANAM et al., 2024).

Tendo como objetivo o controle destes poluentes emergentes de risco ambiental, a utilização dos métodos analíticos é essencial. Desta forma, é importante que os métodos apresentem bom desempenho, como: rapidez, sensibilidade, seletividade e fácil operação. Algumas técnicas analíticas já se tornaram recorrentes na literatura para a determinação de PEs, como por exemplo, as técnicas cromatográficas, espectrofotométricas, quimioluminescência, entre outras. No entanto, esses métodos analíticos clássicos citados apresentam desvantagens quando se trata da utilização de solventes orgânicos tóxicos, a geração de grandes resíduos, o elevado custo para a realização de análises, necessidade de utilização de pré-tratamento, embora apresentem baixos limites de detecção.

(HASSAN; KHAN; ANDREESCU, 2022; ABEBE; DIRO; KITTE, 2023; CARVALHO et al., 2004; SILVA, 2011).

As técnicas eletroanalíticas possuem algumas vantagens em relação às técnicas citadas, como baixo custo, rapidez, valores para limite de detecção baixos (para algumas técnicas, os limites de detecção são da ordem ou inferiores a 10^{-10} mol L⁻¹); não é necessário a aplicação de pré-tratamento e apresentam alta sensibilidade. Conforme o exposto, dentre as técnicas analíticas pode-se citar algumas metodologias que se aplicam a determinação PEs, entre eles: voltametria (cíclica, linear, onda quadrada, pulso diferencial), potenciometria, condutimetria e amperometria, tendo em vista uma gama de opções para realizar análises (FATIBELLO-FILHO; SILVA; MORAES; SITTA, 2022; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017; CADOZO, 2022; CARVALHO et al., 2004).

As primeiras aplicações da pasta de carbono foram realizadas por Ralph Adams, em 1958, com a finalidade de substituir o eletrodo gotejante de mercúrio, esta modificação teve o aperfeiçoamento nas características básicas e aplicabilidade para produzir o eletrodo de pasta de carbono (ADAMS, 1958). O eletrodo de pasta de carbono é composto por pó de grafite e um ligante líquido que devem ser montados em um corpo de eletrodo. Devido às suas características de preparo e aplicação, algumas propriedades são diferenciais como, condutividade elétricas superiores, baixo custo, possui uma fácil renovação de superfícies e tem sido bastante utilizada para a determinação de substâncias eletroativas. Ademais, consegue-se realizar modificações em um eletrodo de pasta de carbono, adicionando substâncias durante o preparo, alterando as características da superfície do eletrodo e aprimorando o processo de transferência de elétrons para a determinação das espécies eletroativas. Logo, possui uma propriedade de manipular a afinidade e consequentemente levar a uma variedade de efeitos como a seletividade, pré-concentração e eletrocatalise (MURRAY; EWING,

DURRST, 1987; BARD, 1983; COX; JAWOESKI; KULESZA, 1991; ABEBE; DIRO; KITTE, 2023).

O modificador utilizado neste trabalho é o nitreto de carbono ($g-C_3 N_4$), que é um tipo de substância polimérica de carbono e nitrogênio. Para a síntese deste modificador diferentes procedimentos de preparo podem ser escolhidos, sendo o mecanismo de policondensação térmica da melamina mais empregado. O $g-C_3 N_4$ possui características interessantes para aplicações na modificação de sensores eletroquímicos, como altas áreas de superfície e atividade eletrocatalítica; sítios de adsorção e complexação e estabilidade térmica e química, que facilita a atuação em vários ambientes químicos e diferentes temperaturas. A utilização deste modificador demonstrou características eletroquímicas excelentes e uma maior corrente de pico anódica, tornando mais eficiente em relação ao CPE sem modificador (ABEBE; DIRO; KITTE, 2023; RIBEIRO DA SILVA, 2022; RUNGUE, 2018).

MÉTODO E MATERIAIS

Reagentes e soluções

Os reagentes empregados nesse trabalho eram de grau analítico, sem a necessidade de purificação adicional. Todas as soluções empregadas neste trabalho foram preparadas com água ultrapura ($>18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore®).

Preparo da solução tampão e estoque

As soluções de tampão BR (*Britton-Robinson*) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ com os valores do pH utilizados entre 5,00 e 10,00 foram preparados com ácido fosfórico ($H_3 PO_4$, 99%), ácido acético ($CH_3 COOH$, 99,7%) e ácido bórico ($H_3 BO_3$, 99%) (DOBOS, 1975). O pH destas soluções foi modificado pela adição de quantidades de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} , a fim de atingir o valor de pH desejado, isto é,

realizado com ajuda de um eletrodo de vidro combinado e acoplado a um pHmetro. A solução do analito de interesse 17 β -estradiol (ESTR) 0,1 mol L⁻¹ foi preparada antes de qualquer experimento realizado, com 27,2 mg de (ESTR) em 1,0 mL de etanol (96%).

Medidas eletroanalíticas

Para aquisição dos dados experimentais e controle dos parâmetros instrumentais de análise, um potenciostato/galvanostato, modelo PG581 da *Uniscan Instruments*, ligado a um notebook portátil e controlado pelo software *UiEChem* foi utilizado. Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica (10,0 mL), equipada com o compartimento para três eletrodos, sendo eles: o eletrodo de trabalho, que pode ser um eletrodo de pasta de carbono modificado ou não, com g-C₃N₄; eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl, 3,0 mol L⁻¹) e o contraeletrodo, uma malha de Pt.

O modificador nitreto de carbono (g-C₃N₄) foi sintetizado a partir da pirólise da melanina (C₃H₆N₆, 99%, Sigma Aldrich) no forno mufla, em quatro temperaturas: 500, 550, 600 e 650 °C. O aquecimento ocorreu a uma taxa de 5 °C min⁻¹, com uma duração de 3 horas. Para cada amostra foi pego 10 g de melanina, colocados em um cadinho e aquecidos no forno mufla. Após o resfriamento, o material foi guardado em um dessecador para protegê-los da luz. Após isso, as amostras foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). A região de análise para FT-IR ficou entre 4000 e 350 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

Preparo do sensor eletroquímico

O sensor eletroquímico foi preparado com pó de grafite, óleo mineral e g-C₃N₄ de acordo com as proporções estudadas entre 0 a 40% (m/m), conforme a Tabela 1

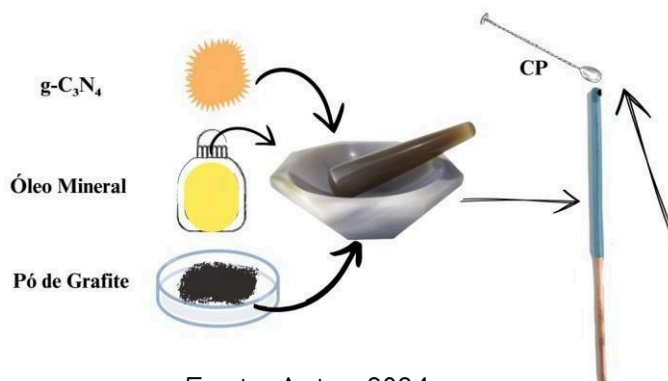
Tabela 1 — Proporção de modificador adicionado ao CPE.

Composição (%)			
$\text{g-C}_3\text{N}_4$ (mg)	Pó de grafite (mg)	Óleo mineral (mg)	Massa Total (mg)
10	65	25	100
20	55	25	100
30	45	25	100
35	40	25	100
40	35	25	100

Fonte: Autor, 2024.

Os materiais utilizados foram misturados em um almofariz de ágata, até a homogeneização da pasta que posteriormente foi inserida em um suporte plástico e compactada por um fio de cobre, que atuou também como um contato elétrico (Figura 1). A renovação e limpeza da superfície do eletrodo modificado ocorre através do polimento em um papel sulfite A4 sobre uma superfície plana.

Figura 1 — Representação do preparo do eletrodo.



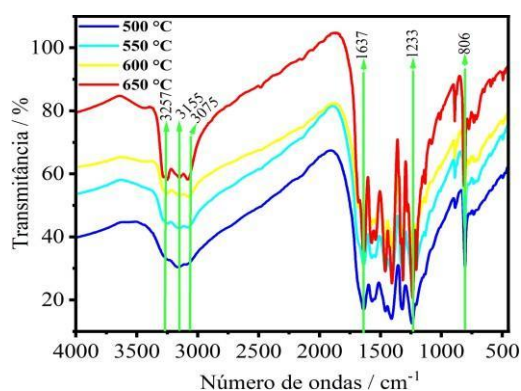
Fonte: Autor, 2024

DADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do modificador ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

A formação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é atribuída à presença de grupos aminas e imina (—C=N—) distribuídos em um domínio aromático. Estas características são responsáveis pelo caráter básico deste material. A alteração da estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se dá pelas características estruturais presentes no material sintetizado em diferentes temperaturas de pirólise, destacados no espectro FT-IR (Figura 2).

Figura 2 — Espectro FT-IR para as amostras sintetizadas.



Fonte: Autor, 2024.

A partir da Figura 2, pôde-se observar a intensa banda de adsorção em 806 cm^{-1} que está associada às unidades de heptazina, presentes no modificador $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (ZHENG; ZHANG; LI, 2017). As bandas localizadas na faixa entre 1233 e 1637 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de estiramento e deformação de ligações —C—N e —C=N presentes nos hererociclo. Picos de absorção encontrados entre 3075 , 3155 e 3257 cm^{-1} indicam o estiramento de ligações N—H de aminas primárias ou secundárias (SARAVANAN, 2021; ABEBE; DIRO; KITTE, 2023). Com o aumento da temperatura de pirólise, indicou um aumento na cristalinidade do material, tendo a formação de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Logo a temperatura utilizada para obter a caracterização do modificador é maior que 600 °C .

Estudo da área eletroativa

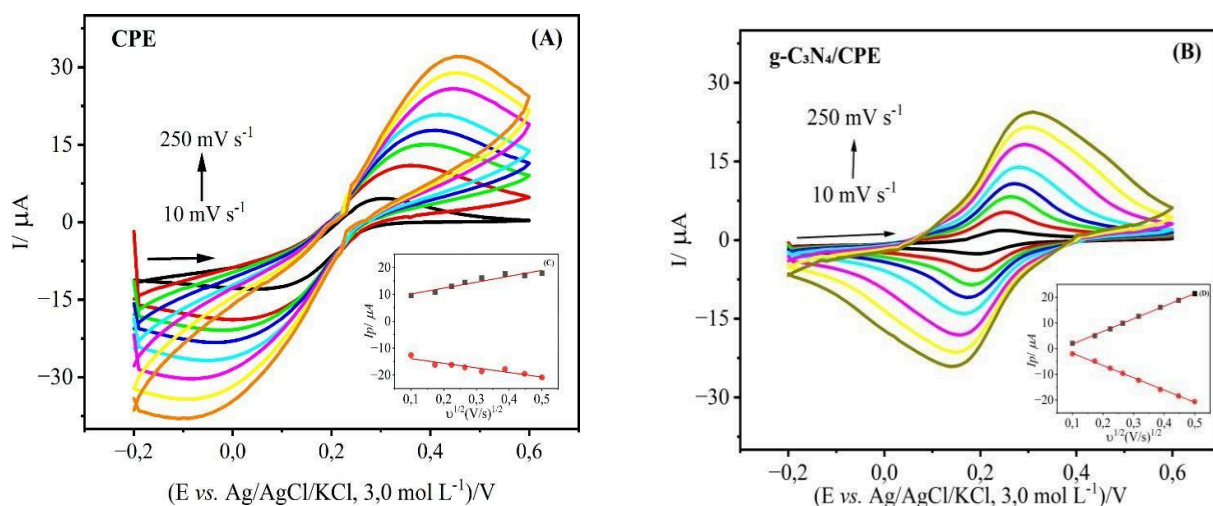
Avaliando as características eletroquímicas dos eletrodos CPE e g-C₃ N₄ /CPE, como a área ativa e constante de transferência heterogênea de elétrons, na Figura 2 é apresentado os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de K₃ [Fe(CN)₆] 9,90×10⁻⁴ mol L⁻¹ em eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹ para diferentes velocidades de varredura (ν).

Na Figura 2 (C) e (D), observa-se uma relação linear da intensidade da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Assim, foi obtido os coeficientes angulares para picos anódicos e catódicos de $2,20 \times 10^{-6}$ e $-1,71 \times 10^{-6} \text{ A (V/s)}^{\frac{1}{2}}$ para o CPE e $4,91 \times 10^{-5}$ e $-4,78 \times 10^{-5} \text{ A/ (V/s)}^{\frac{1}{2}}$ para o g-C₃ N₄ /CPE. Com os valores obtidos dos coeficientes angulares e utilizando a equação descrita de Randles-Ševčík (RANDLES, 1948) (1), foi calculado a área eletroativa da superfície do CPE e g-C₃ N₄ /CPE.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2} \quad (1)$$

Pela Equação (1), o I_p é a corrente de pico (A); n é o número de elétrons transferidos na reação ($n = 1$); A é igual a área eletroativa do eletrodo (cm²); C é a concentração da espécie na solução ($C = 9,90 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$); D é o coeficiente de difusão da espécie [Fe(CN)₆]³⁻ ($D = 6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e ν é a velocidade de varredura (V s⁻¹).

Figura 3 — Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de K₃[Fe(CN)₆] 9,90 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ e em eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹ nas velocidades de varredura de 10 a 250 mV s⁻¹, para o eletrodo CPE (A) e g-C₃ N₄ /CPE (B). Razão entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura (I_p vs. $\nu^{1/2}$) para CPE (C) e g-C₃ N₄ /CPE (D).



Fonte: Autor, 2024.

Os valores obtidos das áreas eletroativas foram de $0,033 \text{ cm}^2$ CPE e $0,074 \text{ cm}^2$ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CPE}$, como pode ser observado na Tabela 2. Logo, a modificação do CPE com o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ contribuiu para a resposta eletroquímica do eletrodo modificado com o aumento de intensidade da corrente de pico, a melhora da reversibilidade e da sensibilidade.

Tabela 2 — Valores referentes a área eletroativa e a constante de transferência de elétrons.

o	Eletrod	A (cm^2)	k^o (cm s^{-1})
	CPE	0,033	$3,15 \times 10^{-4}$
	$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CPE}$	0,074	$1,15 \times 10^{-2}$

Fonte: Autor, 2024.

Para calcular a constante de transferência heterogênea de

elétrons (k^0) para os eletrodos CPE e g-C₃N₄/CPE, utilizou-se a equação de Nicholson (NICHOLSON, 1945) (2).

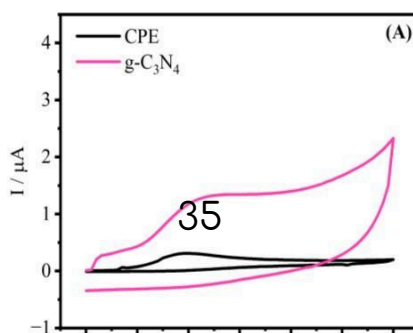
$$\psi = k^0 \left(\frac{\pi D n F}{RT} \right)^{-1/2} \times v^{-1/2} \quad (2)$$

Em que, k^0 é a constância heterogênea de transferência de elétrons cm s⁻¹, constância de Faraday (F = 96,485 C mol⁻¹), T = 298,15 K, R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, ψ é o parâmetro cinético dependente da velocidade de varredura e que pode ser calculado pela equação de Lavagnini (LAVAGNINI; ANTIOCHIA; MAGNO, 2004). Os outros parâmetros foram definidos anteriormente. O k^0 pode ser determinado como a inclinação da curva ψ versus $36,32v^{-1/2}$ no qual o fator 36,32 corresponde ao $\left(\frac{\pi D n F}{RT} \right)^{-1/2}$, da Equação de Nicholson (2). Os valores obtidos de k^0 estão inseridos na Tabela 2. Este evidencia o aumento da transferência de elétrons, observando-se uma melhora nas características eletroquímicas e consequentemente uma resposta mais rápida para o analito.

Comportamento eletroquímico do ESTR

A técnica de Voltametria Cíclica (CV, do inglês: “*Cyclic Voltammetry*”) foi utilizada para analisar o comportamento eletroquímico do analito a ser estudado, nas seguintes condições experimentais: concentração de $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ESTR, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, eletrólito suporte tampão BR pH 8,00 e o tempo de agitação de 60 s.

Figura 4 — Voltamogramas cíclicos para $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ESTR em eletrólito suporte tampão BR pH 8,00, obtidos para g-C₃N₄/CPE e CPE, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



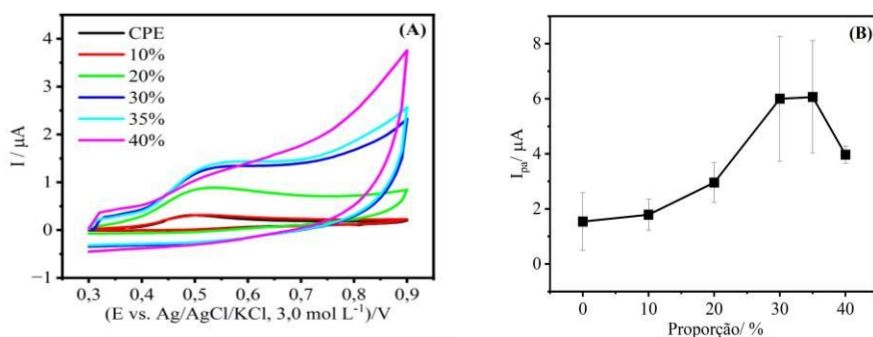
Fonte: Autor, 2024.

De acordo com a figura 4, pode-se observar que o g-C₃ N₄ /CPE teve uma estabilidade eletroquímica, uma maior intensidade da corrente de pico em relação ao CPE e sensibilidade. Tornando-o um bom sensor eletroquímico com fácil preparação e potenciais.

Estudo da proporção de g-C₃ N₄

Estudo da proporção do modificador g-C₃ N₄ na pasta de carbono é apresentado na Figura 3 (A) e (B), com voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução 1,00 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ de ESTR em uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, o suporte com tampão BR pH 8,00 e o tempo de agitação de 60 s, para os eletrodos sem modificações seguido das proporções do modificador de 10 a 40% (m/m), com a proporção de óleo mineral de 25% fixada.

Figura 5- (A) Voltamogramas cíclicos com os comparativos da proporção do modificador na pasta de carbono nas condições experimentais de 1,00 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ de ESTR, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em eletrólito suporte tampão BR pH 8,00 e (B) Relação entre a corrente de pico anódica em relação à proporção.



Fonte: Autor, 2024.

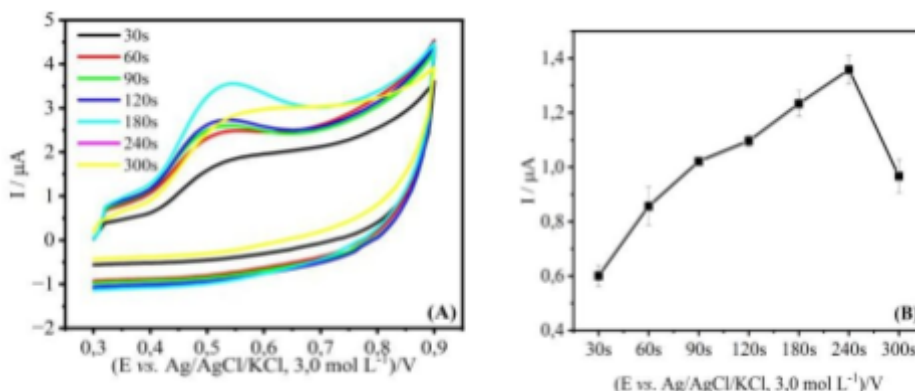
A partir da figura 5 (A) e (B), é possível observar um aumento da

corrente de pico. Nota-se que o valor de corrente de pico mantém o comportamento crescente até 30% (m/m) de modificador, estabilizando-se para as proporções maiores. A utilização de g-C₃ N₄ /CPE apresenta uma melhor resolução de pico, sensibilidade e rápida resposta. Diante do exposto, a proporção selecionada do modificador será em 30% (m/m) de g-C₃ N₄ que possui uma boa proporção entre o grafite e o modificador, tendo uma boa condutividade elétrica do material.

Estudo do tempo de pré-concentração (acumulação química)

Nesta análise, pode-se observar que a influência do tempo é bastante importante onde possibilita um ganho do sinal analítico, quando tem o contato da solução com o eletrodo. Para se obter um melhor potencial analítico e uma curva bem definida, foi feito o estudo de pré-concentração, para uma concentração de $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ESTR utilizando a técnica de voltametria cíclica com o eletrodo g-C₃ N₄ /CPE sob solução suporte de tampão BR pH 8,00 mol L⁻¹. As medidas foram realizadas entre 30 s a 300 s, efetuados em triplicata (n = 3).

Figura 6- (A) Voltamogramas cíclicos para analisar o tempo de pré-concentração nas condições experimentais de $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ESTR, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em eletrólito suporte tampão BR pH 8,00 e (B) correlação entre a corrente de pico anódico para uma solução de ESTR $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e tempo de pré-concentração (n=3).



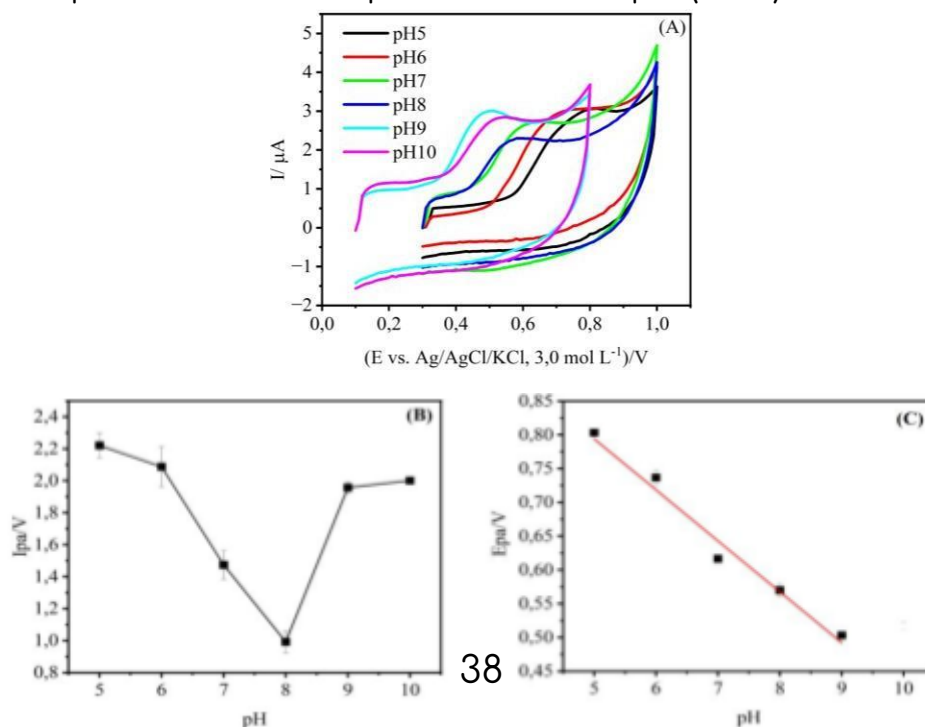
Fonte: Autor, 2024.

Conforme o analisado, houve um aumento da corrente de pico catódico em relação ao tempo de pré-concentração, onde observa-se que o valor da corrente começa a se estabilizar no tempo de 240 s, permitindo uma maior interação entre a espécie de interesse, no caso a molécula de ESTR e as regiões ativas da superfície do eletrodo modificado g-C₃ N₄. Desta forma, o valor selecionado para o tempo de pré-concentração foi de 240 s.

Estudo do eletrólito suporte

Foi realizado o estudo da influência do eletrólito suporte sob a resposta do sinal do analítico da solução $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ESTR em solução tampão BR em uma faixa de pH 5,00 a 10,00, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , pela técnica de voltametria cíclica, com o eletrodo g-C₃ N₄ /CPE no tempo de agitação de 240 s.

Figura 7 — (A) Voltamogramas cíclicos obtidos na presença $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ESTR em tampão BR pH 5,00 a 10,00 com a v 50 mV s^{-1} ; (B) Relação da corrente de pico anódica com pH; (C) Correlação entre a corrente e o potencial do pico anódico no que se refere ao pH ($n = 3$).



Fonte: Autor, 2024.

Observa-se uma relação linear entre o potencial de pico anódico obtendo-se a equação abaixo:

$$E_{pc}/V = 1,4372 - 0,05804pH, (R^2= 0,998) \quad (3)$$

O coeficiente angular calculado na Equação (2) se encontra próximo ao coeficiente teórico nernstiano de $0,0592 \text{ V pH}^{-1}$, que sugere um mecanismo redox conta com o mesmo número de prótons e elétrons transferidos.

Otimização da técnica voltametria de onda quadrada (SWV)

Com o objetivo de aprimorar as condições experimentais e a elaboração curva analítica, de modo a observar a sensibilidade, linearidade e alcançar o menor limite de detecção na determinação do ESTR. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros de estudo da técnica de SWV, juntamente com os valores selecionados.

Tabela 3 – Otimização dos parâmetros da SWV.

Parâmetros	Faixa de Estudo	Valor Selecionado
Incremento de varredura (ΔE_s , mV)	1 – 10	6
Amplitude (a , mV)	10 – 100	60
Frequência (f , s^{-1})	10 – 100	40

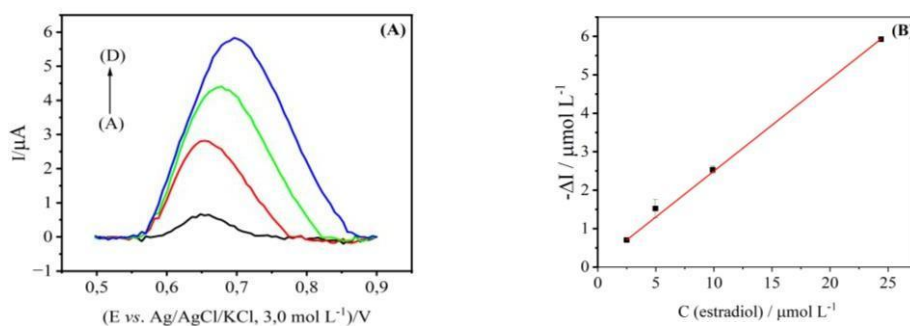
Fonte: Autor, 2024.

Curva analítica

Com os parâmetros da técnica SWV otimizados, foi realizado a

construção da curva analítica para avaliar o desempenho analítico do sensor g-C₃ N₄ /CPE. A curva foi construída adicionando diferentes concentrações de ESTR em 10 mL de eletrólito suporte tampão BR pH 5,00.

Figura 7 (A) Voltamogramas de onda quadrada para a solução de ESTR, nos parâmetros obtidos na otimização das técnicas ($f = 40\text{ Hz}$, $\alpha = 60\text{ mV}$ e $\Delta E_s = 6\text{ mV}$) em um eletrólito suporte tampão pH 5,00 com medidas do (a) 2,49; (b) 4,97; (c) $9,90 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$ e (d) $1,2 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva analítica relacionada às concentrações adicionais de ESTR, para a técnica SWV.



Fonte: Autor, 2024.

A curva analítica obteve uma resposta linear, para analisar as características favoráveis foi utilizado a equação de limite de detecção (5):

$$LD = y_B + 3S_B \quad (5)$$

O limite de detecção obtido foi de $2,92 \times 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ e a faixa linear de concentração de $2,5 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ a $2,5 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, tendo uma boa resposta linear em uma faixa de concentração, a sensibilidade foi de $0,24\text{ A L mol}^{-1}$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente projeto de iniciação científica tinha por objetivo desenvolver um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado

com g-C₃N₄ para determinação do 17β-estradiol (ESTR), sob o interesse ambiental e farmacêutico.

Os estudos envolvendo o cálculo da área ativa e da constante de transferência heterogênea de elétrons (k^0) para g-C₃N₄/CPE demonstraram uma excelente cinética de transferência de elétrons e aumento de área ativa, ao se comparar os valores obtidos com o eletrodo sem modificação (CPE). Outra hipótese formulada no sentido de fornecer explicação para esta melhoria, está relacionada à presença de sítios de adsorção na superfície de g-C₃N₄. Justamente estes sítios de adsorção, formados em sua maioria pelos átomos de nitrogênio do domínio aromático, que favorecem o fenômeno da acumulação química e a saturação da camada de difusão com as espécies químicas de interesse. Se comparado, ao análogo grafite, o g-C₃N₄ apresenta baixa condutividade, por isso, a hipótese acima formulada parece ser mais coerente para a explicação da melhoria do sinal de resposta na determinação de ESTR.

Os ótimos parâmetros selecionados foram uma proporção de g-C₃N₄/CPE de 30%, o tempo de pré-concentração de 240 s, o eletrólito suporte com melhor potencial foi o tampão BR pH 5,00 e a concentração selecionada do analito foi ESTR $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Após a etapa para obter os melhores parâmetros foi feito o estudo da otimização dos parâmetros da técnica de onda quadrada (SWV). Após as etapas de otimização da técnica SWV, a curva analítica rendeu uma faixa linear de concentração de $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e limite de detecção de $2,92 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Desta forma, foi analisado e provado que o método eletroanalítico mostrou uma boa detectabilidade e sensibilidade da análise, onde mostrou-se eficiente para a determinação do 17β-estradiol.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. Anal Chem., v.30, p. 1576, 1958.
AZEVEDO, Carla. Interações entre fitofármacos e medicamentos alopáticos: uma abordagem para a farmacoepidemiologia. 2014. 247 f.

- Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- CARDOZO, Ana Paula. Oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos: estudo de eficiência e mecanismo de remoção. 2022. 146 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.
- CARVALHO, L. M.; et al. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 261-269, abr. 2004.
- CASTRO, Shuanne. Interação de nanotubo de carbono com poluentes emergentes: um estudo de primeiros princípios. 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.
- FALK, R. H.; SMITH, S. J.; WILLIAMS, J. A. Rising water, rising risks: the hidden dangers of emerging contaminants in climate-intensified storms. *Environmental Science & Policy*, [S. l.], v. 115, p. 84-95, jun. 2023.
- HABTAMU, A. A.; ABEBE, D.; SHIMELES, A. K. Voltammetric determination of tryptophan at graphitic carbon nitride modified carbon paste electrode. *Heliyon*, v. 9, n. 10, p. e21033–e21033, 1 out. 2023.
- KARIMI, S.; RAZAVI, A.; KASHANIAN, M.; HOSSEINIA, K.; ZAREI, S.; RAZAVI, M.; MASHAYEKHI, H. Comparison of the performance of new hybrid nanocomposite adsorbents for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *ABEchem*, [S. l.], v. 11, n. 4, p. 535-545, 2019.
- LAVAGNINI, I.; ANTIOCHIA, R.; MAGNO, F. An Extended Method for the Practical Evaluation of the Standard Rate Constant from Cyclic Voltammetric Data. *Eletroanalysis*, 16, n. 6, p. 505-506, 2004.
- LIU, C.; WANG, W.; HU, C.; LI, X.; MA, C. Study on the adsorption of heavy metal ions in water by modified biochar. *Journal of Environmental Protection*, [S. l.], v. 11, n. 6, p. 1180-1190, 2020.
- MARTINS, J. L.; CAVALCANTI, J. J. V.; ALMEIDA, E. F.; PEREIRA, L. A. R. Análise da eficiência de adsorventes na remoção de corantes têxteis de efluentes industriais. *Química Nova*, [S. l.], v. 45, n. 5, p. 835-843, 2022.
- NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry*, 37, n.11, p. 1351-1355, 1965.
- NUNES, Tassio. Estudo da remoção de contaminantes emergentes em águas residuais utilizando processos de oxidação avançada. 2018. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.
- PEREIRA, Maria. Avaliação da eficiência de sistemas de tratamento de águas residuais em pequenas comunidades: estudo de caso em um município paulista. 2016. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- PEREIRA, R. M.; OLIVEIRA, J. F.; ANDRADE, L. S.; CASTRO, M. A. Estudo da remoção de contaminantes emergentes em efluentes industriais usando adsorventes naturais. *Química Nova*, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 567-576, 2022.

- RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. *Trans. Faraday Soc.*, 44, n. 1, p. 327-338, 1948.
- RIBEIRO, M. Catalisadores Baseados em Nitretos de Carbono Grafíticos e Metais de Transição: Síntese e Aplicações. 2022. 97 f. Dissertação-UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, São Carlos, 2022.
- SILVA, J. C. Título da dissertação. 2022. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2022. Documento disponível no repositório pessoal do autor.
- SILVA, M. Gestão de resíduos sólidos urbanos: um estudo sobre a realidade dos municípios do Maranhão. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.
- SILVA, M. C.; OLIVEIRA, J. P.; MENDES, A. L.; PEREIRA, C. E. Análise da eficiência de métodos de remoção de metais pesados em águas residuais utilizando materiais adsorventes. *Química Nova*, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 65-75, 2024.
- TAN, W.; YANG, P.; WANG, X.; ZHANG, S.; LIU, Z.; ZHOU, X. Predicting CO₂ solubility in ionic liquids using molecular dynamics simulations and machine learning methods. *Heliyon*, [S. l.], v. 9, n. 8, e12345, aug. 2023.
- VAN, D. M.; JOST, N. A.; KHALID, T.; RICHARDS, L. Effectiveness of novel antiviral compounds against emerging RNA viruses: a comprehensive review. *Journal of Antiviral Research*, [S. l.], v. 183, p. 104971, jul. 2023.
- WOLFE, H. H.; SIEGEL, H. I.; BEEBE, D. M.; RYAN, J. R. Acute effects of intranasal cocaine on human performance and subjective effects. *Journal of Clinical Pharmacology*, [S. l.], v. 15, n. 4, p. 263-272, 1985.
- ZHANG, X.; LI, H.; WANG, H.; LU, Y.; ZHANG, Y. Removal of organic pollutants from water using new hybrid adsorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, [S. l.], v. 211, p. 275- 291, jul. 2018.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

Capítulo 3

MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA DO g-C₃N₄ PARA MELHORIA DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Gabriella Rodrigues Fernandes da Silva¹
Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho²

RESUMO

A poluição ambiental é um dos maiores desafios do mundo moderno, manifestando-se de diversas formas, como poluição atmosférica, hídrica, do solo e da água. Entre essas, a qualidade da água tem se tornado uma preocupação ambiental crescente, pois impacta diretamente tanto os ecossistemas quanto a saúde humana. Portanto é necessário novas abordagens para minimizar esses impactos, tais como a fotocatalise heterogênea. A fotocatalise heterogênea é um processo químico que envolve a ativação de um catalisador sólido, usando a luz, para acelerar reações de degradação de poluentes orgânicos. O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) tem atraído grande interesse devido às suas propriedades únicas e aplicações em diversas áreas, porém apresenta limitações devido a sua absorção insuficiente de luz visível e baixa mobilidade dos portadores de carga. Por isso, esse projeto propôs a modificação da estrutura do g-C₃N₄, por meio da dopagem com cobre, a fim de melhorar a atividade fotocatalítica do material. As amostras sintetizadas foram o g-C₃N₄ puro e as amostras dopadas com 0,5% (Cu/g-C₃N₄ 0,5%), 1% (Cu/g-C₃N₄ 1%), 5% (Cu/g-C₃N₄ 5%) em mol de cobre. Em seguida, as amostras foram caracterizadas estruturalmente por Difração de raios X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. O ponto de carga zero foi avaliado a fim de compreender o comportamento das superfícies das amostras e depois iniciado os testes fotocatalíticos, que apresentaram o comportamento das amostras para a degradação do contaminante Rodamina B (RhB).

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea; g-C₃N₄; dopagem; síntese.

¹ Graduanda em Química ambiental, Pibic/CNPq, Universidade Federal do Tocantins, gabriella.silva@mail.uft.edu.br

² Doutora em Ciências, Curso de Química Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, gleice.lorena@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

A qualidade das águas se torna cada vez mais ameaçada devido a sua utilização em diversos setores industriais, que contribuíram para o crescimento da contaminação. Assim, buscando minimizar esse problema, vem sendo desenvolvidas e estudadas novas formas de tratamento, podendo-se destacar os processos oxidativos avançados (POAs) (ARAGÃO, 2018).

Os POAs tornaram-se uma alternativa promissora por ser um método eficiente e sustentável a longo prazo. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea ganhou destaque no processo de descontaminação ambiental, nas últimas décadas. Este processo envolve a ativação de semicondutores (fotocatalisadores) por luz solar ou artificial, que atuam aumentando a velocidade de reação até atingir o equilíbrio químico, sem sofrerem alteração química. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas, sendo elas a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia. Entre essas duas bandas tem-se a zona de *band-gap*, que é energia necessária para excitar o elétron e promovê-lo da BV para a BC (CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

Dentre as classes de contaminantes, destaca-se os corantes, que podem ser classificados de acordo com o modo de fixação na fibra, sendo eles: os corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos e pré-metalizados. Porém, menos da metade desses corantes podem ser biodegradados em água. Existe um aumento gradativo da produção desses corantes para a fabricação de papel, cosméticos, tintas e alimentos, e com isso, um aumento dos descarregamentos nas águas (WANG et al., 2022; ZANONI; YAMANAKA, 2016). A Rodamina B (RhB) é um corante muito utilizado em diversas indústrias, e sua presença no meio ambiente tem se tornado prejudicial para a vida aquática e a saúde humana. Dessa forma, surge a

necessidade de desenvolver fotocatalisadores heterogêneos apropriados para o tratamento dessas águas residuais (VELMURUGAN et al, 2024). Além disso, a RhB apresenta fotoestabilidade e forte absorbância no espectro visível, o que a torna um contaminante promissor para ser estudado.

O nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) é um semicondutor muito estudado em processos de fotocatalise heterogênea. Ele é um composto polimérico, composto por carbono e nitrogênio conectados. Sua descoberta teve origem com estudo realizado por Berzelius e Liebig em 1843, que realizou a pirólise do tiocianato de mercúrio, formando assim uma estrutura aromática de carbono e nitrogênio. O $g-C_3N_4$ possui *band-gap* com absorção na região visível do espectro eletromagnético, baixo custo, fácil preparação, boa estabilidade e toxicidade, sendo características favoráveis para estudos de fotocatalise heterogênea (SILVA, 2022).

Apesar de suas características favoráveis, ele apresenta limitações devido a sua absorção insuficiente de luz visível e baixa mobilidade dos portadores de carga, que prejudica a eficiência do processo fotocatalítico. A dopagem com metais de transição é uma alternativa bastante utilizada para superar tal limitação (SILVA, 2022; FRANCO DENTI et al., 2022). Portanto, este trabalho propõe a síntese de $g-C_3N_4$ puro e dopado com diferentes porcentagens de cobre (Cu), afim de obter melhores resultados na degradação de contaminantes orgânicos (WU et al. 2019).

MÉTODO E MATERIAIS

O Quadro 1 apresenta todos os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho, incluindo as sínteses das amostras ($g-C_3N_4$ e Cu/ $g-C_3N_4$) e os testes fotocatalíticos.

Quadro 1 – Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

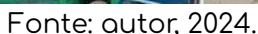
Reagentes	Fórmula	Marca	Pureza
Melamina	$C_3H_6N_6$	Sigma-ald rich	99%
Sulfato de cobre penta hidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Dinâmica	98%
Rodamina B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Sigma-Ald rich	95%

Fonte: autor, 2024.

Sínteses dos semicondutores

Inicialmente, 0,2020g de sulfato de cobre penta hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) foi solubilizado em 100 ml de água destilada e em seguida foi adicionado 10g de melamina na mesma solução, permanecendo sob agitação por 1 hora (Figura 1). Após esse período foi obtido uma dispersão uniforme de coloração azulada, que foi mantida em estufa a 60°C por 24 horas, até a evaporação completa da água. O pó resultante foi macerado em almofariz e adicionado a um cadinho de porcelana. Sendo então calcinado em mufla à 500°C por 3 horas, obtendo assim um material amarelado que foi nomeado como Cu/g- C_3N_4 1%, com proporção mássica de 1% em massa de cobre. O mesmo procedimento foi repetido para as sínteses das amostras dopadas 0,5% e 5%. Para a obtenção do g- C_3N_4 puro foi realizado o mesmo procedimento, porém sem a adição de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Figura 1: Etapas de preparo das amostras de g- C_3N_4 pura e dopadas.



Primeiramente, foi adicionado 50 mg de g-C₃N₄ em um erlenmeyer e 25 mL de água fervida. O mesmo procedimento foi feito para 50mg de g-C₃N₄ e 25 mL de uma solução de KCL (1mol.L⁻¹). Os erlenmeyer foram

levados para a mesa agitadora Marconi, modelo MA 139/CFT/UN por 30min. Depois, foram deixados em repouso por 10 minutos e então colocados em tubos Falcon e então centrifugados. O pH das amostras foram lidos por um pHmetro de bancada. Esse mesmo procedimento foi feito para as amostras Cu/g-C₃N₄0,5%, Cu/g-C₃N₄1% e Cu/g-C₃N₄5%. O pH_{pcz} foi calculado pela equação 1, onde o pH_{KCL} e o pH da solução de KCL e o pH_{água} é o pH da água fervida.

$$pH_{PCZ} = 2 \times (pH_{KCL}) - (pH_{água}) \quad (\text{Equação 1})$$

Testes de fotocatálise heterogênea

Para os testes de fotocatálise, 50 mg de catalisador foi adicionado em 50 mL de solução de contaminante, com concentração de 7 mg. L⁻¹. Em seguida, a suspensão foi dispersada em banho ultrassônico por 10 minutos e então levada à caixa de fotocatálise, que é composta por seis lâmpadas Philips TL-D 15W/75-650 (Figura 2). Para avaliar o processo de adsorção/dessorção uma alíquota de 3mL foi retirada após 30 min no escuro. Em seguida, as lâmpadas foram ligadas e alíquotas em diferentes tempos foram retiradas (0, 5, 10, 30, 60, 120 e 180 min). Todas as alíquotas foram centrifugadas para a remoção do catalisador e então monitoradas em um espectrofotômetro de UV/Vis. Todo o processo fotocatalítico foi realizado a temperatura constante de 20°C. Um teste sem a adição de catalisador, conhecido como fotólise, foi realizado a fim de investigar a resposta do catalisador apenas na presença de luz.

Figura 2: Caixa de fotocatálise desenvolvida no laboratório.



Fonte: autor, 2024.

Teste de reciclo

Para o teste de reciclo, o catalisador foi reutilizado de forma consecutiva em 3 testes fotocatalíticos, seguindo o mesmo procedimento descrito no tópico de “Testes de fotocatalise heterogênea”. Assim, 50 mg de catalisador foi adicionado em 50 mL da solução aquosa do contaminante, com concentração de 7 mg. L⁻¹. Em seguida, a suspensão foi dispersada em banho ultrassônico por 10 minutos e então levada à caixa de fotocatalise. Alíquotas de 3 mL foram retiradas nos tempos definidos e a amostra em 150 minutos foi separada e analisada por espectroscopia de UV/Vis. Em seguida, toda a amostra de catalisador foi recolhida e o mesmo procedimento foi realizado por mais duas vezes, reutilizando o catalisador.

DADOS E DISCUSSÃO

Sínteses semicondutores

As amostras sintetizadas, na forma de pó fino, estão ilustradas na Figura 3, sendo (a) g-C₃N₄, (b) Cu/g-C₃N₄0,5%, (c) Cu/g-C₃N₄1% e (d) Cu/g-C₃N₄5%. Todas apresentaram coloração amarelas, porém com o aumento da dopagem, as amostras se tornaram mais escuras. O rendimento das amostras foi de aproximadamente 20%.

Figura 3: Síntese de (a) g-C₃N₄, (b) Cu/g-C₃N₄0,5%, (c) Cu/g-C₃N₄1% e (d) Cu/g-C₃N₄5%.

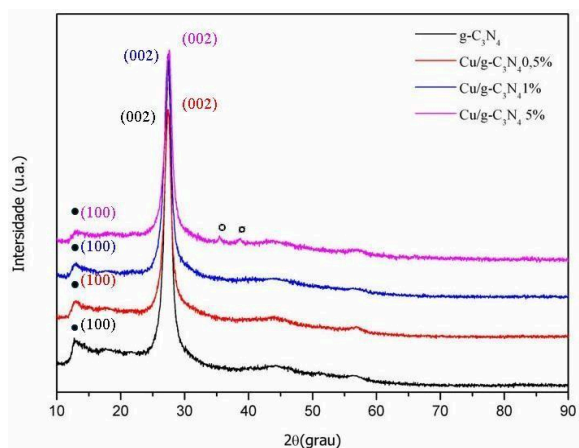


Fonte: autor, 2024.

DRX

As amostras dopadas e pura foram analisadas por DRX para identificar a estrutura cristalina obtida (Figura 4). A amostra pura apresentou dois picos característicos do g-C₃N₄, em 12,9° e 27,3°, que correspondem aos planos cristalográficos (100) e (002), segundo a ficha de cristalográfica JCPDS N° 87-1526. O primeiro pico (12,9°) é gerado em virtude do plano ordenado de unidades de tris-s- triazina. Já o segundo pico (27,3°) está atribuído ao empilhamento interplanar do sistema aromático conjugado (SANTOS, 2018). As amostras dopadas de 0,5% e 1% apresentaram o mesmo perfil da amostra pura, não sendo observado nenhum pico referente a uma fase secundária. Porém, na amostra dopada de 5% de cobre, foi observado 2 picos extras, em 35,5° e 38,7°, atribuídos a formação de outra fase secundária devido ao excesso de cobre adicionado.

Figura 4: Difratomogramas de Raios-X para todas as amostras.



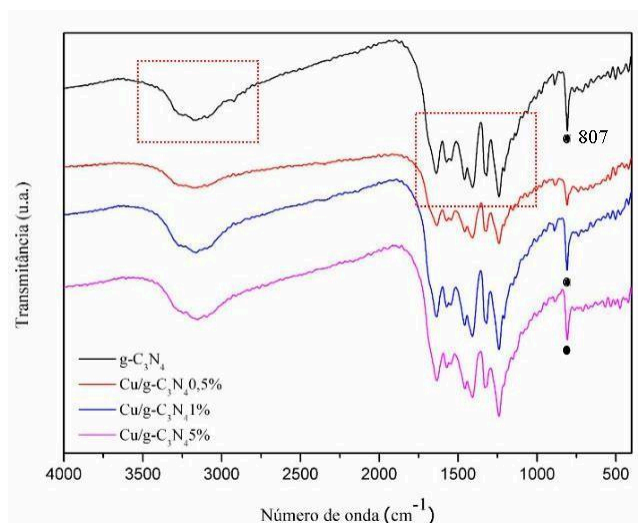
Fonte: autor, 2024.

FTIR

A figura 5 apresenta a espectroscopia de FTIR da amostra pura (g-C₃N₄) e dopadas (Cu/g-C₃N₄ 0,5%, Cu/g-C₃N₄ 1% e Cu/g-C₃N₄ 5%). Com os resultados foi possível identificar bandas características do g-C₃N₄. O pico de aproximadamente 807 cm⁻¹, presente em todas as amostras, sugere a presença de vibrações do anel da tri-s-triazina. Já na banda

entre 3000-3300 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações de N-H. Outro ponto característico do g-C₃N₄ é a banda 1200- 1700 cm^{-1} , com os picos característicos em 1600, 1512, 1444, 1355 e 1291 sendo atribuídos a vibrações de estiramento de C-N (HUANG et al., 2015). As amostras dopadas apresentaram os mesmos picos da matriz pura e nenhuma outra vibração relacionada ao dopante foi observada, mesmo para a amostra dopada com 5% de cobre. No entanto, devido a presença de picos adicionais observados no DRX, nos outros testes serão consideradas apenas as amostras de g-C₃N₄, Cu/g- C₃N₄0,5% e Cu/g-C₃N₄1%.

Figura 5: Espectros de FTIR para as amostras.



Fonte: autor, 2024.

Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A avaliação do pH_{PCZ} é fundamental para o entendimento dos testes fotocatalíticos, pois ele está relacionado com a superfície do catalisador, que pode adquirir cargas positivas ou negativas em valores de pH inferiores e superiores ao pH_{PZC} , respectivamente. As análises foram feitas para as amostras de g-C₃N₄, Cu/ g-C₃N₄0,5% e Cu/ g-C₃N₄1% (Quadro 2), utilizando a equação 1 para os cálculos. Todas as amostras apresentaram valores do pH_{PCZ} semelhantes, que estão de acordo com

a literatura, que frequentemente apresenta valores de 5,0 a 6,4, para amostras preparadas com a melamina (HERNÁNDEZ-URESTI et al., 2016).

Quadro 2: Dados do pH_{PCZ} das amostras de g-C₃N₄, Cu/ g-C₃N₄0,5% e Cu/ g-C₃N₄1%.

Amostras	pH
g-C ₃ N ₄	5,76
Cu/g-C ₃ N ₄ 0,5%	5,97
Cu/g-C ₃ N ₄ 1%	5,87

Fonte: autor, 2024.

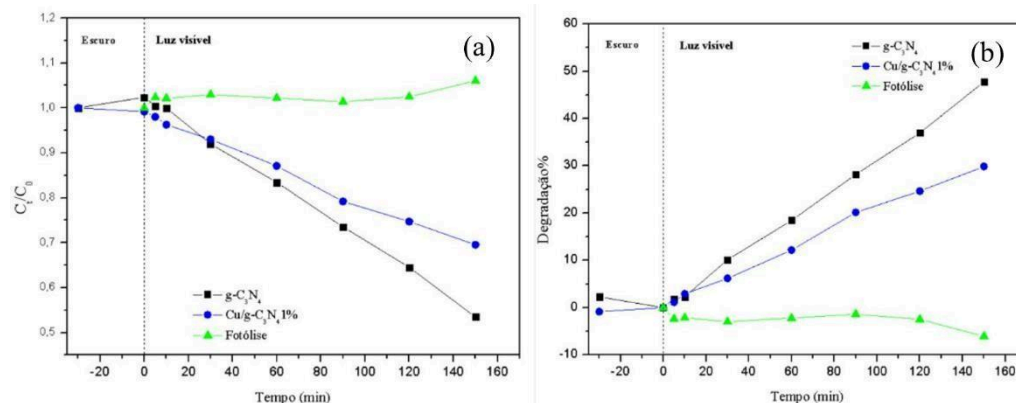
O pH da solução de RhB que foi utilizada nos testes fotocatalíticos foi de 5,4. Neste caso, como o pH solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície do g-C₃N₄ fica carregada positivamente, o que não é tão eficiente para o processo de fotocatalise, visto que como a RhB é um corante catiônico, ambos estarão carregados positivamente. Dessa forma, ajuste no pH da solução serão necessários em testes futuros, a fim otimizar os resultados fotocatalíticos.

Fotocatálise heterogênea

A avaliação da atividade fotocatalítica foi realizada utilizando o contaminante RhB para as amostras g-C₃N₄ e g-C₃N₄1%. A amostra g-C₃N₄0,5% será considerada em estudos futuros. O tempo de avaliação foi de 150 min. Na figura 6(a) é possível avaliar a eficiência da atividade fotocatalítica por meio da concentração relativa (C_t/C_0) em função do tempo. Sendo C_t é a concentração da RhB em diferentes tempos e C_0 a concentração inicial da RhB. Também foi realizado o gráfico de percentual de degradação (Figura 6(b)), de acordo com a Equação 2.

$$Degradação (\%) = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Figura 6: (a) Testes fotocatalíticos e (b) Porcentagem de degradação.



Fonte: autor, 2024.

Como pode ser observado na Figura 6 (b), as amostras de $g-C_3N_4$ e $Cu/g-C_3N_4$ 1% apresentaram porcentagem de degradação de 47,7% e 29,8%, respectivamente. Dessa forma, a dopagem com 1% de Cu não resultou na melhoria da eficiência fotocatalítica do $g-C_3N_4$, como esperado inicialmente no projeto. A dopagem, em alguns casos pode tanto atuar no aumento da probabilidade de recombinações eletrônicas devido ao excesso de defeitos estruturais causados pela dopagem. Assim é importante a porcentagem da dopagem deve ser otimizada para que se alcance melhores resultados, sendo necessário mais testes.

Com esses dados, foi possível avaliar a cinética de reação, já que esses parâmetros na fotocatalise estão relacionados com a velocidade da reação. Levando em consideração que a concentração da RhB é baixa quando comparada à concentração do catalisador, espera-se que a reação siga uma reação de pseudo-primeira ordem, dada pela Equação 3. Sendo, v a velocidade da reação, C é a concentração da RhB, e k é a constante de velocidade da reação (PAPAMICHAIL et al, 2023; VELMURUGAN et al, 2024).

$$v = - \frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{Equação 3})$$

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

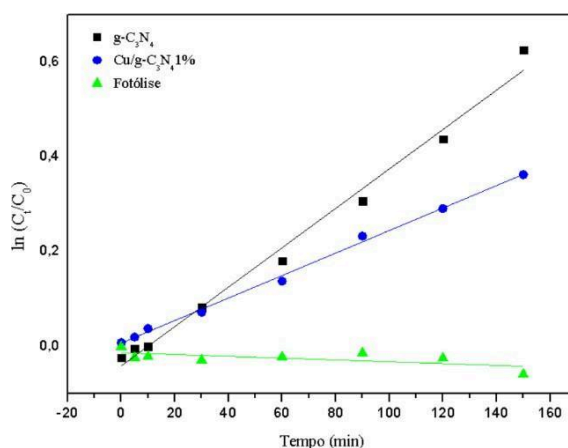
dt

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem faz um ajuste linear dos dados experimentais por meio de gráfico de concentração em função do tempo (Figura 7), e o valor de k é obtido pelo coeficiente angular da reta, conforme relação expressa pela Equação 4 (PAPAMICHAIL et al, 2023).

$$- \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (\text{Equação 4})$$

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos de velocidade de reação e os coeficientes de correlação linear (R^2), mostrando bons ajustes em ambas as amostras.

Figura 7: Cinética de pseudo-primeira ordem para as amostras de g-C₃N₄ e Cu/ g-C₃N₄1% e do teste da fotólise.



Fonte: autor, 2024.

Quadro 3: constante de velocidade e coeficiente de correlação na degradação da Rodamina.

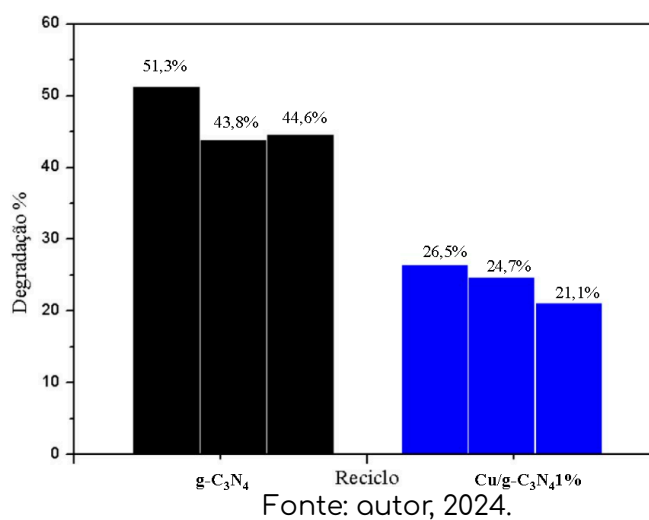
Testes	K(min ⁻¹)	R ²
g-C ₃ N ₄	0,00416	0,98745
Cu/g-C ₃ N ₄ 1%	0,00238	0,99662
Fotólise	-1,9104x10 ⁻⁴	0,33328

Fonte: autor, 2024.

TESTE DE RECICLO

O teste de reciclo foi feito para as amostras de g-C₃N₄ e Cu/g-C₃N₄1%, para entender o desempenho das amostras na degradação de RhB após três ciclos. Na Figura 8 é possível observar que houve uma diminuição significativa na amostra g-C₃N₄, diminuindo 7,5% do primeiro reciclo para o segundo. Já na amostra Cu/g-C₃N₄1% diminuiu 1,8% do primeiro reciclo para o segundo, mostrando que apesar da amostra dopada apresentar um decréscimo na eficiência fotocatalítica em relação ao g-C₃N₄, esta amostra manteve uma melhor eficiência ao longo dos ciclos.

Figura 8: Teste de reciclo das amostras g-C₃N₄ e Cu/g-C₃N₄1% na degradação RhB



CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras foram obtidas com sucesso, como sugerido pelas técnicas de caracterização, como DRX e a FTIR. Em baixas porcentagens de dopante houve a incorporação do cobre na estrutura do g-C₃N₄,

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

sendo observado formação de fase secundária apenas no compósito com 5% de Cu (Cu/g- C₃N₄5%. Os testes fotocatalíticos foram feitos para as amostras de g-C₃N₄, Cu/g-C₃N₄0,5% e Cu/g- C₃N₄1% e dentre os contaminantes testados, a Rodamina B apresentou melhores resultados. A amostra g-C₃N₄0,5% será considerada em estudos futuros. Nos testes de reciclo, embora a amostra Cu/g-C₃N₄1% não tenha resultado em um aumento significativo da eficiência fotocatalítica, observou-se uma maior constância na eficiência da amostra ao longo dos ciclos em relação ao g-C₃N₄. Sendo um ponto crucial para aplicações ao longo prazo. No entanto, serão necessários ajustes no percentual de dopagem que poderão otimizar os resultados, permitindo uma maior eficiência da amostra.

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, R. Fármacos como poluentes emergentes em ambientes aquáticos: panorama de consumo na região metropolitana de São Paulo e quadro comparativo de políticas públicas entre países. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de São Paulo, Programa de Pós-graduação em Análise Ambiental Integrada, Diadema, 2018.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

FRANCO DENTI, A. et al. Uso da fotocatalise heterogênea com semicondutores baseados em hidrotalcita e dióxido de titânio para o tratamento de efluentes com corantes. Revista CIATEC- UPF, v. 14, n. 3, 2022.

HERNÁNDEZ-URESTI, D. B. et al. Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A:

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Chemistry, v. 324, p. 47-52, 2016.

HUANG, Z. et al. Effect of contact interface between TiO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on the photoreactivity of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst: (001) vs (101) facets of TiO_2 . *Applied catalysis. B, Environmental*, v.164, p. 420-427, 2015.

PAPAMICHAIL, Polyxeni et al. Maximization of the photocatalytic degradation of diclofenac using polymeric $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by tuning the precursor and the synthetic protocol. *Catalysis Today*, v. 418, p. 114075, 2023.

SANTOS, Vanúbia Pontes dos et al. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ aplicadas na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, Paraíba, 2018.

SILVA, Marcos Augusto Ribeiro da. Catalisadores baseados em nitretos de carbono grafíticos e metais de transição: síntese e aplicações. 2022. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, 2022.

VELMURUGAN, G. et al. Green Synthesis of Silver Nanoparticles from Southern Eucalyptus Globulus: Potent Antioxidants and Photocatalysts for Rhodamine B Dye Degradation. *Desalination and Water Treatment*, p. 100687, 2024.

WANG, Huijie et al. Uma revisão sobre fotocatalise heterogênea para remediação ambiental: De semicondutores a estratégias de modificação. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 43, n. 2, p. 178-214, 2022.

WU, Qian et al., $\text{Cu}@g\text{-C}_3\text{N}_4$: An efficient single-atom electrocatalyst for NO electrochemical reduction with suppressed hydrogen Evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, n. 51, p. 31043-31049, 2019.

ZANONI, Maria V. Boldrin; YAMANAKA, Hideko. Corantes: caracterização

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

Capítulo 4

ESTUDO DE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS NA OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PARA GERAÇÃO DE ELETRICIDADE

Fábio Rodrigo de Freitas¹

Elki Cristina de Souza²

RESUMO

A produção de energia elétrica é um fator importante num mundo com a população cada vez maior e mais industrializado. Nesse sentido, há uma grande necessidade de encontrar formas de produzir energia mais sustentáveis. Além disso, o tratamento de efluentes é uma necessidade ambiental, mas com um consumo alto de energia. Assim, este trabalho investigou a utilização de Células Combustíveis Microbianas (CCMs) para a remoção de matéria orgânica e geração de eletricidade. Foram construídas quatro CCMs de dois compartimentos (ânodo e cátodo), separadas por membranas de Nafion®117. Os experimentos foram conduzidos em regime semicontínuo, utilizando diferentes fontes de carbono e materiais nos cátodos. No Experimento 1, com sacarose como fonte de carbono e cátodos de tecido de carbono com catalisador de Pt/C, foram obtidas remoções de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 94% e 97% nas CCMs 1 e 2, respectivamente, e uma densidade de potência máxima de 4475,3 mW/m². Já no Experimento 2, que utilizou glicose e acetato como fontes de carbono e cátodos de aço inoxidável duplex, o desempenho foi insatisfatório, com densidade de potência máxima de 26,5 mW/m², atribuída à ausência do catalisador e à menor área superficial dos cátodos, além da formação de bulking filamentoso. Os resultados mostram que as CCMs apresentam potencial para a geração de bioenergia e tratamento de efluentes, mas para a aplicação em larga escala é necessário superar desafios relacionados ao custo dos materiais e à otimização das condições operacionais, especialmente no que tange à seleção de microrganismos eletrogênicos e ao controle da competição microbiana indesejada.

Palavras-chave: Bioenergia, Bioeletroquímica, Tratamento de efluentes.

¹ Graduando em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Pibic/FAPT, Universidade Federal do Tocantins, fabio.rodrico@mail.uft.edu.br.

² Doutora em Físico-Química, Curso de Química Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, elkicsouza@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica tem sido um fator crucial para o desenvolvimento da sociedade moderna, porém essa produção, em grande parte, ocorre de forma deletéria para o meio ambiente por depender majoritariamente de combustíveis fósseis (RAMAMURTHY et al., 2021). Esta condição tende a ser mudada com a procura de meios de produção renováveis e mais sustentáveis. Uma das alternativas são as Células Combustíveis Microbianas (CCMs) que produzem energia limpa a partir da energia contida em ligações químicas. Estes sistemas utilizam os microrganismos como principais agentes no processo, oxidando matéria orgânica presente em uma fonte de alimento e degradando-a em moléculas mais simples (APOLLON, 2023).

Destarte, tal habilidade pode ser aproveitada para tratar efluentes domésticos ou industriais concomitante com a produção de eletricidade. Fato este que pode contribuir para a manutenção do equilíbrio ambiental, visto que os métodos de tratamento convencionais têm um alto gasto energético, além de grande liberação de CO₂. Ademais, com o aumento da população e da industrialização, há uma crescente ampliação do volume de efluentes que, quando desaguados em corpos hídricos sem o tratamento adequado, causam eutrofização, contaminação e um consequente desequilíbrio e prejuízo ecológico (SATHE et al., 2022).

A Célula Combustível Microbiana (CCM) é um sistema bioeletroquímico composto por um cátodo e um ânodo. Nesse sistema, os microrganismos eletrogênicos são responsáveis pela oxidação de moléculas orgânicas, liberando elétrons para o eletrodo anódico que são direcionados ao cátodo pelo circuito externo. Ademais, como resultado dessa decomposição são formados prótons (H⁺) e CO₂. No cátodo ocorre a reação de redução de um aceitador de elétrons, sendo

o mais comum o O_2 . Para isto, os prótons que atravessam a membrana que conduz apenas essa molécula, combinam-se com os elétrons e o O_2 , formando água (LOGAN, 2008).

Apesar de ser uma tecnologia promissora, no hodierno, as CCMs ainda enfrentam limitações práticas como a baixa produção de energia e materiais onerosos que as impedem de serem utilizadas de forma comercial, além de dificuldades em aumentar a escala de trabalho desses sistemas (SLATE et al., 2019). Desta forma, diversas pesquisas são desenvolvidas a fim de encontrar materiais mais baratos e mais eficientes para sua produção. Contudo, segundo Malekmohammadi e Mirbagheri (2021), compreender os microrganismos envolvidos na transferência de elétrons é de suma importância para haver o desenvolvimento necessário para sua aplicação em larga escala, visto que a comunidade microbiana afeta diretamente na produtividade energética e a remoção de matéria orgânica. Ademais, os parâmetros operacionais como características e concentração do substrato, temperatura, pH, Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) e taxa de vazão podem afetar no desenvolvimento microbiológico, favorecendo diferentes espécies.

MÉTODO E MATERIAIS

Células Combustíveis Microbianas (CCMs)

Para este estudo, foram construídas quatro CCMs de dois compartimentos (ânodo e cátodo), fabricadas em PVC e com formato em "H". Os compartimentos foram separados por uma membrana permeável exclusivamente a prótons (Nafion®117), que impede a transferência de outras moléculas entre as câmaras, preservando o ambiente anaeróbico no compartimento anódico. Além disso, foi criado

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

um circuito externo para a condução dos elétrons, utilizando uma resistência de 100 Ω . Este trabalho foi dividido em dois experimentos, cada um composto pela montagem de duas CCMs. As características de cada CCM estão descritas a seguir e, na Tabela 1, estão detalhadas as diferenças específicas entre elas.

Eletródos

Desta forma, os ânodos das quatro CCMs constituíram-se de um único eletrodo de grafite de área superficial de 25,33 cm², o qual foi lixado para permitir uma ancoragem melhor dos microrganismos e facilitar a formação do biofilme. Ao passo que os cátodos das CCMs 1 e 2 foram formados por tecido de carbono dividido em 3 fragmentos de 9 cm² cada (com apenas 1 contendo a camada catalítica), mantidos em suspensão por um fio de aço inoxidável. Já os cátodos das CCMs 3 e 4 foram construídos de um único eletrodo de aço inoxidável duplex, de área superficial aproximada de 5,2 cm².

Tratamento do Nafion:

Inicialmente, a membrana de Nafion®117 foi submergida em uma solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 3% v/v e fervida por uma hora. Em seguida, foi lavada com água deionizada fervente por mais 60 minutos. Posteriormente, a membrana de Náfion foi imersa em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5M e novamente fervida por uma hora, sendo lavada com água deionizada da mesma forma que na etapa anterior.

Tabela 1 - Características de cada CCM utilizada nos dois experimentos.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

	Experimento 1		Experimento 2	
	CCM1	CCM2	CCM3	CCM4
Fonte de carbono	Sacarose	Sacarose	Glicose	Acetato
Concentração (g/L)	1,5	1,5	4	4
pH do ânodo	6,00	6,00	6,90	6,90
Eletrodo do cátodo	Tecido de carbono e catalisador de Pt/C	Tecido de carbono e catalisador de Pt/C	Aço inoxidável duplex	Aço inoxidável duplex

Fonte: Autores (2024).

Inóculo

Para a preparação do inóculo foi utilizado como fonte de microrganismos o lodo ativado do tanque anaeróbico da Estação de Tratamento de Esgoto de Palmas-TO. Assim, foi utilizado o meio de cultura descrito na Tabela 2, com a fonte de carbono específica para cada CCM, enriquecido com 2 g/L de extrato de levedura para promover o crescimento microbiano. Em seguida, na proporção de 1:1 (lodo:alimento enriquecido), 200 mL do inóculo foi colocado em erlenmeyer e mantido em agitação no shaker orbital por 18 horas a 125 rpm.

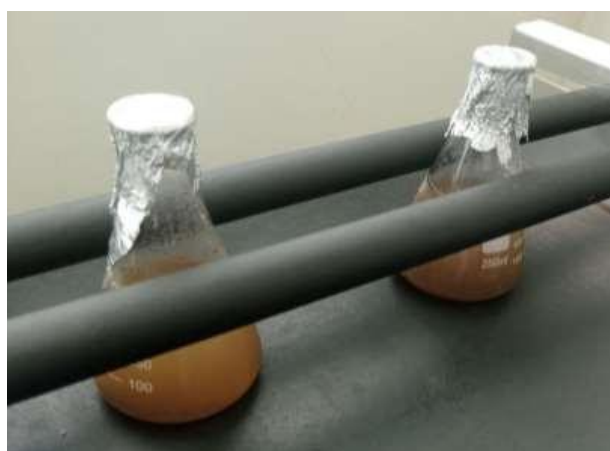
Montagem das CCMs

As 4 CCMs foram montadas utilizando 100 mL do inóculo e 100 mL do meio de cultura no ânodo, enquanto para o cátodo, utilizou-se 190 mL de tampão fosfato descrito na Tabela 2, para auxiliar na condução de prótons para os tecidos de grafite. Ademais, utilizou-se um

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

borbulhador de O₂ para facilitar sua dissolução na solução catódica. Após a montagem, o circuito externo foi fechado e as CCMs entraram em funcionamento. Na Figura 2, pode-se observar as quatro CCMs utilizadas no estudo.

Figura 1 – Preparo dos inóculos a partir do lodo ativado.



Fonte: Autores (2024).

Figura 2 – CCMs do Experimento 1 a esquerda sendo montadas e CCMs do Experimento 2 em funcionamento.



Fonte: Autores (2024).

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Modo de Operação

As CCMs foram operadas de modo de alimentação semicontínua de forma a simular a entrada de efluente durante o funcionamento do sistema. Desta forma, a cada 2 dias, retirava-se uma amostra de 40 mL do ânodo, sendo repostado com o mesmo volume de alimento, o que equivale a um Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) de 10 dias.

Medições

A corrente e o potencial foram monitorados diariamente durante o experimento utilizando o multímetro digital ET-1002 Minipa. A amostra de 40 mL retirada antes da alimentação foi utilizada para verificar a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o pH. Para avaliar a remoção de DQO, utilizou-se o protocolo do Standard Methods. O pH foi medido a fim de mantê-lo nas condições ideais para crescimento microbiano.

Tabela 2 - Composição utilizada no meio de cultura e Tampão Fosfato.

Efluente Sintético							
Componentes	Fonte de Carbono	(NH ₄) ₂ SO ₄	MgCl ₂ .7H ₂ O	CaCl ₂	ZnSO ₄ .7H ₂ O	CuSO ₄	KH ₂ PO ₄
Conc. (g L ⁻¹)	x	0,5	0,2	0,2	0,02	0,02	0,3
Tampão Fosfato*							
Componentes	NaH ₂ PO ₄			Na ₂ HPO ₄			
Conc. (g L ⁻¹)	3,67			2,75			

*O tampão fosfato também foi utilizado no efluente sintético para diminuir as variações do pH.

*A fonte de carbono e sua concentração foi diferente para cada CCM, conforme descrito na Tabela 1.

Fonte: Autores (2024).

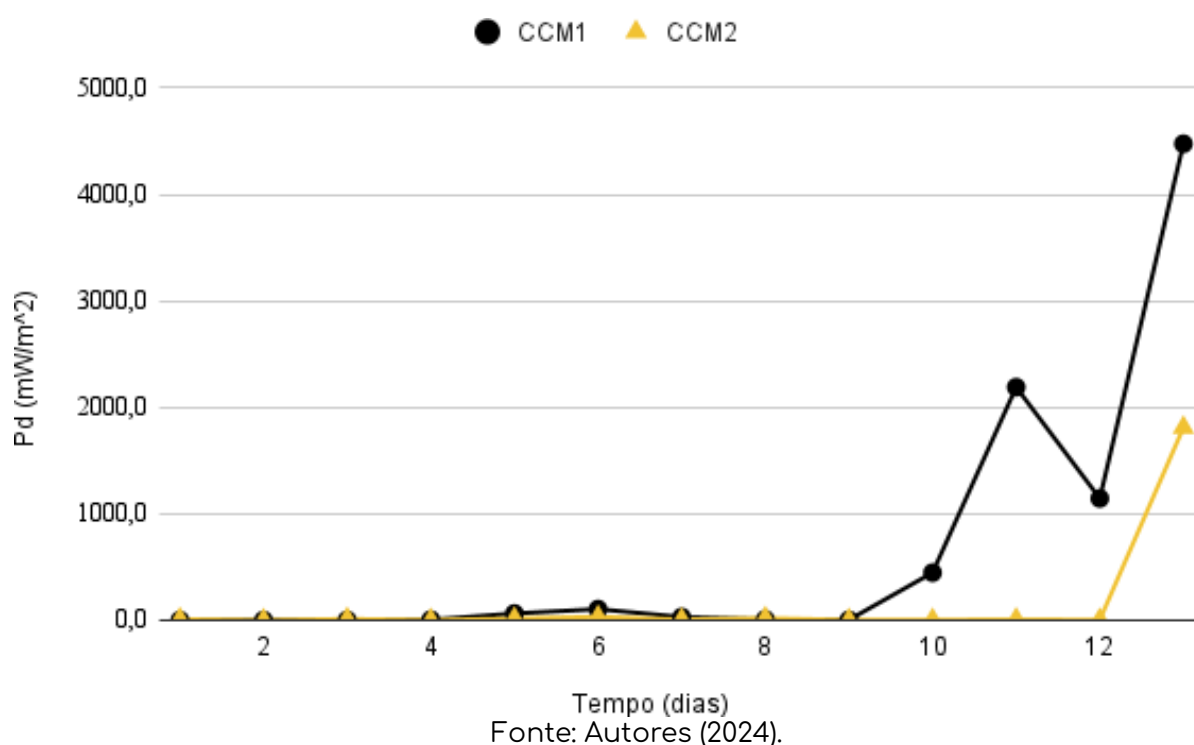
DADOS E DISCUSSÃO

Em decorrência da presença de espécies bacterianas fermentativas pode haver a produção de ácidos orgânicos e outros subprodutos que têm a capacidade de alterar o pH do meio, o que leva a uma inibição do crescimento microbiano (PASSOS et al., 2014). Desta forma, é essencial utilizar o tampão para manter o pH e não haver a inibição dos microrganismos de interesse. Desta forma, durante todo o experimento, as CCMs 1 e 2 mantiveram o pH do ânodo na faixa de 6,00 enquanto as CCMs 3 e 4 em 6,90.

A densidade de potência normalizada pela área superficial do eletrodo anódico é utilizada como forma de avaliar a eficiência energética. Na Figura 3, pode-se observar uma densidade de potência baixa nas CCMs 1 e 2 durante os primeiros dias de experimento em decorrência de baixos valores de corrente e de potencial. Isto pode ser explicado por ser a fase de crescimento microbiano, conhecida como fase lag, e consequentemente não houve a formação completa do biofilme. Assim, a produção de energia apresentou um bom rendimento a partir do 10º dia de experimento na CCM1 com 446,5 mW/m², enquanto, apenas no 13º dia, a CCM2 apresentou uma densidade de potência de 1808,9 mW/m². O pico da CCM1 também foi atingido no 13º com valor de 4475,3 mW/m², o que demonstra que ambas as células ainda estavam em fase de crescimento do biofilme.

Figura 3 – Densidade de Potência (Pd) obtida durante o Experimento 1.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*



O meio de cultura utilizado no Experimento 1, com a concentração de 1,5 g/L de sacarose como fonte de carbono, obteve uma média de DQO de 1771,8 mgO₂/L, sendo considerado de média carga orgânica. Desta forma, foi observado nos primeiros 7 dias uma remoção de DQO na CCM1 e na CCM2 de 94% e 97% respectivamente, demonstrando uma alta eficiência para tratamento de efluentes nessa concentração de matéria orgânica, mesmo sem o desenvolvimento completo da comunidade microbiana.

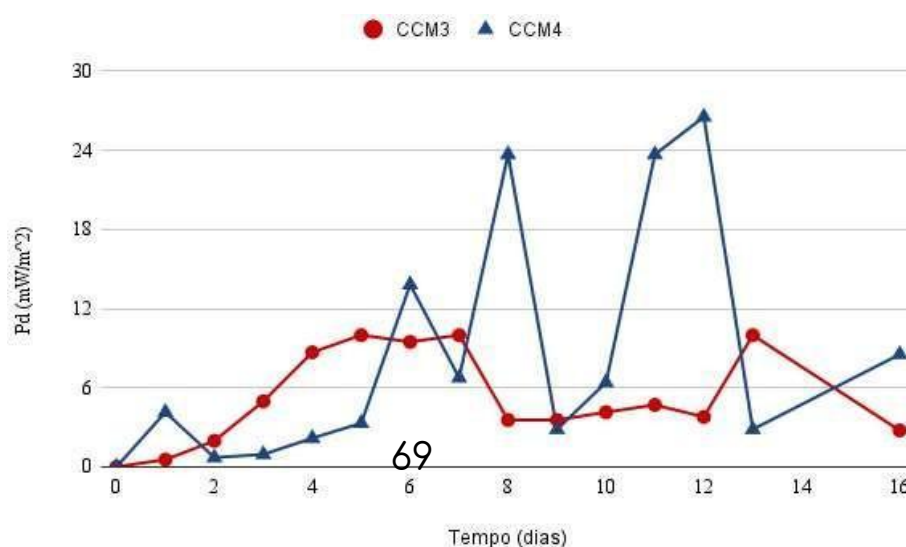
No Experimento 2, a densidade de potência teve um tempo de início melhor, sendo possível observar resultados nos dois primeiros dias. Isto pode ter ocorrido por conta concentração mais alta da fonte de carbono nas CCMs 3 e 4, facilitando o crescimento mais rápido dos microrganismos. Além disso, foi possível observar que a CCM3 teve um desempenho melhor nos primeiros dias, o que era esperado, visto que a

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

glicose é um carboidrato simples e de fácil assimilação pelos microrganismos, facilitando o crescimento acelerado. Apesar disso, tais células não apresentaram uma boa eficiência energética, além de não apresentarem uma estabilidade dos resultados. Nesse sentido, os resultados obtidos pelas CCMs do Experimento 2 foram insatisfatórios, sendo o maior resultado ($26,5 \text{ mW/m}^2$) atingido no 12º dia pela CCM4. Ademais, a fonte de carbono afeta diretamente a diversidade microbiana, afetando também a capacidade de gerar energia (GEZGINCI e UYSAL, 2016). Desta forma, era esperado um melhor resultado para a CCM4, visto que foi alimentada com acetato que usualmente gera uma comunidade mais rica em microrganismos exoeletrogênicos (CHAE et al., 2009).

Os resultados inferiores do Experimento 2 podem ser atribuídos, parcialmente, ao material utilizado nos cátodos. As CCMs do Experimento 2 possuíam cátodos com áreas superficiais significativamente menores em comparação aos do Experimento 1, além de não contarem com o catalisador de Pt/C, presente nos cátodos do primeiro experimento. Esses fatores influenciaram diretamente na Reação de Redução do Oxigênio e, conseqüentemente, na produção de energia (QIU et al., 2021).

Figura 4 – Densidade de Potência (Pd) obtida durante o Experimento 2.



*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Fonte: Autores (2024).

Outro fator apontado durante o experimento foi a proliferação de bactérias filamentosas (Figura 5), denominado de *bulking* filamentoso. No processamento do lodo ativado, por conta de alguma falha operacional, como alteração no pH, na temperatura e falta ou excesso de matéria orgânica, o crescimento destas bactérias contaminantes foi favorecido (PIPES, 1968). Segundo Martins *et al.* (2004), tais bactérias deixam o lodo mais volumoso e menos denso, o que dificulta a sedimentação nos decantadores secundários e, consequentemente, resulta na separação ineficaz de sólidos e líquidos. Apesar do grande número de problemas causados por estações de tratamento, o *bulking* filamentoso é um problema comumente ocorrente (SAM *et al.*, 2022).

Figura 5 – Filamentos bacterianos observados na região anódica.



Fonte: Autores (2024).

Conforme os resultados observados, a célula combustível microbiana é uma alternativa promissora e sustentável para geração de energia elétrica. Todavia, para que seja possível seu uso em larga

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

escala, é necessário resolver determinadas limitações. O custo e a durabilidade dos materiais utilizados na construção da CCM torna o processo oneroso para o meio comercial. Além do mais, conforme observado, é importante que a matéria orgânica seja tratada da maneira correta para que então seja degradada eficientemente. Caso contrário, poderá haver competição entre os diferentes microrganismos do meio e interferir na produção de energia.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Destarte, pode-se observar a produção de energia em ambos os experimentos, sendo que a CCM1 obteve os melhores resultados, com um pico de 4475,3 mW/m² de densidade de potência e remoção de DQO de 94%. Entretanto, as CCMs do Experimento 2 não obtiveram resultados de maneira satisfatória devido a formação de um *bulking* filamentoso, o que indica que a contaminação provavelmente estava no lodo. Desta forma, para haver uma maior eficiência energética é necessário utilizar estratégias de selecionar os microrganismos eletrogênicos e minimizar o crescimento de microrganismos indesejáveis.

REFERÊNCIAS

- APOLLON, W. An Overview of Microbial Fuel Cell Technology for Sustainable Electricity Production. *Membranes*, vol. 13,11 884, 2023.
- GEZGINCI, M.; UYSAL, Y. The effect of different substrate sources used in microbial fuel cells on microbial community. *JSM Environ Sci Ecol*, v. 4, n. 3, p. 1035, 2016.
- CHAE, K. J., CHOI, M. J., LEE, J. W., KIM, K. Y., KIM, I. S. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource technology*, v. 100, n. 14, p. 3518-3525, 2009
- LOGAN, Bruce E. *Microbial Fuel Cells*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2008.
- MALEKMOHAMMADI, S.; MIRBAGHERI, S. A. A review of the operating parameters on the microbial fuel cell for wastewater treatment and

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

electricity generation. *Water science and technology, a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 84(6), 1309– 1323, 2021.

MARTINS, A. M. P.; PAGILLA, K.; HEIJNEN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Filamentous

Bulking Sludge - A Critical Review. *Water Research*, 38(4), 793-817, 2004.

PASSOS, V. F.; NETO, A.; DE ANDRADE, A. R.; REGINATTO V. Célula Combustível

Microbiana com um Consórcio de Microrganismos Utilizados no Tratamento de Vinhaça. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v.1, 2014.

PIPES, W. O. Bulking of activated sludge. *Advances in applied microbiology*, v. 9, p. 185-234, 1968.

RAMAMURTHY, P. C.; SINGH, S.; KAPOOR, D.; PARIHAR, P.; SAMUEL, J.; PRASAD, R.;

KUMAR, A.; SINGH, J. Microbial biotechnological approaches: renewable bioprocessing for the future energy systems. *Microbial cell factories*, 20(1), 55, 2021.

RICE, E. W.; BRIDGEWATER, L.; EATON, A. D. (Eds.). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American public health association. ed. 23. Washington, DC, 2017.

SATHE, S.M.; CHAKRABORTY, I.; DUBEY, B. K.; GHANGREKAR, M. M. Microbial fuel cell

coupled Fenton oxidation for the cathodic degradation of emerging contaminants from wastewater: Applications and challenges. *Environ Res.* 2022, 204 (Pt B):112135.

SAM, T., LE ROES-HILL, M., HOOSAIN, N., & WELZ, P. J. Strategies for controlling filamentous bulking in activated sludge wastewater treatment plants: The old and the new. *Water*, v. 14, n. 20, p. 3223, 2022.

SLATE, A.J.; WHITEHEAD, K.A.; BROWNSON, D.A.C.; BANKS, C.E. Microbial fuel cells: An

overview of current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 101, p. 60-81, ISSN 1364-0321, mar. 2019.

QIU, S.; GUO, Z.; NAZ, F.; YANG, Z.; YU, C. An overview in the development of cathode materials for the improvement in power generation of microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, v. 141, p. 107834, 2021.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Tocantins (FAPT).

Capítulo 5

DETERMINAÇÃO DE DIURON PELA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE DA ENZIMA LIPASE UTILIZANDO O BIOSSENSOR LIP-AuNPs-CB-QTS-GLUT/GCE

Déborah de Oliveira Lopes¹

Geiser Gabriel de Oliveira²

RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvido um método eletroquímico para a determinação do herbicida diuron, amplamente utilizado na agricultura, conhecido por seus efeitos tóxicos ao meio ambiente e à saúde pública. O método baseou-se na inibição enzimática da lipase, utilizando um biossensor construído sobre um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com nanopartículas de ouro (AuNPs), carbon black (CB) e a enzima lipase. A escolha desses materiais foi essencial para aumentar a sensibilidade e a seletividade do biossensor. O comportamento eletroquímico do sensor foi investigado usando a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), com parâmetros otimizados para a detecção do diuron, como pH da solução, tempo de incubação e concentração de enzima e substrato. O biossensor demonstrou uma excelente resposta analítica, com uma faixa linear de concentração de $9,8 \times 10^{-8}$ e $4,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e um limite de detecção de $1,3 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. Testes realizados com amostras de água reais indicaram uma alta precisão do método, com recuperação de 101%, confirmando sua viabilidade para análises em condições reais. A tecnologia desenvolvida se mostrou uma alternativa eficiente para o monitoramento de resíduos de diuron em ambientes aquáticos, contribuindo para a detecção de contaminantes e o controle da qualidade ambiental.

Palavras-chave: enzima lipase; diuron; inibição; voltametria de onda-quadrada.

¹ Graduanda em Química Ambiental, Pibic/CNPq, Universidade Federal do Tocantins, oliveira.lopes@mail.uft.edu.br

² Doutor em Química, Curso de Química Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, geiser@mail.uft.edu.br

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria agrícola moderna, os agroquímicos são amplamente utilizados em todo o sistema de produção agrícola no controle de pragas. O diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetilureia) é um herbicida amplamente utilizado para o controle de ervas daninhas anuais e perenes em vários campos de cultivo, como: soja, algodão, cana-de-açúcar, frutas cítricas, cacau e café (BARBOSA, 2021; VIEIRA; SILVA; DA SILVA; DA COSTA *et al.*, 2020). Tem sido relatado como um herbicida de grande potencial ecotóxico, o uso excessivo de diuron contamina o meio ambiente e os alimentos produzidos, representando um verdadeiro problema de saúde pública. Desta forma, a exposição humana ao diuron afeta o metabolismo e interfere nas secreções humanas, é cancerígeno e mutagênico, e potencialmente tóxico para os seres humanos (FIELD; REED; SAWYER; MARTINEZ *et al.*, 1997; PETSAS; VAGI, 2020). O diuron é um herbicida fortemente adsorvido por partículas de matéria orgânica do solo e água e, portanto, é um produto químico persistente que se degrada lentamente no meio ambiente devido à sua biodisponibilidade reduzida (DUAN; DUAN; LIU; NAIDU *et al.*, 2020; GONZÁLEZ-CURBELO; VARELA-MARTÍNEZ; RIAÑO-HERRERA, 2022). No Brasil, o diuron é comercializado sob vários nomes comerciais e, na maioria das vezes, os valores do padrão inscrito na embalagem não são exatamente os encontrados no recipiente. Isso pode afetar as plantas, o meio ambiente e os agricultores, diminuindo os rendimentos agrícolas, a poluição dos ecossistemas ou expondo os agricultores a uma overdose de diuron (LAGUNAS-BASAVE; BRITO-HERNÁNDEZ; SALDARRIAGA-NOREÑA; ROMERO-AGUILAR *et al.*, 2022; MOHAMMED; HUOVINEN; VÄHÄKANGAS; PHARMACOLOGY, 2020). Com base nisso, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos sensíveis para a

determinação de diuron é crucial para o controle de qualidade de formulações agroquímicas e para o monitoramento do meio ambiente e de alimentos fornecidos à população.

Para responder a essas questões, métodos enzimáticos têm sido adotados como alternativa devido à sua boa sensibilidade, seletividade e rápida resposta para determinação de agrotóxicos. Baseado no método de inibição enzimática alguns dos biossensores foram desenvolvidos para estudos de pesticidas organofosforados (REDDY; MADHAVI; SWAMY; JYOTHI *et al.*, 2012; REDDY; MADHAVI; SWAMY; SATHISH *et al.*, 2013). Da mesma forma, a enzima lipase também é inibida por outros pesticidas (BARBOZA; DA SILVA; DA SILVA; DE SOUZA *et al.*, 2019). De acordo com as propriedades químicas da enzima lipase, esta enzima apresenta uma capacidade de catalisar ligações de éster carboxílico ao álcool e ácido correspondentes. A determinação indireta da concentração de pesticidas pela enzima lipase baseia-se na eficácia da inibição da natureza catalítica da lipase para ligações estéricas (REDDY; MADHAVI; SWAMY; JYOTHI *et al.*, 2012).

Neste contexto, este trabalho descreve um método eletroanalítico que se utiliza um biossensor baseado em enzimas de lipase imobilizada em carbon black decorado com nanopartículas de ouro (Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE). O método desenvolvido é baseado na produção de composto fenólico *p*-nitrofenol (4-NP) por hidrólise do acetato de *p*-nitrofenil (*p*-NF) pela enzima lipase e seguido da inibição da hidrólise pela adição do diuron.

MÉTODO E MATERIAIS

Reagentes e Instrumentação

Todos os reagentes químicos foram obtidos de fontes comerciais e

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

utilizados sem a necessidade de purificação. Lipase de *C. Rugosa* (EC 3.1.1.3, tipo VII, $\geq 700/\text{mg}$), acetato de *p*-nitrofenila (*p*-NF), Diuron foram obtidos da Sigma-Aldrich Chemicals. Água ultrapura (resistividade

$> 18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) de um sistema Millipore Milli-Q foi usada para preparar todas as soluções. As soluções tampão fosfato (PBS) (pH 5,0 a 9,0) foram preparadas com Na_2HPO_4 e NaH_2PO_4 da Sigma-Aldrich e usadas como eletrólitos de suporte. As soluções estoques do Diuron e do acetato de *p*-nitrofenila foram preparadas dissolvendo-as em álcool etílico. Os experimentos foram realizados utilizando Potenciostato/Galvanostato Uniscan Instruments – PG580 com conexão a um computador usado para medição eletroquímica e tratamento de dados (software UiChem). Uma célula convencional de três eletrodos foi empregada ao longo dos experimentos, com um eletrodo de carbono vítreo (3,0 mm de diâmetro) como eletrodo de trabalho, eletrodo de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e tela de platina como contra-eletrodo. Limpeza do Eletrodo de Carbono Vítreo

Antes de qualquer da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês, Glassy Carbon Electrode), foi polido em um pano de polimento contendo água destilada até a obtenção de uma superfície espelhada e em seguida levado ao banho ultrassônico por 1 min em álcool isopropílico.

Limpeza do Eletrodo de Carbono Vítreo

Antes de qualquer da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês, Glassy Carbon Electrode), foi polido em um pano de polimento contendo água destilada até a obtenção de uma superfície espelhada e em seguida levado ao banho ultrassônico por 1 min em álcool isopropílico.

Síntese das Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

A síntese das AuNPs foi realizada pelo método descrito por Turkevich (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951). O procedimento consistiu na dissolução de 34 mg de HAuCl_4 em 100 mL de água destilada para a obtenção de uma solução aquosa de HAuCl_4 . Em seguida, a solução de HAuCl_4 foi aquecida a 90,0 °C sob agitação constante. Após, são adicionados 1,0 mL de citrato de sódio sob agitação contínua por 30 min.

Preparo da solução da enzima lipase

Inicialmente, foi preparada a solução da enzima contendo 1,0 mg de lipase em 1,0 mL de solução de tampão fosfato (PBS) pH 7,0.

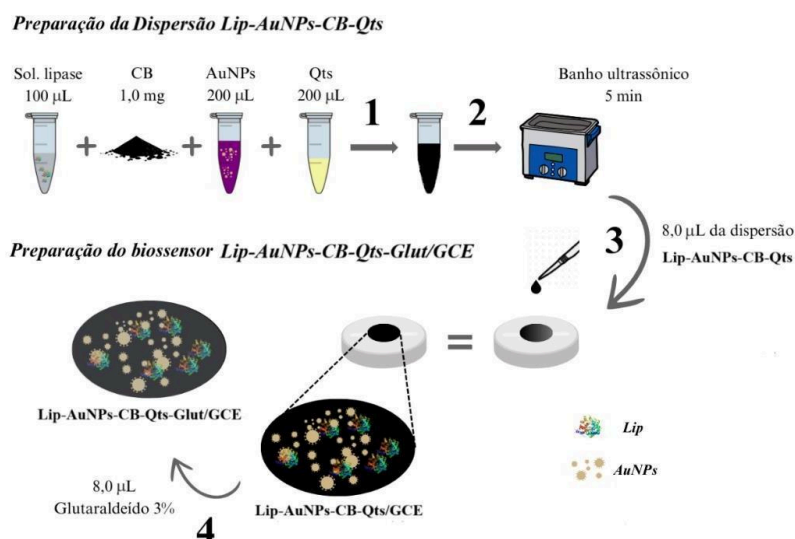
Preparo dispersão Lip-AuNPs-CB-Qts

O CB (1,0 mg) foi disperso em 500 uL de PBS pH 7,0, 200 uL de nanopartículas de ouro (AuNPs), 200 uL de quitosana (Qts) e 100 uL de solução de lipase (Figura 1 - Etapa 1) e deixado sob agitação por 5 min (Figura 1 - Etapa 2). A dispersão resultante foi armazenada sob refrigeração.

Fabricação do biossensor Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE

Preparada a dispersão, 8,0 μL de Lip-AuNPs-CB-Qts foram depositados na superfície do GCE ($\varnothing = 3,0 \text{ mm}$), previamente limpo (Figura 1 - Etapa 3). O biossensor Lip-AuNPs-CB-Qts/GCE foi deixado secar durante 2 h em temperatura ambiente. Em seguida, foi depositado sobre a superfície do biossensor 8,0 μL de glutaraldeído (reticulador), e seco ao ar em temperatura ambiente por 2h (Figura 1 - Etapa 4).

Figura 1. Preparo da dispersão Lip-AuNPs-CB-Qts e fabricação do biossensor Lip-AuNPs-CB-Qts- Glut/GCE.



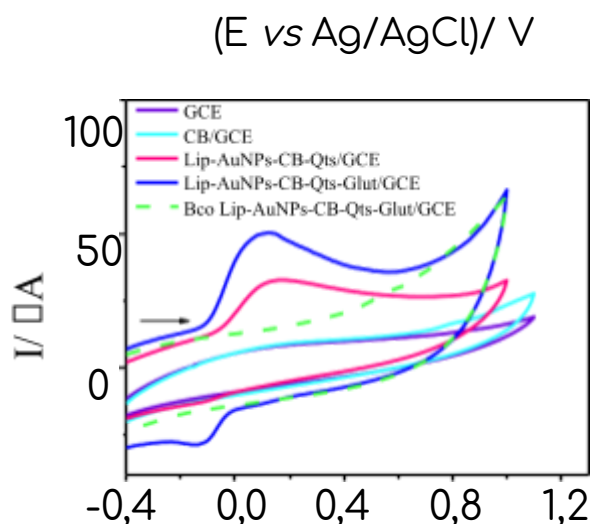
DADOS E DISCUSSÃO

Estudo comportamento eletroquímico

Foi investigado o comportamento eletroquímico da hidrólise enzimática da lipase para o eletrodo não modificado GCE, e a para os eletrodos modificados CB/GCE, Lip-CB-Qts-Glut/GCE e Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE na conversão do p -NF para o 4-NP. Na Figura 2 é apresentado o voltamograma cíclico na presença de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de p -NF em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Como esperado na ausência de enzima os eletrodos GCE(—) e CB/GCE (—), não apresentaram resposta, com a incorporação da lipase (70 unidades) no eletrodo (Lip-CB-Qts-Glut/GCE (—)), observou um processo de oxidação do 4-NP, formado pela hidrólise enzimática do p -NF, em 0,14 V com pequeno aumento da corrente de pico. Observa-se que com a adição das AuNPs juntamente com a enzima (Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE(—)) houve o aumento significativo

de corrente de pico anódica em potencial de 0,107 V, além de apresentar uma corrente de pico catódica em -0,13 V, devido a incorporação de AuNPs, esse processo pode ser observado em eletrodos de trabalho pela formação do p-aminofenol (TANG; HUANG; LIU; YANG *et al.*, 2013). As nanopartículas de ouro (AuNPs) têm uma estrutura adequada para a imobilização da lipase. As AuNPs atuam como uma ponte entre o sítio ativo da enzima com eletrodo de trabalho (GCE) (AIDIL; BALAKRISHNAN; ZANARIAH; ISMAIL *et al.*, 2021). Os resultados significam que a imobilização da enzima com AuNPs aumentou a atividade eletrocatalítica do 4-NP. Naturalmente, o efeito sinérgico de AuNPs como catalisador fez com que o Lip-AuNPs-CB-Qts- Glut/GCE apresentasse a maior eletroatividade catalítica para 4-NP entre os eletrodos modificados.

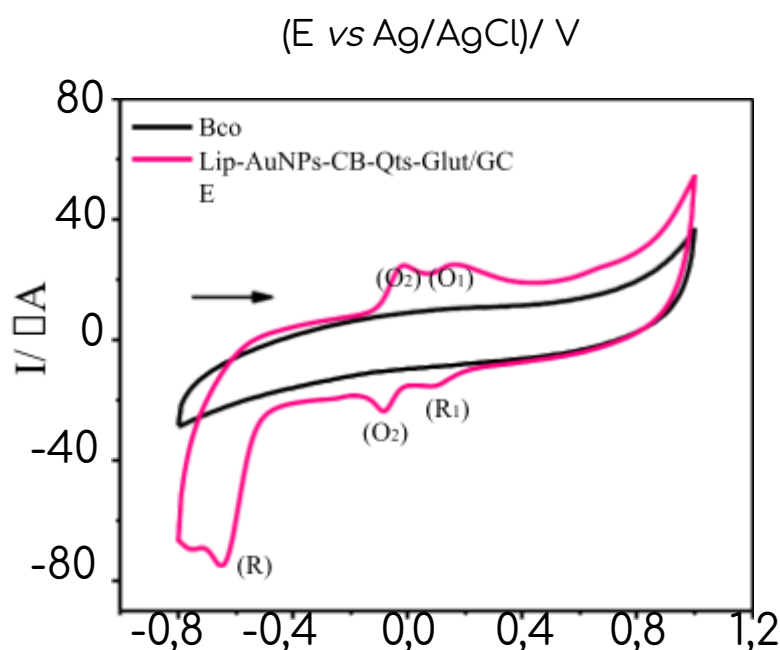
Figura 2. Voltamogramas cíclicos de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ *p*-NF gerado em tampão fosfato, pH 7,0.



Para avaliar os processos eletroquímicos da hidrólise enzimática sobre o eletrodo Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE utilizou a voltametria cíclica (CV). Na Figura 3 é apresentado o comportamento voltamétrico

do 4-NP para o eletrodo modificado com a lipase (Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE).

Figura 3. Voltamogramas cíclicos do Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE na ausência e presença de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ *p*-NF em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 PBS a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



O mecanismo proposto (TANG; HUANG; LIU; YANG *et al.*, 2013) para o biossensor se baseia na conversão do grupo *p*-nitrofenil (*p*-NF) em *p*-nitrofenol (4-NP), o 4-NP produzido é então oxidado. O produto da oxidação apresenta dois pares redox (O1/R1) em 0,16 e 0,09 V, e (O2/R2) em -0,01 e -0,08 V. O 4-NP mostra um pico de redução em -0,64 V (R). O pico R resulta da redução do grupo nitro para produzir espécies de hidroxilamina (Figura 5 - 3-4). Os dois pares redox (O1/R1 e O2/R2) são devido às duas reações de oxidação-redução de elétrons do 4-aminofenol (TANG; HUANG; LIU; YANG *et al.*, 2013) As possíveis reações eletroquímicas do 4-NP no eletrodo são descritos no mecanismo de reação (Figura 5 - 2-4). Com a adição do Diuron ocorre a inibição

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

enzimática em (R) para conversão do *p*-NF em 4-NP e o sinal analítico é suprimido.

Figura 4. Hidrólise enzimática do *p*-NF em 4-NP na presença da enzima lipase.

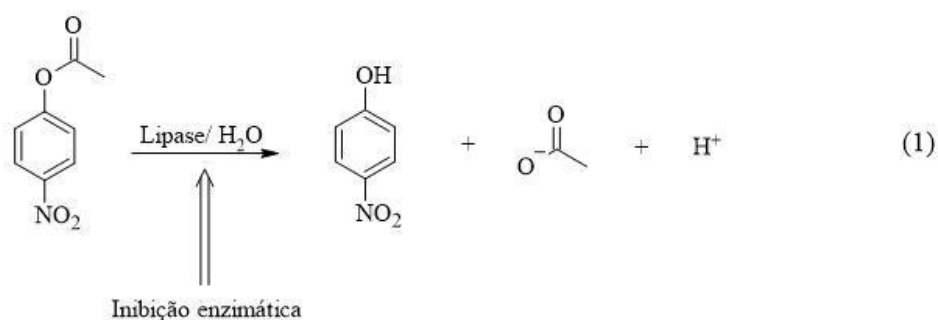
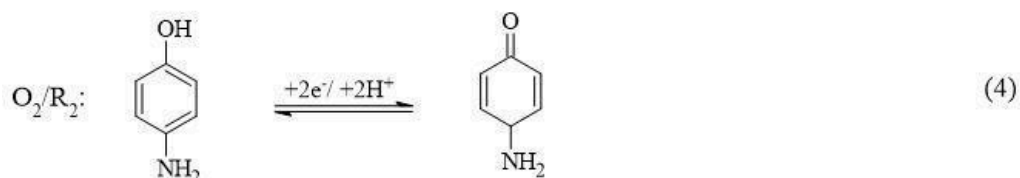
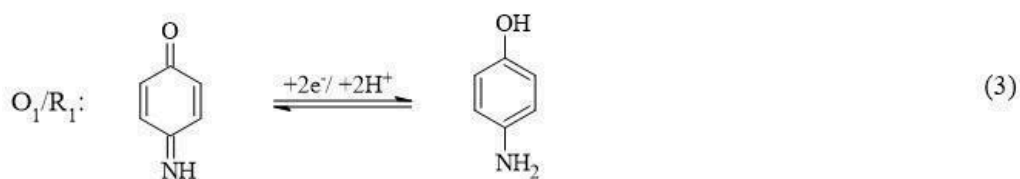
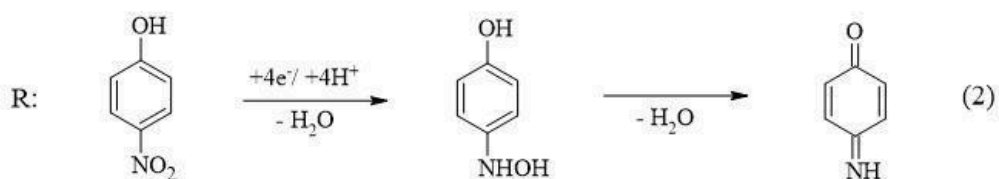


Figura 5. Mecanismos propostos da reação do 4-NP em oltametria (TANG; HUANG; LIU; YANG *et al.*, 2013).



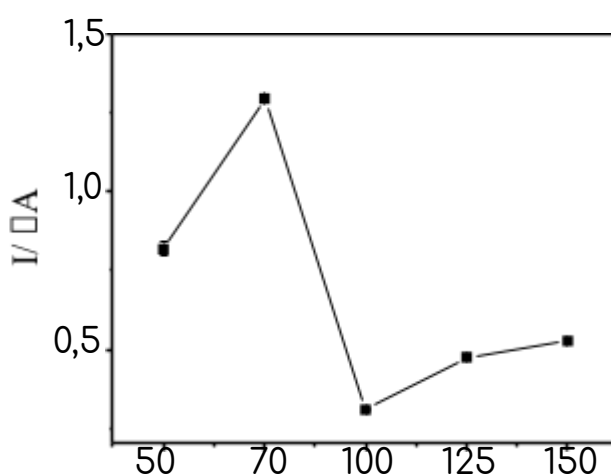
Estudo da concentração da enzima lipase na dispersão

Foi estudado a concentração da enzima na presença do *p*-NF em

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

tampão fosfato pH 7,0. Quando a concentração da enzima foi aumentada gradualmente de 50 U para 150 U, houve um aumento na resposta da corrente de pico com 70 U e essa resposta foi saturada a 100 U de concentração da enzima, onde os valores de corrente observados caíram e se mantiveram quase constantes (Figura 6) e a concentração otimizada da enzima é apresentada (Tabela 1).

Figura 6. Resposta do aumento da concentração de unidades de enzima lipase em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 e 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de *p*-NF



Unidades de Enzima

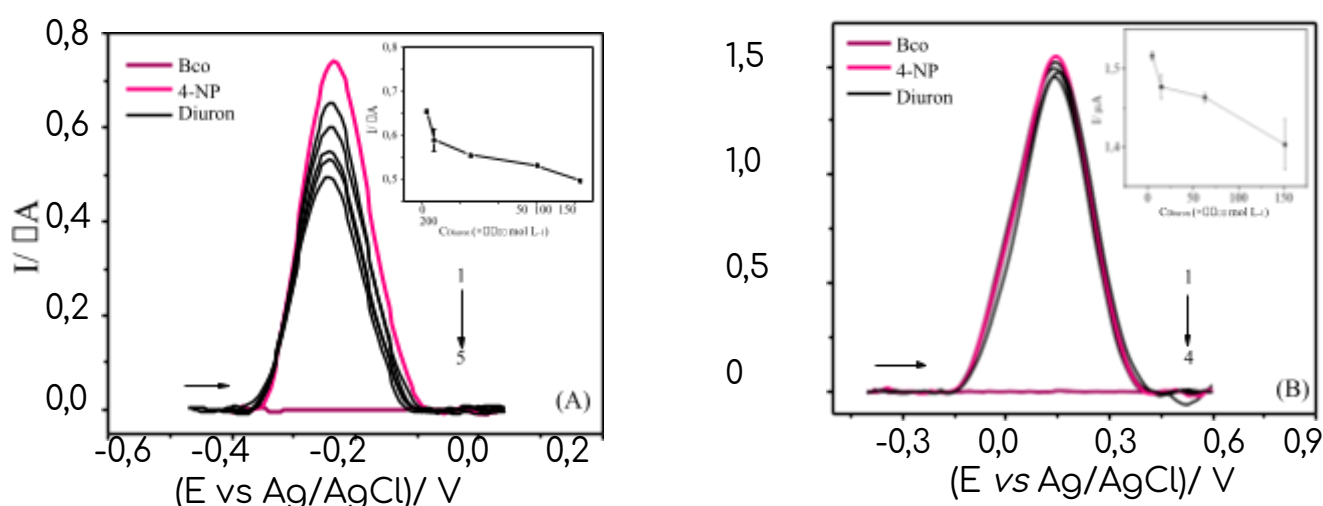
Tabela 1. Condições de estudo otimizadas para a atividade da enzima Lipase.

Parâmetros Otimizados	Valor Selecionado
Concentração do substrato ($\times 10^{-6}$ mol L ⁻¹)	1,0
Unidades enzimáticas (U)	70
Tempo de hidrólise (s)	30
pH	7,0

Estudo da influência da concentração do ρ -NF

A escolha de uma concentração adequada de ρ -NF é essencial para estudar os parâmetros da técnica. O efeito da concentração do ρ -NF na presença da enzima lipase em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi investigado para as concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de ρ -NF. Na Figura 7 (A) e (B) apresenta a inibição do sinal pela adição do herbicida nas duas concentrações de ρ -NF, no entanto, para a concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ρ -NF não houve uma variação significativa do sinal, isso pode ser explicado pela saturação da concentração do ρ -NF. A partir disso, pode-se inferir que a inibição para o ρ -NF foi mais significativa para $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de ρ -NF. A concentração otimizada obtida de hidrólise do ρ -NF pela enzima lipase está tabulada (Tabela 1).

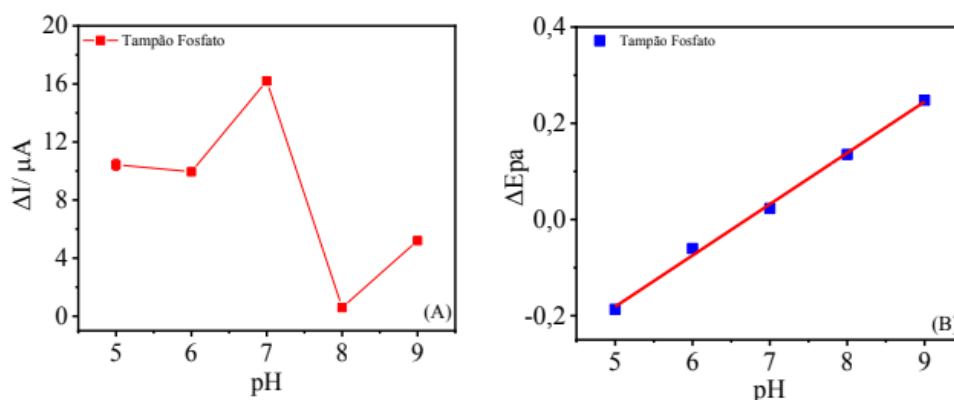
Figura 7. O efeito da concentração de substrato na hidrólise enzimática em $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ρ -NF (A) e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ρ -NF (B).



Estudo do Eletrólito Suporte

Para estabelecer condições ótimas, o efeito do pH na hidrólise enzimática de *p*-NF pela enzima lipase foi estudado utilizando a técnica voltamétrica de onda quadrada (SWV – do inglês) com os parâmetros instrumentais de frequência de 100 Hz, uma amplitude de impulsos de 85 mV, e um incremento de varredura de 6 mV. O estudo foi realizado nas seguintes condições experimentais: concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ do *p*-NF e $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de diuron em solução de eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e com pH 5,0 – 9,0; tempo de agitação da solução de 30 s; velocidade de varredura de potencial de 50 mV s⁻¹ e janela de potencial de 0,8 a -0,8 V. O perfil resultante mostrou a hidrólise máxima do 4-NP pela enzima lipase foi em pH 7,0 (Figura 8 (A)). O valor de pH otimizado obtido da hidrólise do 4-NP pela enzima lipase está tabulado (Tabela 1).

Figura 8. (A) O efeito do pH na hidrólise de *p*-NF de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (■). (B) Curva de potencial (■).



A curva de potencial foi construída plotando os potenciais de pico anódico E_{pa} vs pH da solução (Figura 5). A dependência do pH do potencial de pico de oxidação do *p*-nitrofenol revela que há um deslocamento de potencial para positivo em solução de tampão fosfato

e o $E_p = 0,1065 + 0,071$ e este gráfico é quase linear com uma inclinação de 71 mV / pH, este comportamento obedece à equação de Nernst para um número igual de reação de transferência de elétrons e prótons.

Estudo dos parâmetros instrumentais para a técnica SWV

Após os estudos das melhores condições do meio reacional, foram avaliados os parâmetros instrumentais da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV – do Square wave voltammetry). Com a intenção de obter uma melhor resposta do biossensor, os parâmetros da SWV foram otimizados, tais como frequência (10–100 Hz), amplitude de pulso (10–100 mV) e incremento (1–10 mV). O estudo foi realizado nas seguintes condições experimentais: concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ do *p*-NF e $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de diuron em solução de eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,00; tempo de agitação da solução de 30 s; velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. As melhores correntes de pico resultantes foram utilizadas com uma frequência de 50 Hz, uma amplitude de impulsos de 60 mV, e um incremento de varredura de 6 mV. Portanto, para os experimentos subsequentes foram aplicadas as condições otimizadas.

Tabela 2. Parâmetros da técnica de SWV investigados e o valores selecionados para a determinação do Diuron utilizando Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE.

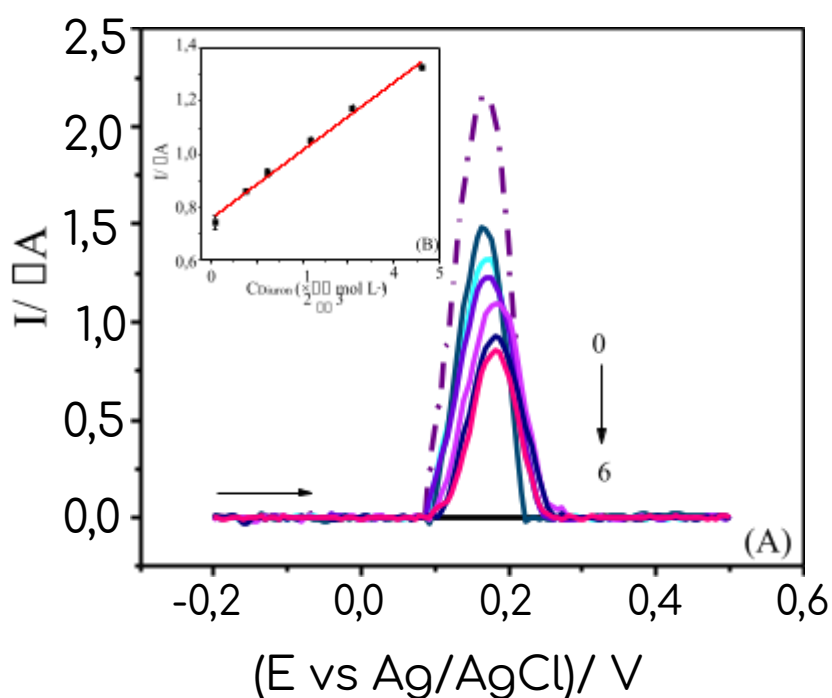
Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Frequência (Hz)	10 – 100	50
Amplitude (mV)	10 – 100	60
Incremento de varredura (mV)	1 – 10	6

Curva Analítica

Sob condições otimizadas, foi realizado o estudo para a construção da curva analítica utilizando-se a SWV com o biossensor modificado, Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE. A Figura 9 (A) mostra os

voltamogramas obtidos para p -NF (—) e na presença de diferentes concentrações de Diuron e inserido na Figura 8 (A) a curva analítica (Figura 9 (B)). A curva analítica apresentou uma resposta linear na faixa de concentração de $9,8 \times 10^{-8}$ a $4,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Diuron, com coeficiente de correlação linear de 0,991. A sensibilidade analítica foi igual a $1,3 \times 10^{-7}$ μ A mol L⁻¹ e o limite de detecção (LD) foi igual a $1,3 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

Figura 9. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando Lip-AuNPs-CB-Qts-Glut/GCE em tampão fosfato pH 7,00 contendo diferentes concentrações de diuron em uma amplitude de pulso de 60 mV, frequência de 50 Hz e incremento de 6 mV s⁻¹ e (B) corresponde a curva de analítica.

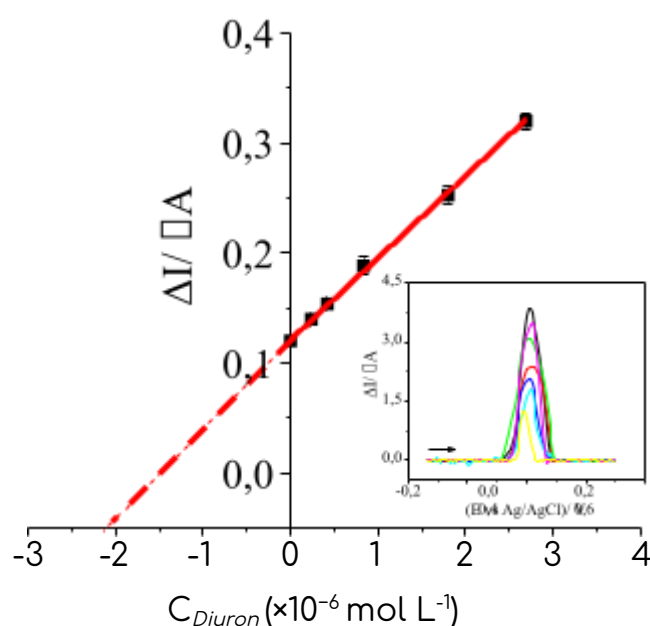


Estudo da adição e recuperação de Diuron em amostra de água

A Figura 10 apresenta o resultado para a adição e recuperação de Diuron em uma amostra real, empregando-se o método analítico proposto. O método de adição de padrão foi aplicado à determinação de diuron foi aplicado em uma amostra de água de abastecimento da

UFT, a amostra foi fortificada com uma concentração final de $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, concentração esta que está inclusa na faixa linear da curva analítica obtida pela SWV.

Figura 10. Curva de adição de padrão obtida para a amostra de água fortificada com diuron $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ *p*-NF e eletrólito suporte tampão fosfato pH 7,0. Inserção: Voltamogramas de onda quadrada atribuídos às adições.



Com base nos dados experimentais para a adição e recuperação em amostra fortificada com Diuron, o método proposto apresentou um excelente resultado com uma recuperação de 101%.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho alcançou com sucesso o desenvolvimento de um biossensor inovador para a detecção do herbicida diuron em amostras de água. A combinação da enzima lipase com nanopartículas de ouro (AuNPs) demonstrou um aumento significativo na atividade eletrocatalítica, resultando em um biossensor com alta sensibilidade e

seletividade. O emprego da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) permitiu a otimização dos parâmetros experimentais, obtendo-se um limite de detecção de $1,3 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e uma faixa linear de resposta que atende a diversas aplicações ambientais. Além disso, o estudo da adição e recuperação do diuron em amostras reais confirmou a eficácia do método proposto, apresentando uma recuperação de 101%. Esse resultado reforça a viabilidade do biossensor para o monitoramento de pesticidas em amostras ambientais, contribuindo para a melhoria das práticas de controle de qualidade em formulações agroquímicas. Assim, o biossensor desenvolvido pode ser uma ferramenta promissora para a detecção de diuron e possivelmente de outros compostos químicos, auxiliando na preservação ambiental e na saúde pública.

REFERÊNCIAS

- AIDIL, A.; BALAKRISHNAN, S. R.; ZANARIAH, C. W.; ISMAIL, W. Z. W. *et al.*, 2021, Electrochemical Detection of Tributyrin using Gold Nanoparticle Functionalized Screen-Printed Electrode. 47-51.
- BARBOSA, S. B. Efeito do sulfentrazone+ diuron e diclosulam no controle de plantas daninhas na aplicação sobre palha de cana-de-açúcar e com vinhaça. 2021.
- BARBOZA, A. D.; DA SILVA, A. B.; DA SILVA, E. M.; DE SOUZA, W. P. *et al.* A biosensor based on microbial lipase immobilized on lamellar zinc hydroxide-decorated gold nanoparticles for carbendazim determination. *Analytical Methods*, 11, n. 42, p. 5388-5397, Nov 2019. Article.
- DUAN, Q.; DUAN, L.; LIU, Y.; NAIDU, R. *et al.* A novel in-situ passive sampling technique in the application of monitoring diuron in the aquatic environment. 20, p. 101073, 2020.
- FIELD, J. A.; REED, R. L.; SAWYER, T. E.; MARTINEZ, M. J. J. o. A. *et al.* Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution. 45, n. 10, p. 3897-3902, 1997.
- GONZÁLEZ-CURBELO, M. Á.; VARELA-MARTÍNEZ, D. A.; RIAÑO-HERRERA, D. A. J. M. Pesticide-residue analysis in soils by the QuEChERS method: A review. 27, n. 13, p. 4323, 2022.
- LAGUNAS-BASAVE, B.; BRITO-HERNÁNDEZ, A.; SALDARRIAGA-NOREÑA, H. A.; ROMERO-
- AGUILAR, M. *et al.* Occurrence and risk assessment of atrazine and diuron in well and surface water of a cornfield rural region. 14, n. 22, p. 3790, 2022.
- MOHAMMED, A. M.; HUOVINEN, M.; VÄHÄKANGAS, K. H. J. E. T.; PHARMACOLOGY. Toxicity of diuron metabolites in human cells. 78, p. 103409, 2020.
- PETSAS, A. S.; VAGI, M. C. J. R. A. A. T. V. Recent advances in determination pesticides of residues in food commodities of fruit and vegetal origin. 4, p. 94-124, 2020.

REDDY, K. G.; MADHAVI, G.; SWAMY, B. E. K.; JYOTHI, P. J. *et al.* Determination of Carbophenothion and Dibrom Pesticides by Liquid Phase Lipase Enzyme by Voltammetric Methods. 4, n. 5, p. 457-467, 2012. REDDY, K. G.; MADHAVI, G.; SWAMY, B. E. K.; SATHISH, R. *et al.* Electrochemical investigations of lipase enzyme activity inhibition by methyl parathion pesticide: Voltammetric studies. Journal of Molecular Liquids, 180, p. 26-30, 2013.

TANG, Y.; HUANG, R.; LIU, C.; YANG, S. *et al.* Electrochemical detection of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide/Au nanoparticle composite. 5, n. 20, p. 5508-5514, 2013.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. J. D. o. t. F. S. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. 11, p. 55-75, 1951.

VIEIRA, K. C.; SILVA, C. T.; DA SILVA, M. M.; DA COSTA, A. S. V. J. R., Society *et al.* Potencial de contaminação ambiental dos herbicidas utilizados nas culturas do milho, soja e cana de açúcar. 9, n. 9, p. e417997442-e417997442, 2020.

FINANCIAMENTO

“O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil”.

Capítulo 5

DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM CARBON BLACK PARA DETERMINAÇÃO DE DIURON

Adriana Oliveira Soares;
Geiser Gabriel de Oliveira;

RESUMO

Neste trabalho de iniciação científica tem como objetivo o desenvolvimento do método analítico para a avaliação eletroquímica do diuron (Diur) em águas. Neste método foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com filme de quitosana (QTS) reticulada com glutaraldeído (GA), no qual foram imobilizadas partículas de carbon black (CB). Inicialmente foi estudado o tratamento químico do CB em diferentes concentrações (1,0 a 12 mol/L) de ácido nítrico. Neste estudo foi observado que nas condições experimentais houve dificuldade na separação do carbon black tratado, sendo que o CB sem tratamento (selecionado) foi que apresentou melhor resposta para uma solução de hexacianoferrato de potássio (III). Posteriormente foi avaliado a área ativa do eletrodo de GCE sem modificação e do GCE contendo CB em filme de QTS e em água obtendo-se os valores de 0,06, 0,24 e 0,19 e cm² para os eletrodos GCE, CB-QTS/GCE e CB/GCE respectivamente, observando um aumento da área ao utilizar a QTS como dispersante para preparar o filme. No estudo do eletrólito suporte foi necessário reticular a QTS com GA para que não solubilizasse em soluções ácidas, as condições experimentais deste experimento foram: 1,00 × 10⁻³ mol L⁻¹ de Diur, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em tampão BR em diferentes valores de pH, o que apresentou maior intensidade de sinal e definição do pico de oxidação do Diur foi o tampão BR pH 3,00, sendo este o pH e o eletrólito suporte selecionado. A técnica eletroanalítica selecionada foi a voltametria de onda quadrada (SWV), após a otimização das condições experimentais, foi obtida a curva analítica com uma faixa linear de concentração de 7,45 × 10⁻⁷ a 3,47 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Diur, com limite de detecção de 1,3 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ com um coeficiente de correlação (R²) igual a 0,996. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a viabilidade desse método para quantificação de Diur em águas.

Palavras-chave: Diuron; Carbon Black; Eletrodo modificado; Métodos voltamétrico

¹ Graduando em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Pibic/FAPT Universidade Federal do Tocantins, adriana.oliveira@mail.uft.edu.br.

² Doutor em Química (Química Analítica), Universidade Federal do Tocantins, geiser@mail.uft.br.

INTRODUÇÃO

Pesticida, também chamado de agrotóxico, é uma substância química utilizada na agricultura para combater pragas, insetos, fungos e plantas daninhas. Eles são classificados em herbicidas, inseticidas, fungicidas e bactericidas. Os herbicidas do tipo fenilureia são utilizados para combater as ervas daninhas. O mecanismo de ação dessa substância é romper o processo da fotossíntese, desregular o crescimento e inibir ervas daninhas. (SOARES *et al.*, 2023). Entretanto, a sua utilização provoca impacto ambiental, contaminando a água subterrânea, solo, rios, e a partir da exposição prolongada ou imediata do herbicida pode causar toxicidade aguda ou crônica. (BARBOSA *et al.*, 2019; ÖNDEŞ; SOYSAL, 2019; SOARES *et al.*, 2023).

O Diuron (DIUR, com nomenclatura química [*3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia*]) é um herbicida utilizado no combate a ervas daninhas, nas culturas de café, algodão e cana-de-açúcar, é considerado um herbicida tóxico, que causa impactos ambientais e provoca danos à saúde humana, em casos graves o câncer em exposição prolongada (MORAWSKI *et al.*, 2020). Dessa forma, os métodos analíticos para detecção do DIUR são considerados importantes para detecção e quantificação deste composto, na literatura há trabalhos utilizando técnicas como, a espectrometria (GALLART *et al.*, 2016), cromatografia líquida (FELICIO *et al.*, 2016), eletroanalítica (CAMARGO *et al.*, 2018) e eletroforese capilar (Hu, 2015). No entanto, algumas dessas técnicas apresentam desvantagens, como baixa sensibilidade, necessidade de métodos complexos e/ou de uma pré- concentração demorada das amostras, além de demandarem um alto consumo de reagentes e/ou possuírem baixa frequência de amostragem. Os métodos eletroanalíticos são considerados vantajosos por ser de baixo custo, fácil uso, baixo consumo de reagentes, sensível e reprodutivo (BARBOSA *et al.*, 2019; SOARES *et al.*, 2023).

O Carbon Black, ou negro de fumo (CB), é um material produzido pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, composto principalmente de carbono puro, oxigênio e hidrogênio. Este material possui aplicações industriais, como pigmento preto em tintas e como condutor em pneus (Morawski et al., 2020; Öndeş; Soysal, 2019; Soares et al., 2023). Há na literatura trabalhos que utilizam o carbon black como material condutor na construção de sensores eletroquímicos, demonstrando um ótimo desempenho na quantificação de compostos fenólicos (LOUNASVUORI et al., 2018), resíduos sólidos de chumbo (CARVALHO et al., 2013), farmacêuticos (AIT LAHCEN et al., 2016) e agrotóxicos (BARBOSA et al., 2019). A utilização de eletrodos modificados com Carbon Black é considerada vantajosa na área eletroanalítica, pois o CB aumenta a área superficial, melhora a condutividade elétrica. (MORAWSKI et al., 2020; WENG et al., 2021).

Portanto, neste trabalho teve como objetivo desenvolver um método voltamétrico empregando o eletrodo modificado com CB para determinação Diur em águas.

MÉTODO E MATERIAIS

Reagentes e instrumentação

Todas as dispersões de Carbon Black (CB) foram preparadas utilizando água ultrapura ($> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) de um sistema Milli-Q (Millipore). As soluções de hexaciano ferrato (III) de potássio ($\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e cloreto de potássio (KCl) foram adquiridas da Dinâmica. O reagente DIUR foi preparado a partir de um padrão da Sigma-Aldrich, utilizando álcool etílico. A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada com ácido bórico ($\text{H}_3 \text{BO}_4$ 99%, ALPHATEC), ácido acético ($\text{CH}_3 \text{COOH}$ 99,7%, Dinâmica) e ácido fosfórico ($\text{H}_3 \text{PO}_4$ 99%, Dinâmica), com ajuste de pH utilizando uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. As medições das técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV) foram realizadas com um Potenciostato/Galvanostato

Uniscan Instruments – PG580, acoplado a um computador controlado pelo software UiChem. As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro (10,0 mL), equipada com três eletrodos: o eletrodo de trabalho, um eletrodo de carbono vítreo (GCE) com e sem modificação, o eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) e uma malha de platina como contra-eletrodo.

Limpeza do Eletrodo GCE

Antes da modificação da superfície do GCE e da realização das análises voltamétricas foi feita limpeza da superfície do eletrodo para remover impurezas presentes. O GCE foi polido com pano para polimento e alumina, até a obtenção de uma superfície espelhada, e em seguida lavou-se a superfície do GCE com água destilada. Após a limpeza, o eletrodo foi imerso em um banho ultrassônico contendo um recipiente com uma mistura de água destilada e álcool isopropílico durante 1 minuto.

Tratamento do CB

O tratamento químico foi realizado misturando 50 mg de CB em 100,0 mL de uma solução de ácido nítrico nas concentrações de 1,0; 3,0 e 6,0 mol L⁻¹, respectivamente. Essas misturas foram mantidas sobre agitação contínua durante 6 h à temperatura ambiente. Após esse tempo, o material foi centrifugado e lavado com água ultrapura até atingir o pH da água ultrapura para total remoção do ácido nítrico. O sobrenadante foi removido com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, deixando o CB tratado depositado no fundo do tubo, que foi então colocado em uma estufa a 100 °C por 12 horas. Os materiais resultantes foram denominados de: CB1 (tratamento de 1,0 mol L⁻¹); CB3 (tratamento de 3,0 mol L⁻¹) e CB6 (tratamento de 6,0 mol L⁻¹).

Preparação do filme CB/GCE

Na preparação do filme CB/GCE, foi pesado 1,0 mg de CB em um micro tubo de centrifugação de 2,0 mL, em seguida foi adicionado 1000 μL de água ultrapura. Após esse processo, a dispersão foi colocada em um banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, foi depositado 8 μL da dispersão na superfície do eletrodo, e deixado secar por 2h em temperatura ambiente.

Preparação do filme CB-QTS/GCE

Assim como no item anterior, foi pesado 1,0 mg de CB tratado e não tratado, e, em seguida, foi adicionado 900 μL de água ultrapura mais 100 μL de solução de quitosana (QTS 1,0% m/v) e levada ao banho ultrassônico por 30 minutos e utilizando o método de *drop casting* foi depositado 8,0 μL da dispersão de CB/QTS na superfície do GCE previamente limpa, e deixando então secar a temperatura ambiente. Então os eletrodos foram preparados com concentrações 1,0 mol L⁻¹, 3,0 mol L⁻¹, 6,0 mol L⁻¹ e 12,0 mol L⁻¹, assim obteve-se os eletrodos de CB-QTS/GCE, CB1-QTS/GCE, CB3-QTS/GCE, CB6-QTS/GCE e CB12-QTS/GCE respectivamente.

Preparação do filme CB-QTS-GA/GCE

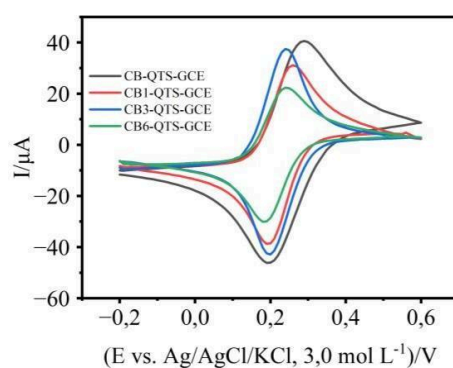
Para preparar a dispersão de CB-QTS, foi pesado 1,0 mg de CB, seguido pela adição de 900 μL de água ultrapura e 100 μL de QTS para fazer a dispersão. A dispersão foi levada ao banho ultrassônico por 30 minutos, até que a dispersão se tornasse homogênea. Posteriormente, utilizando o método de *drop casting*, 8,0 μL da dispersão de CB/QTS foram aplicados à superfície previamente limpa do GCE, e deixado secar à temperatura ambiente. Com a formação do filme de CB-QTS na superfície do GCE, foram adicionados 8,0 μL do reticulante glutaraldeído sobre a superfície modificada e deixado secar por 1 hora em temperatura ambiente, obtendo-se o eletrodo CB-QTS- GA/GCE.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo do Tratamento Químico do CB

Inicialmente foram avaliados o comportamento voltamétrico para os eletrodos contendo CB sem tratamento (CB-QTS/GCE) e com o tratamento químico (CB1-QTS/GCE; CB3-QTS/GCE e CB6-QTS/GCE). Na Figura 1 tem-se os voltamogramas para uma concentração de $9,90 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de (K₃[Fe(CN)₆]) em KCl 0,100 mol L⁻¹, na velocidade de varredura 50 mV s⁻¹. Observa que, Figura 1, o CB-QTS/GCE obteve-se o melhor resultado em comparação com outras modificações. O problema encontrado aqui, foi na separação do CB e da remoção do ácido nítrico com a lavagem (ALFÈ; GARGIULO, 2020; JIANG; WANG; XU, 2018).

Figura 1 - Voltamogramas com a técnica CV na presença de $9,90 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de (K₃[Fe(CN)₆]) em KCl 0,100 mol L⁻¹, na velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ em CB-QTS/GCE; CB1-QTS/GCE; CB3-QTS/GCE e CB6-QTS/GCE.



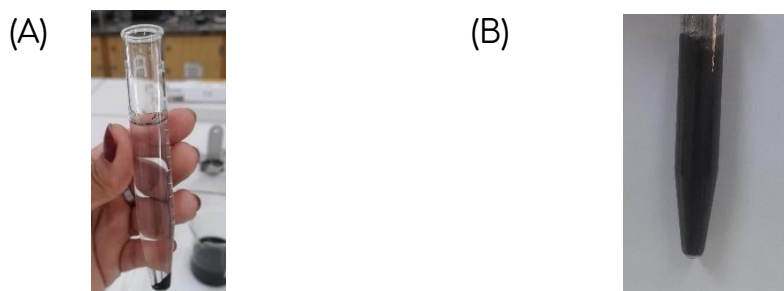
Fonte: O Autor (2024).

Na Figura 2(A), é apresentado o resultado da primeira lavagem do CB1 com a água ultra pura para remoção do excesso de ácido nítrico, após a centrifugação, observa-se a sedimentação do material. Com as lavagens seguintes e o aumento do valor do pH da mistura CB-H₂O, observa-se, Figura 2 (B), que o material permaneceu disperso na água logo após a centrifugação, dificultando a separação desse material, em frente a essas dificuldades foi possível recuperar uma pequena massa do material CB1, CB3 e CB6 para preparar os eletrodo CB1-QTS/GCE,

CB3-QTS/GCE e o CB6- QTS/GCE, além de não conseguir a remoção total do excesso do ácido nítrico, acabou comprometendo a formação do filme na superfície do GCE. Para o CB12 esse comportamento foi mais intenso, não sendo possível a obtenção do material para preparar o eletrodo CB12-QTS/GCE.

Portanto esse comportamento está associado a uma alta carga superficial das partículas de CB, que promove forças de repulsão entre elas, impedindo aglomeração e sedimentação. Além disso, o tratamento com ácido nítrico pode ter fragmentado o CB em partículas menores, que são mais difíceis de sedimentar por centrifugação (ALFÈ; GARGIULO, 2020; JIANG; WANG; XU, 2018; YOUSSEY et al., 2018).

Figura 2 –Resultado da primeira lavagem do CB1(A); Resultado do material disperso após a centrifugação (B)



Fonte: O Autor (2024).

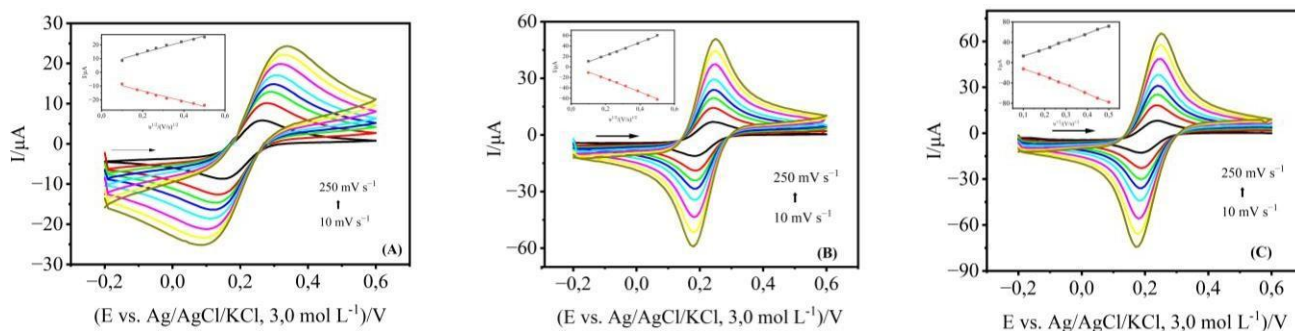
Determinação da área eletroativa

Na Figura 3 são apresentados os voltamogramas cíclicos e inserido a relação da corrente de pico com a velocidade de varredura elevado a raiz quadrada para o estudo da área ativa dos eletrodos GCE (A), CB/GCE (B) e CB-QTS/GCE (C), com uma solução $9,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura. de potencial 10 a 250 mV s^{-1} .

Figura 3 - Voltamogramas referentes ao GCE (A), CB-GCE (B), B-QTS-GCE (C) na presença de $9,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, nas

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

velocidades de varredura 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200 e 250 mV s^{-1} . Inseridos em (A), (B) e (C) dependência linear das correntes de pico catódico e anódico (I_{pa} e I_{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Empregando-se a Equação de Randles-Sevcik (ELGRISHI et al., 2018), Eq.1, foi possível determinar as áreas eletroativas dos eletrodos através dos voltamogramas cíclicos da Figura 3.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot u^{1/2} \quad (\text{Eq.1})$$

Sendo:

I_p - corrente de pico (anódico ou catódico) (A);

n - número de elétrons envolvidos nas semi reações redox ($n=1$);

C - Concentração da espécie de interesse ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$);

D - Coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$);

u - velocidade de varredura de potencial (mV s^{-1});

A - área eletroativa do eletrodo (cm^2).

Os valores das áreas eletroativas para os eletrodos GCE, CB-GCE, CB-QTS-GCE foram de 0,06, 0,19 e 0,24 cm^2 respectivamente, como pode ser observado na Tabela 1. Dessa forma, o eletrodo modificado CB-QTS-GCE apresentou uma área eletroativa de 4 vezes maior do que GCE e de 1,3 vezes maior que o CB-GCE. Após a determinação da área eletroativa, o estudo prosseguiu com estudo do eletrólito suporte.

Tabela 1 – Valores obtidos da área eletroativa de GCE, CB/GCE e CB-QTS/GCE.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

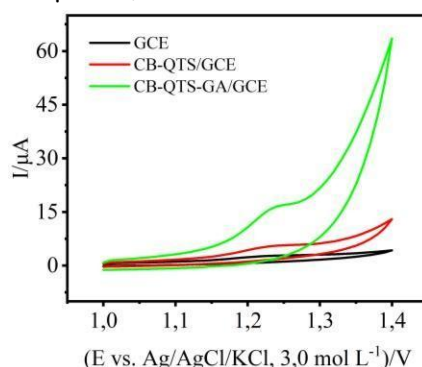
Eletrodo	Area ativa (cm ²)
GCE	0,06
CB/GCE	0,19
<u>CB-QTS/GCE</u>	<u>0,24</u>

Fonte: O Autor
(2024).

Estudo do eletrólito suporte

No estudo do eletrólito suporte, houve a necessidade de reticulação da QTS com GA pois em meio ácido ocorre a solubilização da QTS, o que afeta a quantidade CB na superfície do GCE e por isso nesse estudo realizou-se a reticulação. Na Figura 4 é apresentado os voltamogramas em pH 2,00 com filmes GCE, CB-QTS/GCE e CB-QTS-GA/GCE com concentração do Diur $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Observa um aumento da intensidade de sinal ao se utilizar CB-QTS-GA/GCE em meio ácido, pois a quantidade de CB com a reticulação da QTS é maior, o que resulta em um aumento da resposta do eletrodo para o analito, tornado esse filme escolhido para a determinação do Diur.

Figura 4 – Voltamogramas com GCE, CB-QTS/GCE e CB-QTS-GA/GCE utilizando o analito Diur em pH 2,00.

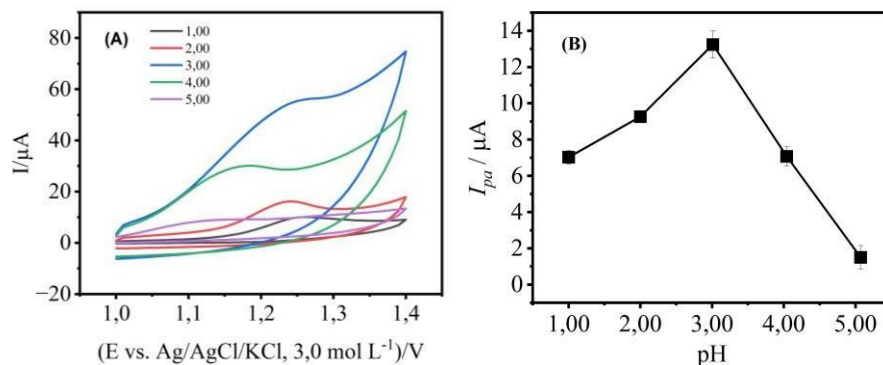


Fonte: O Autor (2024).

Posteriormente foi estudado o comportamento voltamétrico do Diur nos valores de pHs de 1,00 a 5,00 em tampão BR empregando-se a técnica voltametria cíclica (CV). De acordo com a Figura 5 o pH 3,00

demonstra um aumento no sinal analítico e em relação aos demais valores de pHs por proporcionar sinal maior, esse foi definido como eletrólito de suporte.

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos (A); Correlação entre a corrente de pico para uma solução de Diur $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em pHs 1,00 a 5,00 (B)



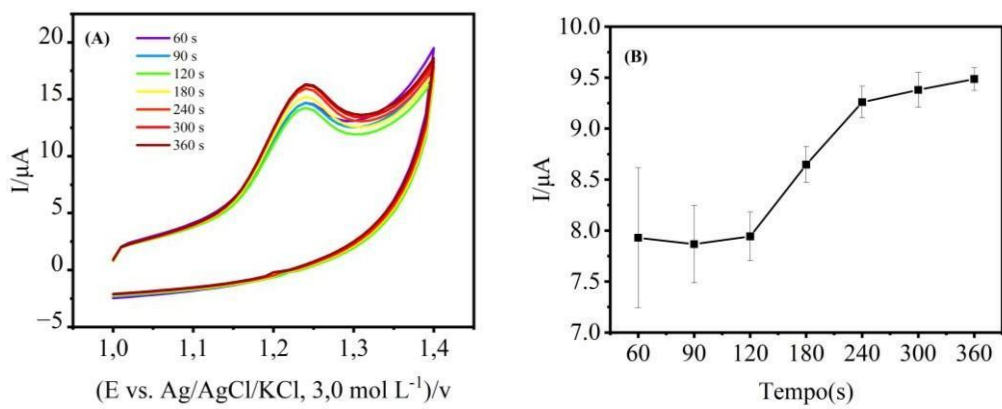
Fonte: O Autor (2024).

Estudo do Tempo de Pré-Concentração

O estudo do tempo de pré concentração tem como propósito maximizar a resposta analítica como aprimorar a sensibilidade e a precisão das análises eletroquímicas além de melhorar a capacidade de detectar analitos em baixas concentrações.

Neste estudo foi realizado utilizando o eletrólito de suporte tampão BR pH 3,00, em uma concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Diur com velocidade de varredura de potencial de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos obtidos estão representados na Figura 6, onde cada análise foi realizada em triplicada. O tempo de 240 s foi selecionado, por apresentar um aumento significativo no sinal analítico e melhor repetibilidade e estabilidade nas condições avaliadas.

Figura 6 - (A) Voltamogramas cíclicos e (B) correlação entre a corrente de pico anódico para uma solução de Diur $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em um eletrólito de suporte de tampão BR pH 3,00 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: O Autor (2024).

Otimização dos parâmetros de voltametria de onda quadrada SWV

A técnica voltametria de onda quadrada (SWV) foi a escolhida para o desenvolvimento do método voltamétrico para quantificar Diur. Os parâmetros otimizados da técnica foram: frequência (f), amplitude do pulso (a) e o incremento de varredura (ΔE_s), com o objetivo de alcançar maior sensibilidade e definição. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos, considerando a melhor definição dos picos e maior corrente de oxidação.

Tabela 2. Parâmetros estudados com técnica da SWV, mostrando a faixa de estudo e o valor selecionado.

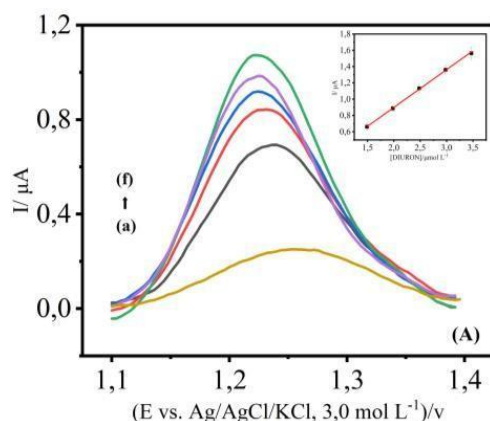
Parâmetros	Faixa de Estudo	Valor Selecionado
Incremento de Varredura (ΔE_s , mV)	1 – 10	4
Amplitude (a , mV)	5 – 100	25
Frequência (f , s ⁻¹)	10 - 100	50

Fonte: O Autor (2024).

Curva Analítica

Com a otimização dos parâmetros da SWV com CB-QTS-GA/GCE, foi construída a curva analítica para a determinação do Diur nas condições de $f = 50$ Hz, $\alpha = 25$ mV e $\Delta E_s = 4$ mV, utilizando o eletrólito de suporte tampão BR pH 3,00. A Figura 7 apresenta os voltamogramas registrados na presença de diferentes concentrações de Diur, e a curva analítica inserida em (A).

Figura 7 - (A) Voltamograma de SWV, nas condições otimizadas ($f = 50$ Hz, $\alpha = 25$ mV e $\Delta E_s = 4$ mV) em diferentes concentrações de Diur onde: (a) Branco; (b) $7,45 \times 10^{-7}$; (c) $1,49 \times 10^{-6}$; (d) $1,98 \times 10^{-6}$; (e) $2,48 \times 10^{-6}$; (f) $3,47 \times 10^{-6}$ e (g) $2,98 \times 10^{-6}$, inseridos em (A) a Curva analítica para Diur na técnica de SWV relacionado às concentrações.



Fonte: O Autor (2024).

A curva analítica foi linear no intervalo de concentração do analito de $7,45 \times 10^{-7}$ a $3,47 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Diur. A equação da reta obtida foi: $I (\mu A) = 1,52 \times 10^{-7} + 4,58 \times 10^{-7} C_{Diur} (\text{mol L}^{-1})$, com coeficiente de correlação igual a (R^2) 0,996, com um limite de detecção (LD) igual a $1,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, calculado pelo desvio padrão de dez voltamogramas do branco multiplicado por três, dividido pelo coeficiente angular da curva

analítica.

Diante dos resultados obtidos nesse trabalho, o método desenvolvido demonstra a viabilidade para quantificação de Diur em águas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais deste relatório final destacam a relevância do desenvolvimento de um método voltamétrico utilizando um eletrodo modificado com carbon black (CB) para a determinação de Diur em águas. O presente trabalho demonstrou que a modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE) com filme de quitosana (QTS) reticulada com glutaraldeído (GA) para a imobilização de partículas de CB resultaram em uma melhora para determinação de Diur em meio ácido. Os resultados obtidos indicam que o eletrodo modificado apresentou uma boa faixa linear de concentração de Diur com um baixo limite de detecção, o que evidencia a viabilidade do método proposto para aplicações em monitoramento ambiental. Em suma, este trabalho não apenas contribui para o avanço das técnicas eletroanalíticas, mas também abre novas perspectivas para a detecção de contaminantes em ambientes aquáticos, reforçando a necessidade de métodos analíticos eficazes para a preservação da qualidade da água. A continuidade das pesquisas nesta área é essencial para o desenvolvimento de tecnologias que garantam a segurança ambiental e a saúde pública.

REFERÊNCIAS

AIT LAHCEN, A.; AIT ERRAYESS, S.; AMINE, A. Voltammetric determination of sulfonamides using paste electrodes based on various carbon nanomaterials. *Microchimica Acta*, v. 183, n. 7, p. 2169-2176, 28 jul. 2016.

ALFÈ, M.; GARGIULO, V. Versatile and Scalable Approaches to Tune Carbon Black Characteristics for Boosting Adsorption and VOC Sensing Applications. Em: Carbon-Based Material for Environmental Protection and Remediation. [s.l.] IntechOpen, 2020.

BARBOSA, P. F. P. et al. Voltammetric techniques for pesticides and herbicides detection- an overview. International Journal of Electrochemical Science, v. 14, n. 4, p. 3418–3433, 1 abr. 2019.

CAMARGO, J. R. et al. Electrochemical biosensor made with tyrosinase immobilized in a matrix of nanodiamonds and potato starch for detecting phenolic compounds. Analytica Chimica Acta, v. 1034, p. 137-143, nov. 2018.

CARVALHO, R. C. et al. Carbon Nanotube, Carbon Black and Copper Nanoparticle Modified Screen Printed Electrodes for Amino Acid Determination. Electroanalysis, v. 25, n. 4, p. 903–913, 7 abr. 2013.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education, v. 95, n. 2, p. 197-206, 13 fev. 2018.

FELICIO, A. L. S. M. et al. Validation of a liquid chromatography ultraviolet method for determination of herbicide diuron and its metabolites in soil samples. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 88, n. 3, p. 1235–1241, 25 ago. 2016.

GALLART-MATEU, D.; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. Indoor and outdoor determination of pesticides in air by ion mobility spectrometry. Talanta, v. 161, p. 632–639, dez. 2016.

HU, Y. Simultaneous determination of phenylurea herbicides in yam by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. Journal of Chromatography B, v. 986–987, p. 143–148, abr. 2015.

JIANG, Q.; WANG, S.; XU, S. Preparation and characterization of water-dispersible carbon black grafted with polyacrylic acid by high-energy electron beam irradiation. Journal of Materials Science, v. 53, n. 8, p. 6106–6115, 3 abr. 2018

LOUNASVUORI, M. M.; KELLY, D.; FOORD, J. S. Carbon black as low-cost alternative for electrochemical sensing of phenolic compounds. *Carbon*, v. 129, p. 252–257, abr. 2018.

MORAWSKI, F. DE M. et al. Sensitive simultaneous voltammetric determination of the herbicides diuron and isoproturon at a platinum/chitosan bio-based sensing platform. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 206, p. 111181, 15 dez. 2020.

ÖNDEŞ, B.; SOYSAL, M. Determination of Diuron by Using Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer Film. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, n. 6, p. B395, 2019.

SOARES, F. S. et al. A voltammetric method for diuron determination in river water. *Electroanalysis*, v. 35, n. 7, 17 jul. 2023.

WENG, J. et al. Carbon electrode with cross-linked and charged chitosan binder for enhanced capacitive deionization performance. *Desalination*, v. 505, p. 114979, jun. 2021.

YOUSSRY, M. et al. Aqueous dispersions of carbon black and its hybrid with carbon nanofibers. *RSC Advances*, v. 8, n. 56, p. 32119–32131, 2018.

Capítulo 6

EXTRAÇÃO DE ÓLEOS DA ESPÉCIE *CARYOCAR BRASILIENSE* CAMB. E SUA APLICAÇÃO NA TECNOLOGIA DE FITOCOSMÉTICOS LABIAIS.

Vitória Brito Oliveira¹
Melissa Budke Rodrigues²

RESUMO

O pequi (*Caryocar brasiliense camb.*) possui inúmeras propriedades de interesse para a indústria cosmética como vitamina A, ácidos graxos e carotenoides que são responsáveis pela prevenção de câncer, doenças de pele, aumento da resposta imune e antienvhecimento. Destaca-se o papel importante desta espécie além de possibilitar o uso desta em formulações cosméticas, associada a demais espécies como a Chia e Linhaça que apresentam propriedades ricas em ácidos graxos e hemiceluloses. O uso de ingredientes naturais em formulações possibilita a substituição de substâncias químicas que podem causar irritações ou danos à pele. Considerando as propriedades dos óleos de pequi, bem como os benefícios da chia e da linhaça para a pele, este trabalho tem como objetivos realizar a formulação de um lipbalm natural contendo ingredientes inovadores como resíduos de pequi (castanha e polpa), chia e linhaça e após avaliar as propriedades de pH, estabilidade em diferentes temperaturas, centrifugação, capacidade fotoprotetora e testes microbiológicos do produto obtido. Nas formulações testadas, o óleo da amêndoa extraída com hexano mostrou-se melhor na formulação e a chia e linhaça proporcionaram estabilidade, sendo a formulação F12H mais estável, pois não demonstrou muitas alterações nas análises. Nos ensaios de centrifugação as formulações estudadas mantiveram sua estabilidade, pH na faixa de 3,96 a 7, além da capacidade fotoprotetora abaixo de 6. Os testes microbiológicos levaram a resultados satisfatórios, não demonstrando crescimento microbiano decorrente das amostras. Através dos testes realizados, foi possível obter um excelente produto, além de contribuir para o desenvolvimento de mais estudos com as espécies avaliadas.

Palavras-chave: LipBalm; Pequi; Inovação.

¹ Graduando em Química Ambiental, Pibit/CNPQ, Universidade Federal do Tocantins, vitoria.brito@mail.uft.edu.br

² Doutora em Ciências, curso de Química e Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Tocantins, melissa.budke@mail.uft.edu.br

INTRODUÇÃO

O *Caryocar brasiliense* Camb. comumente chamado de pequi, é uma das espécies mais representativas do cerrado brasileiro, que possui um fruto de polpa amarela, sabor forte e exótico (CORDEIRO *et. al.*, 2013). Este fruto possui endocarpo espinhoso que reveste uma amêndoa rica em lipídios e proteínas que normalmente é descartada após seu consumo. Por ser um fruto com cheiro acentuado e cor característica, sua utilização em cosméticos não é apreciada. Todavia, o óleo extraído da polpa do pequi tem propriedades como vitamina A, ácidos graxos e carotenóides que são responsáveis por prevenção de câncer, doenças de pele, aumento da resposta imune e antienvelhecimento, ou seja, são propriedades com uso tópico na indústria de cosméticos (PEREIRA *et. al.*, 2021).

Além do pequi, a chia (*Salvia hispânica* L.) destaca-se por ser muito utilizada em uma extensa variedade de alimentos e também devido a suas propriedades que auxiliam na proteção da pele, sendo rica em antioxidantes. A linhaça (*Linum usitatissimum*) contém fibras, celulose e ligninas, além de ser utilizada em máscaras faciais para limpeza profunda de pele. Esta possui propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, além de ser rica em vitaminas (PAZZOTI, 2022).

Os batons ou lipbalm são cosméticos voltados à aplicação superficial dos lábios, oferecendo diversas vantagens aos consumidores, desde uma pigmentação e realce labial, até a proteção contra as adversidades do ambiente. Além dos benefícios que esses produtos devem proporcionar, é importante verificar as matérias-primas utilizadas em sua formulação, que normalmente são ceras, álcool, conservantes, antioxidantes, pigmentos, ésteres e gorduras (GUNDUZ, 2013). Com isso, torna-se importante o desenvolvimento de fitocosméticos, sendo estes cosméticos que contém um ativo natural, de origem vegetal, seja um extrato ou óleo essencial (ISAAC *et al.*, 2008).

O cerrado apresenta um período seco que ocorre entre abril e setembro, com alguns momentos marcados por temperaturas próximas aos 40°C (SILVA *et al.*, 2021). Devido a este clima, os lábios ficam ainda mais propensos à desidratação e a rachaduras, necessitando do uso de hidratantes labiais. Considerando as propriedades do pequi, chia e linhaça, bem como o seu potencial para aplicação na tecnologia de fitocosméticos labiais, este trabalho utilizou matérias-primas inovadoras não relatadas na literatura para a formulação de lipbalm, além de avaliar as propriedades de estabilidade, pH, centrifugação, capacidade fotoprotetora e ensaios microbiológicos das formulações obtidas.

MÉTODO E MATERIAIS

Obtenção das amostras

O pequi utilizado no trabalho foi coletado no Festival do Pequi, evento anual que ocorre na Universidade Federal do Tocantins, no Câmpus de Gurupi-TO. Este foi coletado após o seu uso no preparo de pratos durante o evento. Após, parte do endocarpo, endocarpo espinhoso e semente foram higienizados e armazenados em congelador a uma temperatura de aproximadamente - 15°C, até o momento do procedimento de extração do óleo. O óleo comercial do pequi foi adquirido em uma feira do município de Gurupi, de modo que a chia e a linhaça também foram obtidas de fontes comerciais.

Obtenção do óleo ou extrato de pequi

Após o descongelamento das amostras, estas foram conduzidos a processos de extração distintos. Para a extração do endocarpo ou da castanha, foram utilizados 60g de amostra e 150 mL de etanol 96% para a obtenção do extrato da polpa ou hexano para a obtenção do óleo da amêndoa, em um extrator do tipo Soxhlet. Após, a solução obtida foi

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

conduzida ao rotaevaporador onde o solvente foi removido, possibilitando obter o extrato ou óleo de interesse (ALMEIDA *et al.*,2020).

Formulação do Lipbalm

Inicialmente, a base da formulação foi cera de abelha, manteiga de cacau, vitamina E e extrato ou óleo da polpa ou amêndoa do pequi (MICHELLY *et al.* 2013), além de propilenoglicol, chia e linhaça como componentes inovadores na formulação. Cada componente possui a função de ser a base do produto, acrescentando firmeza ao mesmo, hidratação aos lábios, capacidade antioxidante, além de agente gelificante (GASPERI, 2015).

Na Tabela 1, encontram-se componentes e as quantidades utilizadas na formulação do produto.

Tabela 1- Formulações de Lipbalm.

Formulações	F12	F13	F14
Comp. Extração P.E	CA(6g); MC(10g); GL(0,5g); VE(1g); P.E(1g)	CA(6g); MC(10g); GC(0,5g); VE(1g); P.E(1g)	CA(6g); MC(10g); GL(0,25g);GC(0,25g) VE(1g); P.E(1g)
Comp. Extração A.H	CA(6g); MC(10g); GL(0,5g); VE(1g); A.H(1g)	CA(6g); MC(10g); GC(0,5g); VE(1g); A.H(1g)	CA(6g); MC(10g); GL(0,25g);GC(0,25g) VE(1g); A.H(1g)
Comp. O.F	CA(6g); MC(10g); GL(0,5g); VE(1g); O.F(1g)	CA(6g); MC(10g); GC(0,5g); VE(1g); O.F(1g)	CA(6g); MC(10g); GL(0,25g);GC(0,25g) VE(1g); O.F(1g)

Comp. = Componentes; CA = Cera de abelha; MC = Manteiga de cacau; GL = Gel de linhaça; VE = Vitamina E; GC = Gel de chia; OF = Óleo Feira; P.E= Polpa Etanol; A.H= Amêndoa Hexano. Fonte: O Autor, 2024.

Em relação a utilização da chia e da linhaça no produto, primeiramente hidratou-se 10 g destas sementes com 60 ml de água destilada. Estas foram levadas para uma chapa aquecedora, para que suas propriedades gelatinosas fossem liberadas e por conseguinte, conseguissem ser incorporadas na formulação.

Para a formulação do produto, foi utilizado um banho maria a 60°C. Primeiramente, foram derretidos a manteiga e a cera, por conseguinte

adicionou-se os componentes oleosos e por fim o gel de chia ou de linhaça. A homogeneização foi realizada ainda no banho maria para que todos os componentes pudessem se misturar adequadamente. Em seguida, verteu-se a solução obtida em um frasco de alumínio, de modo que este foi acondicionado em suas respectivas temperaturas para avaliação de suas propriedades, sendo armazenados na geladeira (T.G) ou à temperatura ambiente (T.A).

Realização de testes de estabilidade preliminar e acelerada

Os testes de estabilidade preliminar e acelerada foram realizados de acordo com o Guia para avaliação de segurança de produtos cosméticos, da ANVISA (ANVISA, 2008). Primeiramente, analisou-se os parâmetros físico-químicos (pH, espalhabilidade e centrifugação) e macroscópicos visando identificar possíveis alterações na cor, consistência, presença ou ausência de visíveis indicadores de instabilidade (separação de fases, sedimentação e formação de grumos) após 24 horas de produção do produto e após 7 dias. Após seu preparo, as amostras foram avaliadas durante 60 dias em temperaturas ambiente (T.A) à 35°C, e geladeira (T.G) à 15°C através dos testes de estabilidade acelerada.

Análises físico-químicas

O teste de medição do pH foram realizados através de um pHmetro de bancada, conforme metodologias relatadas na literatura (ANVISA, 2008). Já para os testes de centrifugação, pesou-se 1g de amostra em um tubo Falcon e submetidas a um ciclo de 3500 rpm durante 30 minutos (ANVISA, 2008).

O teste de espalhabilidade foi realizado através do espalhamento do produto em um vidro de relógio. Neste teste, os resultados correspondem a área de espalhamento com a força aplicada sobre o produto (KNORST, 1991).

Análise microbiológica

Os testes microbiológicos foram realizados utilizando Agar Sabouraud e PCA- Plate Count Ágar. Todo o material utilizado para o teste foi esterilizado, de forma a não contaminar a área de análise. Além disso, para o teste colocou-se alíquotas da formulação em 45 ml de água peptonada 0,1% estéril e homogeneizada, sendo transferida para as placas contendo o meio de cultura (BRASIL,2010).

Capacidade Fotoprotetora

Os ensaios foram realizados com solução a 100 mg/ml de extrato do óleo do pequi e da amêndoa em etanol P.A. As amostras foram submetidas à análise no espectrofotômetro modelo T70+ UV/Vis, onde foram determinadas as absorbâncias de cada óleo. A leitura das absorbâncias foi realizada no comprimento de onda UVA-UVB (260-400 nm) em intervalo de 2nm. Por fim, o FPS foi calculado utilizando a metodologia de Mansur et al (1986) que calcula o FPS espectrofotômetro a partir da equação abaixo (SAYRE *et. al.* 1979).

$$\text{FPS} = \text{FC} \cdot \sum_{290}^{320} \text{EE}(\lambda) \cdot \text{I}(\lambda) \cdot \text{abs}(\lambda) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

FC= Fator de correção(10)

EE(λ)= Efeito Eritemogênico

I(λ)= Intensidade luminosa abs(λ)= Absorbância

Os valores do Efeito Eritemogênico foram determinados para cada comprimento de onda específico em valores tabelados e descritos na literatura (SAYRE *et. al.* 1979).

DADOS E DISCUSSÃO

Obtenção dos extratos ou óleo de pequi

Na Figura 1 é possível observar as etapas de extração e obtenção do óleo.

Figura 1 - Processo de extração da amêndoa e da polpa do pequi.



(a) Extração Soxhlet



(b) Rotaevaporador
Fonte: Autor, 2024.



(c) Óleo extraído

Formulação do produto

Inicialmente, buscou-se formulações como base para propor as modificações que se encaixassem ao padrão de um produto definido como fitocosmético. Conforme os testes realizados, foram utilizados na formulação componentes tais como o propilenoglicol, porém notou-se que o produto não obteve a espalhabilidade desejada, além de deixar gosto e cheiro desagradáveis. Com a utilização da proporção inicial descrita, o produto não adquiriu a consistência necessária, permanecendo rígido. Deste modo, foi necessário realizar modificações na proporção do produto, até atingir a formulação ideal. Na Figura 2 é possível visualizar a formulação contendo propilenoglicol (a) e (b) com a substituição do propilenoglicol pelo gel de chia ou linhaça.

Figura 2 - Formulações obtidas com propilenoglicol, chia e linhaça



Fonte: Autor, 2024.

Análises físico-químicas

Segundo a legislação vigente, a formulação de um cosmético labial necessita de ingredientes que irão prover as características e propriedades desejadas. A composição deve resultar em um pH entre 6 e 7 para ser compatível com o pH da boca e não causar danos aos dentes e à gengiva. Com isso, na Tabela 2 é possível verificar os valores de pH obtidos para as formulações testadas e armazenadas em geladeira e temperatura ambiente.

Tabela 2 - Resultados pH em diferentes tempos e temperatura.

	F12				F13				F14			
	T.A		T.G		T.A		T.G		T.A		T.G	
	30d	60d	30d	60d	30d	60d	30d	60d	30d	60d	30d	60d
Método extração												
Comp. Extração P.E	6,95	7,82	4,33	3,96	4,5	4,91	4,52	5,09	6,38	7,66	5,2	5,04
Comp. Extração A.H	5,04	5,59	5,03	5,48	5	5,53	5,01	4,95	6,62	7,64	5,22	7,8
Comp. O.F	5,12	5,26	5,02	5,25	5,05	5,48	4,99	4,7	6,64	7,61	5,27	7,14

OF = Óleo Feira; P.E= Polpa Etanol; A.H= Amêndoa Hexano.

Fonte: Autor, 2024.

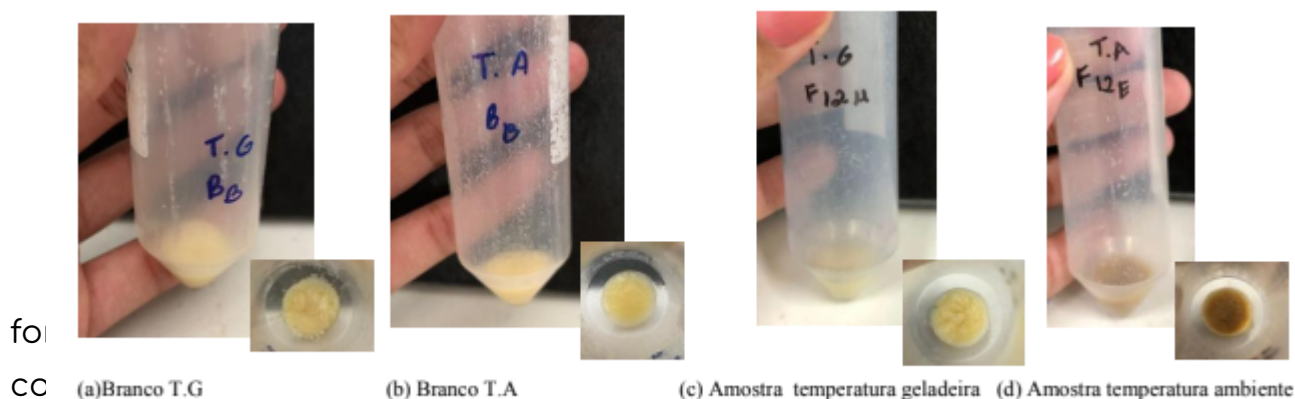
Através dos resultados obtidos, foi possível verificar que os valores estão ligeiramente ácidos. Isto se deve ao fato da acidez do óleo do pequi

e da amêndoa, pois estes óleos são ácidos. Além disso, o processo de extração do óleo e o armazenamento do produto, podem acarretar modificações nesse, tais como oxidações, por consequência dessas alterações, ao armazenar o óleo de pequi exposto à luz, com o passar do tempo, o seu índice de acidez aumenta, podendo gerar óleo de qualidade inferior à desejada (BRASIL *et al.*, 2011).

Os fatores externos mais significativos que podem acelerar o processo de oxidação das formulações cosméticas são a luz e o calor. Além disso, componentes como manteigas e óleos vegetais são mais sensíveis à oxidação, sendo que a utilização antioxidante na formulação como a vitamina E garante uma maior proteção e segurança de uso da formulação (GASPERI, 2015).

Em relação a centrifugação, nenhuma amostra apresentou-se fora do padrão, ou seja, não houve separação de fases e nem formação de grumos. Além disso, as amostras que foram armazenadas na geladeira, demonstraram ter uma maior durabilidade e melhor espalhabilidade após um período de 3 meses, enquanto as amostras armazenadas em temperatura ambiente ocorreram o surgimento de micro-organismos. Na Figura 3 estão demonstrados os resultados da centrifugação após 30 minutos em 3500 rpm.

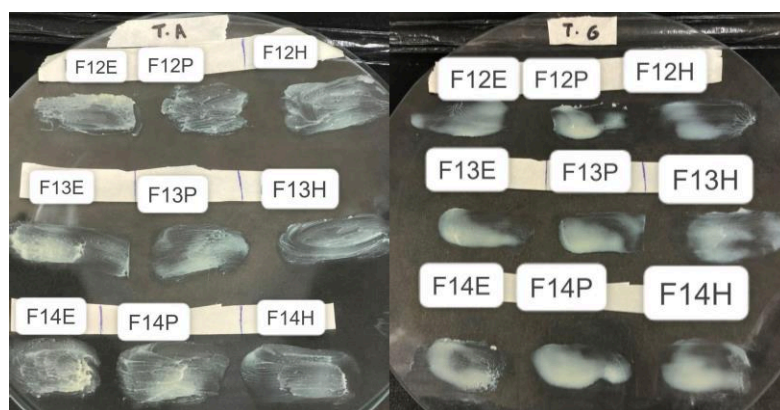
Figura 3 - Comparação entre amostras e branco (sem adição de gel linhaça/chia e óleo de extração do pequi) após centrifugação



Fonte: Autor, 2024.

F14E), não apresentaram boa espalhabilidade, obtendo um resultado inferior aos demais produtos obtidos com extração em hexano (F12H, F13H e F14H). Isso pode ser justificado devido às propriedades do solvente utilizado, sendo que em etanol, este consegue extrair componentes diferentes do que o hexano devido a diferença de polaridade dos solventes.

Figura 4 - Resultados da espalhabilidade do lipbalm em temperatura ambiente (T.A) e temperatura geladeira (T.G)



Fonte: Autor, 2024.

Análises organolépticas

Estas análises caracterizam as substâncias e produtos no que se referem ao perfil sensorial identificado por: aspecto, cor, odor e sensação ao toque. Na Tabela 3 tem-se as primeiras impressões do produto, por meio de análises visuais e sensoriais, durante o período de 30 e 60 dias, buscando analisar possíveis alterações nestes aspectos.

Tabela 3 - Resultados das análises organolépticas.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

30 D										60D								
T.G					T.A					T.G				T.A				
AM	Ext	C	O	S.T	A	C	O	S.T	A	C	O	S.T	A	C	O	S.T	A	
F12	E	N	N	LM	N	LM	N	LM	AM	LM	N	LM	N	LM	N	AM	AM	
	F	N	N	LM	N	N	N	N	N	LM	N	LM	N	LM	N	LM	N	
	H	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	LM	N	N	N	LM	N	
F13	E	N	N	LM	N	LM	N	N	LM	LM	LM	AM	N	LM	N	LM	AM	
	F	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	LM	N	N	N	LM	N	
	H	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	LM	N	N	N	LM	N	
F14	E	N	N	N	N	LM	N	LM	AM	AM	LM	AM	LM	AM	N	AM	AM	
	F	N	N	N	N	N	N	N	N	LM	N	LM	N	N	N	LM	N	
	H	N	N	N	N	N	N	N	N	LM	N	LM	N	N	N	LM	N	

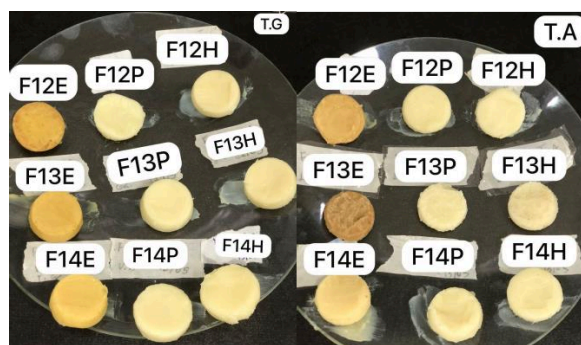
N=Normal; LM=Levemente modificado e AM=Altamente modificado, AM=Amostra, C=Cor, O= Odor, S.T= Sensação ao toque, A= Aspecto. Ext. = extrato obtido, E = Etanol, F = Feira, H = Hexano.

Fonte: Autor, 2024.

Na Figura 5 podemos identificar a coloração e o aspecto das formulações testadas. É notório que as formulações que contém óleo da polpa do pequi possuem coloração amarela acentuada devido à forte coloração deste óleo. Nas formulações com o óleo da amêndoa, foi possível observar coloração bege, no qual pertence a manteiga de cacau, já que o óleo possui coloração mais transparente. Em relação ao cheiro, o mesmo

adquiriu um cheiro amanteigado, devido a utilização da manteiga de cacau e da cera de abelha.

Figura 5 - Análise visual do produto.



Fonte: Autor, 2024.

Nos produtos F12H, F13E, F13P e F13H, obteve-se sensação ao toque ou aspecto granulento, estes ocorreram devido às fases de aquecimento e moldagem, na qual têm grande impacto no produto final, pois sinais de instabilidade como aeração, deformação e rachaduras podem resultar de uma preparação inadequada (VASCONCELOS,2022).

Análise microbiológica

Para a formulação estudada que contém Chia e/ou Linhaça, foram realizados os testes microbiológicos, demonstrado na Figura 6. Pode-se analisar que não houve o crescimento de fungos no local em que se localiza o produto (seta rosa), mas sim em local distante deste (seta preta). Isto se deve ao fato de ocorrer alguma contaminação de bancada durante o procedimento. Com isso, podemos concluir que o produto formulado não favoreceu o crescimento de micro-organismos.

Figura 6 - Resultados dos testes microbiológicos após 60 dias.

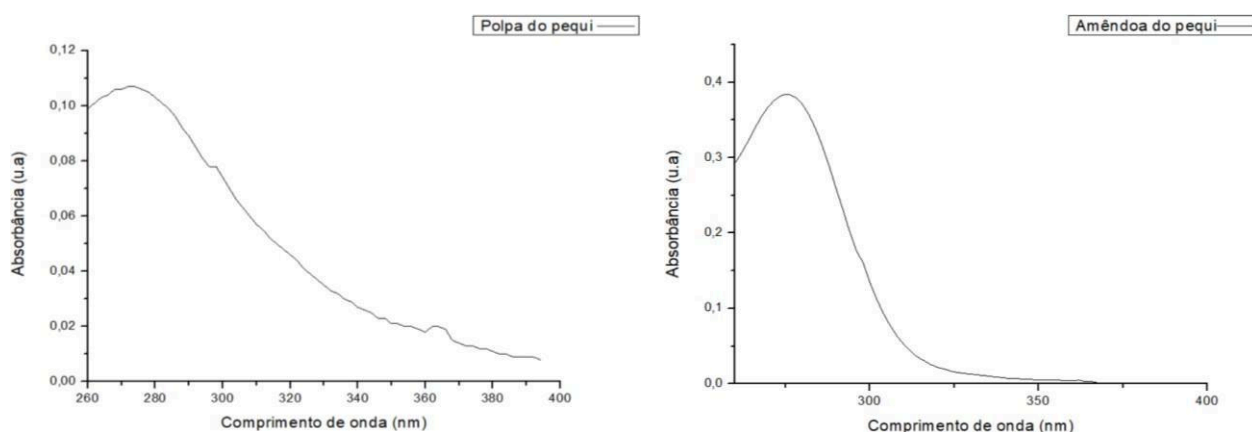


Fonte: Autor, 2024.

Capacidade fotoprotetora

Na Figura 7 é possível visualizar os dados de absorbância obtidos para cada óleo extraído e utilizado nas formulações. Através destes, foi possível verificar a região de absorção máxima do óleo e realizar o cálculo do FPS. Para o óleo da polpa, este absorveu em 280 nm e na amêndoa em 284 nm. Nestes estudos, utiliza-se o óleo para a determinação da capacidade fotoprotetora pois existem muitos fatores que afetam a determinação dos valores de FPS, como o tipo de emulsão, os componentes e a interação com o solvente, emolientes utilizados na formulação, o pH, entre outros fatores, que podem aumentar ou diminuir a absorção UV (DUTRA, *et al.*, 2004), logo foi empregado exclusivamente o óleo de pequi como meio de determinação do FPS.

Figura 7 - Gráficos de absorbância obtidos para o óleo da polpa e amêndoa do pequi.



Fonte: Autor, 2024.

Como pode-se analisar, tanto a polpa quanto a amêndoa do pequi apresentaram absorção nos comprimentos de onda UVA/UVB. Em relação ao FPS, na concentração estudada o mesmo apresentou respectivamente os valores de 1,04 e 3,8, determinados através da Equação 1, sendo

considerados valores menores do que os padronizados pela legislação, no qual o valor mínimo seria 6,0 de FPS declarado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através da RDC nº 30 de 1 de julho de 2012 para protetores solares considerados ativos (BRASIL, 2012). Estes valores, podem ser justificados devido a concentração da solução, sendo necessário mais estudos envolvendo o aumento da concentração. Lima e Costa (2023) realizaram a determinação da capacidade fotoprotetora para o extrato de *Camellia sinensis* que apresentou valor de FPS de 10 e 11 nas concentrações de 0,5 e 1mg/mL, respectivamente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos testes preliminares e acelerados, pode-se concluir que foram obtidos resultados significativos em relação a utilização do óleo da polpa e o óleo da amêndoa do pequi, mesmo o fruto tendo uma acidez considerável, refletindo assim no pH do produto final. Com isso, substâncias básicas podem ser incorporadas à formulação para adequação deste à legislação vigente. Dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA, a melhor formulação seria a F12, principalmente com óleo da amêndoa, pois não apresentou instabilidades tais como formação de grumos, mudança de coloração e nem de seu aspecto inicial. Já no quesito de não se enquadrar nos padrões temos a formulação F13 e F14 que apresentaram instabilidades em sua cor e aspectos ao serem submetidas a diferentes temperaturas. Outra opção para retardar o processo oxidativo que desenvolve vários aspectos negativos no produto tais como granulometria e pouca espalhabilidade, seria o aumento de vitamina E na formulação, a fim de retardar este processo.

Em relação a utilização de sementes inovadoras tais como a chia e a linhaça, as mesmas apresentaram boa homogeneidade na formulação, agregando assim uma espalhabilidade maior do produto. Entretanto, entre as duas, o gel de linhaça apresentou resultados superiores, por ter uma capacidade gelatinosa melhor, incorporando com mais facilidade na

formulação.

Por fim, o produto necessita de ajustes e mais testes em relação ao tempo de prateleira, na correção do pH e sua capacidade fotoprotetora para ser possível realizar análises sensoriais em seres humanos, entretanto no que se firma em relação a atestar a qualidade da formulação desenvolvida, a mesma pode ser considerada dentro dos padrões.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A.S. et al. Óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) métodos de extração, constituição química e propriedades medicinais. *Diversitas Journal*, v.3, n.3, p.557-563, set/dez.2018
- ARRUDA, H. et al. Underexploited Brazilian Cerrado fruits as sources of phenolic compounds for diseases management: A review. *Food Chemistry: Molecular Sciences*, [S.l.], p. 1-22, 21 nov. 2022.
- BARBALHO, T.C.S. ; PINHEIRO, A.D.T. ; LUCENA, I.L. Caracterização físico-química do óleo de pequi(*Caryocar brasiliense camb.*). 53º Congresso Brasileiro de Química:Rio de Janeiro,2013.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos. 2º ed. Revista – Brasília : Anvisa, 2008.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Farmacopeia Brasileira. Brasília, v.1, p. 546, 2010.
- BRASIL. Guia para avaliação de segurança de produtos cosméticos. ANVISA, 2º edição: Brasília, 2012, 74.P.
- BRASIL, ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2005.
- BRASIL, R.V. et al. Caracterização física e química do óleo de pequi exposto a diferentes condições de armazenamento. VIII Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão - Conpeex 2011.
- CORDEIRO,M.W.S.;CAVALLIERI,P.H.;FERRI,M.M.V. Physical characteristics,

chemical- nutritional composition and essential oils of caryocar brasiliense native from the state of Mato Grosso. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 35, n.4, p. 1127-1139, 2013.

DUTRA, E.A et al. Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, vol. 40, n.3, jul/set.,2004.

GASPERI, E.N. Cosmetologia I. Indaial : UNIASSELVI, 2015. 210 p.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic spectrometry. Regulatory Toxicology and Pharmacology, v.65, p.34-37, 2013.

ISAAC, V.L.B et al. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos.Revista de ciências farmacêuticas básica e aplicada, v.29, n.1, p. 81-96, 2008.

KNORST, M. T. Desenvolvimento tecnológico de forma farmacêutica plástica contendo extrato concentrado de Achyrocline satureioides. Lam. DC. Compositae. (Marcela). Dissertação (Mestrado em Farmácia)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 228p, 1991.

MANSUR, J. S. et al. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. Anais Brasileiros de Dermatologia, Rio de Janeiro. v.61, n.3, p.121-124, 1986.

MICHELLY, et al. Stability evaluation of organic lip balm. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v..29, n.2, p.249-259, 2013.

LIMA, F.M.; LIMA, W.L.S; COSTA, S.C.C. Avaliação da capacidade fotoprotetora e estabilidade de formulações contendo extrato de Camellia Sinensis. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.9, n.10, p.29123-29229, out, 2023.

PAZZOTI, G. S. DE O. et al. Caracterização de sementes e de óleos de chia, gergelim e linhaça extraídos por prensagem a frio. Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB, v. 59, n. 4, p. 1187, 30 dez. 2022.

PEREIRA, T.F.; SOUSA, M.V.; LEITE, L.F. Caryocar brasiliense do cerrado

brasileiro ao tratamento de feridas-Revisão Integrativa. Research, Society and Development, [S. L.], v. 10, n. 6, p.e2971061404, 2021.

SANTOS, J. A. A. et al. Diagnóstico e educação em saúde no uso de plantas medicinais: relato de experiência. Revista Ciências em Extensão, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 183-196, 2016.

SAYRE, R.M.; AGIN, P.P.; LEVEE G.J.; MARLOWE, E. A comparison of in vivo and in vitro testing of sunscreeming formulas. Photochem Photobiol, v. 29, n.3. p. 559-66, 1979.

SILVA, et al. O clima no Bioma Cerrado. Embrapa Agricultura Digital-Capítulo em livro científico (ALICE), 2021.

VASCONCELOS, C.A. Desenvolvimento de pré-formulações cosméticas labiais naturais e veganas. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

Capítulo 7

Desenvolvimento de materiais poliméricos aplicados à agricultura título

Sayza Dias de Santana¹

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza²

RESUMO

Uma das questões mais urgentes enfrentadas atualmente no mundo é a gestão de água. A agricultura é uma área em expansão que consome cerca de 70% da água doce na maioria das regiões do mundo, aumentando a problemática da escassez de água. Os hidrogéis são polímeros superabsorventes que podem reter água e nutrientes. Pesquisas apontam que a água armazenada no hidrogel volta lentamente ao solo, a retenção moderada de água e o alto inchaço inclui como algumas propriedades dos hidrogéis, que os tornam ideais como mecanismo de entrega seguro na agricultura como condicionantes do solo e agentes na liberação controlada de fertilizantes e revestimento de sementes, proteção equilibrada de plantas e solo visando promover uma agricultura sustentável. Assim, no presente estudo, foram desenvolvidos materiais poliméricos aplicados à agricultura. Foram feitos hidrogéis através da reticulação do PVA e a goma gelana com tetraborato de sódio. Os materiais foram estudados quanto à sua biodegradabilidade no solo, teste de crescimento do arroz, revestimento e crescimento de semente de soja. Além disso, realizou a análise de absorção de água, absorção de ureia e da volatilização da amônia. Os resultados obtidos demonstram que as amostras poderiam propiciar sua aplicação no controle de umidade do solo, proporcionando um melhor desenvolvimento do arroz. Por fim, percebeu-se que o recobrimento das sementes de soja favorece o crescimento da cultura.

Palavras-chave: hidrogel; arroz; soja; ureia.

¹ Graduação em Química Ambiental, PIBIC/CNPq, Universidade Federal do Tocantins, sayza.dias@mail.uft.edu.br

² Doutor em Química, Curso de Química, Universidade Federal do Tocantins, nelson.luis@hotmail.com.

INTRODUÇÃO

A utilização e o desenvolvimento de materiais são cruciais para o crescimento socioeconômico de qualquer país. Assim, as pesquisas de novos materiais têm sido foco de estudos de diversas áreas de pesquisa e produzido os mais variados tipos de produtos e compostos químicos. Neste sentido, a tecnologia de polímeros contribui para o desenvolvimento maciço de novos materiais com aplicações em diferentes áreas tecnológicas, como na medicina (ULERY; NAIR; LAURENCIN, 2011; ZHANG; CHAN; LEONG, 2013), engenharia (BASTANI; ESMAEILI; ASADOLLAHI, 2013), e agricultura (KANGO et al., 2013). Este desenvolvimento é estimulado devido às vantagens dos polímeros em comparação aos materiais convencionais. De forma geral, os polímeros são facilmente processados e quimicamente modificados, mostram propriedades térmicas e mecânicas desejáveis e, em alguns casos, são economicamente acessíveis. Entre os materiais poliméricos mais promissores que têm atraído grande interesse nas últimas três décadas, estão os polímeros biodegradáveis e os hidrogéis (GUILHERME et al., 2015).

Polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação é devida à ação de microrganismos naturais (bactérias, fungos e algas), podendo ser decomposto em semanas ou meses (BUGGY, 2006). Esses materiais podem ser originários de fontes naturais e renováveis como a celulose, batata, milho, cana-de-açúcar, serem produtos de metabolismo de bactérias (PHB e PHB-HV) ou provenientes de fonte animal (quitina, quitosana e proteínas) (SINHA RAY; BOUSMINA, 2005). No entanto, polímeros biodegradáveis também podem ser obtidos de fontes não renováveis como o petróleo (policaprolactonas, poliesteramidas, copoliésteres alifáticos e copoliésteres aromáticos) (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Os polímeros superabsorventes são uma nova classe de materiais funcionais hidrofílicos, que possuem uma estrutura tridimensional

única com um grau adequado de reticulação. Devido à sua estrutura, eles podem absorver e reter abundância de líquido em relação ao seu próprio peso seco (cerca de 100 vezes a sua massa), sendo a remoção do líquido difícil, mesmo em ambientes sob alguma pressão ou temperatura (POURJAVADI; HARZANDI; HOSSEINZADEH, 2004; CHANG et al., 2010). O tipo de reticulação utilizado para a preparação do polímero superabsorvente influencia significativamente alguns parâmetros críticos, bem como as propriedades finais do material, e, conseqüentemente, o potencial de aplicações. A capacidade de absorção de água, inchaço, propriedades cinéticas, mecânicas, reológicas, taxa de degradação, porosidade, toxicidade e outras estão intimamente ligadas ao método utilizado para o processo de reticulação (AHMED, 2015). Portanto, conforme a aplicação final, a síntese do superabsorvente deve ser adaptada de modo a permitir a formação de materiais que apresentam respostas desejáveis de inchamento, degradabilidade e porosidade (LAFTAH; HASHIM; IBRAHIM, 2011).

Na agricultura, por exemplo, os polímeros superabsorventes podem ser utilizados para preservar a água no solo e transportar nutrientes (planta e solo). Quando adicionados ao solo, esse material reduz o consumo de água de irrigação e melhora as propriedades físicas do solo, podendo atuar como reservatório de água, liberando a água de forma controlada para o solo ou diretamente para espécies vegetais, reduzindo a taxa de mortalidade de plantas e aumentando a produção de culturas. No entanto, a aplicação dos materiais poliméricos na agricultura não se restringe aos polímeros superabsorventes. Na indústria de sementes são desenvolvidos e utilizados filmes poliméricos para a proteção física e química de diferentes tipos de semente. A técnica de recobrimento de sementes, também denominada de peliculização, é realizada pela deposição de uma camada fina e uniforme de polímero sobre a superfície da semente.

Esta técnica pode estar associada à incorporação de agentes químicos (pesticidas e fungicidas) ou biológicos (agentes de biocontrole) às sementes e é uma técnica eficaz para preservação de sementes da ação de agentes patógenos, assegurando o sucesso da germinação e, conseqüentemente do estabelecimento da cultura (OLIVEIRA; SOLDI; COELHO; MIQUELOTO *et al.*, 2009).

Nesse sentido, o objetivo foi desenvolver hidrogéis para serem aplicados no cultivo de arroz e filme polimérico para o revestimento de soja. Para tal, realizou-se a reticulação de polímeros com tetraborato de sódio e analisou o material produzido, quanto a absorção de água, absorção de ureia, retenção de ureia no solo, biodegradabilidade e influência no crescimento do arroz. Por fim, realizou-se a influência do revestimento nos parâmetros fisiológicos de crescimento da soja.

MÉTODO E MATERIAIS

Sínteses dos hidrogéis

O material sintetizado seguiu o planejamento experimental L⁹, mostrado nas Tabela 1 e 2. Em um primeiro momento, certa quantidade de álcool polivinílico (PVA) foi dissolvido em 35 mL de água destilada, com o auxílio de um balão de boca única em aquecimento no banho de óleo, em temperatura de 80 °C, no tempo de 1 hora. Logo após, uma certa quantia de goma gelana (GG) foi acrescentada no balão, mantendo-se a agitação e o aquecimento por um tempo de 2 horas. Logo após, o aquecimento foi cessado, acrescentando uma certa quantia de tetraborato de sódio (TBNa) e manteve-se o sistema em agitação até que ocorreu a formação do gel. O gel obtido foi transferido para formas de silicone e levado à estufa por certa temperatura por um tempo de 24 h. O gel obtido foi lavado com acetona e por fim seco em temperatura ambiente.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Tabela 1. Variáveis investigadas e seus níveis no planejamento experimental

Nível de variáveis	PVA (g)	GG (g)	TBNa (%) [*]	Temperatura (°C)
1	2,0	1,0	0,5	25
2	2,5	1,5	1,0	50
3	3,0	2,0	3,0	75

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2. Planejamento experimental para as sínteses

Código da Amostra	PVA (g)	GG (g)	TBNa(%)	Temperatura (°C)
A	2,0	1,0	0,5	25
B	2,0	1,5	1,0	50
C	2,0	2,0	3,0	75
D	2,5	1,0	1,0	75
E	2,5	1,5	3,0	25
F	2,5	2,0	0,5	50
G	3,0	1,0	3,0	50
H	3,0	1,5	0,5	75
I	3,0	2,0	1,0	25

Fonte: Elaborado pelo autor.

O programa Minitab 19 foi usado para a realização do planejamento do experimento. O arranjo experimental Taguchi (L^9) é mostrado na Tabela 2, esse arranjo é a porcentagem obtida para TBNa que é relativa à soma das massas do álcool polivinílico e da goma gelana.

Absorção de água

As análises da absorção de água das amostras foram feitas em quintuplicada. Para isso, 0,1 g de cada amostra foi pesada e posta em descanso por 1 dia, em meio aquoso (água destilada). Após essa sequência, houve a remoção das amostras e, por conseguinte, a

porcentagem de absorção da água foi calculada utilizando-se a equação apresentada a seguir:

$$AA (\%) = \frac{\text{Massa final} - \text{Massa inicial}}{\text{Massa inicial}} \times 100$$

Absorção de ureia

As análises da absorção de ureia das amostras foram feitas em quintuplicada. Assim, 0,1 g de cada amostra foi pesada e posta em descanso em meio a uma solução saturada de ureia por 1 dia. Após essa sequência, houve a remoção das amostras e secas a uma temperatura de 100 °C em estufa por 1 dia e logo após realizou-se o cálculo da porcentagem de absorção de ureia (AU%), calculada de forma similar ao da absorção da água.

Volatilização da amônia

Foram adicionados 360 g de solo nos frascos de vidro com capacidade para 1000 mL, no primeiro acrescentou-se 0,018 g de ureia, no segundo mais 0,021 g de hidrogel com ureia absorvida e o terceiro apenas com o solo. No interior desses frascos, na superfície do solo, foram acondicionados béqueres de 50 mL, com 10 mL de solução de ácido bórico (20g/100 mL), para realizar a coleta da amônia (NH₃). A quantidade em mg de amônia (NH₃) determinada por fixação na solução ácido bórico, foi feita por meio da titulação com solução de ácido sulfúrico com uma concentração conhecida, onde o ponto final da titulação foi observado com o aparecimento de uma mistura de cor vermelho de metila e verde de bromocresol. Chegou-se a resultados apresentados em miligramas de (NH₃) liberadas por 100 g de solo. Essa análise foi feita em 36 °C em cada sistema por triplicada.

Biodegradabilidade no solo

A estrutura tridimensional dos hidrogéis é suscetível à

degradação devido à ação de enzimas e bactérias quando expostos ao solo, ocorrendo assim a biodegradação, verificada com o auxílio do equipamento chamado de Respirométrico para Análise de Solos - Modelo System 6 - Marca VELP. Através dessa análise, obtiveram-se resultados da respiração microbiana do solo partindo da mineralização de substâncias orgânicas. Sendo assim, 200 mg do material polimérico foi pesado em 1000 g do solo, adicionado no frasco do sistema. Colocaram-se 6 escamas de KOH no coletor alcalino, prenderam-se os sensores e incubou-se a uma temperatura de 20 °C, esperou-se por volta de 30 minutos para a estabilização da pressão. No final, realizou o teste em 160 dias.

Teste de crescimento do arroz

A realização do experimento se deu na Universidade Federal do Tocantins (UFT), no laboratório de análises ambientais, Gurupi-TO, coordenadas 11° 43' 48" S 49° 04' 08". As sementes foram submetidas a 2 tratamentos, um com hidrogel e o outro sem, sendo cada tratamento feito com 160 sementes, 4 repetições com 20 sementes, dispostas ao solo por semeio em bandeja. Não foi feito o processo de interrupção da dormência. O substrato aplicado na plantação foi composto por turfa de *sphagnum* biomatéria, casca de arroz, casca de pinus, vermiculita e nutrientes.

Nos espaços das bandejas para germinação, foi adicionado o substrato e 0,34 g de hidrogel. Esses hidrogéis foram acrescentados com água absorvida. As bandejas foram colocadas em uma câmara germinadora, sob o sol, com proteção da chuva, e irrigadas a cada 4 dias a cada 7 dias.

Após 32 dias os seguintes parâmetros do crescimento do arroz foram analisados: (a) a quantidade de sementes germinadas foi contabilizada, por meio da contagem de todas as mudas que brotaram; (b) contagem do número de folhas de cada muda de arroz; (c) foi

medido o comprimento das mudas (aérea) após a retirada do substrato, com o auxílio de uma régua com precisão milimétrica; (d) as folhas frescas foram pesadas individualmente por meio de uma balança; (e) o mesmo processo de pesagem foi realizado, após 72 horas na estufa em temperatura de 70 °C (massa seca).

A partir das variáveis obtidas em cada tratamento, houve a submissão à análise do teste t de Student, com o auxílio do software GraphPad Prism®.

Síntese das nanopartículas de selênio

O Selenito de sódio e ácido L-ascórbico foram dissolvidos separadamente em água deionizada nas concentrações de 10 mmolL⁻¹ e 100 mmolL⁻¹, respectivamente. A solução de ácido ascórbico foi gotejada na solução de selenito de sódio em uma proporção de volume de 3:20. Em seguida, a solução foi misturada com um agitador magnético por 2 h. As partículas foram então lavadas várias vezes com água deionizada e ressuspensas para os experimentos ou armazenadas em baixas concentrações.

Revestimento das sementes de soja

O revestimento das sementes de soja foi realizado utilizando a amostra M(H₂O), contudo sem realizar o processo de reticulação, pois se verificou que esse diminuía a aderência dos polímeros na semente e inviabilizava o recobrimento. Assim, preparou-se a solução dos polímeros, sem adicionar o TBNa e com diferentes concentrações de nanopartículas de selênio. Acrescentaram-se as sementes de soja, realizou-se a mistura do sistema e as transferiram para o tapete de silicone para a secagem em temperatura ambiente. Teste de crescimento da soja (colocar o índice de clorofila)

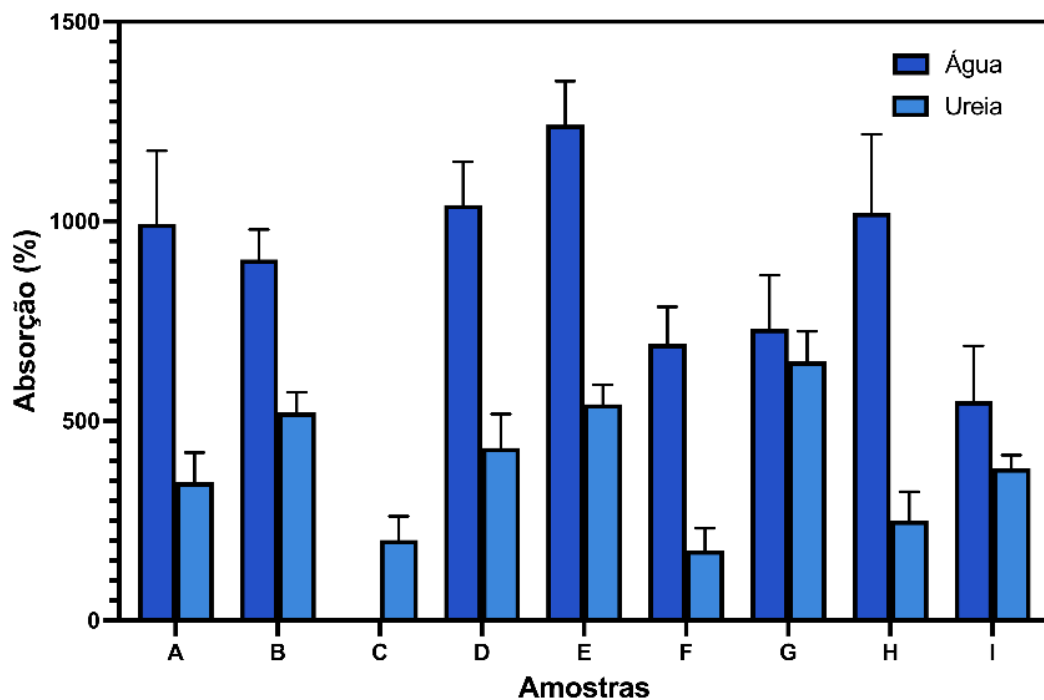
O teste de crescimento da soja foi realizado de forma semelhante ao do arroz, apenas variando a concentração da nanopartícula de

selênio (0, 1, 5, 10, 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de solo) e realizando irrigação a cada 4 dias. Além disso, para esse teste foi analisado o índice de clorofila total, clorofila A e clorofila B utilizando o equipamento ClorofiLOG (Falker®).

DADOS E DISCUSSÃO

Os valores experimentais da capacidade de absorção de água e ureia dos hidrogéis são mostrados na Figura 1 (A-I). A capacidade de absorção de água e ureia é expressa em porcentagem. O experimento E ($1241,62 \pm 7109,469\%$) e G ($649,078 \pm 75,2396\%$) demonstraram a maior média de absorção de água e de ureia, respectivamente. O experimento que apresentou pior resultado foi o C para a absorção da água (0%) e o H para ureia ($250,842 \pm 72,0842\%$).

Figura 1. Capacidade de absorção de água e ureia dos experimentos do planejamento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nas Figuras 2 e 3, como cada variável influencia nos experimentos de absorção de água e ureia, e também qual a melhor combinação em níveis e variáveis, visando uma melhor combinação de

síntese. A melhor combinação para a síntese destinada à absorção de água e ureia foi de 2,5 g de PVA, 1,5 g GGQ, 0,5% de TBNa e 25 °C e 3,0 de PVA, 1,0 g GGQ, 3,0% TBNa e 50 °C,

respectivamente. No entanto, a melhor síntese para absorção de água não estava nas amostras já produzidas, logo foi feita sua síntese e denominada de M(H₂O). O valor experimental e predito para a absorção de água foi de $1486,74 \pm 186,996$ e $1544,19 \pm 104,085\%$, respectivamente. O tratamento estatístico mostrou que a amostra G teve a melhor combinação, sendo assim não foi necessário realizar uma nova síntese.

Nas figuras a seguir, é notável como cada variável tem influência na absorção. Em relação à água, é observado que o aumento do TBNa e da temperatura causa a diminuição da absorção. Para ureia, o aumento de concentração de PVA e TBNa leva ao aumento da absorção, e o aumento da quantidade de goma gelana ocasiona a diminuição da absorção.

Figura 2. Influência das variáveis para a absorção de água.

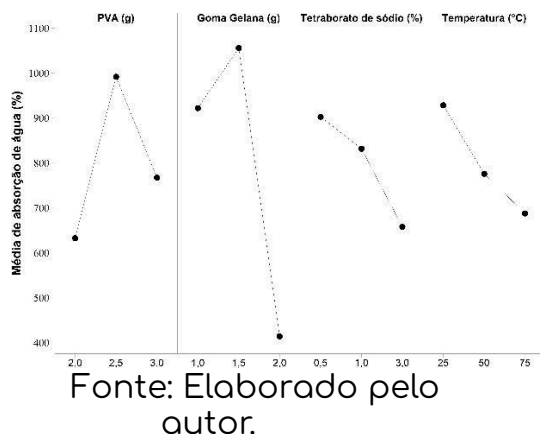
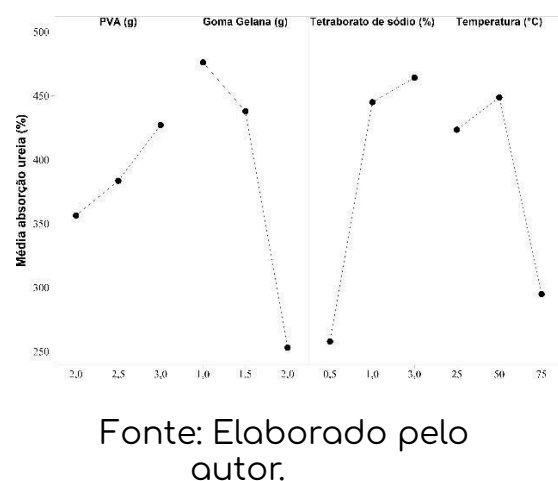


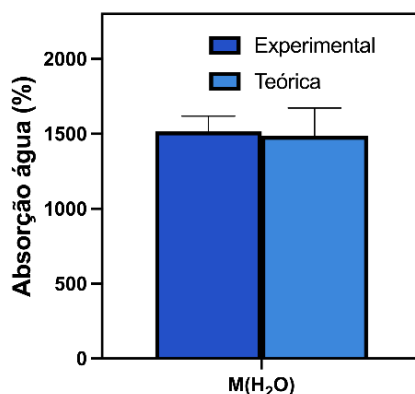
Figura 3. Influência das variáveis para a absorção de ureia



A comparação do dado experimental e teórico da capacidade

de absorção de água é mostrada na Figura 4. Onde os valores são próximos, que demonstram a eficácia do planejamento experimental e do tratamento estatístico.

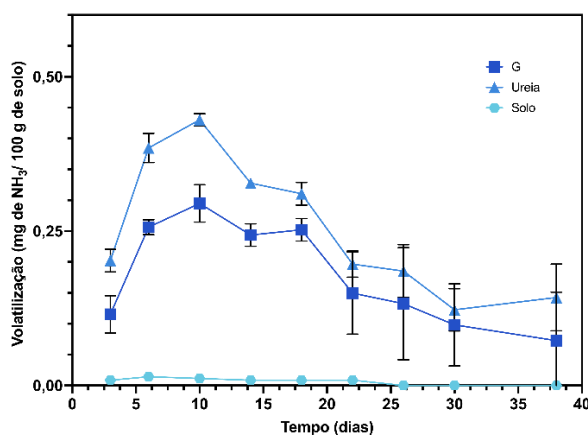
Figura 4: Comparação de resultados experimentais e preditos da amostra M(H₂O)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A volatilização da amônia é a principal causadora da diminuição da eficiência do nitrogênio, vindo da ureia após a aplicação no solo pelas plantas. Com o intuito de minimizar essa perda, é feita uma mistura de produtos para diminuir temporariamente a ação da urease. Na figura 5 é apresentado o gráfico de volatilização da ureia separada, em conjunto com o hidrogel e do solo (controle). É possível notar que o hidrogel não apresenta a capacidade de inibir a urease e impedir a volatilização da NH₃, dado que os perfis são parecidos.

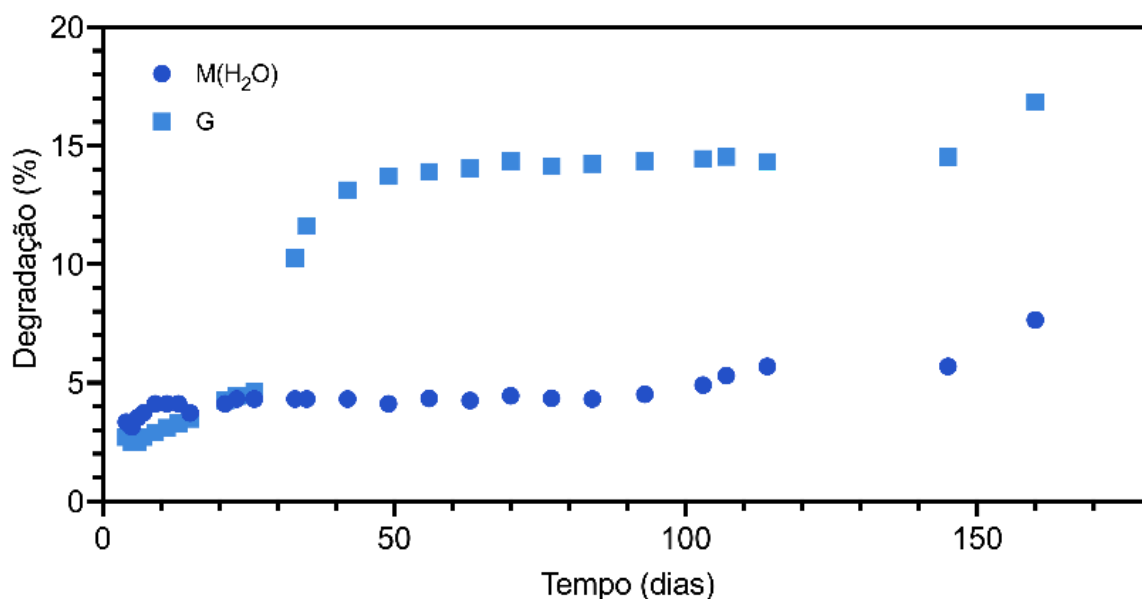
Figura 5. Gráfico de volatilização da amônia



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 6, tem-se o gráfico de biodegradação das amostras M(H₂O) e G, com 160 dias do experimento. Observa-se cerca de 7 e 18% de biodegradação, respectivamente nas amostras mencionadas. O que indica boa estabilidade das amostras no solo, sendo assim possível a sua aplicação para o controle da umidade.

Figura 6. Gráfico de biodegradação das amostras.

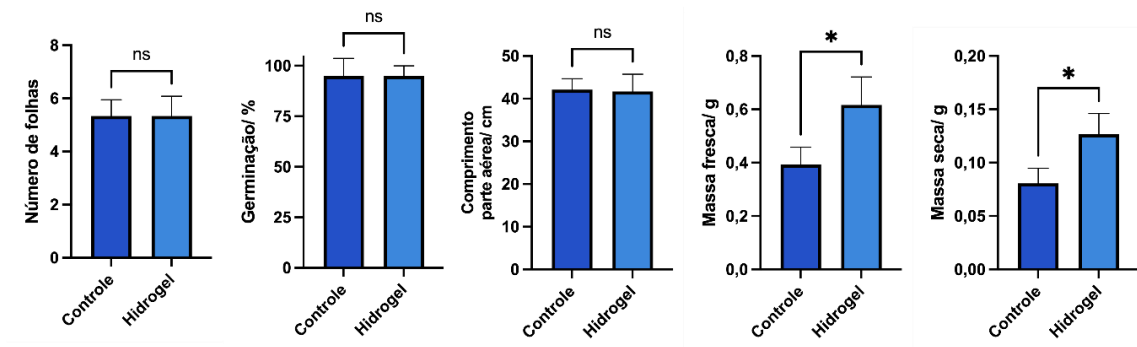


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros fisiológicos do crescimento analisados: germinação, número de folhas, massa seca, massa fresca e comprimento da parte aérea são apresentados nas Figuras 7 e 8. Apresentados na parte superior dos gráficos, são os resultados estatísticos que mostram a existência de diferença significativa entre as amostras (*, ** e ***). Com relação ao experimento de irrigação a cada 4 dias, notou-se um aumento na massa seca e fresca de respectivamente 57,26 e 56,81%. Para o experimento com irrigação a cada 7 dias, foi notável uma influência positiva no número de folhas, no comprimento aéreo e na massa seca. Mas, entre os dois tempos de irrigação utilizados, observa-se que em 4 em dias é o mais vantajoso, visto que

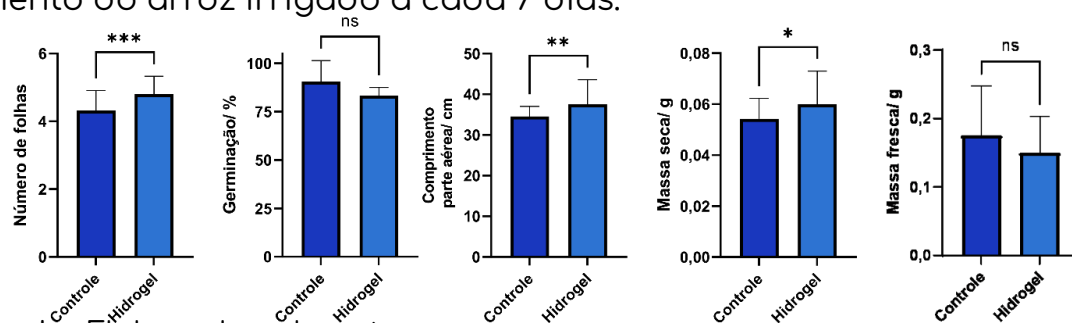
levou a um aumento considerável da massa seca e fresca.

Figura 7. Resultados estatísticos dos parâmetros fisiológicos e de crescimento do arroz irrigado a cada 4 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8. Resultados estatísticos dos parâmetros fisiológicos e de crescimento do arroz irrigado a cada 7 dias.

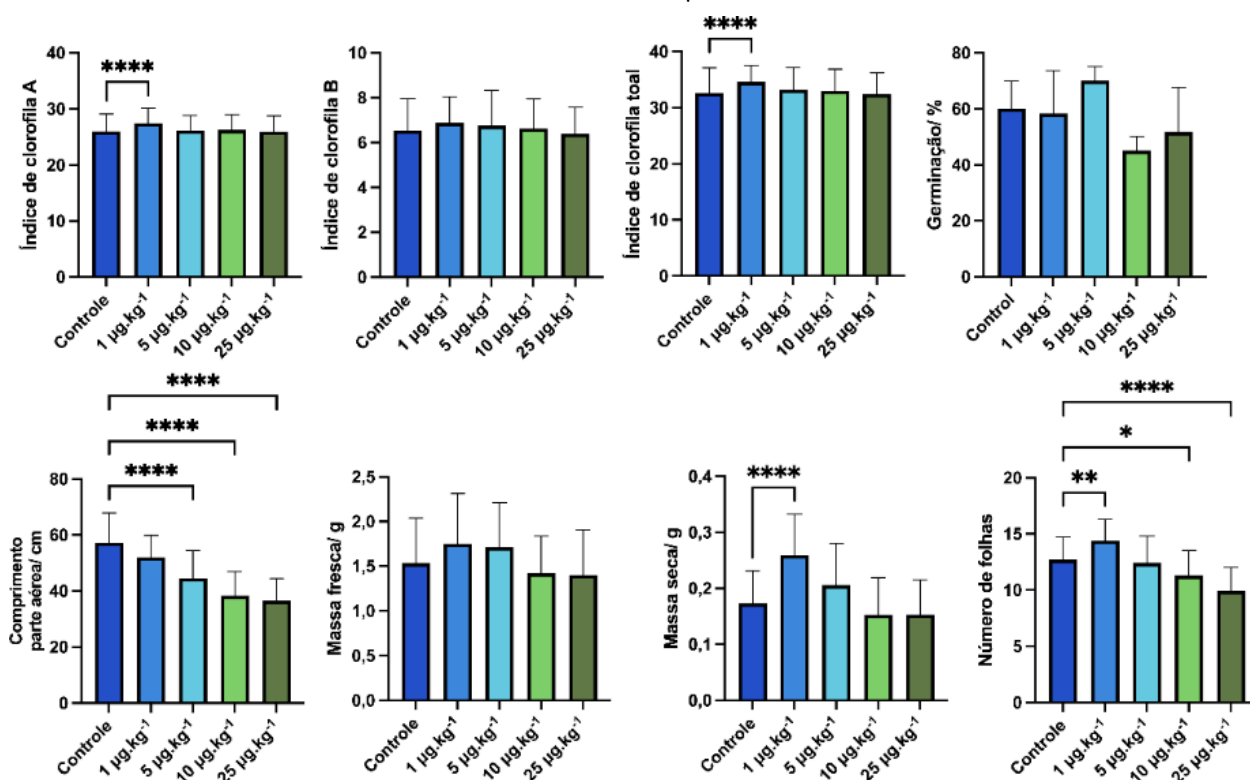


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 9 mostra os resultados referentes aos parâmetros fisiológicos do crescimento da soja recoberta com os filmes poliméricos contendo as nanopartículas de selênio. Analisando os resultados, observa-se uma influência positiva em relação à massa seca, número de folhas, índice de clorofila A e índice de clorofila total, na concentração de $1\mu\text{g.kg}^{-1}$. Nas concentrações acima de $5\mu\text{g.kg}^{-1}$ pode-se verificar um impacto negativo no número de folhas, comprimento da parte aérea, logo, concentrações acima de $1\mu\text{g.kg}^{-1}$ não seriam recomendadas.

Figura 9. Resultados estatísticos dos parâmetros fisiológicos e de crescimento da soja.

Fonte: Elaborado pelo autor.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse projeto é apresentada a síntese de amostras poliméricas seguindo o planejamento experimental L⁹, reticulação do álcool polivinílico e da goma gelana com o tetraborato de sódio. Os resultados obtidos demonstraram excelentes valores para a absorção de água e de ureia, o que pode proporcionar sua aplicação para o controle de umidade do solo e na volatilização da amônia. Todavia, para os ensaios de crescimento realizados na cultura de arroz com os hidrogéis e no teste de volatilização da amônia demonstraram que os materiais não são aplicáveis no controle da volatilização da ureia, porém são eficientes para o controle da umidade do solo o desencadeia um melhor desenvolvimento da cultura do arroz. Em conclusão, o revestimento das sementes de soja com o sistema da matriz polimérica envolvendo a nanopartícula de selênio demonstrou um crescimento

positivo da cultura devido à influência desse processo.

REFERÊNCIAS

- ACCINELLI, C.; ABBAS, H.; THOMAS SHIER, W. A bioplastic-based seed coating improves seedling growth and reduces production of coated seed dust. 2018. 1-13.
- AVELAR, S. A. G. et al. Armazenamento de sementes de soja tratadas com fungicida, inseticida e micronutriente e recobertas com polímeros líquido e em pó. *Ciência Rural*, v. 41, p. 1719-1725, 2011.
- BASTANI, D.; ESMAEILI, N.; ASADOLLAHI, M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 375-393, 2013.
- BUGGY, M. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Edited by Amar K Mohanty, Manjusri Misra and Lawrence T Drzal. *Polymer International*, v. 55, n. 12, p. 1462-1462, 2006.
- CHANG, C. et al. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *European Polymer Journal*, v. 46, n. 1, p. 92-100, 2010.
- GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science*, v. 48, p. 1-39, 2015.
- GUILHERME, M. R. et al. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, v. 72, p. 365-385, 2015.
- KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic– inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 8, p. 1232-1261, 2013.
- KUANG, J.; YUK, K. Y.; HUH, K. M. Polysaccharide-based superporous hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 1, p. 284-290, 2011.
- KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.
- LAFTAH, W. A.; HASHIM, S.; IBRAHIM, A. N. Polymer Hydrogels: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 50, n. 14, p. 1475-1486, 2011/10/01 2011.
- MEKONNEN, T. et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 43, p. 13379-13398, 2013.
- MORELLO, C. D. L. et al. Performance de populações de Milho (Zea Mays L.) em terras altas sob cerrado no Centro-sul do estado do Tocantins,

Brasil. Acta Amazônica, v. 32, p. 21-32, 2002.

OLIVEIRA, A. F. D. et al. Preparação, caracterização e propriedades de filmes poliméricos com potencial aplicação no recobrimento de sementes. Química Nova, v. 32, p. 1845-1849, 2009.

POURJAVADI, A.; HARZANDI, A. M.; HOSSEINZADEH, H. Modified carrageenan - Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air. European Polymer Journal, v. 40, n. 7, p. 1363-1370, 2004.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science, v. 50, 2005.

ULERY, B. D.; NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biomedical applications of biodegradable polymers. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 49, n. 12, p. 832-864, 2011.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. Materials, v. 2, n. 2, p. 307 2009. ZHANG, Y.; CHAN, H. F.; LEONG, K. W. Advanced materials, and processing for drug delivery: The past and the future. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 65, n. 1, p. 104-120, 2013.

ZHONG, K. et al. Sugarcane bagasse derivative-based superabsorbent containing phosphate rock with water-fertilizer integration. Carbohydrate Polymers, v. 90, n. 2, p. 820-826, 2012.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Tocantins – FAPT e Secretaria da Agricultura, Pecuária e Aquicultura – SEAGRO, Edital Pesquisa Agropecuária – AGROTINS.

Capítulo 8

POTENCIAL TERAPÊUTICO DA *MUCUNA PRURIENS*: ESTUDO DA COMPOSIÇÃO E SUAS PROPRIEDADES TOXICOLÓGICAS E ANTIOXIDANTES

Nathanael Ribeiro dos Santos¹

Melissa Budke Rodrigues²

RESUMO

A *Mucuna pruriens* é uma leguminosa amplamente reconhecida por suas propriedades medicinais devido à alta concentração de compostos bioativos em suas sementes, destacando-se a L-DOPA, um precursor da dopamina amplamente utilizado no tratamento da doença de Parkinson. Além disso, *Mucuna pruriens* possui diversas propriedades biofarmacológicas, como atividades neuroprotetoras, afrodisíacas, anticoagulantes, antimicrobianas, analgésicas, antioxidantes e anti-inflamatórias. Considerando as propriedades desta espécie, este trabalho teve como objetivo obter extratos de *Mucuna pruriens* utilizando diferentes solventes, estudar sua composição, bem como aplicá-los em testes toxicológicos e antioxidantes. As amostras analisadas incluíram um suplemento comercial e duas variedades da espécie, *Mucuna* cinza e *Mucuna* preta. Para tanto, foram utilizados métodos de extração por banho ultrassônico e Soxhlet, análise de pH, triagem fitoquímica de metabólitos secundários, cromatografia líquida de alta eficiência e testes de toxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina*. Os resultados mostraram que a extração por Soxhlet alcançou o maior rendimento de extratos (11,94%), enquanto o método ultrassônico obteve um rendimento menor (4,39%), com o metanol sendo o solvente mais eficaz em ambos os casos. Na análise de pH, os extratos permaneceram no intervalo de 4 a 5, indicando caráter ácido. Além disso, todas as amostras demonstraram indicativos de propriedades antioxidantes, com a *Mucuna* cinza se destacando pelo maior potencial biofarmacológico e maior concentração de L-DOPA, enquanto a *Mucuna* preta e o suplemento apresentaram teores semelhantes de L-DOPA. Nos testes de toxicidade, a *Mucuna* cinza mostrou toxicidade fraca, enquanto os outros extratos apresentaram toxicidade moderada.

Palavras-chave: Extração; L-DOPA; Metabólitos secundários.

¹Graduando em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, PIBIC/CNPq, Universidade Federal do Tocantins, nathanael.ribeiro@mail.uft.edu.br.

²Doutora em Ciências, curso de Química e do Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Tocantins, melissa.budke@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

Doenças neurodegenerativas, como a doença de Parkinson, são distúrbios crônicos que resultam da degeneração de neurônios dopaminérgicos no cérebro, frequentemente causada pela ação de radicais livres. Essa degeneração afeta principalmente a coordenação motora, levando a tremores, rigidez muscular e dificuldades de movimento. Embora existam diversos tratamentos terapêuticos para a doença de Parkinson, muitos envolvem medicamentos que podem causar efeitos colaterais adversos (ZAHRA, *et al.*, 2022).

A *Mucuna pruriens*, popularmente chamada de feijão-veludo, é uma planta amplamente conhecida por suas propriedades medicinais. Originária da Índia e de outras áreas tropicais, essa leguminosa tem atraído o interesse da comunidade científica pela alta concentração de compostos bioativos em suas sementes. Uma dessas substâncias é a L-DOPA, que tem sido investigada como uma alternativa fitoterápica promissora para o tratamento da doença de Parkinson, por ser convertida em dopamina no cérebro, desempenhando um papel crucial na regulação dos movimentos (GOMES, *et al.*, 2021). Pesquisas preliminares sugerem que a *Mucuna pruriens* pode ser tão eficaz quanto a L-DOPA sintética no tratamento da doença de Parkinson, mas com menos efeitos adversos. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados para confirmar esses resultados e determinar a dosagem ideal do fitoterápico (MALDONADO, 2018).

Além da ação anti-parkinsoniana, *Mucuna pruriens* apresenta uma ampla gama de propriedades biofarmacológicas, derivadas de seus metabólitos secundários, incluindo atividades neuroprotetoras, afrodisíacas, anticoagulantes, antimicrobianas, analgésicas, antioxidantes, antinociceptivas e anti-inflamatórias in vivo (CUNHA, *et al.*, 2016). Atualmente, existem diversos suplementos e variedades de grãos de *Mucuna pruriens* no mercado, tornando essencial avaliar a

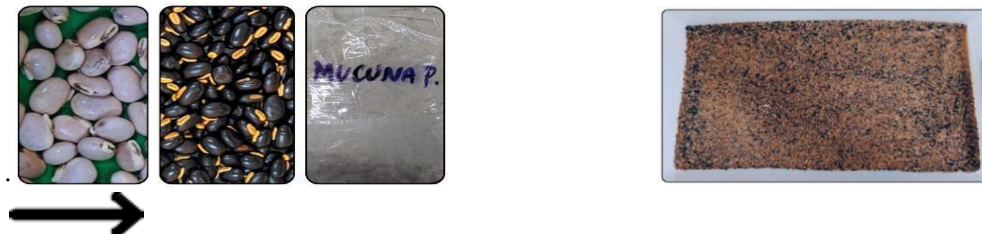
proporção de L-DOPA presente nesses produtos, bem como seu potencial farmacológico. Diante da importância biológica e farmacológica dessa espécie vegetal, este trabalho busca desenvolver métodos eficazes de extração da espécie *M. pruriens* e seu suplemento comercial, avaliar o extrato bruto obtido quanto à presença de metabólitos secundários, L-DOPA, pH e toxicidade.

MÉTODO E MATERIAIS

Preparo das amostras

As amostras de *M. pruriens* foram obtidas comercialmente tanto sob a forma de suplemento quanto de grãos (cinzas/pretos). Estas foram lavadas e secas à temperatura ambiente e posteriormente, submetidas à trituração em um triturador elétrico Tramontina - TRE25 (Figura 1 e 2).

Figura 1 - Grãos e o suplemento a base de *M. pruriens*. Figura 2 - Grãos da *M. pruriens* triturados



Fonte: Autor, 2023.

Obtenção dos extratos

Para as extrações via banho ultrassônico (40 kHz), foram utilizados os respectivos solventes: acetato de etila (EtOAc), metanol e hexano, utilizando 5g da amostra em 20 mL de cada solvente, utilizando tempos de extração de 25 e 40 minutos. Após o procedimento, as mesmas foram direcionadas a filtração e posteriormente ao rotaevaporador, empregado para a remoção do solvente incorporado no extrato (LONGO, *et. al.*, 2020). Para a obtenção dos extratos via Soxhlet, 5 g do suplemento e das sementes trituradas foram submetidas a extração

com 150 mL de metanol por 4h. O solvente foi removido em rotaevaporador, resultando nos extratos de interesse (SILVA *et al.*, 2024). Nas Figuras 3 a 7, é possível observar os processos de extração e obtenção dos extratos.

Figura 3 - Banho Ultrassônico



Figura 6 - Extração via Soxhlet



Figura 4 –
Rotaevaporador



Fonte: Autor,
2024.

Figura 5 - Extratos obtidos



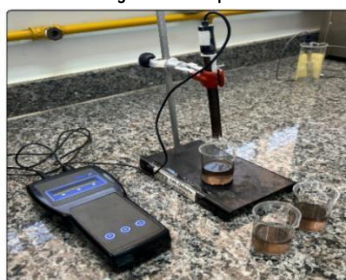
O rendimento dos extratos foi obtido através da Equação 1.

$$R(\%) = \frac{\text{Quantidade de extrato obtido}}{\text{Quantidade de amostra (M.pruriens)}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Medição de pH dos extratos

Para a análise de pH dos extratos metanólicos, dissolveu-se 1 g de cada amostra em 20 mL de água destilada (Figura 8). Em seguida, o pH das soluções aquosas dos extratos foram medidas utilizando um pHmetro portátil – mPA-210P – MS TecnoPON (DIAS, 2022).

Figura 8 – Aferição de pH dos extratos



Fonte: Autor, 2024.

Triagem fitoquímica dos extratos de *M. pruriens*

Na prospecção fitoquímica, os extratos obtidos foram submetidos a testes qualitativos com indicativos colorimétricos e de precipitação, utilizando soluções específicas para os seguintes metabólitos secundários: alcaloides, flavonoides, terpenoides, taninos, antraquinonas e saponinas. Os testes foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Farias (2021) e Chittasupho *et al.* (2022).

Teste de alcaloides

Os extratos brutos de *M. pruriens* (0,5 g) foram agitados em banho-maria por 5 minutos com 20 mL de HCl a 1%. Após a filtração, o reagente de Dragendorff foi adicionado à solução do extrato. A formação de precipitados indica presença de alcaloides na amostra.

Teste de flavonoides

Nesta análise, os extratos brutos de *M. pruriens* passaram pelo teste de Shinoda. Para isso, 0,5 g dos extratos foram dissolvidos em 10 mL de etanol a 95%. Por aquecimento e filtração, os extratos foram concentrados até 2 mL, em seguida, adicionou-se 5 fragmentos de magnésio e 1 mL de HCl 37%. A expressão de uma coloração vermelha, rosa ou laranja indica a presença de flavonoides nos extratos.

Teste de terpenoides

Os extratos brutos de *M. pruriens* (0,5 g) foram misturados com 2 mL de diclorometano, seguido da adição lenta de ácido sulfúrico 98%, formando uma camada. O aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada na interface entre o ácido sulfúrico e o diclorometano indica presença de terpenoides.

Teste de taninos

Os extratos de *M. pruriens* (0,5 g) foram fervidos em 10 mL de água destilada. Depois, 5 mL desses extratos foram misturados com 100 µL de

solução de gelatina a 2% p/v e uma solução saturada de acetato de chumbo. A precipitação indica a presença de taninos.

Teste de antraquinonas

Para essa análise, 5 mL de cada extrato aquoso de *M. pruriens* foi misturado com 5 mL de clorofórmio P.A., após agitação vigorosa, deixou-se a mistura bifásica em repouso por 1 min. A fração orgânica foi separada da aquosa, e na fração orgânica adicionou-se 1 mL de solução de NaOH à 5 % (m/v). O aparecimento de coloração roxa, indica a presença de antraquinonas na amostra.

Teste de saponinas

Os extratos brutos de *M. pruriens* foram solubilizados em 5 mL de água destilada dentro de um tubo de ensaio, sendo submetidos a agitação vigorosa seguida de um período de repouso. A formação de espuma persistente após 15 minutos indica a presença de saponinas.

Análise cromatográfica: HPLC – DAD

A identificação de L-DOPA foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando o equipamento HPLC: Shimadzu – LC-6AD. Os procedimentos foram conduzidos no Laboratório de Química dos Materiais da UFT – Gurupi.

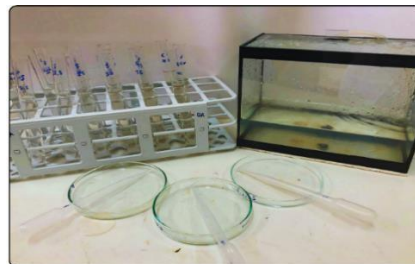
Para a análise cromatográfica dos extratos metanólicos de *M. pruriens*, foi empregada a metodologia descrita por Benfica *et al.* (2020). Uma alíquota de 20 µL de cada extrato foi diluída em 4980 µL de água Milli-Q, em seguida, filtrada utilizando filtros de seringa de polipropileno estéreis com porosidade de 0,45 µm. Após a filtração, as amostras foram direcionadas sequencialmente ao cromatógrafo HPLC-DAD. As análises foram realizadas com uma coluna analítica de fase reversa C18 – Inertsil ODS-3, 5 µm – 4.6 x 250 mm (GL Sciences). A fase móvel consistiu numa proporção de 90% de acetonitrila e 10% de água ultrapura, com uma vazão de 0,7 mL/min e volume de injeção de 20 µL, por fim, o detector de arranjo de diodos (DAD) foi ajustado para 280 nm.

Teste de Toxicidade

Para o teste de toxicidade dos extratos de *Mucuna pruriens*, utilizou-se o bioensaio com o microcrustáceo *Artemia salina*. Cistos de *A. salina* (200 mg) foram incubados em um aquário de vidro contendo solução salina artificial, preparada com 35,5 g de sal marinho dissolvidos em 1 L de água destilada. O pH da solução foi medido previamente com um pHmetro portátil e ajustado entre 8 e 9, por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol/L. A temperatura foi mantida entre 27°C e 30°C, com aeração e iluminação constantes, simulando as condições naturais do microcrustáceo (SANTOS, *et al.*, 2023).

Após 48 horas, tempo estimado para a eclosão dos cistos, os náuplios de *A. salina* foram coletados com pipetas de Pasteur. Em seguida, 10 náuplios foram transferidos para cada tubo de ensaio contendo os extratos de *M. pruriens* em diferentes concentrações, além de um controle negativo (solução salina artificial). As concentrações dos extratos testadas foram de 500, 375, 250, 125 e 62,5 µg/mL (SILVA, *et al.*, 2022). Depois de 24 horas de exposição, os náuplios vivos foram contados em placas de Petri separadas para cada extrato (Figura 9). Consideraram-se vivos aqueles que apresentassem qualquer movimento em direção a fonte luminosa.

Figura 9 – Contagem de *A. salinas* vivas no bioensaio de toxicidade dos extratos.



Fonte: Autor, 2024.

A porcentagem de mortalidade dos náuplios de *Artemia salina* foi calculada utilizando a Equação 2, conforme descrito por Santos *et al.*

(2023).

$$\text{Mortalidade}(\%) = \frac{\omega - \sigma}{\mu} \times 100\% \quad \text{Equação 2.}$$

Onde: ω = quantidade de *A. salina* morta na concentração avaliada; σ = quantidade de *A. salina* morta na solução salina (controle negativo); μ = quantidade total de *A. salina* adicionada em cada concentração.

Os resultados obtidos foram organizados no software Microsoft Office Excel 2021, plotando um gráfico que relaciona a concentração ($\mu\text{g/mL}$) com o percentual de mortalidade dos microcrustáceos. As concentrações letais médias (CL_{50}) foram determinadas utilizando os parâmetros da reta a e b , conforme a equação: $y = a + b \cdot x$ (SILVA, *et. al.*, 2022).

DADOS E DISCUSSÃO

Extração via Ultrassom

Nas extrações ultrassônicas, foram utilizados os solventes orgânicos metanol, acetato de etila e hexano. Contudo, o acetato de etila e hexano apresentaram rendimentos percentuais abaixo de 2%, assim, apenas o metanol demonstrou estabilidade e eficácia na obtenção dos extratos de ambas as espécies de *Mucuna pruriens*. Segundo Quieli *et al.* (2024), os grãos de *Mucuna pruriens* são compostos predominantemente por 50,63% de carboidratos e 26,49% de proteínas, biomoléculas majoritariamente polares. Isso explica a afinidade do metanol, um solvente polar prótico, com os compostos presentes nas amostras, resultando em uma extração mais coerente.

Na Tabela 1 encontram-se os rendimentos percentuais dos extratos obtidos nas extrações via banho ultrassônico, utilizando metanol (MeOH) como solvente extrator.

Tabela 1 - Rendimentos percentuais dos extratos de *M. pruriens* obtidos via extração ultrassônica.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Rendimento (%)						
Mucuna	Solvente	Tempo (min)	R ₁	R ₂	R ₃	Média (%)
Cinza	MeOH	40	1,96	2,38	2,59	2,31
Preta	MeOH	40	3,90	2,80	3,29	3,33
Suplemento	MeOH	40	4,64	4,60	3,94	4,39

Fonte: Autor, 2024.

Ao analisar a Tabela 1, observa-se que o suplemento à base de *Mucuna pruriens* apresentou o maior rendimento percentual nas extrações ultrassônicas. Considerando a similaridade na composição de ambas as amostras, esse resultado provavelmente se deve à diferença na granulometria das mesmas. Como o suplemento está na forma de pó, ele oferece uma superfície de contato consideravelmente maior com o solvente em comparação às partículas trituradas dos grãos de *Mucuna pruriens* utilizados, favorecendo uma extração mais eficiente perante as cavitações ultrassônicas (CASTRO, 2019).

Extração via Soxhlet

Na Tabela 2 encontram-se os rendimentos percentuais dos extratos obtidos nas extrações via Soxhlet, utilizando metanol (MeOH) como solvente extrator.

Tabela 2 - Rendimentos percentuais dos extratos de *M. pruriens* obtidos na extração via Soxhlet.

Rendimento (%)						
Mucuna	Solvente	Tempo (h)	R ₁	R ₂	R ₃	Média (%)
Cinza	MeOH	4	11,55	13,22	11,06	11,94
Preta	MeOH	4	12,26	10,64	10,97	11,29
Suplemento	MeOH	4	5,48	6,56	3,57	5,20

Fonte: Autor, 2024.

Com base nos dados da Tabela 2, pode-se perceber que as sementes de *Mucuna* cinza e preta, obtiveram rendimentos percentuais semelhantes, assim também conferindo uma melhor afinidade com a extração via Soxhlet em relação ao suplemento. Comparando os resultados obtidos nos métodos de extração empregados, os rendimentos da extração por Soxhlet foram significativamente

superiores aos alcançados com o uso de banho ultrassônico (Tabela 1). Essa disparidade se justifica por meio de fatores influentes, como temperatura e tempo de exposição. No entanto, a extração por banho ultrassônico apresenta a vantagem de ser um método mais suave, requerendo menor temperatura e tempo de exposição, o que minimiza o risco de degradação dos compostos bioativos de interesse, conforme descrito por Castro (2019), Silva e Peixoto (2022).

Medição de pH dos extratos

Na Tabela 3 encontram-se os resultados obtidos nas medições de pH dos extratos metanólicos de *M. pruriens* em pHmetro portátil.

Tabela 3 - Resultados obtidos nas medições de pH dos extratos de *M. pruriens*.

Mucuna	pH ₁	pH ₂	pH ₃	Média
Cinza	4,96	4,87	5,03	4,95
Preta	4,64	4,67	4,74	4,68
Suplemento	4,55	4,48	4,30	4,44

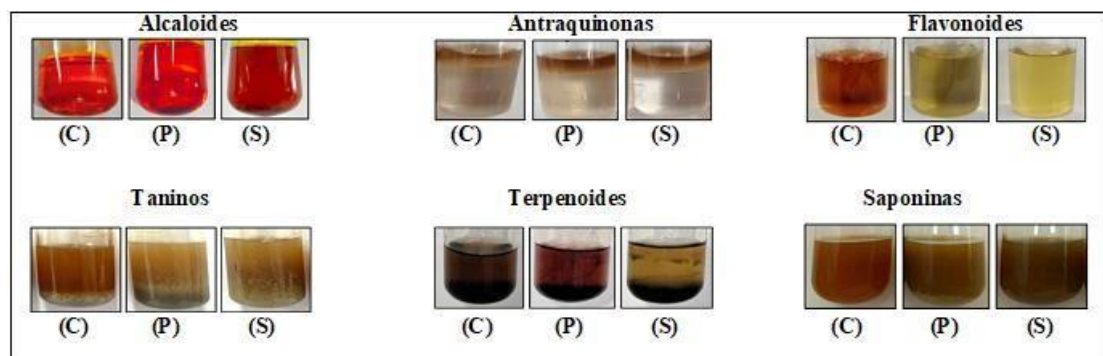
Fonte: Autor, 2024.

Ao comparar as médias de pH apresentadas na Tabela 3, nota-se que ambos os extratos mantiveram em uma faixa de pH entre 4.0 e 5.0, indicando um caráter mais ácido. Conforme o estudo de Silva-Lópes *et al.* (2017), certas enzimas proteases exibem atividade catalítica mais eficiente em extratos de *M. pruriens* quando o pH está nessa faixa, compatível com os resultados do presente trabalho. Essa observação permite correlacionar a eficiência dessas enzimas com as proteases presentes no estômago, que também operam em um ambiente ácido. Como essas enzimas hidrolisam proteínas em aminoácidos, elas podem facilitar a conversão e a liberação de L-DOPA, presente no extrato de *M. pruriens*, para as regiões periféricas do cérebro, onde é convertida em dopamina, contribuindo para o controle dos sintomas da doença de Parkinson.

Triagem fitoquímica dos extratos de *M. pruriens*

Na Figura 10 apresentam-se de forma qualitativa, os resultados obtidos na triagem fitoquímica dos seguintes metabólitos secundários: alcaloides, antraquinonas, flavonoides, taninos, terpenoides e saponinas.

Figura 10 – Resultados qualitativos da triagem fitoquímica: Mucuna cinza (C); Mucuna preta (P) e Suplemento (S).



Fonte: Autor, 2024.

Na Tabela 4, correlaciona os resultados obtidos na triagem fitoquímica de metabólitos secundários, com os seus respectivos indicativos colorimétricos e de precipitação, sendo classificados como positivos (+) ou negativos (-).

Tabela 4 - Resultados obtidos na triagem de metabólitos secundários dos extratos de *M. pruriens*.

Metabólito	Indicativo	M. Cinza	M. Preta	M. Suplemento
Alcaloides	Presença de precipitados	(+)	(+)	(+)
Antraquinonas	Coloração roxa	(-)	(-)	(-)
Flavonoides	Coloração avermelhada	(+)	(-)	(-)
Taninos	Presença de precipitados	(+)	(+)	(+)
Terpenoides	Coloração marrom-avermelhada	(+)	(+)	(-)
Saponinas	Espuma persistente	(+)	(+)	(-)

Fonte: Autor, 2024.

Com base nos resultados apresentados na Figura 10 e na Tabela 4, a discussão das propriedades biofarmacológicas associadas aos

metabólitos secundários alcaloides, antraquinonas e flavonoides foi fundamentada de acordo com Saad et al. (2018).

Os alcaloides são geralmente substâncias de grande importância analgésica, pois possuem a capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica e se interagir/modular o sistema nervoso central (SNC), com isso, podendo inibir a transmissão dos sinais de dor ao cérebro. No teste de detecção dos alcaloides, ambos os tipos de extratos de *M. pruriens* demonstraram ter esse metabólito secundário, no qual é identificado por meio da precipitação.

As antraquinonas, conhecidas por suas propriedades laxantes, são compostos fitoquímicos que requerem metabolização pela flora intestinal para se tornarem biologicamente ativos, promovendo movimentos peristálticos intensos no cólon. No entanto, nos testes realizados para a detecção de antraquinonas, todos os extratos de *M. pruriens* apresentaram resultados negativos para esse metabólito secundário, que foi evidenciado pela ausência da coloração roxa característica.

Os flavonoides são substâncias com diversas ações farmacológicas, entretanto, as que mais se destacam são suas propriedades anti-inflamatórias. Esses compostos exercem sua ação anti- inflamatória por meio da inibição de enzimas como a fosfolipase A₂ , ciclo-oxigenase (COX) e lipo-oxigenase (LO), que estão envolvidas na produção de mediadores inflamatórios. No teste qualitativo para flavonoides, que é identificado pela coloração avermelhada, apenas a *Mucuna* cinza apresentou resultado positivo.

Os taninos são compostos polifenólicos que funcionam como antioxidantes e agentes eliminadores de radicais livres, contribuindo para a redução do estresse oxidativo (CHITTASUPHO *et al.* 2022). No teste de verificação de taninos, ambos os extratos de *M. pruriens* testados obtiveram resultados positivos, uma vez que seu indicativo é a formação de precipitados.

Os terpenoides, componentes principais dos óleos essenciais das

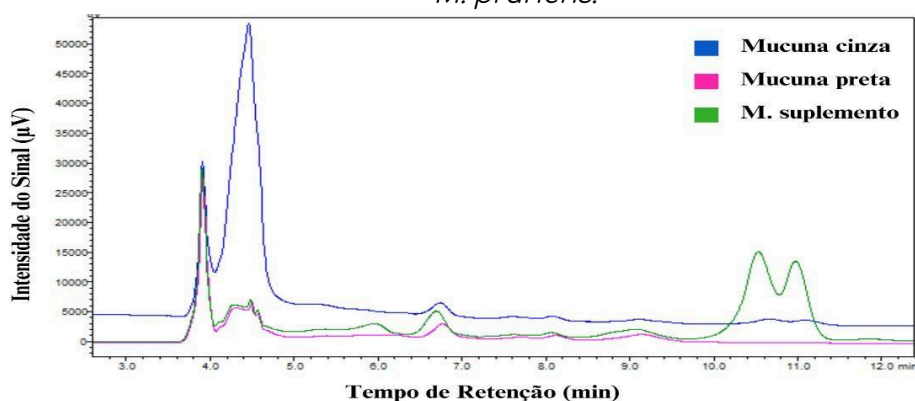
plantas, destacam-se por suas atividades antimicrobianas. O caráter lipofílico dos terpenoides, possibilita a capacidade de gerar danos estruturais às células bacterianas (ALVES, 2022). No teste para terpenoides, os extratos de *Mucuna* cinza e preta apresentaram resultados positivos, evidenciados pela presença de coloração marrom-avermelhada.

As saponinas são moléculas do metabolismo secundário das plantas que fortalecem o sistema imunológico, protegendo contra ataques fúngicos, bacterianos e de insetos (FARIAS, 2021). Na análise realizada, tanto a *M. cinza* quanto a *M. preta* mostraram resultados positivos, indicados pela formação de espuma persistente após agitação vigorosa.

Análise cromatográfica: HPLC – DAD

Na Figura 11, é possível observar o comportamento das análises cromatográficas de cada extrato de *M. pruriens*, visando a identificação do pico de retenção da L-DOPA nas alíquotas analisadas.

Figura 11 – Cromatograma comparativo dos picos de retenção das amostras de *M. pruriens*.



Fonte: Autor, 2024.

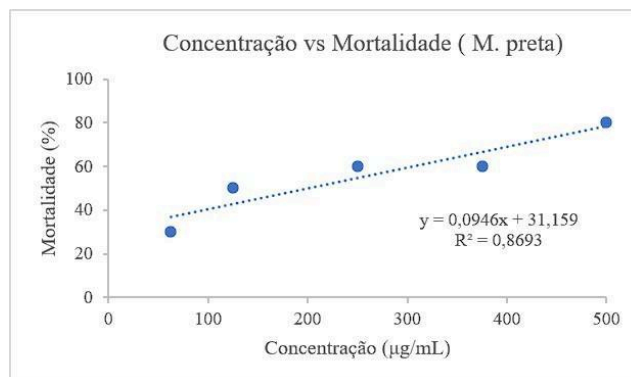
Ao analisar o cromatograma comparativo (Figura 11), observa-se que os picos de maior intensidade nas três amostras de *M. pruriens* estão concentrados no intervalo de 4 a 5 minutos de eluição. Estudos anteriores, como os de Longhi (2011) e Silva (2020), também identificaram a retenção da L-DOPA nessa mesma faixa de tempo, mesmo utilizando

fase móvel diferente, o que valida a consistência dos resultados obtidos neste trabalho. Com base nos dados do cromatograma, pode-se determinar que a Mucuna cinza apresenta a maior concentração de L-DOPA, enquanto a Mucuna preta e o suplemento à base de *M. pruriens* contém teores relativamente equivalentes dessa substância. Além disso, o suplemento exibiu picos significativos no intervalo de 10 a 11,5 minutos, o que tendencia a presença de compostos de natureza apolar, devido ao seu maior tempo de retenção e maior afinidade pela fase estacionária.

Teste de Toxicidade

Na Figura 12, apresentam-se os resultados obtidos para a análise de toxicidade do extrato de Mucuna cinza frente os náuplios de *A. salina*.

Figura 13 - Regressão linear da mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração do extrato de Mucuna preta.



Fonte: Autor, 2024.

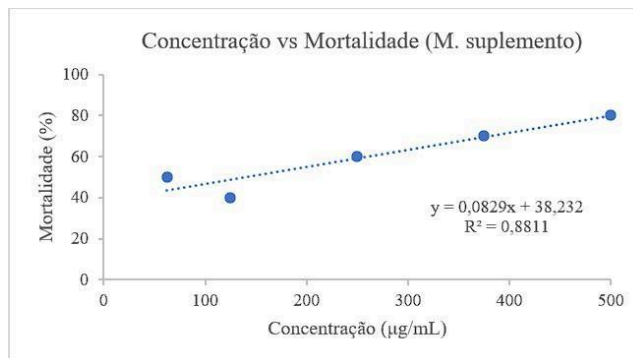
A partir do gráfico de dose-resposta (Figura 13), é possível notar que o comportamento da linha de tendência também é positivo. No entanto, o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,8693, ou seja, 86,93% das causas de mortalidade pode ser justificada pela variação nas concentrações do extrato. O extrato de Mucuna preta expressou uma CL_{50} de 199,165 µg/mL, sendo classificado com uma toxicidade moderada, conforme Ngusta *et. al.* (2012).

Na Figura 14, encontram-se os resultados obtidos para a análise

de toxicidade do extrato de

M. suplemento frente os náuplios de *A. salina*.

Figura 14 - Regressão linear da mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração do extrato de M. suplemento.



Fonte: Autor, 2024.

Diante do gráfico de dose-resposta (Figura 14), verifica-se que a linha de tendência também foi positiva como o esperado. Com o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,8811$ ou 88,11%), demonstrou um melhor ajuste linear da mortalidade em função da concentração do extrato. O extrato do suplemento à base de *M. pruriens* apresentou uma CL_{50} de 141,954 µg/mL, sendo categorizado como moderadamente tóxico, segundo Ngusta *et. al.* (2012).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos iniciais do trabalho, foi possível avaliar as espécies de *M. pruriens* quanto a presença de compostos antioxidantes, bem como farmacológicos como a L-DOPA. Para os métodos de extração, o solvente metanol mostrou-se eficaz na extração de extratos de *M. pruriens* devido à sua polaridade. A comparação dos métodos de extração evidenciou que o método de Soxhlet, apesar de alcançar rendimentos maiores, como de 11,94%, pode levar a degradação de compostos sensíveis devido à alta temperatura e ao tempo prolongado. Em contrapartida, a extração ultrassônica, embora

menos eficiente (4,39 %), é uma alternativa mais suave e permite a preservação desses compostos.

Na análise de pH, os extratos de *Mucuna pruriens* mantiveram um pH entre 4.0 e 5.0, faixa que favorece a atividade catalítica de proteases, conforme estudos prévios. Esse ambiente ácido potencializa a conversão de proteínas em aminoácidos, facilitando a liberação de L-DOPA, que, ao ser convertida em dopamina no cérebro, pode auxiliar no controle dos sintomas da doença de Parkinson.

Perante a triagem qualitativa de metabólitos secundários, a *Mucuna* cinza demonstrou o maior potencial biofarmacológico, com 83,3% de resultados positivos. Em seguida, a *Mucuna* preta apresentou 66,7% e o suplemento à base de *M. pruriens* 33,3%. Assim revelando que o suplemento possui um menor teor de metabólitos secundários em sua composição. Acredita-se que essa formulação seja benéfica, pois pode auxiliar na atuação da L-DOPA no organismo devido à redução de possíveis interferentes.

Na determinação de L-DOPA, o cromatograma comparativo dos extratos de *M. pruriens*, exibiu que a *Mucuna* cinza contém a maior concentração de L-DOPA, enquanto a *Mucuna* preta e o suplemento à base de *M. pruriens* apresentaram teores relativamente similares da substância de interesse.

Nos testes de toxicidade com náuplios de *Artemia salina*, o extrato de *Mucuna* cinza apresentou uma CL_{50} indicativa de toxicidade fraca, enquanto os extratos de *Mucuna* preta e do suplemento mostraram uma CL_{50} moderadamente tóxica. Com base nesses resultados, podem ser realizados testes de toxicidade em outros organismos, visando comparar os efeitos e determinar uma dose-resposta adequada para diferentes aplicações.

Em conclusão, a *Mucuna* cinza demonstrou a melhor performance perante a grande maioria das análises empregadas no presente trabalho, assim evidenciando seu potencial biofarmacológico.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Patrícia Maciel. Síntese, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana de novos terpenóides derivados do farnesol. 2022. 131 f. Dissertação (Mestrado em Multicêntrico em Química de Minas Gerais) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2022.
- BENFICA, J.; MIRANDA, J. S.; MORAIS, E. S.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P.; SOUSA, R. C. S. Enhanced extraction of levodopa from *Mucuna pruriens* seeds using aqueous solutions of eutectic solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 17, p. 6682-6689, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00196.
- CASTRO, Pedro Américo Correa. Extração de compostos fenólicos da torta do mesocarpo do dendê. Orientadora: Nadia Cristina Fernandes Corrêa. 2019. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019. Disponível em: <https://bdm.ufpa.br:8443/jspui/handle/prefix/2612>.
- CHITTASUPHO, C.; TADTONG, S.; VORARAT, S.; IMARAM W.; ATHIKOMKULCHAI, S.; SAMEE, W.; SAREEDENCHAI, V.; THONGNOPKOON, T.; OKONOGLI, S.; KAMKAEN, N. Development of Nanogel Loaded Jelly Containing Natural L-Dopa from *Mucuna pruriens* Seed Extract for Neuroprotection in Parkinson's Disease. *Pharmaceuticals*. v. 14, n. 5, p.1079, 17 maio 2022. DOI: 10.3390/pharmaceutics14051079. PMID: 35631666; PMCID: PMC9147856.
- CUNHA, A. L *et al.* Os metabólitos secundários e sua importância para o organismo. *Diversitas Journal*, v. 1, n. 02, p. 175-181, mai./ago. 2016. ISSN 2525-5215. DOI 10.17648/diversitas-journal- v1i2.332. Disponível em: https://periodicos.ifal.edu.br/diversitas_journal/article/view/332/326.
- DIAS, Roque de Carvalho. Efeito alelopático de *Mucuna*-preta (*Mucuna pruriens* var. utilis). 2022. Tese (Doutorado em Agronomia – Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2022.
- FARIAS, L. S. Propriedades farmacológicas, biológicas e quantificação de L-dopa do extrato de sementes de *Mucuna pruriens*. Monografia (Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2021.
- GOMES, A. B. S., GRANJA, B. D. A. M., MELO, K. P. C. D. A., DA SILVA, T. F. H., & DE OLIVEIRA, J. S. (2021). Benefícios do tratamento não farmacológico junto à levodopa no tratamento da doença de Parkinson. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 6, p. 3-4, 10 junho 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv7n6-198>.

- LONGHI, J.; PEREZ, E.; LIMA, J.; CÂNDIDO, L. In vitro evaluation of *Mucuna pruriens* (L.) DC. antioxidant activity. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 47, n. 3, p. 535-544, 2011. DOI: 10.1590/S1984-82502011000300011.
- LONGO, I.; DE ASSIS, R.P.; TANAKA, V. G.; GABRIEL, L. C.; COQUEIRO, A.; WATANABE, E. R. L. R.; LEITE, P. S. G.; Extração de óleo vegetal utilizando co-solvente em banho ultrassônico, Braz. Ap. Sci. Rev., Curitiba, v. 4, n. 3, p. 3-4, 2020.
- MALDONADO, R.G. Mucuna and Parkinson's disease: treatment with natural Levodopa. IntechOpen, v.15, n.30, 2018.
- NGUTA, J.; MBARIA, J.; GAKUYA, D.; GATHUMBI, P.; KABASA, J.; KIAMA, S. Evaluation of acute toxicity of crude plant extracts from Kenyan biodiversity using brine shrimp, *Artemia salina* L. (Artemiidae). Open Conference Proceedings Journal, v. 3, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/2210289201203010030>.
- QUIELI, G. S. *et al.* Avaliação da extração sólido-líquido de levodopa a partir de sementes de mucuna utilizando diferentes solventes. Revista The Journal of Engineering and Exact Sciences – jCEC, Viçosa, v. 10, n. 5, fev. 2024.
- SAAD, G. A. *et al.* Fitoterapia contemporânea: tradição e ciência na prática clínica. ed. 02. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2018. 221 p.
- SANTOS, B. F. S. *et al.* Toxicidade de produtos naturais e a *Artemia salina*. Ciências agrárias: limites e potencialidades em pesquisa. v. 3, n. 1, p. 9-27, 30 out. 2023. DOI: 10.37885/231014642.
- SILVA, Bruna Tolentino. Extração de L-dopa de sementes de mucuna com solventes eutéticos profundos e avaliação do potencial biológico. 2020. 79 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2020.
- SILVA, H. A. M.; PEIXOTO, J. L. B. Análise do rendimento de extração do óleo essencial das cascas frescas e secas da Laranja Pera Rio obtido pelo método de ultrassom: Analysis of the extraction yield of the Pera Rio Orange essential oil obtained from the fresh and dry peels by the ultrasound method. Brazilian Journal of Health Review, [S. l.], v. 5, n. 6, p. 22568-22575, 2022. DOI: 10.34119/bjhrv5n6-057. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJHR/article/view/54125>. Acesso em: 12 sep. 2024.
- SILVA, J. G.; MELO, E. R. D.; CAVALCAN, A. M. S. G.; SILVA, E. I.; NASCIMENTO, E. R. do; TORRES, I. P. de A.; FARIAS, J. C. de; LINS, N. A. E.; SILVA, S. M. F. Avaliação toxicológica de espécies vegetais pertencentes a Caatinga e determinação da CL50 frente *Artemia salina* Leach / Toxicological evaluation of plant species from the Caatinga and determination of the LC50 against *Artemia salina* Leach. Brazilian

Journal of Health Review, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 8428–8441, 2022. DOI: 10.34119/bjhrv5n3-034. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJHR/article/view/47494>.

SILVA-LÓPEZ, R. E.; VIDAL, N. N. M.; GONÇALVES, R. N. Perfil proteolítico de extratos aquosos de folha e semente de *Mucuna pruriens* (L.) DC. Revista Fitos, v. 10, n. 4, 2017. <https://doi.org/10.5935/2446-4775.20160035>.

SILVA, R. B. L. C.; FREITAS, A. D. G.; GOMES, W. R.; OLIVEIRA, M. I. B. Potencial Antimicrobiano dos Extratos da Casca e do Bulbilho de *Allium sativum* Frente a Microrganismos Patogênicos. Revista Contemporânea, [S. l.], v. 4, n. 5, p. e4380, 2024. DOI: 10.56083/RCV4N5-127. Disponível em: <https://ojs.revistacontemporanea.com/ojs/index.php/home/article/view/4380>.

ZAHRA, W.; BIRLA, H.; SINGH, S. S.; RATHORE, A. S.; DILNASHIN, H.; SINGH, R.; KESHRI, P. K.; GAUTAM, P.; SINGH, S. P. Neuroprotection by *Mucuna pruriens* in Neurodegenerative Diseases. Neurochemistry research, v. 47, n. 7, p. 1816-1829, julho 2022. DOI: 10.1007/s11064-022-03591-3. Epub 2022 5 de abril. PMID: 35380400.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

Capítulo 9

SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Mathews Moreira Rodrigues¹

Melissa Budke Rodrigues²

RESUMO

Este trabalho investigou a produção de biodiesel a partir de resíduos sólidos como a borra de café e casca de pequi, com o objetivo de desenvolver uma abordagem sustentável para a síntese de catalisadores heterogêneos. Foram produzidos carvões ativados a partir destes resíduos, e sua eficiência como catalisadores foi avaliada em reações de transesterificação de óleos obtidos da borra de café. A metodologia incluiu a carbonização dos resíduos através da digestão em ácido sulfúrico, seguido da impregnação utilizando KOH ou metóxido de sódio 30% e aplicação dos carvões ativados na produção de biodiesel. Os testes de cromatografia de camada delgada (CCD) e espectroscopia no infravermelho (IV) confirmaram a formação de biodiesel utilizando tanto o carvão obtido da casca de pequi e borra de café impregnado com metóxido de sódio 30%, resultando em 55 e 62% de rendimento, respectivamente. Além disso, verificamos a necessidade de otimização das reações, visto que foram identificados a presença de subprodutos, como óleo residual. Os resultados mostraram que os carvões ativados derivados da borra de café e da casca de pequi apresentam propriedades adsorptivas adequadas e desempenham um papel eficaz na catálise heterogênea, contribuindo para a conversão de óleos em biodiesel. Este estudo destaca a relevância de utilizar resíduos como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, alinhando-se aos princípios da economia circular e promovendo a gestão adequada de resíduos sólidos, sugerindo a continuidade dos estudos para o desenvolvimento de novos catalisadores a partir de outros tipos de resíduos, potencializando a sustentabilidade na indústria de biocombustíveis.

Palavras-chave: Carvão ativado; reação de transesterificação; biodiesel.

¹Graduando em Química Ambiental, PIBIC/CNPQ, Universidade Federal do Tocantins, mathews.moreira@mail.uft.edu.br

² Doutora em Ciências, curso de Química e Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Tocantins, melissa.budke@mail.uft.edu.br

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um éster metílico de ácidos graxos livres de cadeias longas, obtido através de reações de transesterificação envolvendo óleos provenientes de matérias-primas vegetal ou animal, álcool metílico e um catalisador (SHEMELIS, 2017). Estas reações de transesterificação normalmente são conduzidas utilizando catalisadores homogêneos como KOH (hidróxido de potássio), ou catalisadores heterogêneos como óxidos de silício e alumínio (SHAN *et al.*, 2018), de modo que os carvões ativados vêm surgido como uma alternativa ao uso de catalisadores heterogêneos devido ao seu baixo custo de produção, reutilização e seu alto poder adsorção (TANG *et al.*, 2018).

A casca de pequi e a borra de café vem sendo estudadas para a produção de carvões ativados como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel por apresentar alta porosidade, uma característica essencial para a adsorção de impurezas e para a eficiência na separação de fases durante a produção de biocombustíveis, além de alta concentração de carbono, lignina, celulose e hemicelulose, componentes essenciais para sua utilização na produção de carvão ativado (MACHADO *et al.*, 2015; DAI *et al.*, 2021a). Estes carvões são impregnados com ácidos ou bases como NaOH, KOH, H₂SO₄, HCl dentre outros, possibilitando obter um catalisador renovável de alta adsorção (LAKSACI *et al.*, 2017).

Além disso, o óleo extraído da borra de café também vem sendo aplicado na produção de biodiesel devido ao seu teor de lipídios (10% a 20%), sendo uma matéria-prima importante para as reações de transesterificação. A borra de café é um resíduo sólido cujo acúmulo pode gerar impactos ambientais significativos como a decomposição em aterros que favorece a liberação de metano, um potente gás de efeito estufa, além de contaminar o solo e a água devido à lixiviação de compostos orgânicos e inorgânicos e contribuir para a superlotação de

aterros sanitários. (NGUYEN *et al.*, 2020).

Neste contexto, a produção de biodiesel através do uso de carvão ativado e óleo extraído da borra de café torna-se uma temática de grande relevância atual, influenciando tanto a eficiência do processo de síntese de biodiesel quanto o impacto ambiental associado, além de apresentar uma alternativa inovadora e sustentável aos combustíveis fósseis (DAI *et al.*, 2021a). Com isso, o presente estudo tem como objetivos realizar a produção de carvões ativados a base de casca de pequi e borra de café e aplicar os catalisadores obtidos na síntese do biodiesel utilizando óleo da borra de café.

MÉTODO E MATERIAIS

Preparo das amostras

A borra de café foi coletada na Universidade Federal do Tocantins através de doações obtidas pelo restaurante universitário. Esta foi utilizada para duas finalidades. A primeira envolve a extração do óleo da borra de café para utilização deste na síntese do biodiesel. A segunda finalidade envolve sua utilização na produção de carvões como catalisadores para a síntese do biodiesel. Para extração do óleo da borra de café, esta foi conduzida ao laboratório de química analítica no campus de Gurupi, em seguida, foi seca na estufa na temperatura de 75°C por 4h sendo agitada a cada 30 min para garantir a secagem completa. Para a obtenção dos carvões, as amostras de borra de café e casca de pequi foram secas em estufa a 110°C por 24h para posteriormente ser utilizado nos demais processos de produção do carvão (WINTER, 2020).

Extração do óleo da borra de café

Para o processo de extração, foi utilizado 30g da borra de café seca para 150 ml de Hexano, pelo método via soxhlet. Após conclusão

do processo de extração, a solução obtida foi levada ao rotaevaporador para a separação solvente e óleo. Após, o óleo obtido foi mantido no dessecador até a pesagem para determinação do rendimento obtido através da Equação 1. (ANDRADE, 2014).

$$R(\%) = \frac{\text{Quantidade de óleo}}{\text{Quantidade de café}} \times 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Produção dos catalisadores heterogêneos

O método de carbonização foi utilizado para a produção de catalisadores a partir da casca do pequi e da borra de café. O processo visa desidratar os materiais, misturando-os com ácido sulfúrico PA (98%) na proporção de 1:10 (resíduo sólido/ácido), onde a temperatura foi mantida a 180°C por 6 horas. Após a carbonização, o material foi lavado com água destilada até atingir pH 4. Em seguida, o mesmo foi seco em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente, 10 g de carvão obtidos na etapa anterior, foram tratados com 50 mL de solução de NaOH 2,0 mol/L, sendo agitados por 48h, filtrado e lavado com água destilada até a obtenção do pH 8, e após levado a estufa a 110°C por 24h. (WINTER, 2020).

Impregnação do carvão ativado

Para a impregnação dos carvões ativados foram utilizadas as seguintes metodologias:

-Impregnação com metóxido de sódio 30%:

Em um Erlenmeyer, foram adicionados 2g de carvão ativado para 5 ml de metóxido de sódio 30%, em seguida a solução foi agitada por 30 min a 100°C. Após, a amostra obtida foi macerada em um grau com pistilo e levada à estufa por 2h a 100°C (ACCIOLY *et al* 2016).

- Impregnação com solução de KOH e metóxido de sódio 30%:

Foi utilizado 0,466 ml de uma solução de KOH 4 mol/L juntamente com 1g de cada carvão produzido. Em seguida, a amostra foi agitada por 5h e após mantida em repouso por 24h. O mesmo processo foi

realizado com a solução de metóxido de sódio 30%. Após esse processo, as amostras obtidas foram filtradas por gravidade e calcinadas a 700°C (ALI. *et al* 2024).

Síntese do biodiesel

Utilizando um sistema convencional de refluxo, em um balão de fundo redondo foram inseridos 2g de óleo da borra de café, 0,28g de carvão ativado e 24 ml de metanol. Após, a solução obtida foi conduzida para funil de separação onde permaneceu em repouso até a separação de fases (ALI, *et al* 2024).

Cromatografia de camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) foi conduzida utilizando como eluente uma mistura de hexano, acetato de etila e ácido acético glacial nas proporções de 5:5:1. Pequenas alíquotas das amostras diluídas de óleo e biodiesel, obtidas nas reações de transesterificação, foram aplicadas na placa de CCD. Após a eluição, as placas foram secas em papel toalha e posteriormente expostas a vapores de iodo ressublimado em uma cuba, a fim de revelar os componentes presentes (PEREIRA, 2015).

Espectroscopia na região do infravermelho

Para a condução das análises espectroscópicas, foi empregado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca Perkin Elmer, operando em modo de absorção. Os espectros das amostras foram registrados na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras para cada análise. Para a aquisição dos espectros, uma pastilha de brometo de potássio (KBr) foi utilizada como suporte. A pastilha foi preparada de forma a garantir sua transparência na região do infravermelho, sendo uma gota da amostra de biodiesel cuidadosamente depositada sobre

sua superfície. A pastilha com a amostra foi então introduzida no espectrômetro para a obtenção dos dados espectrais (PEREIRA, 2015).

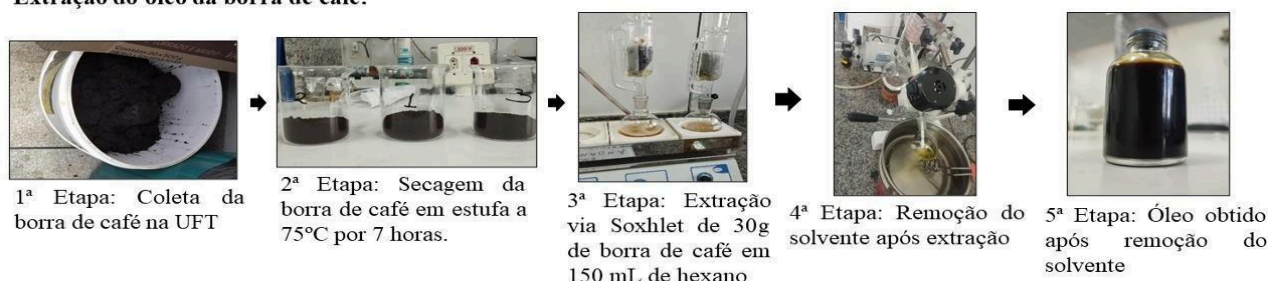
DADOS E DISCUSSÃO

Extração do óleo da borra de café

Na Figura 1 é possível observar o preparo das amostras de borra de café, bem como o processo de extração e obtenção do óleo.

Figura 1 – Método de extração e obtenção do óleo da borra de café.

Extração do óleo da borra de café:



Fonte: Autor, 2024.

Na extração do óleo da borra de café, foi utilizado hexano, um solvente apolar que possui a capacidade de extrair compostos lipofílicos, como os triglicerídeos e ácidos graxos livres (AGLs), que compõem a maior parte do óleo (CUNHA *et al.* 2018). Os ácidos graxos livres, embora possuam uma porção polar em sua estrutura (grupo carboxílico -COOH), apresentam uma cadeia hidrocarbônica predominantemente apolar. Essa característica permite que eles interajam favoravelmente com o hexano. A afinidade entre o hexano e as partes apolares dos ácidos graxos livres facilita a solubilização dos lipídios, permitindo que o solvente extraia o óleo com eficiência (CUNHA *et al.* 2018).

O mecanismo de extração pode ser descrito como uma interação predominante entre as forças de dispersão (forças de London) presentes tanto nas moléculas do hexano quanto nos ácidos graxos livres e triglicerídeos. Essas forças são geradas pela presença de

dipolos instantâneos nas moléculas apolares, promovendo a interação entre o hexano e as cadeias de ácidos graxos. Isso resulta na dissolução do óleo presente na borra de café, separando-o dos outros componentes sólidos (CUNHA *et al.* 2018).

Produção dos catalisadores heterogêneos

Na etapa de produção dos carvões, após a conclusão das etapas de sua produção, estes foram pesados para determinar o rendimento do processo. A partir de 10 g de amostra inicial, foram obtidos 2,82 g de carvão da borra de café e 3,68 g de carvão da casca de pequi. Na Figura 2 é possível visualizar o processo realizado.

Figura 2 – Etapas de produção do carvão



Fonte: Autor, 2024.

Posteriormente, os carvões ativados foram empregados como catalisadores nas reações de transesterificação, visando a produção de biodiesel. Na Figura 3 é possível visualizar os carvões impregnados.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Figura 3 - Carvões impregnados com KOH e metóxido de sódio 30%.



Fonte: Autor, 2024.

Após a produção dos carvões ativados, estes foram utilizados nas reações de transesterificação, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Síntese do biodiesel utilizando óleo da borra de café e carvões ativados como catalisadores

Síntese	Oleo (g)	Carvão utilizado	Catalisador (g)	Metanol (ml)	Tempo (h)	Rendimento (%)
3° PQ			0,028	5	2	32
4° PQ			0,510	2,5	1,5	14
5° PQ	2	IMS	0,018	4,5	1,5	29
6° PQ			0,09	4,5	2	16
7° PQ			0,01	3	2	55
CCEKOH			0,05	24	2	10
CPQ	1	ISKOH	0,11	24	2	10
3° C			0,028	5	2	20
4° C			0,530	2,5	1,5	7,6
5° C			0,015	4,3	1,5	10
6° C	2	IMS	0,09	4,9	2	10
7° C			0,01	3	2	62
CPQM			0,05	24	2	14
CCEM	1	ISMS	0,11	24	2	14

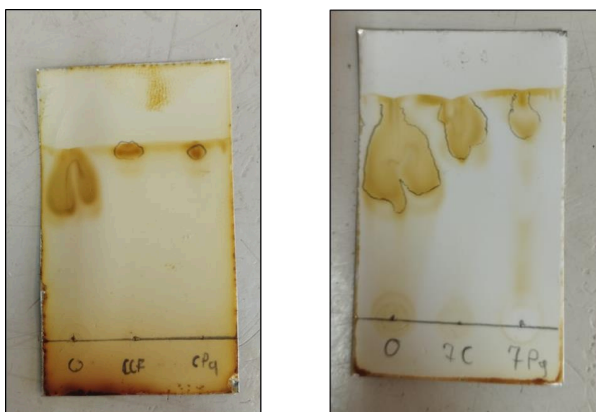
C = carvão ativado da borra de café, PQ= carvão ativado da casca do pequi, IMS= impregnados com metóxido de sódio, ISMS= impregnado com solução 4 mol/L de

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

metóxido de sódio, ISKOH= impregnado com solução 4 mol/L de hidróxido de potássio.
Fonte: Autor, 2024.

Para verificar se a reação ocorreu, uma das metodologias empregadas foi a cromatografia em camada delgada, sendo que na Figura 4 é possível observar o resultado obtido. Neste ensaio é adicionado uma alíquota da reação e do óleo da borra de café na placa e esta é levada para um recipiente contendo a fase móvel, onde podemos verificar a interação dos compostos presentes em cada amostra, sendo possível estimar se a reação ocorreu através da comparação entre as retenções e interações obtidas para cada amostra.

Figura 4 – CCD (Cromatografia de camada delgada)



O= óleo essencial da borra de café, CCF= síntese com o carvão da borra de café em solução de metóxido de sódio, CPQ = síntese com o carvão da casca do pequi em solução de metóxido de sódio. Fonte: Autor, 2024.

As imagens obtidas das placas de CCD fornecem informações valiosas sobre a eficiência da reação de transesterificação nas amostras analisadas. Com isso, foi possível observar que o óleo possui composição diferente das sínteses, pois apresentou uma mancha mais arrastada, principalmente nas sínteses CCF e CPQ, que apresentaram apenas uma mancha na parte superior da placa.

De acordo com estudos anteriores, como os realizados por Silva (2021) e Cunha *et al.* (2018), a presença de uma única mancha nas placas de CCD, obtida por cromatografia em camada delgada (CCD), é um

indicativo forte de uma transesterificação bem-sucedida. Essa única mancha corresponde à formação dos ésteres metílicos, o principal produto da transesterificação de óleos vegetais ou resíduos oleosos. A ausência de múltiplas manchas indica uma conversão completa, sem a presença significativa de subprodutos como monoacilgliceróis, diacilgliceróis ou triglicerídeos residuais, conforme observado nas reações CCF e CPQ. Já nas reações 7C e 7PQ existem manchas mais arrastadas, o que pode ser indício de subprodutos na reação.

Adicionalmente, o "rastros" observado nas placas de CCD, associado à afinidade dos componentes da amostra com o solvente utilizado, sugere a presença de óleo residual não reagido, indicando que uma fração considerável do óleo da borra de café permaneceu inalterada ou foi apenas parcialmente convertida. Esse resultado pode ser atribuído a diversos fatores. Primeiro, a eficiência limitada dos catalisadores heterogêneos utilizados. Embora os carvões ativados derivados da borra de café e da casca de pequi apresentem potencial catalítico, suas características, como estrutura superficial, porosidade e capacidade de dispersão de espécies ativas, podem não ter sido suficientes para promover uma transesterificação completa. A quantidade de sítios ativos presentes nos catalisadores pode ter sido insuficiente, ou estes podem ter sofrido desativação ao longo do processo (SILVA 2021, CUNHA *et al.* 2018).

Outro fator envolve as condições reacionais como temperatura, tempo de reação, relação molar álcool/óleo e agitação desempenham um papel crucial na conversão dos triglicerídeos. Com algumas condições podem ter levado à formação de subprodutos ou à reação incompleta. Por exemplo, um tempo de reação insuficiente pode resultar em conversão parcial, enquanto a falta de aquecimento adequado pode diminuir a eficiência do catalisador (SILVA 2021, CUNHA *et al.* 2018).

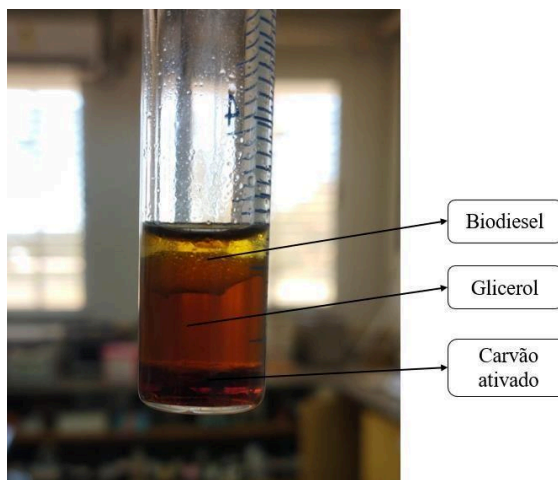
Outro fator relevante é a presença de ácidos graxos livres, cuja elevada acidez, observada em análises anteriores do óleo extraído da

borra de café, favorece a ocorrência de reações de saponificação. Essas reações competem diretamente com a transesterificação, consumindo parte do catalisador e do óleo e formando sabões que dificultam a separação dos produtos e reduzem o rendimento final de biodiesel (SILVA 2021, CUNHA *et al.* 2018).

Por fim, a difusão limitada dos reagentes também pode ter contribuído para o baixo desempenho do processo. A transesterificação em fase líquida utilizando catalisadores heterogêneos enfrenta desafios de difusão entre as fases reagentes (óleo, álcool e catalisador), o que pode dificultar o contato eficaz entre os reagentes e os sítios catalíticos ativos, resultando em uma conversão limitada. (SILVA 2021, CUNHA *et al.* 2018). Portanto, a análise das placas de CCD, em conjunto com a literatura, indica que a transesterificação realizada neste experimento foi submetida, com a formação predominante de subprodutos e resíduos de óleo, o que evidencia um processo incompleto e com limitações significativas.

Com os dados de rendimento, bem como as análises de CCD, podemos determinar o rendimento das sínteses onde o PQ 7 e C 7, apresentaram o melhor rendimento, assim se tornando notável também a separação de fases, conforme Figura 5, onde é possível verificar o biodiesel da reação 7 C obtido com 2g de óleo da borra de café, com 0,028g de catalisador.

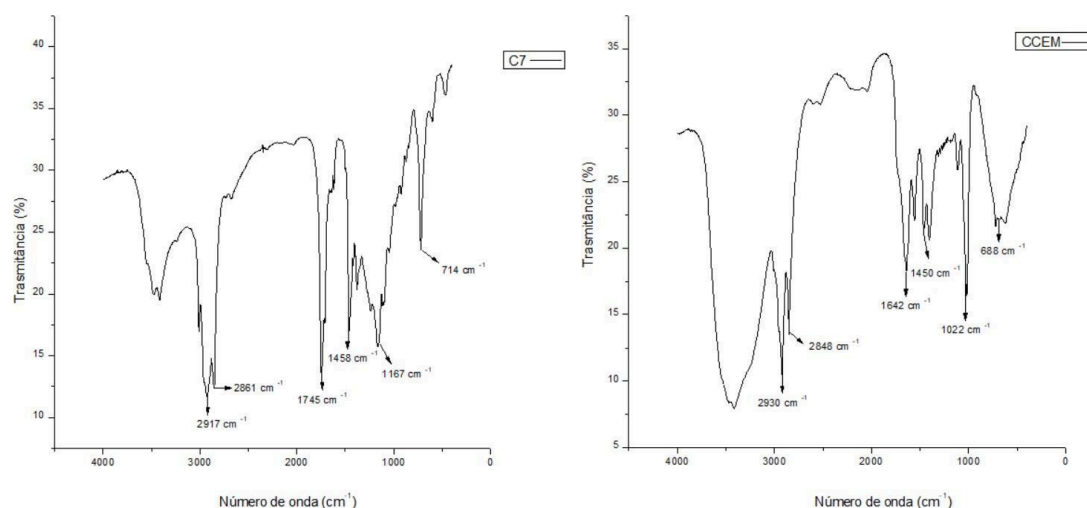
Figura 5 – Biodiesel.



Fonte: Autor, 2024.

Nas Figuras 6 é possível observar os espectros de infravermelho obtidos para as reações catalisadas pelo carvão ativado da borra de café.

Figura 6 – Espectros de Infravermelho obtidos para as reações envolvendo o carvão ativado da borra de café.



Fonte: Autor, 2024.

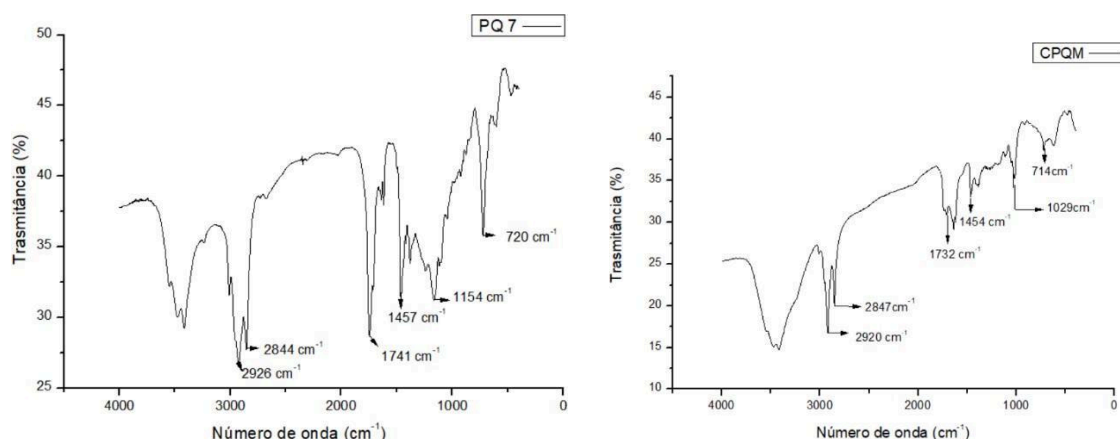
Os espectros apresentados representam as reações onde os melhores resultados foram obtidos (C7) e os resultados não satisfatórios (CCEM). Em aproximadamente 3500 cm^{-1} é possível observar bandas de

grupos OH de ácidos graxos livres ou da presença de umidade. Percebe-se que para a reação C7 a intensidade desta banda é menor, comparado ao da reação CCEM. Além disso, bandas entre 2800 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} que correspondem ao C-H característico dos grupos alquila, que estão presentes nos dois espectros (TRINDADE, 2014, CUNHA *et al* 2018).

Em 1745 cm^{-1} podemos observar bandas de características de carbonilas de ésteres para a reação C7, o que não é possível observar no espectro da reação CCEM. Além disso, para a reação C7 em 1167 cm^{-1} é possível observar uma banda de forte intensidade característica de ligação C-O de ésteres, o que também não é observado para o espectro de CCEM (COSTA, 2022, CUNHA *et al* 2018).

Para as reações envolvendo o carvão ativado da casca de pequi, os espectros de infravermelho das reações contendo melhores resultados (PQ7) e resultados não satisfatórios, encontram-se representados na Figura 7.

Figura 7 - Espectros de Infravermelho obtidos para as reações envolvendo o carvão ativado da casca de pequi.



Fonte: Autor, 2024.

Em aproximadamente 3500 cm^{-1} é possível observar bandas de grupos característicos OH de ácidos graxos livres ou da presença de umidade, além de bandas entre 2950 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} que correspondem

ao C-H característico dos grupos alquila. (TRINDADE, 2014, CUNHA *et al* 2018).

Para reação PQ7, é possível observar em 1741 cm^{-1} bandas de características de carbonilas de ésteres, o que é observado em menor intensidade em 1732 cm^{-1} para a reação CPQM. Também é possível observar uma banda bastante intensa para a reação PQ7 em 1154 cm^{-1} referente a bandas de estiramento da ligação C-O de ésteres, o que é observado em menor intensidade para a reação CPQM (COSTA, 2022). Acredita-se que um dos fatores que pode influenciar nas diferenças obtidas entre os espectros destas reações pode ser definido por a reação CPQM apresentar pouca conversão do óleo em ésteres metílicos, ou alguma interferência decorrente da análise.

Com isso, como perspectivas futuras, tem-se a otimização das reações para melhorar os rendimentos, além da caracterização dos catalisadores obtidos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo apresentou uma abordagem inovadora e sustentável para a produção de biodiesel, utilizando resíduos sólidos como borra de café e casca de pequi. A utilização destes resíduos como matéria-prima para a síntese de carvão ativado tem se mostrado uma alternativa sustentável e eficiente, principalmente considerando as características adsorventes desses materiais, cruciais para a separação de fases e purificação do biodiesel. Os resultados mostraram que o carvão ativado de borra de café e casca de pequi apresenta potencial significativo como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleos. A eficiência da produção de biodiesel, embora varie de acordo com o tipo de catalisador e condições de síntese, tem evidenciado a sustentabilidade da utilização destes materiais, especialmente em contextos onde a sustentabilidade e a gestão adequada de resíduos são prioridades.

Além disso, a análise das reações de transesterificação e os testes realizados, como cromatografia em camada delgada (CCD) e espectroscopia no infravermelho (IV), confirmaram a formação de biodiesel com características próximas às esperadas, apesar das limitações observadas, como a presença de bandas características de ácidos graxos ou de umidade presentes no espectro de infravermelho, sugerindo que as condições testadas ainda necessitam de ajustes. Estas limitações destacam a importância de otimizar os parâmetros de síntese e purificação para melhorar a qualidade do produto final. Por fim, este trabalho reforça a importância da integração de práticas sustentáveis na produção de biocombustíveis, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais e a valorização dos resíduos sólidos. Pesquisas futuras poderão explorar a otimização dos processos de carbonização e impregnação, além de investigar a aplicação de outros tipos de resíduos na produção de catalisadores heterogêneos.

REFERÊNCIAS

ACCIOLY, Paula Lobo et al. Uso do carvão ativado modificado com hidróxido de sódio para enriquecimento de metano em biogás. Anais II CONEPETRO... Campina Grande: Realize Editora, 2016. Disponível em: <<https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/27086>>. Acesso em: 27/08/2024 15:12.

ADNAN HAYEL ALI, EDUARDO H. WANDERLIND, GIZELLE I. ALMERINDO, Carvão ativado obtido do bagaço de malte como suporte na catálise heterogênea para produção de biodiesel, Energia Renovável, Volume 220. 2024, 119656,ISSN 0960-1481,<https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119656>.

ANDRADE, B. K. S. A. Estudo do processo de extração do óleo do pinhão manso. 2014. Trabalho de conclusão de Curso de graduação (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

CALDEIRA, D. C. A. Valorização da Borra de Café: Otimização da Produção de Biodiesel por Catálise Enzimática. 192 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto. Portugal, 2015.

COSTA, J. M. Aplicações da espectrometria no infravermelho e técnicas quimiométricas para a avaliação da qualidade e suscetibilidade à micodeterioração do biodiesel. Tese (doutorado em química) – universidade federal do Rio Grande do Sul, 2022.

CUNHA, S. et. al Experimento com abacate, borra de café, licuri e leite de coco para extração de óleo, produção de biodiesel e análise espectral. Química Nova, 41(6), 691–698. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.2017021>.

DAI, Y.M., Li, Y.Y., CHEN, B.Y., CHEN, C.C. One-pot synthesis of acid-base bifunctional catalysts for biodiesel production. J. Environ. Manag. 299, 113592, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113592>.

JOSHI, N.C., GURURANI, P., BHATNAGAR, P., KUMAR, V., VLASKIN, M.S., 2023. Advances in metal oxide-based nanocatalysts for biodiesel production: a review. Chem. BioEng. Rev. 258– 271. <https://doi.org/10.1002/cben.202200019>.

LAKSACI, H., KHELIFI, A., TRARI, M., ADDOUN, A. Síntese e caracterização de carvão ativado microporoso a partir de borra de café utilizando hidróxidos de potássio. Jornal de Produção Mais Limpa, 147, 254–262, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>.

MACHADO, M. T. C, MELLO, B. C.B.S; HUBINGER, M. D. Avaliação da qualidade do extrato aquoso de pequi (*Caryocar Brasiliense Camb.*) processado por membranas. Processamento de Alimentos e Bioprodutos, 95, 304–312, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.10.013>.

NGUYEN, H.C., NGUYEN, M.L., WANG, F.M., LIANG, S.H., BUI, T.L., HA, H.H., SU, C.H. Biodiesel production by direct transesterification of wet spent coffee grounds using switchable solvent as a catalyst and solvent. Bioresour. Technol. 296, 122334, 2020.

PEREIRA, N. R. Otimização do processo de produção de biodiesel pelas rotas convencional e in situ a partir das amêndoas do *Dipterix alata* Vog (baru) utilizando Metodologia de Superfície de Resposta. 2015. 117 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SHAN, R., LU, L., SHI, Y., YUAN, H., & SHI, J. Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 178, 277-289, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.032>.

SHEMELIS, N, G., JORGE, M, M., biodiesel production technologies: review. *AIMS Energy*, 5(3): 425-457, 2017. doi: 10.3934/energy.2017.3.425.

SILVA, JEANE REGO. Estudo do poder catalítico de óxidos a base de resíduos de carapaças de sururu na síntese de biodiesel etílico e metílico a partir do óleo de fritura. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2021.

TANG, Z.-E., LIM, S., PANG, Y.-L., ONG, H.-C., LEE, K.-T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 235-253, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056>.

TRINDADE, D. M. Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu. Dissertação de mestrado, programa de pós-graduação em energia na agricultura. Cascavel - PR. 57 páginas. 2014.

WINTER, C. Reação de Claisen-Schmidt catalisada por carvões ativados de origem vegetal. 2020. 128 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020.

FINANCIAMENTO

“O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil”.

Capítulo 10

ECOTOXICIDADE DO SUBPRODUTO GERADO NA DEGRADAÇÃO DE TIAMETOXAM POR RADICAL ÂNION SULFATO UTILIZANDO *Girardia tigrina*

Lorena Rodrigues da Costa¹

Grasiele Soares Cavallini²

RESUMO

As atividades agrícolas utilizam uma elevada quantidade de agrotóxicos para o combate de plantas daninhas, fungos e insetos indesejados. Embora o motivo seja o aumento da produtividade, esses produtos químicos são nocivos para a saúde humana e também para o ambiente. O uso de defensivos agrícolas está frequentemente associado à contaminação de rios e córregos, por isso a importância de propor formas de tratamento da água que visem a degradação destes poluentes em meio líquido. Como os métodos de tratamento convencionais (floculação/coagulação e filtração) não são totalmente eficientes para a remoção de pesticidas, métodos avançados são propostos para este fim. Estes métodos como, os processos oxidativos avançados (POAs), visam a degradação do contaminante por meio de uma transformação química e por isso ao final do tratamento pode haver elevação da toxicidade do contaminante. Nesse contexto, o presente estudo avaliou o efeito ecotoxicológico do POA promovido pela geração dos radicais ânion sulfato provenientes da reação fotocatalisada por radiação solar do persulfato de sódio para degradação do tiametoxam, utilizando como organismo teste a planária (*Girardia tigrina*). Como resultado observou-se que apesar de eficiente o tratamento apresenta toxicidade elevada.

Palavras-chave: Ion persulfato, radical ânion sulfato, planária, POA.

¹ Graduanda, Bolsista Pibic/CNPq, do curso de Química Ambiental da Universidade Federal do Tocantins, lorena.costa1@uft.edu.br

² Doutora em Química Analítica, Orientadora, Docente do curso de Química Ambiental da Universidade Federal do Tocantins, grasiele@uft.edu.br

INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos têm o potencial de atingir os corpos d'água por diversas vias, como, deposição atmosférica, escoamento superficial, descarga direta, uso intensivo e por lixiviação pelo solo (DA SILVA et al., 2013). Nos ecossistemas aquáticos, essas substâncias conseguem ser nocivas para várias formas de vida aquática, como invertebrados, peixes e plantas aquáticas. Os impactos tóxicos diversificam conforme o tipo e a concentração do produto usado, sendo capaz de acarretar tanto alterações fisiológicas e comportamentais, quanto a morte de organismos (SILVA, et al., 2007, REBELO e CALDAS, 2014). Um estudo baseado em dados do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA/MS) detectou 27 tipos de agrotóxicos na água potável, onde 16 seriam altamente tóxicos segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (ANA, 2021). Com isso pode-se concluir que os sistemas de tratamento convencional de água não são suficientes para a remoção destes contaminantes, o que implica na necessidade de tratamentos avançados, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são processos de degradação em que ocorre a transformação química do contaminante, por meio de radicais altamente oxidantes (hidroxila, hidroperoxila, ânion carbonato, ânion sulfato, entre outros) (NOGUEIRA et al., 2007). Após a degradação, o contaminante orgânico pode ser mineralizado (oxidação total para CO₂ e água) ou parcialmente oxidado, promovendo a formação de subprodutos. Em alguns casos o subproduto pode apresentar toxicidade superior ao contaminante que lhe deu origem, por isso a necessidade de ensaios ecotoxicológicos após o tratamento.

Considerando bioindicadores aquáticos, as planárias são pequenos animais invertebrados de vida livre, que pertencem ao filo dos Platyhelminthes (Classe Turbellaria, Ordem Tricladida) que apresentam elevada sensibilidade às alterações no ambiente e capacidade de

regeneração. São descritas algumas espécies que podem ser aquáticas (de água doce e de água salgada) ou terrestres. Apresentam simetria bilateral, com uma abertura ligada à faringe, um tubo muscular extensível para o exterior do animal, usado na ingestão de nutrientes e na defecação. A *G. tigrina* é uma espécie aquática de água doce, de fácil manutenção, de baixo custo e para avaliações de efeitos crônicos podem ser monitorados os parâmetros: locomoção, reprodução, fecundidade, alimentação e regeneração. Além disso, são excelentes modelos biológicos, para a compreensão de processos biológicos comuns ao funcionamento de outras espécies (DE FARIA, 2021; KNAKIEVICZ et al., 2006).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a ecotoxicidade do pesticida Tiametoxam após sua degradação por radical ânion sulfato em água, utilizando como organismo teste a planária (*Girardia tigrina*).

MÉTODO E MATERIAIS

Bioensaios com *Girardia tigrina*

A cultura de planárias da espécie *Girardia tigrina* foi cultivada no Laboratório de Ecotoxicologia da Universidade Federal do Tocantins (UFT – Campus Gurupi), seguindo os protocolos estabelecidos neste laboratório. A espécie *G. tigrina* foi mantida em bandejas de cultura, contendo 1,5 L de meio ASTM (Sociedade Americana de Testes e Materiais), mantida em uma sala climatizada a $22 \pm 1^\circ\text{C}$, sob aeração constante. Os organismos foram alimentados semanalmente com fígado bovino, com decorrente renovação do meio. Para preparação do meio ASTM adicionaram-se 38,10 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em de 2 L (ASTM-1), 49,14 g de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 2 L (ASTM-2), 1,60 g cloreto de potássio (KCl) em 2 L (ASTM-3) e 2,40 g de sulfato de cálcio $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 1,5 L (ASTM-4), diluídos com água

destilada até atingir a capacidade de 20 L. Após o preparo do meio, o pH foi ajustado para 7,5. Para a realização do teste letal foram selecionados organismos de 0,8 mm (\pm 0,1 cm) de comprimento, sem alimento por no mínimo sete dias antes do ensaio ecotoxicológico. Foram realizados ensaios com diferentes concentrações de PS para obtenção da concentração necessária para matar 50% dos indivíduos expostos (CL50). Os parâmetros pH, Oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica foram monitorados para assegurar as condições mínimas exigidas pelos organismos teste (APHA, 2017).

Degradação do Tiamexam por radical ânion sulfato

Para degradação do pesticida por radicais ânion sulfato foi utilizada a concentração de 10 mmol.L⁻¹ de persulfato de sódio PA (PS) em uma solução de tiametoxam de 8,3 mg.L⁻¹, de acordo com estudos preliminares de Teixeira (2024). As amostras foram expostas à radiação solar por 7 horas para a formação dos radicais. A concentração de tiametoxam antes e após o processo de oxidação foi determinada por espectrometria na região do visível em 248 nm. A curva de calibração (Equação 1) foi realizada com o tiametoxam PA da marca MERCK, com R²= 0,99. A avaliação da degradação do TMX nas amostras foi avaliada a cada hora de tratamento.

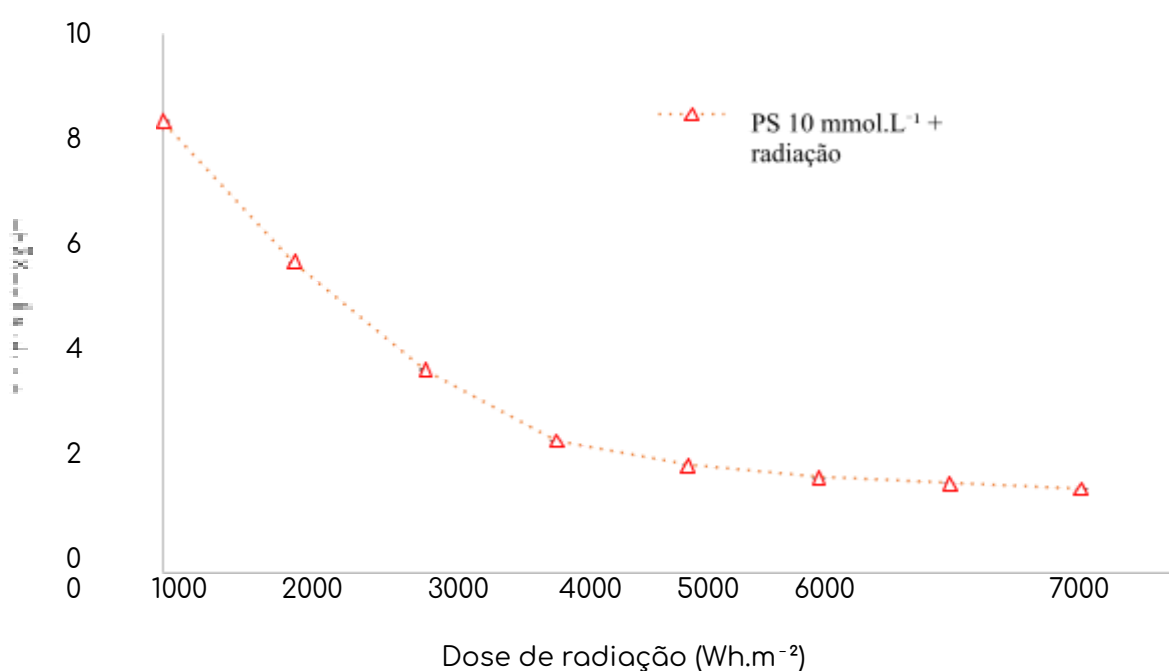
$$[\text{TMX}] \text{ (mg/L)} = (\text{Abs} - 0,0033) / 0,0726 \quad \text{Equação 1}$$

Para os ensaios com exposição à radiação solar a intensidade da radiação foi medida por meio de um radiômetro portátil com capacidade de leitura na faixa de 400 a 1000 nm, a dose de radiação foi calculada pelo produto da intensidade média da radiação solar e o tempo de exposição.

DADOS E DISCUSSÃO

A degradação da solução de tiametoxam (TMX) pelo persulfato de sódio (PS) 10 mmol.L^{-1} e exposição à radiação solar por 7 horas foi de 81,4%, conforme apresentado na Figura 1. A intensidade média da radiação solar durante o processo de oxidação foi de 900 W.m^{-2} .

Figura 1: Degradação do tiametoxam por PS em diferentes tempos de exposição à radiação solar.



Estes resultados demonstraram que o processo de oxidação proposto foi eficiente para degradação do tiametoxam, e a partir dessa informação os reagentes envolvidos no processo foram avaliados por ensaios ecotoxicológicos.

Para um estudo mais abrangente são necessários estudos isolados com os reagentes de forma isolada e combinados. A CL50 do TMX comercial é conhecida e foi estabelecida por Barbosa et al. (2022) em $478,6 \text{ mg/L}$, ou seja, mais que 50 vezes superior à concentração de TMX utilizada neste estudo. Dessa forma, o estudo foi direcionado para realização da CL50 do reagente persulfato de sódio (PS).

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Os resultados do primeiro ensaio com PS, em duplicata, são apresentados na Tabela 1, os quais demonstraram que dosagens menores de PS deveriam ser avaliadas pelo fato de haver morte elevada de planárias após 96h de ensaio.

Tabela 1: Ensaio 1 para obtenção da CL50 de PS.

Concentrações (mg/L)	Tempo de exposição (Planárias vivas)			
	24h	48h	72h	96h
450	5	4	4	1
	5	5	4	0
500	5	3	1	1
	5	5	2	0
550	5	4	2	0
	5	5	2	0
600	5	5	2	0
	5	5	3	1
650	5	5	0	0
	5	2	2	0
700	5	2	0	0
	5	1	0	0
750	5	5	2	0
	4	0	0	0
800	5	3	1	0
	4	2	0	0

Os parâmetros de controle do ensaio são apresentados na Tabela 2 e demonstram que não houve variações que comprometessem o ensaio.

Tabela 2: Tabela de monitoramento de pH, OD e condutividade elétrica.

Concentrações (mg/L)	pH	OD (mg/L)	Condutividade (μ S/cm)
450	7,27	6,0	665
500	7,21	6,0	737
550	7,18	5,7	764

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

600	7,11	5,7	779
650	7,05	5,7	809
700	6,94	5,5	840
750	6,83	5,4	865
800	6,68	5,3	889

No segundo ensaio, foram avaliadas dosagens menores e 5 repetições, promovendo um maior refinamento dos resultados para aplicação da análise estatística, a Tabela 3, apresenta os resultados obtidos em 24, 48, 72 e 96 horas.

Tabela 3: Ensaio 1 para obtenção da CL50 de PS.

Tempo de Exposição (h)	Concentrações	Repetições – número de organismos vivos				
		1	2	3	4	5
24	0	5	5	5	5	5
	100	5	5	5	5	5
	200	5	5	5	5	5
	300	5	5	5	5	5
	400	5	5	5	5	5
	500	5	5	5	5	5
	600	5	5	5	5	5
	700	5	5	5	5	5
48	0	5	5	5	5	5
	100	5	5	5	5	5
	200	5	5	5	5	5
	300	5	5	5	5	5
	400	4	4	5	5	4
	500	3	4	2	4	2
	600	3	0	1	1	0
	700	2	0	0	2	0
72	0	5	5	5	5	5
	100	5	5	5	5	5
	200	5	5	5	5	5
	300	5	5	5	5	5

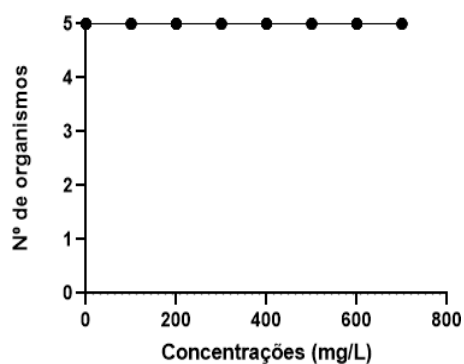
*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

96	400	4	4	5	5	4
	500	3	4	2	4	2
	600	3	0	1	1	0
	700	2	0	0	2	0
	0	5	5	5	5	5
	100	5	5	5	5	5
	200	5	5	5	5	5
	300	4	5	5	4	4
	400	4	2	5	3	3
	500	0	2	1	0	0
	600	1	0	0	1	0
	700	1	0	0	0	0

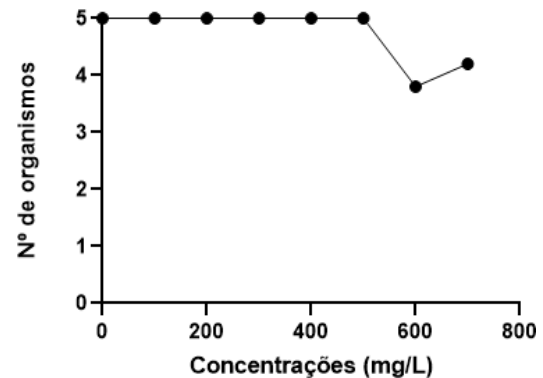
A análise estatística dos dados para obtenção da CL50 de PS é apresentada na Figura 1, sendo os valores de CL50 apresentados na Tabela 4.

Figura 1: Análise estatística da Tabela 3 para obtenção da CL50 de PS, apresentando o número de organismos vivos em função da concentração de PS.

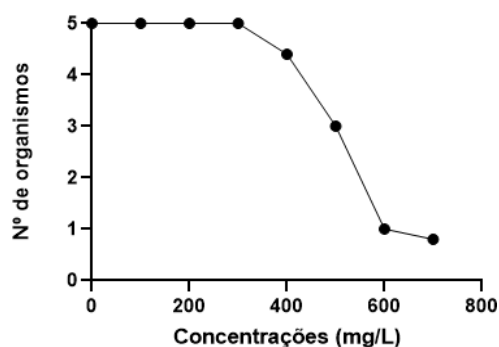
24h



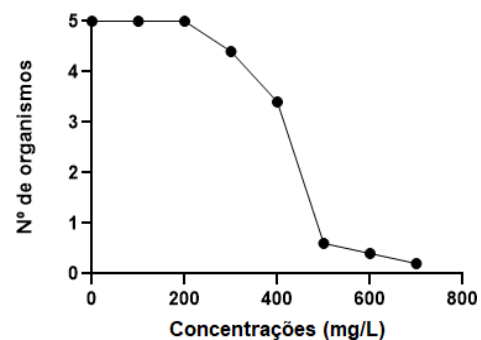
48h



72h



96h



*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Tabela 4: Valores da CL50 de PS para cada tempo de exposição que houve mortalidade.

Tempo	CL50	R-quadrado
72h	505,2	0,8652
96h	422,8	0,9209

Observou-se que ao final da exposição houve mortalidade moderada nas concentrações de 400, 500, 600 e 700 mg/L de PS nas primeiras 72 horas. Em 96h houve o aumento da mortalidade dos organismos, porém, de forma mais lenta. De acordo com a Tabela 4, no tempo de exposição de 24 h e 48 h, a concentração de 400 mg/L não apresentou efeito letal em 50% das planárias.

Para a degradação de TMX foi estabelecida a dosagem de 10 mmol/L de PS, ou seja, 2380 mg/L de PS. Considerando essa dosagem e os resultados obtidos com a planária, o efluente tratado resultará na morte de 100% das planárias.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos foi possível afirmar que a concentração de PS utilizada, apesar de altamente eficiente para degradação do tiametoxam, deve ser reduzida devido a sua elevada ecotoxicidade. Além disso, estes resultados são importantes para estabelecer a CL50 do reagentes persulfato de sódio em relação ao bioindicador *Girardia tigrina*.

REFERÊNCIAS

- ANA - relatório conjuntura, (2021). <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/capitulo6>.
- APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23 ed. Washington: Associação Americana de Saúde Pública, APHA. 1546 p, 2017.
- BARBOSA, R. D. S. et al. Degradation of the Neonicotinoid Thiamethoxam by the Solar-Fenton Process: Theoretical Insights and Ecotoxicological

Evaluation. SSRN Electronic Journal, 2022.

DA SILVA, M. R.; DE CAMPOS, A. C. E.; BOHM, F. Z. AGROTÓXICOS E SEUS IMPACTOS SOBRE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS CONTINENTAIS. SaBios-Revista de Saúde e Biologia, [S. l.], v. 8, n. 2, 2013. Disponível em:

<http://68.183.29.147/revista/index.php/sabios/article/view/899>. Acesso em: 1 mar. 2024.

DE FARIA, Hugo Ferradeira. Planária. Revista Ciência Elementar, volume 09, 2021. Disponível em:

<https://rce.casadasciencias.org/rceapp/art/2021/007/>. Acesso em: 13 mar. 2023.

KNAKIEVICZ, T.; ERTDMANN, B.; VIEIRA, S. M. & FERREIRA, H.B. Reproduction modes and life cycle of freshwater planarians (Plathyhelminthes, Tricladida, Paludicula) from Southern Brazil. Invertebrate Biology, v.125, n. 3, p. 212-221, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Quim. Nova, Vol. 30, nº. 2, p. 400-408, 2007.

SILVA, C.L.; FOLONI, L.L.; PARAIBA, L.C.; PLESE, L.P.M. Previsão ambiental da distribuição dos pesticidas aplicados na cultura de arroz. Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente, v. 17. p. 75-86, 2007.

REBELO, Rafaela M.; CALDAS, Eloisa Dutra. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. Revisão • Quím. Nova 37 (7), 2014. Disponível em <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140165>

TEIXEIRA, K.C. Utilização do persulfato de sódio ativado por radiação solar para degradação do inseticida tiametoxam em água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Tocantins, 2024.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil. O projeto também foi apoiado pela CAPES, FAPT e UFT.

Capítulo 11

DEGRADAÇÃO DE TIAMETOXAM POR RADICAL ÂNION SULFATO FOTOCALISADO POR RADIAÇÃO SOLAR

Gabriella Glória Alencar Bezerra¹

Grasiele Soares Cavallini²

RESUMO

Os pesticidas são uma das principais fontes de poluição que afetam a qualidade da água. Segundo o Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), entre os anos de 2014 a 2017, no Brasil, observou-se a presença de 27 pesticidas na água potável das redes de abastecimento público em 25% dos municípios avaliados, e dentre estes, 16 são supostamente cancerígenos e 11 possuem um risco de câncer de referência conhecida. Tal levantamento analisado, alerta a seriedade de possíveis danos causados a população que usufrui da água, que apesar de ser tratada, pode não apresentar padrões suficientes para a remoção destes agentes nocivos. Dessa forma, o presente estudo visa avaliar a degradação do inseticida tiametoxam em água a partir da fotoativação do persulfato de sódio por radiação solar para geração de radicais ânion sulfato. Os resultados demonstraram que a degradação do tiametoxam ocorre pelo processo proposto e sua eficiência aumenta conforme o tempo de exposição e a concentração de persulfato utilizado. Palavras-chave: Íon persulfato, radical ânion sulfato, fotocatalise homogênea, radiação solar.

¹ Ensino Médio, Bolsista Pibic-EM/CNPq, Centro de Ensino Trabalhador Serviço Social da Indústria – CET/SESI, gabriellagloria14@gmail.com

² Doutora em Química Analítica, Orientadora, Docente do curso de Química Ambiental da Universidade Federal do Tocantins, grasiele@uft.edu.br

INTRODUÇÃO

O Brasil, no ano de 2019, ocupou o segundo lugar no ranking dos países que mais consumiram pesticidas, sendo ultrapassado somente pelos Estados Unidos. Na agricultura, é frequente o emprego de pesticidas para incrementar a produtividade e assegurar uma oferta adequada de alimentos de qualidade a preços acessíveis para a crescente população. O tiametoxam (TMX) é um exemplo de inseticida intensamente aplicado, classificado como pertencente ao grupo dos neonicotinóides de segunda geração, os quais agem nos receptores neurológicos dos insetos, induzindo intoxicação (HOUCHAT et al., 2020).

O TMX é usado no controle de pragas como moscas brancas, pulgões e espécies de besouros que afetam as plantações de algodão, melancia, milho, arroz e diversos vegetais. Estes produtos aplicados, predominantemente sintéticos, representam, como a maioria dos compostos químicos, um potencial risco para a saúde humana e o meio ambiente (YI et al., 2023).

Nesse contexto, o TMX é uma substância que pode representar riscos ambientais, especialmente se atingir corpos d'água ou reservatórios utilizados para abastecimento humano. A detecção de pesticidas em águas de abastecimento público é um indicativo de que os métodos convencionais de tratamento nas Estações de Tratamento de Água (ETA) não são suficientes para reduzir a presença desses contaminantes a níveis considerados seguros. Portanto, é essencial desenvolver e implementar técnicas de tratamento avançadas para alcançar os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação.

Os processos de oxidação avançada (POAs) têm ganhado destaque devido à eficácia como método de tratamento de águas residuárias, sendo capazes de transformar contaminantes por meio de reações de oxidação química ou fotoquímica. Estes processos consistem na degradação de compostos orgânicos presentes na água

por radicais, os quais promovem a oxidação parcial ou total (mineralização) dos contaminantes (ARAÚJO et al., 2016).

O radical ânion sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) é uma potente espécie oxidante, com um potencial de oxirredução de 2,6 eV e pode ser formado a partir da ativação do ânion sulfato (SO_4^-) (AHMED et al., 2021) ou do ânion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (XIA et al., 2020). Tal processo é realizado de formas químicas e físicas, nas fases homogêneas, com destaque para a ativação alcalina e por íons de metais de transição, e heterogêneas, com ênfase na ativação do persulfato por meio de metais, óxidos de ferro e carvão ativado (BERTAGI; BASILIO; PERALTA-ZAMORA, 2021).

Os POAs fotoquímicos consistem na oxidação fotoquímica dos contaminantes, utilizando agentes oxidantes fortes associados a radiação ultravioleta (UV) (Reação 1). Na fotocatalise solar a radiação solar é utilizada como catalisadora, promovendo a ativação da molécula, ou seja, a formação do radical (SHARMA et al., 2023).



Nesse contexto, o objetivo deste estudo é avaliar a eficácia da degradação do pesticida Tiametoxam na água, por meio do processo de oxidação avançada (POA), que consiste na combinação de persulfato de sódio (PS) e radiação solar para formação do radical ânion sulfato.

MÉTODO E MATERIAIS

O estudo foi realizado utilizando o TMX comercial Cruiser ® 350 FS para o preparo das soluções. A determinação da concentração do tiametoxam antes e após os processos de degradação foram realizados por espectroscopia UV/Vis em 248 nm, segundo a pesquisa de Barbosa et al, 2022. A curva de calibração (Equação 1) foi realizada com o tiametoxam PA da marca MERCK, com $R^2 = 0,99$. A avaliação da degradação do TMX nas amostras foi avaliada a cada hora de

tratamento.

$$[\text{TMX}] \text{ (mg/L)} = (\text{Abs} - 0,0033) / 0,0726 \quad \text{Equação 1}$$

Para os ensaios com exposição à radiação solar a intensidade da radiação foi medida por meio de um radiômetro portátil com capacidade de leitura na faixa de 400 a 1000 nm, a dose de radiação foi calculada pelo produto da intensidade média da radiação solar e o tempo de exposição. A intensidade média foi calculada utilizando o software gratuito “Calculadora Solar” (CASTRO et. al., 2020).

Para as soluções das amostras, foi utilizado 1ml de tiametoxam em 50ml de água, posteriormente 5ml da mesma solução dissolvida em 2L de água destilada. Após o preparo, a concentração de TMX foi determinada.

No primeiro ensaio a degradação de TMX foi realizado nas concentração de 10 mmol.L⁻¹ de persulfato de sódio (PS), com tempo de exposição à radiação solar de 6 horas, sendo a degradação do TMX monitorada de hora em hora e a intensidade solar a cada 30 min.

Para avaliar a formação das espécies radicalares: SO₄•⁻ e OH•, foi utilizado o reagente isopropanol 99% (IPA), na concentração 1mol.L⁻¹, como agente sequestrador. Nesse ensaio o sequestrante foi aplicado na amostra antes da degradação com 10 mmol.L⁻¹ de persulfato de sódio (PS). Este ensaio também foi conduzido com exposição solar de 6h e monitoramento da degradação do TMX a cada hora.

No ensaio 2, a degradação do TMX foi avaliada nas concentrações de 2,5; 5 e 10 mmol.L⁻¹ de PS, as quais foram aplicadas individualmente em soluções de TMX. Este ensaio comparou a eficiência do processo em amostras de TMX preparadas em água destilada e água de rio, visando avaliar a eficiência do processo em condições reais. Este ensaio também realizou o ensaio com e sem a exposição ao sol para demonstrar o efeito catalisador da radiação solar.

A água de rio foi coletada no mesmo dia do ensaio no Rio Água Franca, o qual é captado pela ETA do município de Gurupi para o abastecimento público. A amostra de água de rio foi caracterizada pelos parâmetros: turbidez, cor aparente, pH, condutividade e DBO, utilizando os métodos descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para a caracterização físico-química da água do rio.

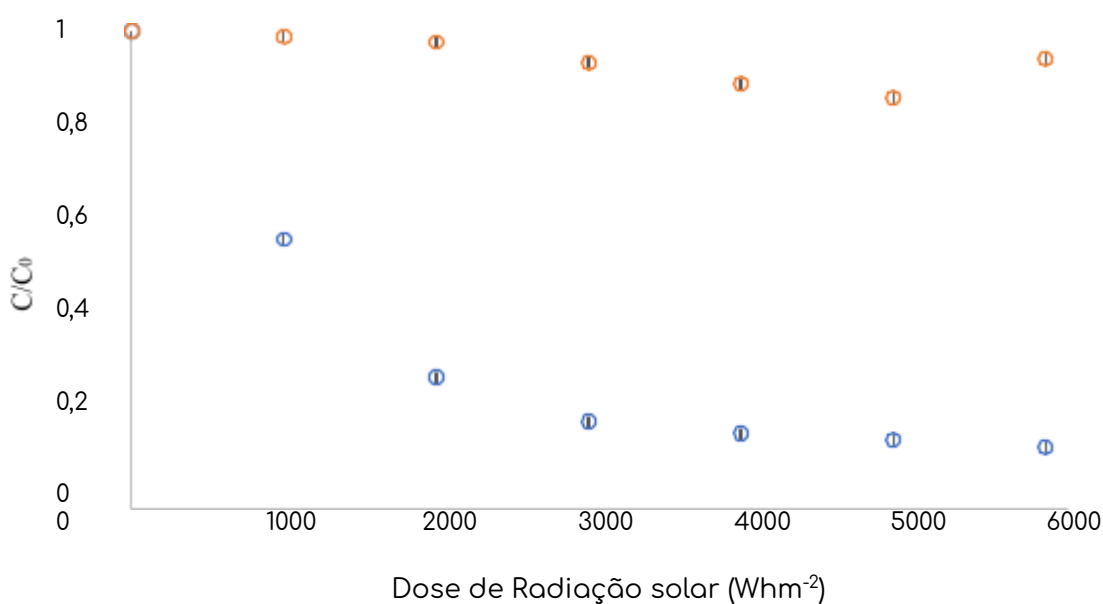
Parâmetros	Métodos*
Turbidez (NTU)	Nefelométrico
pH	Potenciométrico
DBO (mg/L)	Respirométrico
Cor aparente (uC)	Espectrofotométrico
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Condutimétrico

*Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 2017).

DADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da degradação do TMX com PS ativado por radiação solar, na presença e ausência do sequestrante IPA, são apresentados na Figura 1.

Figura 1: Degradação de TMX por PS catalisado por radiação solar na presença e ausência de IPA.



○ TMX + PS 10 mmol.L⁻¹

○ TMX + IPA 1000 mmol.L⁻¹ + PS 10 mmol.L⁻¹

Os resultados demonstram uma remoção de 87,3% do TMX, sendo que a amostra com IPA inibiu em 94,2% a degradação do TMX, o que comprova que houve a formação dos radicais: SO₄^{•-} e OH[•]. Esse ensaio é fundamental para comprovar a geração de radicais, já que o mesmo possui a capacidade de “sequestrá-los”, inibindo a degradação do TMX. O IPA sequestra tanto os radicais hidroxila (HO[•]) quanto os radicais sulfato, porém, a constante da taxa de difusão do IPA em relação ao HO[•] é 340 vezes maior do que para SO₄^{•-} (LIANG; LEI, 2015), logo, os radicais hidroxila serão preferencialmente sequestrados.

A identificação dos componentes com poder de oxidação elevado pode ser feita pela adição de eliminadores de radicais na reação. Os mesmos serão responsáveis por competir com o alvo poluente, reagindo com os radicais e gerando consequentemente a diminuição da degradação dos contaminantes (GAR ALALM; BOFFITO, 2022). Essa técnica é baseada nas diferenças da reatividade e nas taxas de reações entre a espécie reativa e o agente eliminador específico. Os álcoois como o isopropanol, metanol, etanol, terc-butanol são muito usados como agentes sequestrantes para a eliminação de radicais sulfato e hidroxila. Nestes ensaios, as concentrações dos agentes eliminadores precisam ser relativamente altas considerando que elas vão coexistirem com os contaminantes e vão estar disputando os radicais, o que justifica a utilização de uma concentração 100 vezes maior de IPA em relação ao PS (GASMI et al., 2023).

Depois de confirmar a formação dos radicais, um segundo ensaio foi realizado a fim de avaliar a possibilidade de reduzir as concentrações de PS e também verificar a eficiência do processo se aplicado em uma amostra real de água, por isso a comparação entre o TMX preparado em água destilada e em água de rio. A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas da água de rio utilizada

para o ensaio.

Tabela 2: Caracterização físico-química da água do rio.

Parâmetros	Resultados
Turbidez (NTU)	4
pH	7,42
DBO (mg/L)	15,3
Cor (uC)	11
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	21,33

Pode ser observado que a DBO do rio foi bem elevada, isto porque, a coleta foi realizada no mês de julho, nessa época a região está com 3 meses de estiagem, então a empresa responsável pelo abastecimento de água do município faz o represamento quase que completo do rio, deixando apenas uma pequena quantidade de água no leito do rio. Como a coleta na represa não é permitida, a amostra teve que ser coletada em um volume pequeno de água, o que contribuiu para o valor elevado de DBO. A Figura 2 apresenta o leito do rio no dia da coleta.

Figura 2: Rio Água Franca no mês de julho de 2024.



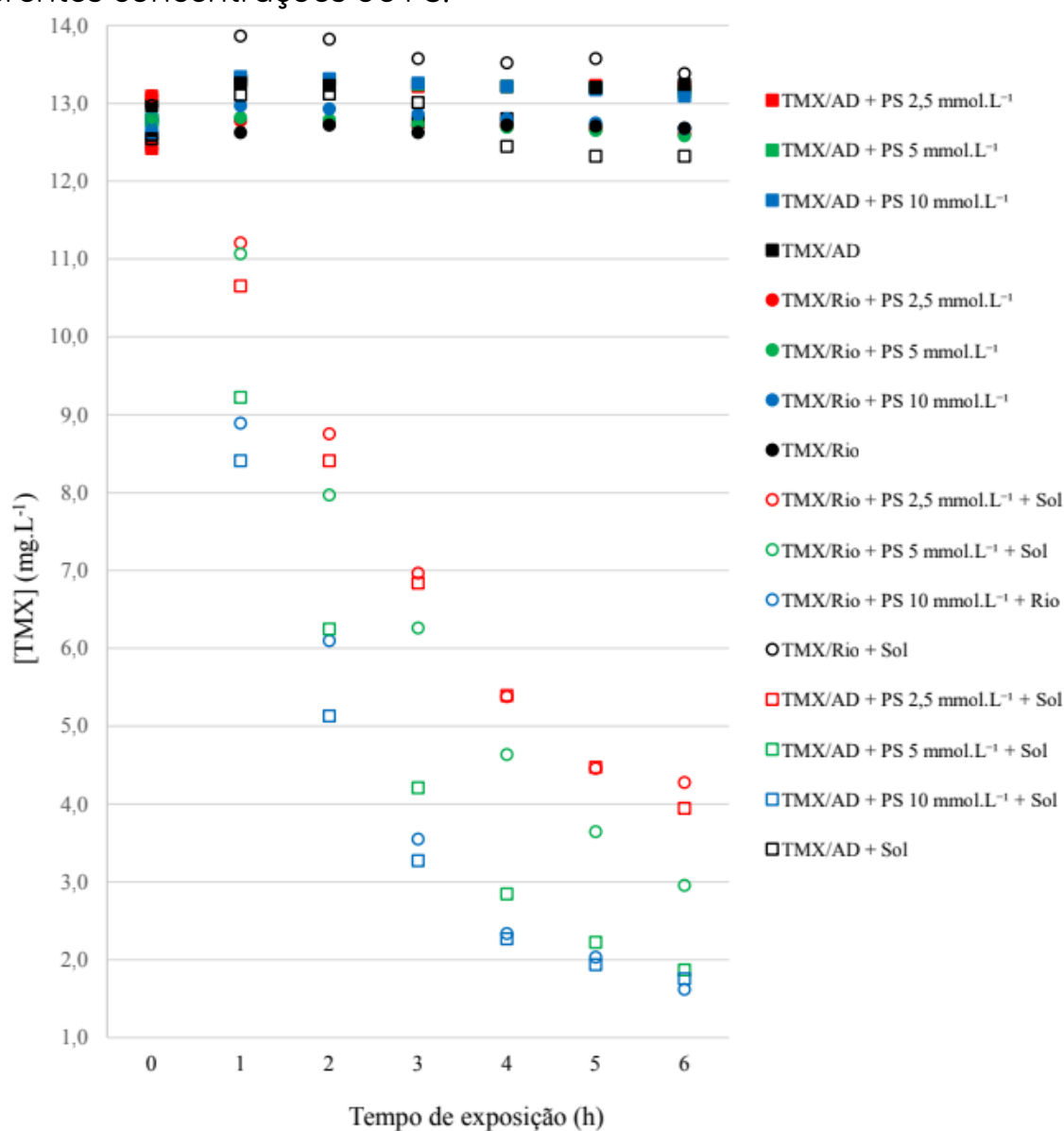
Fonte: Dos autores.

Embora não seja um valor típico de DBO, a elevada carga

orgânica auxilia na avaliação do processo em condições mais extremas, ou seja, em condições normais os resultados podem ser ainda mais próximos dos valores observados com água destilada.

A Figura 3 apresenta o ensaio comparativo em que o TMX foi preparado com água destilada e água de rio, em diferentes concentrações de PS.

Figura 3: Ensaio comparativo em água destilada e água de rio, em diferentes concentrações de PS.



Neste ensaio o efeito catalisador da radiação solar pode ser nitidamente observado, já que não houve degradação do TMX na ausência de radiação solar, assim como, também foi observada a estabilidade do TMX sem a adição de PS mesmo quando exposto a radiação solar. Para este ensaio a dose média de radiação solar no sistema foi de 890 Wh.m².

Em relação às concentrações de PS foi observado um aumento da eficiência de degradação de TMX com o aumento da concentração de PS, ou melhor, um aumento da velocidade de degradação, como por exemplo, na concentração de 10 mmol.L⁻¹ de PS a degradação do TMX em água destilada atinge 60% em 2 horas de exposição ao sol, enquanto que na concentração 2,5 mmol.L⁻¹ de OS a eficiência de 58% foi atingida após 4 horas de exposição ao sol.

Ao final das 6 horas de exposição ao sol, foram obtidas as eficiências de degradação de TMX de 70, 85 e 86% para as dosagens de 2,5; 5 e 10 mmol.L⁻¹ de PS, respectivamente, considerando o TMX preparado na água destilada. Para o TMX preparado em água de rio, as eficiências foram de 66, 76 e 87%, respectivamente. Desta forma observou-se que embora tenha ocorrido uma menor eficiência no processo de degradação do TMX preparado na água de rio, principalmente na dosagem de 5 mmol.L⁻¹, essa diferença foi inferior a 10% e foi diminuindo com o maior tempo de exposição à radiação solar.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que a formação dos radicais sulfato pela reação de PS fotocatalisados pela radiação solar ocorre e que estes radicais têm capacidade de degradar o pesticida TMX em água. Além disso, o processo não foi prejudicado mesmo em amostras de água com DBO acima de 15 mg/L.

REFERÊNCIAS

- AHMED, N.; VIONE, D.; RIVOIRA, L.; CARENA, L.; CASTIGLIONI, M.; BRUZZONTI, M. A review on the degradation of pollutants by fenton-like systems based on zero-valent iron and persulfate: Effects of reduction potentials, pH, and anions occurring in waste waters. *Molecules*, v. 26, n. 15, p. 1-17, 1 ago. 2021.
- APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23 ed. Washington: Associação Americana de Saúde Pública, APHA. 1546 p, 2017.
- ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, p. 387-401, 2016.
- BARBOSA, R. S.; ROTILI, E. A.; SANTOS, A. M. A.; RIBEIRO, F.; DORNELAS, A. S. P.; PEREIRA, D. H.; CAVALLINI, G. S.; SOARES, A. M. V. M.; SARMENTO, R. A.; GRAVATO, C. Eco(toxicological) Assessment of the Neonicotinoid Formulation Actara® Using Planarian *Girardia tigrina* as Model Organism. *Pollutants*, v. 2, n. 4, p. 546-555, 14 dez. 2022.
- BERTAGI, L. T., BASILIO, A. O, & PERALTA-ZAMORA, P. Aplicações ambientais de persulfato: remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. *Química Nova* (2021) <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170769>.
- CASTRO, DOUGLAS AZEVEDO CASTRO, CAVALLINI, GRASIELE SOARES, FERREIRA, DENNIS DA SILVA, Calculadora solar: Calculadora da dose de radiação solar. Versão 2.0, 2020. Disponível em: https://ww2.uft.edu.br/index.php/ppgq/links/documentos?option=com_jalfresco&view=jalfresco&Itemid=1919&id=e6049dc1-2954-4997-8c61962e102ed876&folder_name=CALCULADORA%20DA%20DOSE%20DE%20RADIA%C3%87%C3%83O%20SOLAR.
- GAR ALALM, M.; BOFFITO, D. C. Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical

review. Chemical Engineering Journal, v. 450, p. 1-14, 15 dez. 2022

GASMI, I.; HAMDAROU, O.; FERKOUS, H.; ALGHYAMAH, A. Sonochemical advanced oxidation process for the degradation of furosemide in water: Effects of sonication's conditions and scavengers. Ultrasonics Sonochemistry, v. 95, p. 1-10, 1 maio 2023.

HOUCHAT, J. N.; CARTEREAU, A.; MAUFF, A. L.; TAILLEBOIS, E.; THANY, S. H. An overview on the effect of neonicotinoid insecticides on mammalian cholinergic functions through the activation of neuronal nicotinic acetylcholine receptors. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 17, n. 9, p. 1-11, 1 maio 2020.

LIANG, C.; LEI, J. Identification of Active Radical Species in Alkaline Persulfate Oxidation. Water Environment Research, v. 87, n. 7, p. 656-659, jul. 2015.

SHARMA, M.; TYAGI, V. V.; CHOPRA, K.; KOTHARI, R.; SINGH, H. M.; PANDEY, A. K. Advancement in solar energy-based technologies for sustainable treatment of textile wastewater: Reuse, recovery and current perspectives. Journal of Water Process Engineering, v. 56, p. 1-20, 1 dez. 2023.

YI, L.; ZHANG, S.; CHEN, X.; WANG, T.; YI, X.; YEERKENBIEKE, G.; SHI, S.; LU, X. Evaluation of the risk of human exposure to thiamethoxam by extrapolation from a toxicokinetic experiment in rats and literature data. Environment International, v. 173, p. 1- 8, 1 mar. 2023.

XIA, X.; ZHU, F.; LI, J.; YANG, H.; WEI, L.; LI, Q.; JIANG, J.; ZHANG, G.; ZHAO, Q. A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. Frontiers in Chemistry, v. 8, p. 1-16, 27 nov. 2020.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil. O projeto também foi apoiado pela CAPES, FAPT e UFT.

Capítulo 13

Desenvolvimento de materiais poliméricos aplicados à agricultura título

Emanuel Deitos Ribeiro¹

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza²

RESUMO

A indústria de sementes brasileira é uma das mais modernas do mundo, seja no que se refere à pesquisa para o desenvolvimento de novas cultivares, seja na estrutura de produção. E cada vez mais busca por excelência nas fases de pesquisa, produção e comercialização de sementes. Com um mercado doméstico estimado em aproximadamente R\$ 10 bilhões, o Brasil possui uma indústria de sementes bastante sólida e robusta, estando atrás apenas dos Estados Unidos e China. O arroz, no mercado de sementes, é um dos grãos mais cultivados mundialmente, além disso, apresenta-se na dieta básica de cerca de 2,7 bilhões de pessoas. Nesse sentido, o presente trabalho teve como propósito desenvolver sistemas poliméricos, utilizando polímeros sintéticos biodegradáveis e carboidratos, para serem aplicados no plantio de arroz, em diferentes funções. Os sistemas poliméricos foram sintetizados a partir da reticulação utilizando o tetraborato de sódio e um planejamento experimental L⁹. A capacidade de absorção de água e a influência do material no crescimento da semente de arroz e a capacidade de absorção de ureia foram estudadas, a fim, de se aplicar o material na regulação da umidade do solo e no controle da volatilização da amônia. Além disso, a biodegradabilidade das amostras no solo foi determinada usando o método respirométrico. Por fim, verificou-se a não aplicabilidade das amostras obtidas para os objetivos propostos, pois elas apresentaram uma degradação no solo muito rápida. Contudo, outras aplicações para os materiais, como filmes para revestimento para alimentos, podem ser pensadas, visto que não haverá contato com o solo, apenas após o descarte.

Palavras-chave: hidrogel; arroz; ureia.

¹ Ensino Médio, PIBIC-EM, Centro de Ensino Trabalhador Serviço Social da Indústria, emanueldribeiro@gmail.com.)

² Doutor em Química, Curso de Química, Universidade Federal do Tocantins, nelson.luis@hotmail.com.

INTRODUÇÃO

O arroz é um dos grãos mais antigos produzidos pelo homem (FORNASIERI FILHO; FORNASIERI, 2006). Tem como origem o Sudeste da Ásia, incluindo a China, Índia e Indochina. Continente no qual se localiza, atualmente, 58% da população mundial, sendo considerado o local que consome 90% da produção mundial de arroz (BASSINELLO, P. Z.; CASTRO, E. M., 2004).

No Brasil, o arroz foi introduzido durante o período de colonização, no século XVI, na Capitania de São Vicente, local próximo ao Rio São Francisco. As produções de arroz se estenderam pelo litoral brasileiro, tendo como principal localidade a região do Nordeste. No ano de 1820 surgiram as primeiras grandes plantações de arroz no Rio Grande do Sul, porém apenas em 1904 revelaram-se as lavouras empresariais focadas na produção e venda desse cereal (BASSINELLO, P. Z.; CASTRO, E. M., 2004).

O arroz, atualmente, está presente na dieta básica de metade da população do mundo. No Brasil, desempenha um importante papel, pois participa da alimentação base diária de diversas famílias (FERREIRA, C. M. et al., 2005). Isso se dá, pois esse grão é altamente energético, rico em proteínas, sais minerais (fosfato, ferro e cálcio) e vitaminas do complexo B (FORNASIERI FILHO; FORNASIERI, 2006).

De acordo com o SOSBAI (2018), o Brasil consome por volta de 32 kg/pessoa/ano de arroz. A maioria da produção desses grãos é classificada como longo-fino, caracterizado por ser mais solto quando preparado, possuindo alta qualidade de cozimento, dois atributos essenciais para o mercado brasileiro. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), levando em consideração a produção de arroz no Brasil, mais de 90% do produto nacional é o irrigado — sistema de irrigação que garante água para a lavoura durante todo o seu ciclo de desenvolvimento.

Conforme o Levantamento da Safra de Grãos, realizado pela CONAB, o Tocantins é o terceiro estado brasileiro com a maior produção de grãos, superado apenas pelo Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Na safra de 2017/2018, o índice de área de plantio de arroz irrigado foi de 106,8 mil hectares, tendo a produtividade de 5,4 t/ha (toneladas por hectare), inferiormente à média nacional de 7,5 t/ha (CONAB, 2018).

Tendo em vista a notória importância do arroz para a população, a safra desse cereal deve cumprir seu objetivo de produção. Como a popularidade do arroz vem crescendo ao longo do ano, consequentemente estando presente na nutrição base da sociedade, o seu plantio precisa favorecer a quantidade do abastecimento da população local. Para isso ocorrer, métodos agrícolas necessitam ser desenvolvidos como forma de aumentar a obtenção de produto. Entre os meios de favorecer a vida do arroz, se destaca a utilização de fertilizantes (SILVA, 2021). Além disso, para auxiliar no processo de irrigação, pode-se utilizar hidrogéis, que possuem a propriedade de controlar a umidade do solo.

Para ocorrer uma adequada produtividade de culturas de arroz, deve-se fomentar a disponibilidade de nutrientes para o crescimento da plântula. Como principal método de garantir a nutrição vegetal, define-se a presença de fertilizantes no solo, em destaque aos nitrogenados (REETZ, 2017). O nitrogênio é o componente responsável pelo aumento da área foliar da planta, uma vez que auxilia o vegetal em seu desenvolvimento, como: síntese proteica e produção de clorofila. O considerável papel do Nitrogênio se destaca pela formação de organelas celulares, em destaque o ácido desoxirribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA). Além disso, desempenham um importante papel nos recursos fisiológicos vegetais, como fotossíntese e respiração celular. Ademais, o crescimento da região foliar proporciona um acréscimo da eficiência de interceptação da radiação solar, portanto,

ampliando a taxa fotossintética. Consequentemente, o processo corrobora para a alta produtividade de grãos (JÚNIOR, 2021).

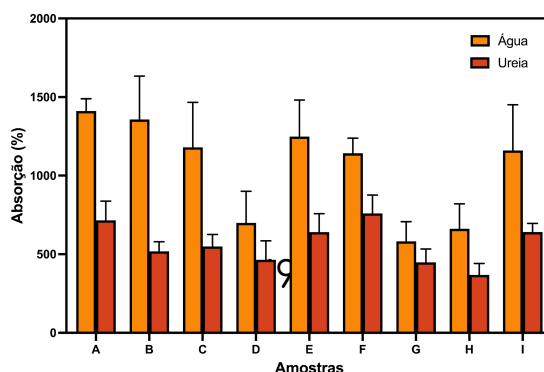
A ureia é o fertilizante de fonte nitrogenada mais utilizado no Brasil. Isso ocorre, pois, ao avaliar os aspectos econômicos e agrícolas, esse fertilizador apresenta um menor custo por unidade de Nitrogênio, além da facilidade de aplicação no campo. Ao avaliar a absorção de Nitrogênio pela planta, normalmente esse composto é absorvido na forma de amônio, porém dependendo da espécie vegetal pode ser absorvido na forma inorgânica (FERNANDES; SOUZA; SANTOS, 2018, p. 310- 375).

Nesse contexto, o objetivo do estudo foi desenvolver hidrogéis poliméricos para serem aplicados no cultivo de arroz. Para tal, realizou-se a reticulação de polímeros com tetraborato de sódio e analisou o material produzido, quanto a absorção de água, absorção de ureia, retenção de ureia no solo, biodegradabilidade e influência no crescimento do arroz.

DADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os valores experimentais da capacidade de absorção (água e ureia) dos hidrogéis obtidos através do planejamento experimental (A-I), a capacidade de absorção é denotada em porcentagem. O experimento A ($1411,48 \pm 77,9247\%$) e C ($1280,76 \pm 172,001\%$) apresentaram a maior média de absorção de água e ureia respectivamente. O experimento que obteve pior resultado foi o G para a água ($581,96 \pm 125,503\%$) e o H para a ureia ($448,17 \pm 85,0747\%$).

Figura 1. Capacidade de absorção de água e ureia dos experimentos do planejamento experimental.

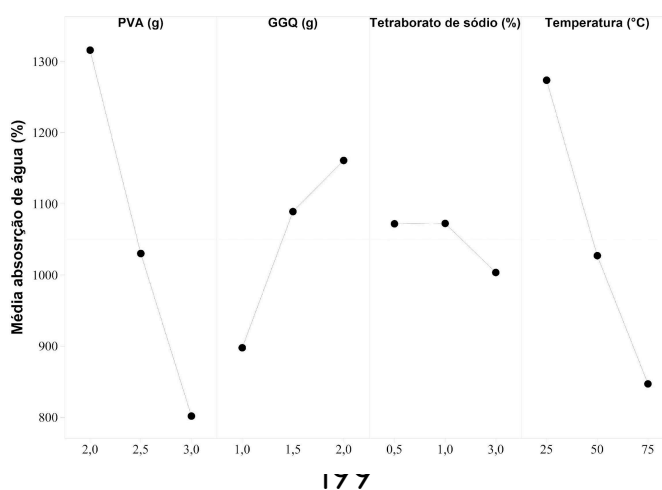


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 2 e 3 demonstram, respectivamente, para os experimentos de absorção de água e ureia, a influência de cada variável e a melhor combinação de níveis e variáveis, a fim de se obter a amostra com a maior capacidade de absorção. Assim, a melhor combinação de síntese para a absorção de água e ureia é 2,0g de PVA, 2,0 g GGQ, 1% de TBNa e 25 °C e 2,5 de PVA, 2,0 g GGQ, 0,5% TBNa e 25 °C, respectivamente. Entretanto, a melhor combinação de síntese para ambos os casos não estava dentro das amostras já produzidas, sendo então necessário realizar sua síntese. Assim, a síntese das amostras foi realizada, sendo a amostra relativa à absorção de água e ureia designada como M(ureia) e M(água), respectivamente. Os valores preditos pelo tratamento estatístico da capacidade de absorção de água e ureia foram, respectivamente, $1675,37 \pm 324,592\%$ e $850,131 \pm 127,002\%$.

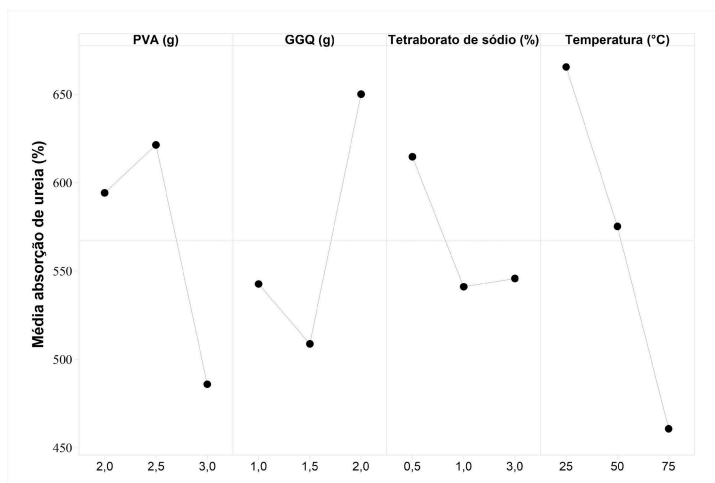
Na Figura 2 e 3 é possível observar como cada variável influencia na capacidade de absorção. Assim, em relação à absorção de água, é possível notar que o aumento da quantidade de PVA, TBNa e temperatura diminui a capacidade de absorção e que o aumento da quantidade de GGQ aumenta essa capacidade. Em relação à ureia, uma relação linear só foi observada na temperatura, quanto maior a temperatura, menor a capacidade de absorção.

Figura 2. Influência das variáveis para a absorção de água



Fonte: Elaborado pelo autor.

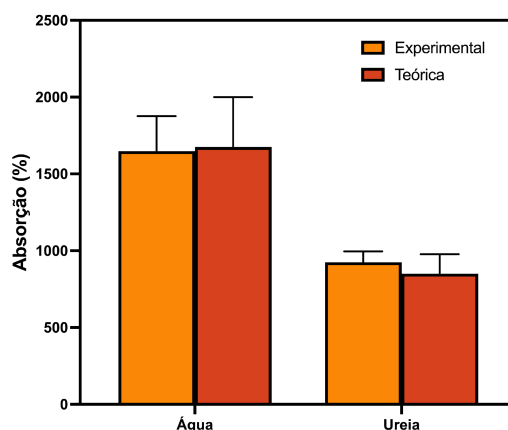
Figura 3. Influência das variáveis para a absorção de ureia



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4 apresenta a comparação do dado experimental e teórico relativo à capacidade de absorção de ureia e água. Observa-se que os valores são próximos, indicando que o planejamento experimental e o tratamento estatístico foram eficazes na predição do comportamento das amostras.

Figura 4: Comparação de resultados experimentais e preditos do experimento J.

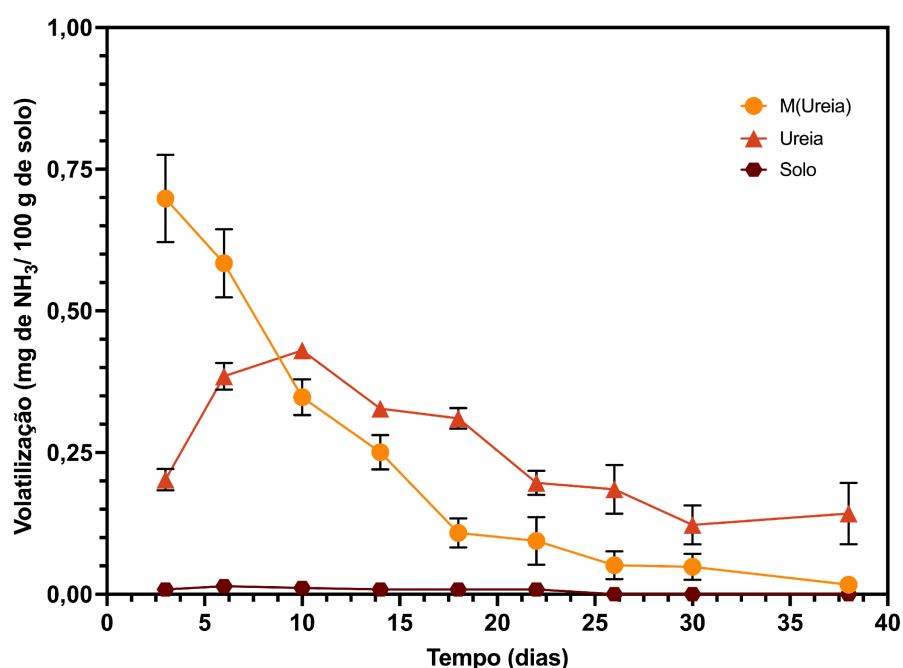


Fonte: Elaborado pelo autor.

A volatilização de NH_3 é a principal causa para a diminuição da

eficiência da utilização de nitrogênio, proveniente da ureia, quando aplicada sobre a superfície do solo, pelas plantas. A fim de minimizar essa perda, produtos têm sido misturados à ureia para inibir temporariamente a ação da urease. Nesse contexto, a Figura 5 demonstra o gráfico de volatilização da ureia aplicada em separado, em conjunto com o hidrogel e do solo (controle). Observa-se que o hidrogel não apresenta a capacidade de inibir a ação da urease e evitar a volatilização da amônia, uma vez que é identificada a volatilização no decorrer dos dias analisados.

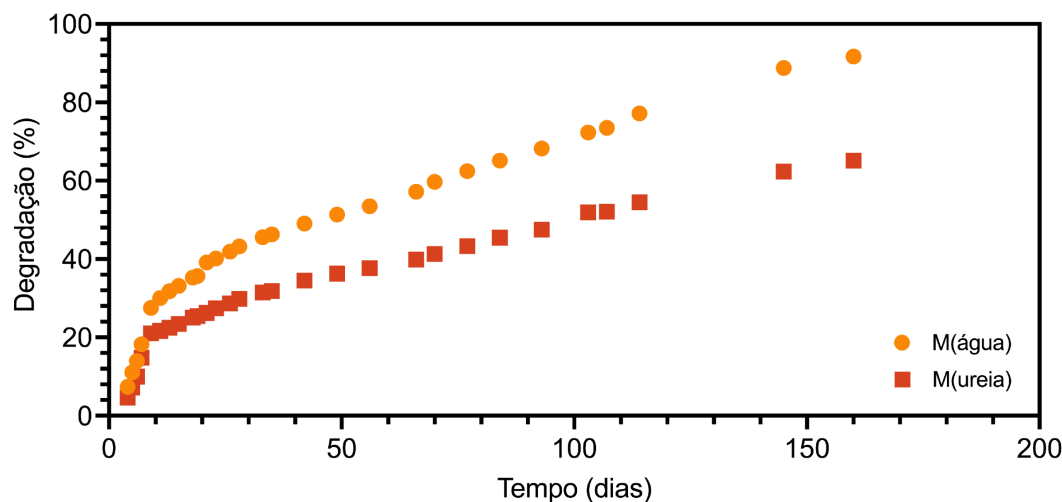
Figura 5. Gráfico de volatilização da amônia



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6 apresenta o gráfico de biodegradação das amostras M(água) e M(ureia). Em 10 dias de experimento, observa-se que mais de 20% de degradação de ambas as amostras. Ao final do experimento (160 dias), têm-se 91% de degradação de M(água) e 65% M(ureia), assim a primeira amostra apresentando uma maior biodegradabilidade.

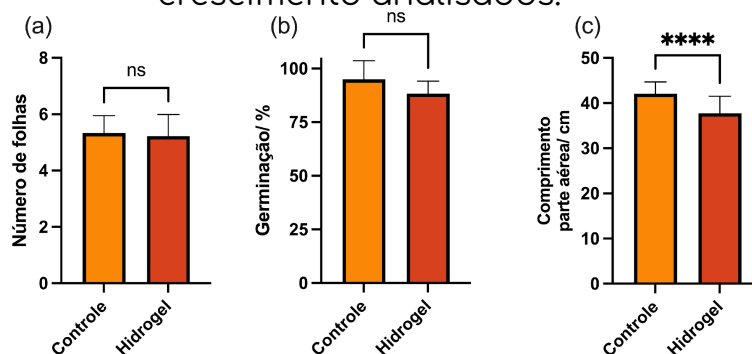
Figura 6. Gráfico de biodegradação das amostras

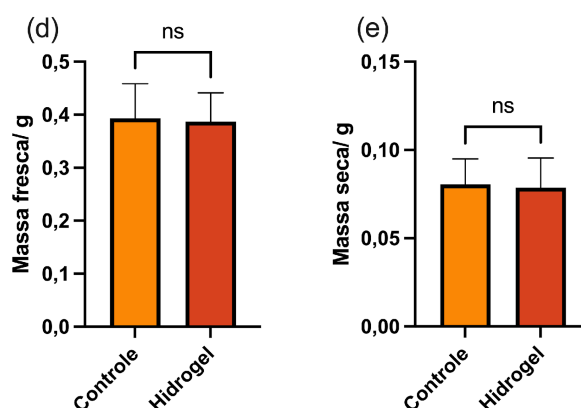


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 7 mostra os resultados referentes aos parâmetros fisiológicos de crescimento estudados: germinação, número de folhas, massa seca, massa fresca e comprimento da parte aérea. Em cada gráfico de colunas é apresentada a comparação do experimento entre a sem utilização do hidrogel (controle) e com o hidrogel. Os resultados estatísticos são apresentados na parte superior dos gráficos, indicando a não existência de diferença significativa entre as amostras (ns) e uma diferença significativa entre as amostras (****). Assim, em relação ao número de folhas, germinação, massa fresca e massa seca, é possível notar a inexistência de influência positiva do hidrogel. Uma influência negativa é observada no comprimento da parte aérea, diminuição de 9,56% em relação às médias.

Figura 7. Resultados estatísticos dos parâmetros fisiológicos e de crescimento analisados.





Fonte: Elaborado pelo autor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente projeto apresentou a síntese de amostras poliméricas utilizando o planejamento experimental L^9 e a reticulação do PVA e GGQ com o tetraborato de sódio. As amostras obtidas apresentaram excelentes valores de absorção de água e de ureia, o que poderia propiciar sua aplicação no controle de umidade do solo e na volatilização da amônia. Contudo, os ensaios de crescimento da cultura de arroz com os hidrogéis e o teste de volatilização da amônia mostraram que os materiais não são aplicáveis para tais fins, uma vez que não se observou uma melhora nos parâmetros fisiológicos de crescimento do arroz e nem uma diminuição da volatilização da amônia. Esses resultados negativos podem ser associados a um perfil rápido de biodegradação no solo das amostras, pois com a rápida degradação dos polímeros sua estrutura 3D é perdida, assim como as propriedades desejadas. Contudo, esses materiais podem ser utilizados em aplicações na qual não haja contato com o solo, como filmes para revestimento de alimentos.

REFERÊNCIAS

BASSINELLO, P. Z.; CASTRO, E. M. Arroz como alimento. Informe

Agropecuário, v. 25, n. 222, p. 101-108, 2004. Acesso em: 06 de maio de 2024.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento de safra brasileira de grãos. 12º levantamento. Brasília: CONAB, p. 64 – 71, 2018. Acesso em: 05 de março de 2024

FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R; SANTOS, L. A. Nutrição Mineral de Plantas – 2a Edição. Viçosa, MG, 2018, p. 310-375. Acesso em: 07 de junho de 2024.

FERREIRA, C. M. et al. Qualidade do arroz no Brasil: evolução e padronização. Embrapa arroz e feijão Santo Antônio de Goiás, 2005. Acesso em: 06 de maio de 2024.

FORNASIERI FILHO, D.; FORNASIERI, J. L. Manual da cultura do arroz. Jaboticabal: Funep, p. 589, 2006. Acesso em: 06 de maio de 2024.

JÚNIOR, F. J. C. Fertilizantes nitrogenados com diferentes fontes de polímeros na cultura do arroz. Universidade Federal de Uberlândia, 2021. Acesso em: 07 de junho de 2024.

REETZ, H. F. Fertilizantes e seu uso eficiente. São Paulo, ANDA, 178 p. 2017. Acesso em: 07 de junho de 2024

SILVA, P. A. Substituição da nutrição amoniacal pela nítrica para plantas de arroz e feijão. Viçosa, MG, 2021. Acesso em: 07 de junho de 2024

SOCIEDADE SUL – BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO (SOSBAI). Arroz irrigado: Recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. Farroupilha: Palotti, p. 205, 2018. Acesso em: 06 de maio de 2024

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Tocantins – FAPT e Secretaria da Agricultura, Pecuária e Aquicultura – SEAGRO, Edital Pesquisa Agropecuária - AGROTINS.

Capítulo 14

DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPOSTOS PARA PROCESSOS QUÍMICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

Sidynaldo Medeiros de Matos¹

Patrícia Martins Guarda⁽²⁾

Emerson Adriano Guarda⁽³⁾

RESUMO

A água é o recurso natural mais abundante em nosso planeta, está presente nos ecossistemas e é essencial para nossa sobrevivência. Seu uso está presente em várias atividades, seja nas indústrias, fornecimento de energia, uso doméstico, agricultura e outros. Nos efluentes dessas indústrias são encontradas altas concentrações de íons sulfato, decorrente principalmente de atividades da mineração e indústria têxtil. Portanto neste trabalho foi utilizado o acetato e cloridrato de quitosana como adsorvente para tratamento de sais de cálcio e magnésio presentes em água potável. A metodologia aplicada consistiu em: titulação da amostra, análise de infravermelho, ensaios de adsorção, planejamento experimental e estatística dos dados dos testes com os adsorventes na água dura analisando a influência dos parâmetros: massa do adsorvente (g/l) e tempo de contato (min) na adsorção. A partir das respostas obtidas com ensaios de adsorção verificou-se que efetivamente o acetato e cloridrato de quitosana não demonstraram uma eficiência significativa com o planejamento experimental realizado.

Palavras-chave: Adsorção; Quitosana; descontaminação de água.

¹ Graduado em Engenharia Ambiental, Pibic/CNPq, Universidade Federal do Tocantins, sidynaldo.medeiros@mail.uft.edu.br.

(2) Doutora em Biotecnologia e Biodiversidade, docente do curso de Eng. de Alimentos, Universidade Federal do Tocantins.

(3) Doutor em Química Orgânica, docente do curso de Eng. Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, emersonprof@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

A água é a principal fonte de vida existente na terra, uma vez que atende as necessidades básicas de todos os seres humanos e ecossistemas existentes, além de ser primordial em todo o processo de atividades industriais. A crescente demanda dos recursos hídricos vem afetando sua quantidade e qualidade. Um dos fatores primordiais é a sua qualidade, que pode ser prejudicada pelo excesso de íons cálcio (Ca^{+2}) e magnésio, características da dureza da água, que, ao se acumularem, podem formar depósitos indesejáveis e danificar equipamentos industriais, como caldeiras e trocadores de calor, por meio de incrustações e corrosão. Esse fenômeno é particularmente problemático em indústrias químicas, que necessitam de água tratada para garantir a eficiência e longevidade de seus processos. Tradicionalmente, a troca iônica tem sido o método predominante para mitigar a água dura; no entanto, métodos alternativos, como a adsorção com materiais biodegradáveis, estão sendo explorados (SILVA E BRUNELA, 2015).

O processo de adsorção é caracterizado pela habilidade que sólidos porosos possuem de reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas de um componente presente em uma mistura, separando assim os componentes dessa. Considerando o sistema solvente/sólido/soluto, a adsorção pelo sólido do soluto contido na fase fluida resulta de uma de duas propriedades características desse sistema ou da combinação das duas. As forças atuantes serão: repulsão entre o soluto e o solvente e a afinidade específica entre o soluto e sólido (GUELFÍ E SCHERR, 2007).

A capacidade de adsorção é afetada por diversos fatores entre eles o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato da mistura, o pH da solução, massa do adsorvente, estrutura molecular, natureza do solvente, granulometria do adsorvente, solubilidade do soluto, também podem influenciar em mesmo grau no processo de adsorção, a

temperatura e o gradiente de (GADD, 2009).

A adsorção a base de quitosana pode se mostrar como uma opção econômica e ecologicamente correta para o tratamento de efluentes e águas residuárias e até mesmo como bioadsorventes na remoção de poluentes. Este composto é abundante na natureza, biodegradável, não tóxico, com baixo índice de formação de lodo e de baixo custo, características que se sobrepõem aos produtos inorgânicos (VAZ et al., 2010).

Este estudo busca produzir e aplicar um produto orgânico a base de quitosana, para a adsorção de sais de cálcio e magnésio, que dão a característica de dureza na água, analisando sua eficiência quantitativa de remoção e investigando a influência dos valores ótimos de quantidade de massa do adsorvente (g/l) e tempo de contato (min) para sua melhor aplicabilidade.

MÉTODO E MATERIAIS

A metodologia aplicada foi realizada através do preparo de formulações a base de quitosana, com a finalidade de potencializar o caráter adsorvente e sua capacidade de coagulação/floculação na remoção de contaminantes em águas.

Os testes foram realizados no Campus Universitário de Palmas, da Fundação Universidade Federal do Tocantins (UFT), no Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis (LAPEQ). Algumas formulações já se encontram disponíveis no laboratório, obtidas em trabalhos anteriores.

Para os testes de remoção de contaminantes, constituíram da utilização de amostras de água, preparadas com valores conhecidos de concentração de sais de cálcio e magnésio (dureza). A eficiência de remoção se dará por testes de adsorção, e qualidade da água conforme seu enquadramento e utilização.

Formulação e Preparo dos Adsorventes

A obtenção dos produtos aplicados no estudo foi uma adaptação da metodologia apresentada por Saboia (2017) que utilizou biomassas que tiveram suas características adsorventes potencializadas através da ativação por acetato.

Nos estudos foram produzidos o acetato e o cloridrato, utilizando quitosana industrial seca da marca Polymar disponível no laboratório, na proporção de 10,0 g de biomassa dispersa em 500 ml de ácido acético diluído (1%) e ácido clorídrico.

Essas misturas foram agitadas em média a 400 RPM durante 24 horas a temperatura de 60° C em aquecedor e agitador magnético marca FISATOM, modelo 753A, com a finalidade de aumentar a reatividade dos grupos funcionais.

Posteriormente ao processo de agitação obteve-se uma massa de adsorvente retida no fundo do béquer, e esta foi submetida a um período de repouso para atingir a temperatura ambiente, logo após foi feita a trituração da massa, com almofariz e um liquidificador da marca Philips Walita modelo R12101 a fim de diminuir o tamanho das partículas aumentando a superfície de contato no tratamento.

Preparação da Amostra de Água Dura

A amostra de água dura, a amostra foi criada em laboratório para melhor avaliação dos resultados. Na obtenção da água bruta, foram pesados 5 g de Cloreto de Cálcio Anidro e 5 g de Sulfato de Magnésio e ambos os compostos foram diluídos em 500 ml de água destilada em um balão volumétrico de vidro, e misturados para a obtenção de 1L de solução.

Ensaio de Adsorção

Os ensaios utilizando as formulações de quitosana tiveram como referência a metodologia aplicada por Moreira (2010) ocorrendo da seguinte forma:

Foram medidos 50 ml da amostra de água bruta, contaminada com concentração conhecida de Cálcio e Magnésio, e armazenadas em um béquer de 200 ml para realização do tratamento. Em seguida foram adicionados para cada amostra a quantidade de adsorvente determinada no planejamento experimental. A amostra foi agitada em temperatura ambiente, utilizando aquecedor e agitador magnético da marca FISATON e modelo 753 A, a 400 RPM (mistura rápida). Os tempos de agitação foram determinados no planejamento experimental. Após agitação a mistura é deixada em repouso por um período de 20 minutos, logo depois o material é filtrado e armazenado em recipiente plástico. A análise da água foi feita por titulação para determinação da concentração de Ca e Mg. Foram feitas aferições de pH das amostras após o tratamento, a fim de comparação com o pH da amostra bruta, utilizando pHmetro de bancada.

Planejamento Experimental

O planejamento experimental utilizado foi o delineamento composto centra rotacional (DCCR) e os resultados foram avaliados pelo método análise de variância (Anova), por meio do software: Protimiza Experimental Design. Os parâmetros definidos para avaliar as adsorções foram: quantidade de massa de adsorvente e o tempo de contato.

Análise Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho da quitosana pura e após a formação do acetato e cloridrato de quitosana foram obtidos utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho, em espectrômetro modelo FTIR CARY 630 da marca Agilent Technologies, com faixa de varredura de 800 a 3500 cm^{-1} .

Ensaio de Adsorção com Acetato e Cloridrato de Quitosana

Os ensaios utilizados tiveram como referência a metodologia aplicada por Moreira (2010) e ocorreram da seguinte forma:

Foram medidos 50 ml da amostra de água bruta e armazenadas em um erlenmeyer de 200 ml para realização do tratamento. Em seguida foram adicionados para cada amostra a quantidade de adsorvente determinada no planejamento experimental. A amostra foi agitada em temperatura ambiente, utilizando a incubadora com agitação orbital da marca Tecnal a 100 RPM modelo TE- 4200. Os tempos de agitação foram determinados no planejamento experimental. Após agitação a mistura foi deixada em repouso por um período de 20 minutos, logo depois o material foi filtrado e armazenada em recipiente plástico. Por fim, realizou-se a análise de dureza da água, a amostra foi titulada com EDTA 0,0125M, em seguida foram anotados os volumes gastos em ml do titulante para determinação da concentração de Ca/Mg.

Foram feitas aferições de pH das amostras após o tratamento, a fim de comparação com o pH da amostra bruta, utilizando pHmetro, da marca HANNA e modelo HI 111.

Eficiência de Remoção do Cálcio e Magnésio

A fim de determinar a eficiência dos adsorventes obtidos, na remoção de Ca/Mg, utilizou-se a equação 1:

$$Ef (\%) = ((CI-CF)/CI) *100 \text{ (Eq.1)}$$

Onde:

Ef = Eficiência de Remoção de Ca/Mg, para cada amostra (%);

CI= Concentração Inicial de Ca/Mg (g/l);

CF= Concentração Final de Ca/Mg (g/l).

Planejamento e Estatística dos Dados de Teste do Acetato e Cloridrato de Quitosana no Tratamento de Água Dura.

Nesse estudo utilizou-se o planejamento experimental para quantificar as amostras a serem preparadas, com as variáveis: tempo de contato e massa do adsorvente, tendo como variável de resposta para o planejamento a porcentagem de remoção da dureza. Para verificar a interação entre os fatores foi realizado um Delineamento

Composto Central Rotacional (DCCR), $r \cdot (2^k + 2 \cdot k) + c\rho = 1 \cdot (2^2 + 2 \cdot 2) + 4 = 12$, totalizando 12 ensaios. A Tabela 1 mostra os intervalos utilizados no planejamento experimental.

Tabela 1 - Valores utilizados no DCCR para as três variáveis

Variáveis	Unidades	-1,41	-1	0	1	1,41
Tempo	min	9,3	18	39	60	68,7
Massa	g	0,48	0,6	0,9	1,2	1,32

DADOS E DISCUSSÃO

Durante o trabalho, verificou-se que a quantidade de solução de Ca/Mg (água dura 1) não era o suficiente para os 12 testes, realizou-se nova confecção da solução, chamada de água dura 2. A Tabela 2 mostra as características da amostra da água dura, após seu preparo no laboratório foram medidos o pH e suas concentrações de Ca/Mg inicial.

Tabela 2- Características da Água Dura Criada no Laboratório.

Amostras	Concentração de Ca/Mg (g/L)	pH
Água dura 1	6,625	6,73
Água dura 2	6,875	8,12

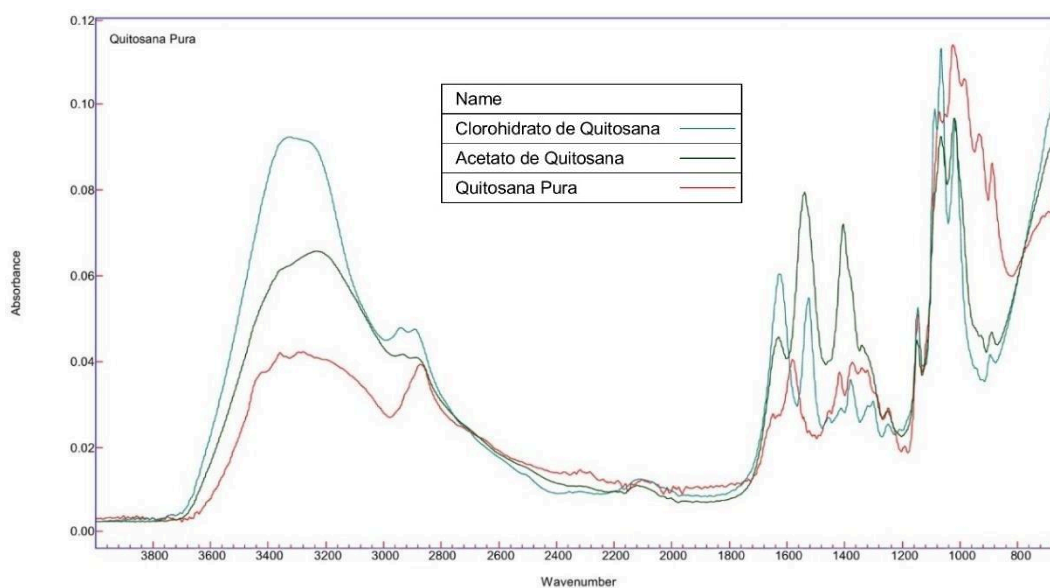
O valor de pH da amostra, mostrado na tabela 2, apresenta-se maior que a faixa ideal de trabalho da quitosana, segundo Gonçalves et al. (2008) e Kimura et al. (1999), que observaram em seus estudos com corantes reativos e corante alimentício, que a quitosana tem um maior potencial de adsorvente em meio ácido, variando entre 2,0 e 6,5. Isso acontece porque em meio alcalino ocorre a redução no número de grupos $-NH_3^+$ da quitosana.

Espectroscopia no Infravermelho para o Acetato e Cloridrato de Quitosana

Os espectros de infravermelho do acetato e cloridrato de quitosana foram comparados ao da quitosana pura para determinar sua composição química, como mostra a Figura 1.

Os picos entre 3500 e 3200 cm^{-1} das bandas de estiramento dos espectros das amostras são atribuídos às vibrações de estiramentos dos grupos funcionais O-H e/ ou N-H, assim como as ligações de hidrogênio intermoleculares das cadeias do polissacarídeo. As amostras de acetato e cloridrato de quitosana apresentam maior energia do %Transmitância que a amostra de quitosana devido ao índice de hidratação destas amostras.

Figura 1: Espectros de infravermelho dos adsorventes utilizados no trabalho.

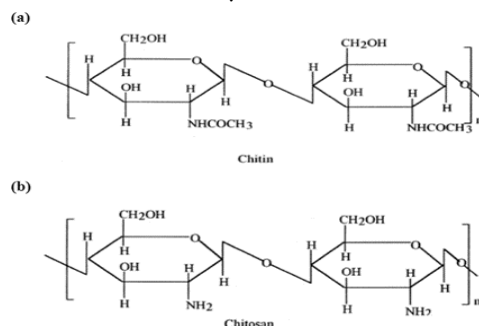


O pico 3030 cm^{-1} , geralmente está relacionado às vibrações de estiramento de ligações C-H em anéis aromáticos, que são típicos em compostos com estruturas cíclicas conjugadas. Na região de 3500 - 3070 cm^{-1} , que estão associados às vibrações de estiramento da ligação NH_2 de amidas primárias.

O estiramento simétrico e assimétrico dessas ligações ocorre nessa região devido à natureza da ligação NH_2 presente na estrutura química da Quitosana (Figura 2). Esses grupos amina podem sofrer

protonação (formação de NH_3^+), processo comum quando a quitosana é dissolvida no meio ácido.

Figura 2: Estrutura da quitina (a); e após desacetilação tem-se a quitosana (b) (KUMAR & MAJETI, 2000).



As bandas $1700 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, são características da vibração de estiramento da ligação dupla $\text{C}=\text{O}$ presente no grupo amida, a ativação em meio ácido também promove a protonação dos grupos amida, o que pode resultar em uma alteração na posição do pico de absorção. Essas modificações têm implicações importantes para as propriedades da quitosana, como solubilidade e capacidade de interação com outras substâncias.

As regiões de $1.600 - 1.550 \text{ cm}^{-1}$ também é associado à deformação angular simétrica do NH_2 é uma das marcas que indica a funcionalidade dos grupos amina na estrutura da quitosana, fundamentais para suas aplicações em processos de adsorção, biocompatibilidade, e reatividade química. Aproximadamente entre 1500 a 600 cm^{-1} fornece informações detalhadas sobre as deformações nas suas ligações de $\text{C}-\text{O}$ (álcoois e éteres), $\text{C}-\text{N}$ (aminas), $\text{C}-\text{C}$ (ligações simples) e $\text{C}-\text{X}$ (halogênios e outros elementos).

Análise de Interação da Massa do Adsorvente e Tempo de Contato no Processo de Adsorção.

O planejamento experimental foi elaborado com a finalidade de observar se o tempo de contato e massa de adsorvente influenciam ou não na variável de resposta. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos no planejamento experimental, os valores reais e codificados e os

resultados obtidos após os períodos de adsorção, para o estudo da influência dos fatores na eficiência de remoção do sulfato na água pelo acetato e cloridrato de quitosana. Na Tabela 4 são apresentados os resultados de pH, concentração e a porcentagem de remoção obtidos nos diferentes testes.

Tabela 3: Planejamento experimental com variáveis reais e codificadas e o resultado da adsorção.

Ensaio	Tempo(min) Massa(g)		Tempo(min) Massa(g)		Conc. final de Ca/Mg (g/L)	
	Variáveis Codificadas	Variáveis Reais			Acetato	Cloridrato
1	-1	-1	18	0,60	6,500	6,625
2	1	-1	60	0,60	5,250	6,125
3	-1	1	18	1,20	6,250	5,750
4	1	1	60	1,20	6,625	6,625
5	-1,41	0	9,30	0,90	6,625	6,625
6	-1,41	0	68,70	0,90	6,375	6,125
7	0	-1,41	39	0,48	6,750	6,875
8	0	-1,41	39	1,32	6,750	6,875
9	0	0	39	0,90	6,625	6,875
10	0	0	39	0,90	6,000	6,875
11	0	0	39	0,90	6,250	6,250
12	0	0	39	0,90	6,250	6,250

Fonte: Autor,2024.

Tabela 4: Resultados de pH e percentual de remoção de dureza dos diferentes tipos de quitosana funcionalizada.

			Acetato de Quitosana		Cloridrato de Quitosana	
Ensaio	Variáveis		pH1*	Remoção De Dureza (%)	pH2*	Remoção De Dureza (%)
	Tempo (min)	Massa (g)				
1	18	0,60	5,87	1,92%	3,71	0%
2	60	0,60	5,75	26,2%	3,79	8,2%
3	18	1,20	5,86	6%	3,60	15,2%

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

4	60	1,20	5,83	0%	3,09	0%	
5	9,3	0,90	5,84	0%	3,26	0%	
6	68,7	0,90	5,88	3,92%	3,33	15,2%	
7		39	0,48	6,00	1,85%	3,60	0%
8		39	1,32	5,88	1,85%	3,14	0%
9		39	0,90	5,97	3,77%	3,25	0%
10		39	0,90	5,89	14,6%	3,32	0%
11		39	0,90	5,92	10%	2,36	10%
12		39	0,90	5,91	10%	2,38	10%

*pH após o processo de adsorção.

Fonte: Autor, 2024.

Para as análises na titulação, todas as amostragens foram filtradas com a finalidade de não se ter nenhum resto da quitosana, em seguida foram diluídas a 50 vezes com água ultrapura, devido a alta concentração de Ca/Mg presente. Para a obtenção de volume gasto, no titulado foram adicionados 1 ml de solução tampão de amônia (NH₄Cl/NH₄OH), um indicador Negro de Eriocromo T e em seguida foi titulado com EDTA de concentração 0,0125 M.

Ao total foram analisadas 26 amostras, 12 com o tratamento de acetato, 12 com o cloridrato e mais 2 da água bruta para se obter a concentração, o que é mostrado na Tabela 3 e 4.

Com a análise da variável resposta na Tabela 4, verificamos uma baixa eficiência de remoção por adsorção das amostras.

O experimento 2, com Acetato de Quitosana, obteve a maior remoção dos sais, 26,2%, o mesmo acontece para o experimento 3 do Cloridrato de Quitosana, que obteve 15,2% de remoção. Deve se notar a mudança do pH de 6,73 a 3,60 após o tratamento por Cloridrato de Quitosana, demonstrando o caráter ácido desse adsorvente. Os experimentos retiraram uma certa quantidade da concentração de 6,625 g/L da água dura 1. Com relação aos testes da água dura 2 com concentração de 6,875, se destaca os pontos 11 e 12, em que ambos os adsorventes obtiveram a mesma concentração de 6,250, com o

diferencial do tempo de contato.

Os ensaios feitos pelo Acetato obtiveram algum grau de remoção dos sais em quase todos os experimentos com exceção dos experimentos 4 e 5, se destacando por remover mais sais em comparação com o Cloridrato, que obteve sucesso de remoção nos pontos 2, 3, 6, 11 e 12.

Nos experimentos 4 e 5, de ambos os adsorventes, não tiveram efeitos estatisticamente significativos na remoção da dureza na água.

As duas amostras de água inicial para o tratamento com adsorvente apresentavam concentração elevada de 6625 mg/L e 6875 mg/L de Ca/Mg. Conforme a legislação Brasileira, os valores que foram encontrados, nenhum se encaixa no limite máximo permitido pela portaria após o tratamento com adsorvente, pois o permitido é de 300 mg/l em água para consumo humano.

De acordo com Chaves (2009) a utilização da quitosana como adsorvente possui vantagens e desvantagens, entre as desvantagens ele cita o fato de que a capacidade de adsorção dependerá da origem do material polissacarídico.

A grande variação das águas residuais encontradas deve levar em consideração o tipo de polissacarídeo a ser utilizado, haja vista que alguns materiais possuem maiores ou menores afinidades com um ou outro poluente. Isso acarreta diferentes resultados para uma substância se adsorver a um determinado polissacarídeo. (Chaves, 2009, p. 27).

Através das respostas obtidas no planejamento foram calculados os coeficientes de regressão apresentados nas Tabelas 6 e 7. Na qual apresenta os efeitos que são significativos no intervalo de confiança de 5% para a eficiência de remoção da dureza, pelo acetato e cloridrato de quitosana.

Tabela 6: Coeficientes de regressão para a Eficiência de Remoção

Acetato.

Nome	Coeficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	6,28	0,19	33,76	0,0000
X ₁	-0,15	0,13	-1,17	0,2874
X ₁ ²	-0,01	0,15	-0,05	0,9594
X ₂	0,14	0,13	1,07	0,3262
X ₂ ²	0,12	0,15	0,80	0,4560
X ₁ * X ₂	0,41	0,19	2,18	0,0717

$$Y_1 = 6,28 - 0,15 x_1 - 0,01 x_1^2 + 0,14 x_2 + 0,12 x_2^2 + 0,41 x_1 x_2$$

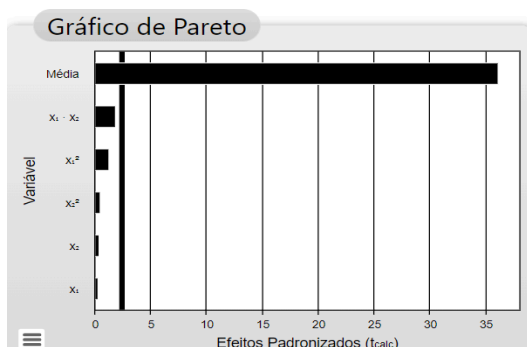
Tabela: 7 Coeficientes de regressão para a Eficiência de Remoção Cloridrato

Nome	Coeficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	6,56	0,18	36,15	0,0000
X ₁	-0,04	0,13	-0,32	0,7574
X ₁ ²	-0,18	0,14	-1,25	0,2571
X ₂	-0,05	0,13	-0,37	0,7275
X ₂ ²	0,07	0,14	0,49	0,6416
X ₁ * X ₂	0,34	0,18	1,89	0,1071

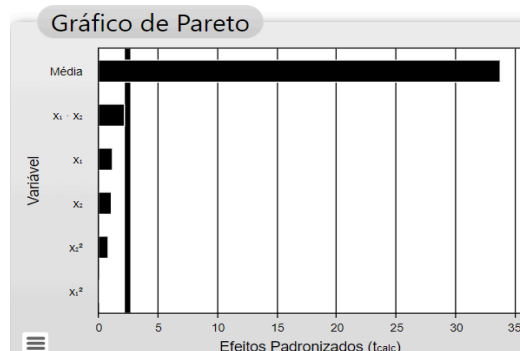
$$Y_1 = 6,56 - 0,04 x_1 - 0,18 x_1^2 - 0,05 x_2 + 0,07 x_2^2 + 0,34 x_1 x_2$$

O gráfico de Pareto do acetato (A) e cloridrato (direita) mostra as variáveis em ordem de importância para o modelo de regressão. A linha vertical mostra os coeficientes que são significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Figura 3: Gráfico de Pareto para os experimentos com Acetato (A) e Cloridrato (B).



(A)



(B)

As barras horizontais neste gráfico são criadas com os valores dos efeitos, e essas barras incluem uma descrição que indica o quanto cada efeito contribui para a redução de sulfato na água quando se utiliza acetato e cloridrato de quitosana. Os valores que estiverem à direita da linha ($p=$) representam os efeitos estatisticamente significativos.

De acordo com o Diagrama de Pareto, observa-se que os fatores de estudo, massa do adsorvente e tempo de contato, não tiveram efeitos estatisticamente significativos na remoção do sulfato na água. Vale ressaltar que no estudo do acetato e cloridrato de quitosana tanto os efeitos lineares, como o quadrático, não foram significativos.

A partir das variáveis significativas, efetuou-se uma análise de variância (ANOVA) a um nível de 5% de significância que é apresentada nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Análise de Variância (ANOVA) Acetato.

Fonte da Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc	p-valor
Regressão	1,1	5	0,2	1,6	0,29257
Resíduos	0,8	6	0,1		
Falta de Ajuste	0,6	3	0,2	3,2	0,18430
Erro Puro	0,2	3	0,1		
Total	1,9	11			

$R^2=57,00\%$

Tabela 9 - Análise de Variância (ANOVA) Cloridrato.

Fonte da Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	p-valor
Regressão	0,8	5	0,2	1,2	0,41165
Resíduos	0,8	6	0,1		
Falta de Ajuste	0,4	3	0,1	1,0	0,49223
Erro Puro	0,4	3	0,1		
Total	1,6	11			

$R^2=49,84\%$

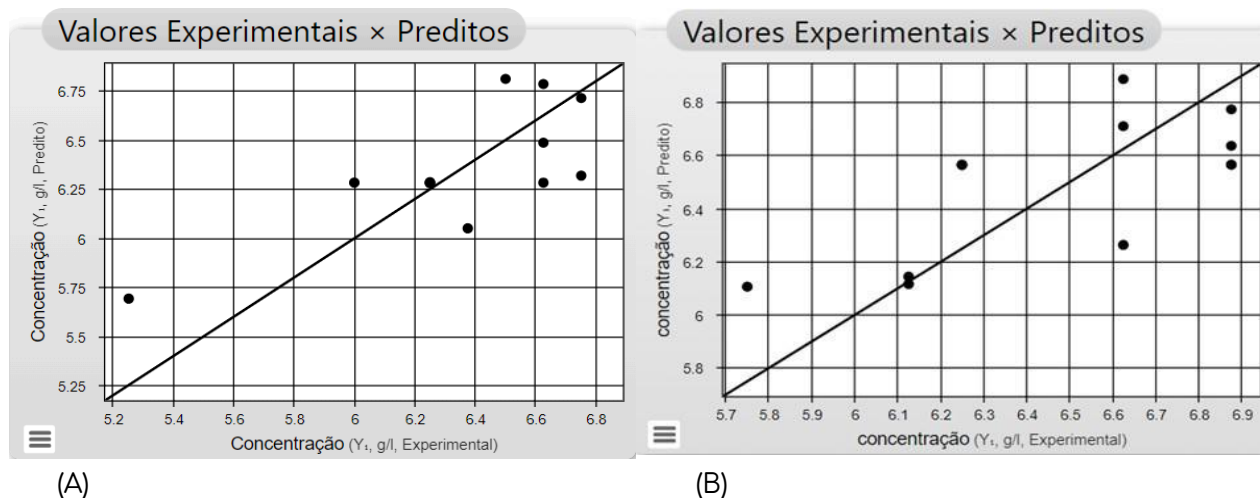
A resposta Eficiência de remoção, o R^2 no acetato foi de 57,00% e no cloridrato foi de 49,84%, ou seja, 57,00% e respectivamente 49,84% dos dados foram bem representados pela regressão (Tabela 8 e 9, figura 3 e 4).

A regressão não foi consideravelmente significativa ($p < 0,00056$), com uma falta de ajuste também com significância, como mostrado na tabela 3.

Analizando os valores obtidos de concentração na Tabela 3, observa-se que o modelo não apresentou regressão significativa, ou seja, o modelo pode ser utilizado para descrever a tendência dos resultados obtidos, com limitações para fins preditivos.

A linearidade do modelo valores preditos, está representado pela reta, já os pontos na figura representam os valores observados dos experimentos de adsorção.

Figura 4: Valores Observados x Preditos do Acetato (A) e do Cloridrato (B).



Analisando os valores dos desvios na Figura 4, observa-se que os valores encontrados, encontram-se distantes da linha reta de tendência, confirmando que os modelos propostos não descrevem bem os dados experimentais do estudo.

Mesmo sem um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, estes podem ser utilizados para gerar uma superfície de resposta, e assim obter ou não as faixas ótimas do processo. Devido a falta de ajuste experimental de modelo optou-se por não mostrar os gráficos de superfície de resposta.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das respostas obtidas com ensaios de adsorção, verificou-se que efetivamente o acetato e cloridrato de quitosana demonstraram alguma eficiência, mesmo que baixa, com o planejamento experimental realizado. O estudo obteve os melhores resultados de remoções de Ca/Mg na água em 26,2% com o acetado e 15,2% com o cloridrato. Maiores remoções podem ter sido limitadas pelas altas concentrações de sais da solução inicialmente preparada. Sugere-se que outros trabalhos com o cloridrato e acetato sejam feitos, ampliando a faixa das variáveis com melhores efeitos.

Os fatores estudados indicaram que tanto a massa do adsorvente quanto o tempo de contato com a solução interferem substancialmente

nas respostas de remoção.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888/2021 da Vigilância e Qualidade da Água. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 4 set. 2024.

CHAVES, JOSÉ ALBERTO, PESTANA. Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. 2009. Tese de doutorado (Doutorado em química analítica)- Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós- Graduação em Química, Paraíba, 2009.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. Métodos e técnicas de tratamento de água. [S.l: s.n.], 2005.

GADD, G. F. Bioaccumulation and biosorption efficacy of *Trichoderma* isolate SP2F1 in removing copper from aqueous solutions. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 84, p. 13, 2009.

GONÇALVES, JANAINA O., et al. Uso de quitosana no tratamento de águas contaminadas com corante alimentício. *Conhecimento sem Fronteiras - XVII Congresso de Iniciação Científica X Encontro de Pós Graduação*, 2008.

GUELFÍ, L. R.; SCHEER, A. P. Estudo de adsorção para purificação de misturas na indústria petrolífera. 2007. 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

KUMAR, R., MAJETI, N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* v.46, n. 1-27. 2000.

SILVA, Brunela P. et al. ADSORÇÃO DE ÍONS CÁLCIO (Ca) PROVENIENTES DA ÁGUA DURA EM MATERIAIS CELULÓSICOS.

VAZ, L. G. L., KLEN, M. R. F., VEIT, M. T., SILVA, E. A., BARBIERO, T. A.,

BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluentes de galvanoplastia. *Eclética Química*, Vol. 35, nº 4. 2010.

AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil e do Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e de Biocombustível – LAPEQ.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

Capítulo 15

OBTENÇÃO DE SAIS DE LÍTIO A PARTIR DA ÁGUA DO MAR COM O USO DE BIOGÁS

Rafael Pereira Marques¹
Adão Lincon Bezerra Montel²

RESUMO

Neste trabalho, pretendeu-se investigar a viabilidade de obtenção de lítio a partir da água do mar por meio da reação do lítio dissolvido com gás sulfídrico (H_2S) de origem biogênica presente no biogás. Após os testes iniciais, foi concluído que a metodologia não é viável devido à baixa reatividade e baixa concentração dos íons de lítio, mesmo quando a matriz utilizada para reação era o sal marinho em lugar da água do mar. Após essa etapa, foi decidido testar uma metodologia alternativa de extração de lítio da água do mar por meio da precipitação na forma de um inossilicato, o espumodênio. Os resultados indicaram que a metodologia permitiu obter não apenas o lítio, mas também espécies de interesse comercial para fertilização na agricultura tais como boro, manganês e potássio sendo, entretanto, necessário a utilização do sal marinho para atingir concentração suficiente. A metodologia desenvolvida possui potencial para obtenção de espécies de interesse comercial, possui baixo custo e é de fácil execução, mas a caracterização do sólido obtido e a aplicação na agricultura exigem estudos específicos.

Palavras-chave: Lítio, Água do Mar, Biogás.

¹ Graduando em Engenharia Elétrica, Pibic/FAPT, Universal Federal do Tocantins, rafael.marques1@mail.uft.edu.br.

² Doutor em Química, Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Tocantins, montel@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

O lítio é um dos metais mais leves com uma densidade de $0,54 \text{ g.cm}^{-3}$, apenas um pouco superior à metade da densidade da água. Embora seja o 35º elemento mais abundante na natureza, ele é obtido principalmente a partir da minerais do grupo silicatos tais como o espumodênio $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ e a lepidolita, $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$ (Lee, 1999). A produção mundial de lítio aumentou de aproximadamente 82.500 toneladas em 2020 para cerca de 100.000 toneladas em 2022, puxada principalmente pela produção de baterias de íon-lítio. (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2022). Tal demanda levanta a questão se há fontes alternativas de lítio e se tal extração é comercialmente e industrialmente viável. Uma fonte que vem sendo investigada como possível alternativa para fornecimento de lítio é a água do mar. Estima-se que existam 5.000 vezes mais lítio nos oceanos do que nas reservas terrestres. O trabalho desenvolvido tem como objetivo então descobrir a viabilidade de tal extração, a partir de processos químicos realizados em laboratório.

MÉTODO E MATERIAIS

Primeiramente, foi desenvolvido o reator de biogás, um sistema de decomposição anaeróbica de biomassa semelhante ao UASB ("Upflow Anaerobic Sludge Blanket") com um recipiente para estocagem da água marinha (natural ou uma solução simulada da mesma). Tal reator recebeu o recipiente para estocagem de água marinha, ou o sal marinho dissolvido ou não. A água foi estocada com um sistema de conexão para purgar as amostras com o biogás. (Figura 01) Com essas considerações, as operações foram revertidas para um ambiente laboratorial.



Figura 01. Sistema usado para avaliar a precipitação de sais de lítio com o uso de biogás de água marinha. (A) Sistema de geração de biogás a partir da biomassa. (B) Sistema de tubulação para 'purga' de biogás na amostra. (C) Recipientes para as amostras de água marinha.

A água marinha usada no experimento foi obtida da região litorânea da Paraíba, João Pessoa-PB. O sal marinho utilizado foi adquirido em sua forma 'in natura' (sem adição de iodo) para evitar a ocorrência de reações adicionais. A biomassa utilizada para a produção do biogás foi fezes suínas, obtida em fazendas de agricultura familiar da zona rural do município de Palmas.

O silicato de sódio (NaSiO_3) usado nos experimentos foi obtido através da calcinação de areia e carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 800°C por 4 horas, segundo Prado, 2005.

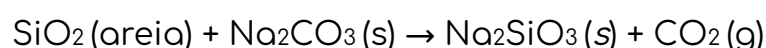
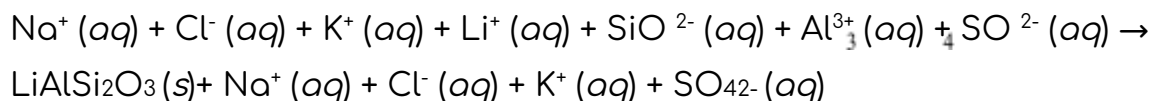
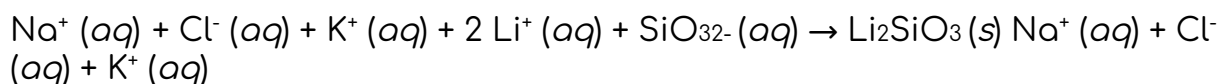


Figura 02. Obtenção do silicato de sódio a partir da areia.

Para testar a possibilidade de precipitação do lítio a partir da água do mar como espumodênio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, ou como silicato de lítio, Li_2SiO_3 , três experimentos, com metodologias diferentes, foram abordados. A hipótese testada é a precipitação do lítio na forma de Espumodênio ou como silicato de lítio:



Equação iônica completa da precipitação do espumodênio a partir da água salgada.



Equação iônica completa da precipitação do silicato de lítio a partir da água salgada.

Foram testadas com duas variações do método de obtenção do lítio através da precipitação com espumodênio.

No experimento 01, foram pesados 354,45 g de sal marinho comercial 'bruto' (sem adição de iodo) para os testes. Dissolveu-se 740 mL de água utilizando o agitador magnético, e foi aquecido até a temperatura de 60°C. Logo após, foi adicionado 3,0 mL de solução saturada de Silicato de Sódio (Na_2SiO_3). Em seguida, filtrou-se a quente para separar o material dissolvido. Sob agitação, foi adicionado 0,5mL da solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,9M a 55°C. Após 5 min a agitação foi suspensa. Foi deixado para decantar, com massa final do produto de 3,4979g, e a amostra foi enviada para análise. No experimento 02, foram pesados 444,32g de sal marinho *bruto* e 5,15g de silicato de sódio (Na_2SiO_3). A seguir, adicionou-se 200mL de água e foi procedida a mistura sob agitação magnética.

O pH da mistura foi elevado até pH = 11,5-12 com NaOH. Logo após, a temperatura foi elevada até a fervura. Após, foram adicionados 7,01g de Al_2SO_4 comercial. Após aproximadamente 30 minutos, a agitação foi suspensa, a mistura filtrada a quente e adicionado sob a agitação magnética. Amostra foi deixada para decantar, neutralizada e estocada para análise posterior.

No experimento 03, a mistura de silicato e sal marinho foi alcalinizada até pH 13,0 com NaOH. A seguir, a temperatura foi elevada

até a fervura por 25 min, e filtrada a quente. Logo após, a solução foi deixada em repouso por 24h. Após este período de tempo, o pH da solução foi reduzido para pH = 7,36 com ácido clorídrico (HCl 1:1). Observou-se o aumento de turbidez. A amostra foi centrifugada (3.500rpm por 3 min) em frações. A fração sólida foi deixada secar ao ambiente e a líquida mantida em repouso para a decantação do sólido suspenso residual e enviado para a análise laboratorial.

A análise das amostras foi realizada por Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma por micro-ondas, no Laboratório de Solos, Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi. A metodologia de análise adotada seguiu Standard Methods for the examination of Water and wastewater, 22 edition, 2012. Pesou-se 0,5g da amostra a ser analisada. A amostra foi diluída em 25 mL de água deionizada. Em seguida foi acidificado com 5% de ácido nítrico suprapur (calculado para esse volume de 25mL) e depois filtrado.

O cálculo da eficiência da extração foi realizado de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Eficiência percentual \%} = \frac{\text{concentração do íon no produto obtido(ppm)} \times 0,5}{\text{concentração do íon no sal marinho(ppm)} \times 0,5}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não foi possível extrair o lítio a partir da água do mar com o uso do biogás devido a baixa reatividade e a baixa concentração do lítio na água marinha. A substituição de água marinha pelo sal marinho também não viabilizou a extração do lítio. A baixa reatividade entre as espécies químicas, isto é, o biogás e o sal marinho, permaneceu mesmo após a substituição. A hipótese levantada, da possível reação entre o gás sulfídrico (H₂S) e o sal marinho se revelou equivocada.

A tabela (1) apresenta os resultados das análises do sal marinho e

da amostra precipitada no experimento 01. É possível observar a presença dos elementos Cobre (Cu), Boro (B), Manganês (Mn), Magnésio (Mg), Cálcio (Ca) e Potássio (K) além do lítio (Li) no sal marinho utilizado.

Tabela 1: Resultados Obtidos Pela Análise

	Zinco	Boro	Ferro	Cobre	Cobalto	Níquel
Concentração no Sal Marinho (ppm)	0.06	0.59	0.00	1.75	0.00	0.00
Concentração no produto obtido (ppm)	0.37	0.61	0.00	1.79	0.00	0.00

As metodologias para obtenção do lítio pelas reações de precipitação na forma provável de espumodênio, $\text{LiAl}_2\text{SiO}_6$ resultaram em um sólido análogo do espumodênio. A análise química (Tabela 01) revelou que o produto possui íons metálico além do próprio lítio, incluindo manganês, zinco, cálcio e potássio. A metodologia também revelou a capacidade de extrair outros íons metálicos do sal marinho além do lítio. A eficiência do processo de extração de parte dos íons é dada na Tabela 02:

Tabela 02. Eficiência percentual do processo de extração.

	Manganês	Cálcio	Potássio
<i>Rendimento Percentual da Extração</i>	42,93 %	12,31 %	44,32 %

Fonte: Próprio Autor

Os elementos lítio, zinco, boro e cobre também puderam ser

extraídos. Entretanto, a quantidade extraída revelou-se maior do que a presente no sal marinho sugerindo uma fonte alternativa dos íons obtidos, possível no silicato utilizado uma vez que o Na_2SiO_3 usado na pesquisa foi preparado em laboratório. Para avaliar esta hipótese, a amostra de silicato será enviada para análise. Destaca-se, contudo, que os íons ausentes no sal marinho também não foram obtidos no sólido precipitado.

Foi possível precipitar o lítio na forma provável de espudomênio. A confirmação da composição química do sólido obtido dependerá de análises posteriores visto que não foi possível quantificar os principais elementos componentes da mistura, isto é, silício, oxigênio e alumínio.

No experimento 03, testou-se a precipitação do lítio sem o uso do sulfato de alumínio,

$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$. A metodologia não funcionou. Não houve formação de produto e apenas se recuperou o

sal marinho utilizado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As principais conclusões do projeto foram:

- Não é possível obter lítio a partir da água do mar com o uso de biogás nas condições testadas;
- Não é possível obter lítio a partir do sal marinho com o uso de biogás nas condições testadas;
- Não é possível obter lítio a partir do sal marinho por precipitação direta como silicato de lítio, Li_2SiO_3 , nas condições testadas;
- É possível obter lítio, zinco, cobre, manganês, boro, cálcio e potássio por precipitação com silicato de sódio, Na_2SiO_3 , e sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nas condições testadas.

Os íons obtidos pela metodologia 02 são importantes na agricultura como micronutrientes de diversas culturas como soja e

milho. Visto que a metodologia é de baixo custo, esse trabalho poderá contribuir para a obtenção de parte dos fertilizantes químicos usuais a partir de uma fonte de baixo custo e abundante (o sal marinho) o que pode contribuir para uma agricultura mais sustentável. São necessários mais estudos para confirmar os identificar o sólido obtido, confirmar os resultados e verificar a possibilidade de uso agrícola do produto.

REFERÊNCIAS

- ADEOYE, Hakeem A. et al. Solubility and dissolution kinetics of sulfur and sulfides in electrolytes solvents for lithium-sulfur and sodium-sulfur batteries. *The Journal of Chemical Physics*, v. 158, p. 064702, 2023.
- CAI, Wei et al. Removal of SO_4^{2-} from Li_2CO_3 by Recrystallization in Na_2CO_3 Solution. *Crystals*. v. 8, n. 19, 2018.
- GARCIA, Laura Veja et al. Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review. *Processes*. v. 11, n. 418, 2023.
- LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. Tradução da 5ª edição inglesa. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 1999.
- HORIKAWA, M. S. et al. Chemical Absorption of H_2S for Biogas Purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 03, p. 415-422, July-September, 2004.
- PRADO, Alexandre G.S. e Padilha, Pedro M. APLICAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA GEL OBTIDA DE AREIA. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 3, p. 544-547, 2005
- WINTER, Martin et al. Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*, v. 118, p. 11433-11456, 2018.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do FAPT (Fundação de Amparo à Pesquisa do Tocantins) e da Universidade Federal do Tocantins.

Capítulo 16

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ANIDRASE CARBÔNICA AO CONCRETO

Nilcson Gomes Maia¹
Sérgio Guimarães Viroli²
Adão Lincon Bezerra Montel³

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência da adição da enzima anidrase carbônica na produção do concreto. A reação da microestrutura do concreto envolve a formação de cristais de carbonato de cálcio, no qual, pode ser favorecida pela presença da enzima anidrase carbônica devido a sua capacidade de catalisar a incorporação de gás carbônico na mistura reacional e, por conseguinte, contribuir na formação dos cristais. Testou-se a substituição de 1% e 2% da água pela solução contendo a enzima. Os resultados indicaram uma redução no tempo de pega de até uma hora, de 6h20 min para 5h20min na amostra com adição de 2%, demonstrando que o catalisador enzimático se comporta como acelerador de pega. Observou-se aumento na trabalhabilidade e maleabilidade da pasta nas amostras com adição da enzima. Os ensaios de resistência a compressão revelaram um aumento significativo na resistência dos corpos de prova com adição da enzima em relação a referência de 23,33 Mpa para 34, Mpa (1% de adição) e 33, Mpa (2% de adição), o que sugere que a quantidade ótima de adição para atingir a maior resistência é inferior a 2%.

Palavras-chave: Anidrase carbônica; Compressão; Concreto.

¹ Graduando em Engenharia Civil, Bolsista, Universidade Federal do Tocantins, nilcson.maia@mail.uft.edu.br

² Graduando em Engenharia Civil, Voluntário, Universidade Federal do Tocantins, sergio.viroli@mail.uft.edu.br.

³ Doutor em química, Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Tocantins, montel@uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

O concreto é um compósito cerâmico formado por uma mistura de um material granular (agregado) constituído por pedras (brita) e areia, embebida numa matriz dura obtida a partir da pasta de cimento ligante (Brasil, 2006). Ele possui uma combinação de óxidos alcalinos que sofrem hidratação, gerando reações químicas de cristalização do cimento, resultando na solidificação da mistura (reação de pega) e carbonatação (Jackson, 2017). A reação de carbonatação é uma importante reação do concreto que promove a formação de carbonatos, especialmente o carbonato de cálcio, a partir da reação de óxidos com o gás carbônico (Qiuwen, 2020). Esta reação reduz a alcalinidade do concreto, além de promover alterações na estrutura cristalina do compósito (Lee, 1999).

A anidrase carbônica é uma enzima responsável por catalisar a reação de formação do ácido carbônico a partir da reação entre o gás carbônico e a água (Brown, 2005). Ela pode promover modificações microestruturais no concreto, permitindo a reparação de pequenas rupturas. (Rosewitz, 2021). A adição de anidrase carbônica ao meio de hidratação do concreto pode alterar as propriedades estruturais, promovendo a formação de nanocristais de carbonato e alterar a estrutura cristalina aumentando a durabilidade do concreto.

Diante disto, o presente trabalho avaliou os efeitos da adição da enzima anidrase carbônica ao concreto e sua possível contribuição às propriedades estruturais do concreto convencional.

MÉTODO E MATERIAIS

O cimento utilizado na pesquisa foi Portland CP-V, devido à sua composição não apresentar materiais alternativos como escória de alto forno e pozolana como nos outros tipos de cimento. O catalisador enzimático foi preparado pela diluição de 0,0074 gramas de anidrase

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

carbônica de eritrócito bovino, Sigma Aldrich, em 100 mL de água destilada. Os agregados utilizados nesta pesquisa foram obtidos na região de Palmas, com suas características identificadas de acordo com as respectivas normas regulamentadoras para ensaios (ABNT NBR 7211:2009).

Os traços de referência e de adição do catalisador enzimático seguiram as referências mostradas na tabela 1.

Tabela 1. Referência dos traços

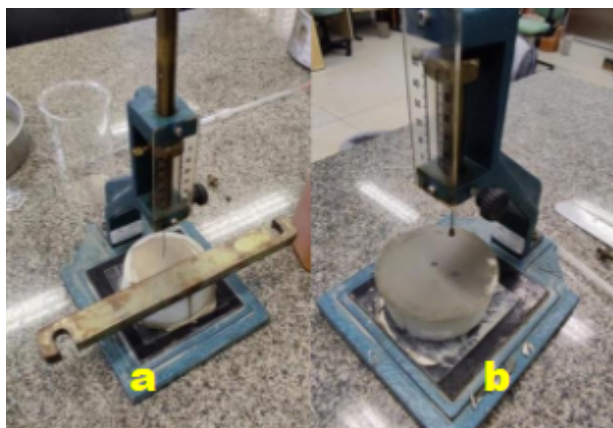
PASTA	MATERIAL									
	CP II- F (g)	Enzima 0,00%				ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE 27,44%				ÁGUA (g)
		%	Sólido(g)	Total (g)	Água (g)	%	TOTAL (g)	ÁGUA (g)	SÓLIDO (g)	
REF	2.000,00					0,200%	4,00	2,90	1,10	797,10
	1.000,00					0,200%	2,00	1,45	0,55	398,55
A1	2.000,00	1,00%		20,00	20,00	0,20%	4,00	2,90	1,10	777,10
	1.000,00	1,00%		10,00	10,00	0,20%	2,00	1,45	0,55	388,55
A2	2.000,00	2,00%		40,00	40,00	0,20%	4,00	2,90	1,10	757,10
	1.000,00	2,00%		20,00	20,00	0,20%	2,00	1,45	0,55	378,55

Fonte: Autores (2024)

Foram produzidos com 12 corpos de prova cilíndricos, com medidas de 5 cm de diâmetro da base e 10 cm de altura (ABNT NBR 7215:2019). A cura dos corpos de prova foi realizada por submersão em tanque conforme (ABNT NBR 9479:2006). Os corpos de prova foram utilizados nos ensaios de resistência à compressão do concreto.

O tempo de pega foi realizado para determinar a possível interferência da adição da enzima na cinética da reação de pega do concreto (ABNT NBR NM 65). As leituras de acompanhamento do enrijecimento da pasta para determinação do tempo de início de pega e do tempo de fim de pega foram realizadas com o aparelho de Vicat (figura 1) seguindo ABNT NBR 16607:2018.

Figura 1. Determinação do início (a) e fim (b) do tempo de pega



Fonte: Autores (2024)

A determinação da pasta para ensaio foi realizada conforme ABNT NBR NM 43 (figura2). A análise de maleabilidade e trabalhabilidade das pastas foi executada através do ensaio de mini slump de Kantro (1980). Este ensaio está relacionado a uma única taxa de cisalhamento que permite a mensuração indireta da tensão de escoamento.

Figura2. Ensaio mini slump de Kantro.



Fonte: Autores (2024)

A execução dos ensaios mecânicos para a avaliação da resistência (figura 3) a compressão em diferentes idades das amostras 1, 3, 7, e 28 dias (ABNT NBR 7215:2019), foram realizadas em prensa Quanteq (ABNT NBR 5739:2018).

Figura 3. Rompimento à compressão



Fonte: Autores (2024)

DADOS E DISCUSSÃO

A verificação da caracterização dos tempos de pega, foram determinados como mecanismo auxiliar ao estudo da hidratação das pastas de cimento, como uma análise inicial do comportamento mecânico das pastas estudadas. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos para o tempo de início e fim da pega, a partir da penetração da agulha do Aparelho de Vicat nas pastas de cimento de referência e com adição de 1% e 2% de anidrase carbônica.

Tabela 2. Resultados tempo de pega aparelho de Vicat

Pasta	Tempo de início de pega	Tempo de fim de pega
Referência	2 horas e 20 minutos	6 horas e 20 minutos
Amostra 1%	2 horas	6 horas e 10 minutos
Amostra 2%	1 horas e 40 minutos	5 horas e 20 minutos

Fonte: Autores (2024)

Conforme observado na tabela 2, a determinação do tempo de pega foi influenciada pela adição de anidrase carbônica ao concreto. A amostra de 1% de anidrase carbônica teve uma proporção de aceleração menor na determinação do tempo de pega, já a amostra de 2% de anidrase carbônica apresentou a maior variação de aceleração no tempo de pega atingindo uma diminuição de 16% na determinação de fim de pega. Desta forma podemos associar os resultados favoráveis

para que a solução catalisadora enzimática funcione como um aditivo acelerador de pega, confirmando as afirmações de Brown (2005), a anidrase carbônica é uma enzima responsável por catalisar a reação de formação do ácido carbônico a partir da reação entre o gás carbônico e a água.

A tabela 3 demonstra as leituras de medição do paquímetro, as médias, o desvio padrão e o coeficiente de variância das avaliações da consistência das pastas realizadas no mini slump.

Tabela 3
Resultado
s ens

Pasta	Abertura 1 (mm)	Abertura 2 (mm)	Abertura 3 (mm)	Média (mm)	Desvio padrão	C.V (%)
Referência	112,54	111,7	112,27	112,17	0,43	0,38
Amostra 1%	113,91	113,49	114,1	113,83	0,31	0,27
Amostra 2%	114,26	113,95	114,00	114,07	0,17	0,15

Fonte: Autores (2024)

A análise da tabela 3, evidencia que a substituição de água pelos percentuais de 1% e 2% da solução preparada com anidrase carbônica aumentaram a trabalhabilidade em comparação à pasta de referência. Andrade et al. (2019) e Vasconcelos observaram que à medida em que se aumenta o teor de nanopartículas em pastas de cimento, há uma maior demanda por aditivo para manter o mesmo espalhamento, quando comparados à pasta de referência. Segundo os autores, esse comportamento é justificado pelo aumento da adsorção de água da mistura em função do aumento de partículas de NS que possuem maior superfície específica quando comparada ao cimento. Já no caso estudado, ao substituir porcentagens de água pelo catalisador enzimático não necessitamos do aumento de porcentagens de aditivo superplastificante.

A verificação da resistência à compressão das pastas de cimento foi praticada através do rompimento de corpos de prova cilíndricos de

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

medições 5 cm diâmetro de base, 10 cm altura e nas idades de cura de 1, 3, 7 e 28 dias. A tabela 4, apresenta as médias dos resultados dos rompimentos em MPa, juntamente com o desvio padrão das resistências à compressão das pastas, expressas em função da idade dos corpos de prova e da adição do catalisador enzimático.

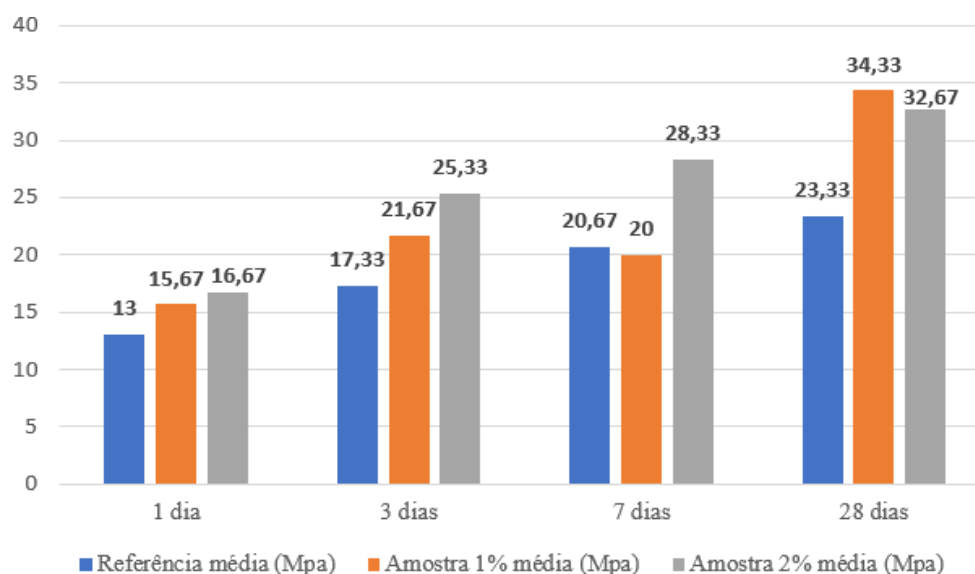
Tabela 4. Resultados resistência a compressão

Rompimento	Referência média (Mpa)	Amostra 1% média (Mpa)	Amostra 2% média (Mpa)
1 dia	13,00 ± 1,00	15,67 ± 3,06	16,67 ± 3,51
3 dias	17,33 ± 3,06	21,67 ± 5,86	25,33 ± 10,12
7 dias	20,67 ± 11,50	20,00 ± 5,57	28,33 ± 12,50
28 dias	23,33 ± 3,06	34,33 ± 8,50	32,67 ± 6,81

Fonte: Autores (2024)

Para uma melhor compreensão e entendimento dos resultados, o gráfico 1 apresenta os dados da tabela 4, com foco na comparação da referência e das amostras com porcentagens de catalisador enzimático em relação às idades de rompimento.

Gráfico 1. Resultados resistência à compressão



Fonte: Autores (2024)

Os dados demonstrados na tabela 4, informam que as amostras de 1% e 2% de adição de anidrase carbônica apresentaram maior resistência à compressão. As amostras de 1% e 2% de anidrase carbônica apresentaram crescimentos significativos na resistência à compressão com o aumento das idades dos corpos de prova em relação à amostra de referência, se destacando a amostra de 1% com uma alteração de 44,86% na idade de 28 dias de cura.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram analisados os resultados da influência da adição do percentual de 1% e 2% de anidrase carbônica nas medições do tempo de pega, trabalhabilidade das pastas realizadas no mini slump e resistência à compressão. A adição da anidrase carbônica serviu como catalisador para o tempo de pega e possibilitou o aumento da trabalhabilidade e resistência nos corpos de provas. A adição de 1% demonstrou maior aumento de resistência do que 2% indicando que a quantidade ótima de adição deve situar-se num intervalo inferior a 2%.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, D. da S. Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossilica coloidal e adições minerais altamente reativas. 319p, (ENC/FT/UnB, Tese de Doutorado (Estruturas e Construção Civil)- Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: Abnt, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: Abnt, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Rio de Janeiro: Abnt, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: Abnt, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 67: Concreto -

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: Abnt, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro: Abnt, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 43: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência Normal. Rio de Janeiro: Abnt, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8522: Determinação dos módulos estáticos de elasticidade de deformação à compressão. Rio de Janeiro: Abnt, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação de absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: Abnt, 2005.

BRASIL. Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes. Diretoria de Planejamento e Pesquisa. Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Manual de pavimentação. 3.ed. - Rio de Janeiro, 2006. 274p.

BROWN, T.L.; LeWay H.E.; Bursten B.E. Química, a ciência central. 9ª ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall. 2005.

JACKZON, M. D. Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete. *American Mineralogist*. Vol. 102, (1435-1450), 2017.

EE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5ª edição. São Paulo. Edgard Blücher Ltda. 2003.

QIUWEN, Q A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques. *Construction and Building Materials*. Vol. 247, June, 2020.

ROSEWITZ, J. A. S. *et al. An enzymatic self-healing cementitious material. Applied Materials Today*. Vol. 23, 101035, 2021.

VASCONCELLOS, J. S. Microestrutura de pastas de cimento Portland com a Incorporação de Nanossílica Funcionalizada com Grupos Amina. [Distrito Federal] 2021., 248p. Tese de Doutorado. (Estruturas e Construção Civil).- Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. 2021

FINANCIAMENTO

“O presente trabalho foi realizado com o apoio da Universidade Federal do Tocantins”.

Capítulo 17

OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA ESPÉCIE *Cariniana rubra* Gardner ex Miers

Naísa Andrade da Silva¹

Elisandra Scapin²

RESUMO

O Brasil abriga 13% das espécies vegetais conhecidas, com destaque para a Amazônia e o Cerrado, que compõem uma importante fonte de fitoterápicos. Este estudo teve como objetivo otimizar a extração de metabólitos secundários das folhas de *Cariniana rubra* utilizando extração assistida por ultrassom (UAE). A metodologia incluiu um planejamento fatorial para avaliar o tempo de extração e a concentração de etanol, determinando as condições ideais para maximizar os rendimentos de compostos bioativos. Os compostos fenólicos (440,56 mg EAG/g) e flavonoides (169,22 mg ER/g) foram quantificados utilizando os métodos de Folin-Ciocalteu e cloreto de alumínio, respectivamente. A análise por cromatografia líquida (LC-DAD) confirmou a presença de compostos bioativos como ácido gálico, epicatequina, rutina e kaempferol. Os reagentes foram cuidadosamente selecionados para garantir precisão na quantificação e identificação dos compostos. Conclui-se que a UAE é uma técnica eficaz para a extração de compostos bioativos de *C. rubra*, com significativo potencial terapêutico. A abordagem metodológica influenciou significativamente o perfil e a eficiência dos compostos extraídos, tornando esta espécie uma candidata promissora para futuros estudos farmacológicos.

Palavras-chave: *Cariniana rubra*, extração por ultrassom, compostos bioativos.

¹ Graduanda em Engenharia Ambiental, Pibic/FAPT, Universidade Federal do Tocantins, andrade.naissa@mail.uft.edu.br

² Doutora em Ciências, Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, scapin@mail.uft.edu.br.

INTRODUÇÃO

São encontradas no Brasil, 13% das estimadas 1.9 milhões de espécies de plantas já conhecidas, o que justifica a descrição do país como uma “fábrica de diversidade”, tendo em vista a sua abundância em recursos naturais. A Amazônia é um constituinte de destaque dessa diversidade natural, abrigando cerca de 50% da biodiversidade global com mais de 55.000 espécies de plantas identificadas (AMARAL e FIERRO, 2013). Junto ao bioma Cerrado, o segundo maior em extensão territorial e abundante em flora endêmica (MENEZES FILHO, 2020), integram uma inestimável fonte para a pesquisa de fitoterápicos e moléculas com possíveis atividades biológicas (LEWINSOHN e PRADO, 2002).

A investigação fitoquímica é realizada, a fim de confirmar a presença dos grupos de metabólitos presentes nos vegetais que possam ser aplicados à fins medicinais (SIMÕES *et al.*, 2004). As principais classes desses compostos naturais encontradas em espécies vegetais, são os compostos nitrogenados, fenóis e terpenos (DELBONE e LANDO, 2010). Uma importante propriedade, do ponto de vista terapêutico, desses compostos é a atividade antioxidante, responsável pela proteção do organismo contra danos causados em decorrência da ação de radicais livres (OLIVEIRA; LUCENA, 2015). Os compostos fenólicos têm sido indicados como responsáveis pela maior capacidade antioxidante dentre os metabólitos secundários, sendo representados pelos flavonoides, isoflavonoides, taninos, lignanas e xantonas entre outros (FONSECA, 2009).

As áreas localizadas na região de transição da Amazônia-Cerrado situadas no estado do Tocantins, encontram-se altamente degradadas (MOURA, 2014; HAIDAR, 2013), em decorrência principalmente da expansão da fronteira agrícola (BONINI, 2019), dos altos índices de queimadas e da expansão de áreas urbanas (MICCOLIS *et al.*, 2014), fatores que afetam negativamente a diversidade biológica, resultando na perda de espécies com possíveis aplicações para a farmacologia

(FERNANDES *et al.*, 2016).

A criação de unidades de conservação, visando preservar áreas remanescentes (CARVALHO, *et al.* 2011; DORNAS, 2016), torna-se indispensável tendo em vista a importância da biodiversidade para o bem-estar e a saúde humana (CHIVIAN e BERNSTEIN, 2008). Localizada na região Centro-Oeste do Estado do Tocantins a Reserva Particular do Patrimônio Natural - RPPN Canguçu, é constituída por um ambiente ecótono complexo com o encontro do Cerrado e da Floresta Amazônica (PINHEIRO e DORNAS, 2009), e está entre as unidades de conservação, responsáveis pela proteção das áreas de tensão ecológica localizadas nessa região, desempenhando um importante trabalho na conservação da biodiversidade local (KURZATKOWSKI *et al.* 2015).

Presente neste ecótono está a *Cariniana rubra*, árvore da família Lecythidaceae, de grande porte localizada nos domínios da Amazônia e Cerrado (RIBEIRO *et al.*, 2015) distribuindo-se pelos estados do Mato Grosso, Goiás, Tocantins e Minas Gerais. A planta atinge de 10 à 18m de altura, e apresenta de 50 a 80 cm de diâmetro de tronco (LORENZI, 2013). Popularmente, é conhecida como jequitibá-vermelho (DE LA CRUZ, 2008), cachimbeira ou cachimbo-de-macaco e é utilizada na medicina tradicional brasileira na forma de decocção, infusão ou aplicação tópica para o tratamento de gastrite, hemorroida, inflamação da garganta e inflamação dos ovários (PASA; SOARES; GUARIM NETO, 2005), com relatórios preliminares que atribuem a ela ação anti-inflamatória, antinociceptiva, antipirética (SANTOS *et al.*, 2011), antioxidante e antimicrobiana (LIMA NETO *et al.*, 2015).

Desse modo, o presente estudo tem como objetivo realizar a otimização do processo de extração de metabólitos secundários em folhas da *Cariniana rubra* Gardner ex Miers, e a partir disso a caracterização química dos extratos vegetais, a determinação dos teores de compostos bioativos e a avaliação de diferentes atividades biológicas, visando contribuir para pesquisas acerca de novos

princípios ativos, além de promover a preservação e a conservação da espécie estudada.

MÉTODO E MATERIAIS

Coleta do material Botânico, identificação e tratamento prévio

As folhas da *C. rubra* foram coletadas em outubro de 2021 na Reserva Particular do Patrimônio Natural – RPPN Canguçu, localizada nas coordenadas 9°58'47"S e 50°2'12"O. As amostras da folha foram tombadas e incorporadas ao acervo do Herbário da Universidade Estadual do Tocantins (HUTO), localizado na Universidade Estadual do Tocantins (UNITINS), na cidade de Palmas - TO, sob número HUTO 8161 e cadastrado no SisGen sob número AE8F6D0. Após a coleta, as folhas foram secas em estufa a 60°C por 48h, trituradas em moinhos de facas tipo Willey e armazenado em um recipiente de vidro para evitar contato com a umidade.

Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi elaborado para a determinação da melhor concentração de solvente e tempo utilizados para realizar as extrações por ultrassom assistida. Foi realizado um planejamento fatorial completo, um delineamento composto central rotacional (DCCR), para avaliar duas variáveis da extração: tempo e concentração do solvente. A estratégia utilizada foi 2^2 + ponto central (pc) + 4 axiais. Os experimentos foram efetuados de forma aleatória para evitar erros sistemáticos. A tabela 1 mostra os fatores estudados e seus respectivos níveis.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

Tabela 1 Níveis reais e codificados das variáveis utilizados no DCCR

Variável	Código	Banho Ultrassom				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Tempo (min)	X1	48	60	90	120	132
Solvente (%)	X2	50	30	50	30	50

A extração por ultrassom assistida foi realizada na proporção de 2% (p/v) da folha), utilizando etanol como solvente nas concentrações de 50%, 30%, 50%, 30% e 50% nos tempos de 48 min, 60, 90, 120, e 132 min, conforme planejamento experimental.

Determinação de Compostos Fenólicos Totais

O método de Folin-Ciocalteu foi empregado para determinar o teor de fenólicos totais, conforme descrito por Amorim *et al.* (2008), com adaptações, utilizando o ácido gálico como padrão.

O teor fenólico total foi determinado por interpolação da absorbância das amostras em uma curva de calibração construída com diferentes concentrações de ácido gálico em metanol ($y = 0,0052x + 0,038$, $R^2 = 0,9915$). Os resultados foram expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico (GAE) por grama de extrato das folhas de (*C. rubra*) (mg GAE/g). As análises foram realizadas no mesmo dia e em triplicata.

Determinação do Teor de Flavonoides Totais

O teor de flavonoides totais foi avaliado utilizando o método descrito por Miliauskas *et al.* (2004), empregando rutina como padrão de referência. O teor de flavonoides totais foi determinado por interpolação da absorbância das amostras em relação a uma curva de calibração ($y = 0,0019x + 0,0047$, $R^2 = 0,9984$), construída com diferentes concentrações de rutina, e expresso em miligramas de equivalentes de rutina (ER) por grama de extrato seco (mg ER/g). Todas as análises foram realizadas no mesmo dia e em triplicata.

Avaliação da Atividade Antioxidante

Para a avaliação DPPH•, foi utilizado o método descrito por Peixoto-Sobrinho *et al.* (2011), tendo como controle positivo o padrão rutina. A atividade sequestradora de radicais livres ou atividade antioxidante (AA) foi expressa como a porcentagem de inibição determinada pela equação:

$$\% AA = \frac{ABScn - (ABS amostra - ABSbranco)}{ABScn} \times 100$$

Onde % AA é a porcentagem de atividade antioxidante; ABScn, a absorbância do controle negativo; ABS amostra, a absorbância da amostra; ABS branco, a absorbância do branco. O IC₅₀ (quantidade de amostra necessária para diminuir a concentração inicial de DPPH• em 50%), expresso em µg/ml foi calculado utilizando as curvas de calibração obtidas pela plotagem das diferentes concentrações em relação à % AA.

Análise por Cromatografia Líquida com Detecção de Matriz de Diodos (LC-DAD)

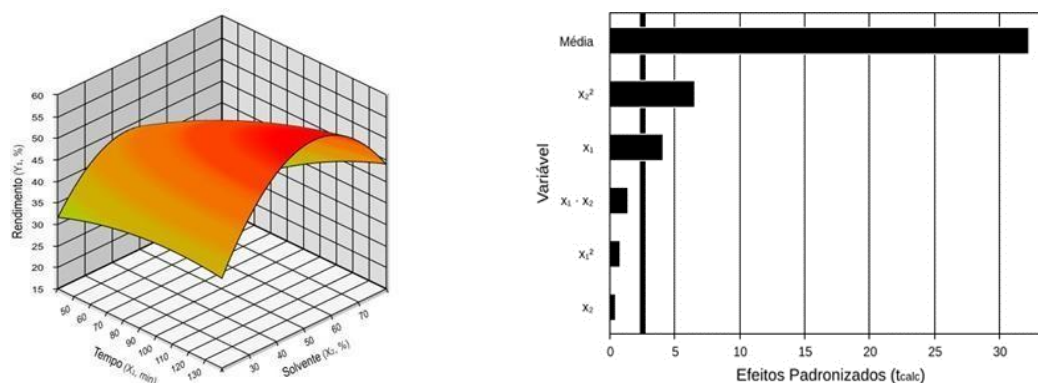
A análise por Cromatografia Líquida com Detecção de Matriz de Diodos (LC-DAD), foi realizada em um cromatógrafo líquido Shimadzu LC-20 A Prominence (Shimadzu, Japão), que consiste em um desgaseificador, bombas binárias, injetor de amostra e um detector de arranjo de diodos (DAD). As amostras (1000 mg) serão solubilizadas em água:metanol 1:1 v:v. Para análise cromatográfica, será utilizada uma coluna C18 (2,1 mm × 100 mm, 1,8µ). A temperatura do forno da coluna deverá ser ajustada em 40°C. Será utilizada uma fase móvel binária com programa de gradiente, combinando o solvente A (água contendo 0,05 % de ácido fórmico) e o solvente B (MeOH) da seguinte forma: 85% A (0 min), 85–60 % A (3 min), 60–55 % A (3 min), 55–30 % A (2 min), 30–55 % A (2 min), 55–85% A (1 min), 85-100 % A (1 min). A vazão será de 0,25 mL min⁻¹, o

volume de injeção de 2 μL e as amostras serão mantidas a 30°C durante a análise. O comprimento de onda de detecção UV deverá ser ajustado para o máximo de absorbância para os analitos, e a identificação será baseada na comparação dos tempos de retenção e espectros DAD de seus picos nas amostras com aqueles previamente obtidos pela injeção de padrões puros. A linearidade será determinada partindo de padrões adquiridos na Sigma e preparados na faixa 0,10-10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ empregando calibração externa.

Planejamento Fatorial

O gráfico de superfície de resposta na Fig. 1 demonstra o efeito do tempo e teor de etanol no rendimento da folha da (*C. rubra*) e o Diagrama de Pareto mostra as interações das variáveis tempo e teor de etanol sobre o rendimento. O Diagrama de Pareto fornece uma visão das interações das variáveis tempo e teor de etanol sobre o rendimento.

Figura 1. Gráficos de superfície de resposta do efeito do tempo e teor de etanol no rendimento da extração de compostos bioativos.



Para o rendimento, o gráfico de superfície de resposta mostra que há um aumento significativo com o aumento do tempo e do teor de etanol até um certo ponto. Após esse ponto, o rendimento tende a estabilizar ou até mesmo diminuir, sugerindo que há um limite além do qual prolongar o tempo ou aumentar a concentração de etanol não traz benefícios adicionais.

*Horizontes Científicos da UFT:
Reflexões do XX Seminário de Iniciação Científica (Pibic)*

No diagrama de pareto para rendimento, o tempo (X₁) é a variável mais influente, destacando a importância de ajustar adequadamente a duração do processo de extração para maximizar a obtenção do extrato. Os valores obtidos para o rendimento estão expostos na tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Rendimentos obtidos da extração das folhas da espécie *C. rubra*, via ultrassom.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis Reais		Rendimento %
	Tempo (X ₁) (min)	Solvent e (X ₂) (%)	X ₁	X ₂	Folha
1	-1	-1	60	30	42,58
2	-1	-1	60	30	48,06
3	1	1	120	30	39,79
4	1	1	120	30	52,98
5	0	0	90	50	44,35
6	0	0	90	50	54,63
7	-1,41	-1,41	48	50	37,85
8	1,41	1,41	132	50	33,65
9	0	0	90	50	53,82
10	0	0	90	50	54,42
11	0	0	90	50	50,47

A extração assistida por ultrassom (UAE) das folhas de *C. rubra* mostrou-se eficaz, obtendo rendimento de 54,42% no ensaio 10 sob 90 minutos de extração e 50% de etanol. A ANOVA confirmou a significância do modelo preditivo para o rendimento total ($R^2 = 92,65\%$; $p\text{-valor} = 0,0073$), indicando uma forte influência do tempo e da concentração de etanol na eficiência da extração.

Comparando com a literatura, o uso de etanol aquoso na UAE foi eficaz em diferentes espécies vegetais, como demonstrado por Nour *et al.* (2016) em *Juglans regia* e Teles *et al.* (2020) em *Moringa oleifera*. Estudos adicionais, como os de Lu *et al.* (2015) e Ez Zoubi *et al.* (2018),

reforçam a eficácia dessa técnica e a importância do tempo de extração, destacando que ajustes finos podem otimizar ainda mais os rendimentos. A UAE combinada com etanol aquoso se confirma, portanto, como uma abordagem robusta para a extração de compostos bioativos em diversas espécies vegetais.

Determinação de Compostos Fenólicos, Flavonoides e Atividade Antioxidante

A Tabela 3 apresenta os valores para o teor de compostos fenólicos (CF) em mg de equivalentes de ácido gálico por grama (mg EAG g⁻¹) o teor de flavonoides (F) em mg de equivalentes de rutina por grama (mg ER g⁻¹) dos extratos da folha da *C. rubra* obtidos por ultrassom assistida numerados de 1 a 11.

Tabela 3. Valores obtidos para teor de compostos fenólicos (CF) em mg de equivalentes de ácido gálico por grama (mg EAG g⁻¹), teor de flavonoides (F) em mg de equivalentes de rutina por grama (mg ER g⁻¹) dos extratos de folhas da *C. rubra*, obtidos por ultrassom assistida.

Extrato	R (%)	CF	F
		mg EAG g ⁻¹ ± DP	mg ER g ⁻¹ ± DP
E1	42,58	419,54 ± 4,7	57,89 ± 4,2
E2	48,06	432,62 ± 2,0	107,56 ± 5,3
E3	39,79	405,44 ± 5,5	34,22 ± 3,5
E4	52,98	430,05 ± 4,9	89,22 ± 4,6
E5	44,35	410,56 ± 4,9	70,61 ± 2,9
E6	54,63	417,74 ± 1,2	133,94 ± 5,9
E7	37,85	344,15 ± 3,1	131,44 ± 4,6
E8	33,65	382,62 ± 8,5	154,78 ± 5,4
E9	53,82	425,44 ± 2,4	161,44 ± 7,1
E10	54,42	440,56 ± 3,1	162,28 ± 1,9
E11	50,47	415,18 ± 3,9	169,22 ± 4,9

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que os extratos das folhas da *C. rubra* possuem altos níveis de compostos fenólicos e

flavonoides, extratos E10 com valores de 440,56 mg EAG/g e E11 com 169,22 mg ER/g, respectivamente. Esses dados foram obtidos utilizando etanol na concentração de 50% e um tempo de extração de 90 minutos com ultrassom. Como há poucos estudos específicos sobre *C. rubra*, buscou-se na literatura espécies da mesma família, como *Careya arborea*. Em um estudo com folhas de *Careya arborea*, onde foi utilizada a extração por maceração com etanol a 70 %, foram encontrados teores de 172,93 mg EAG/g para compostos fenólicos e 37,34 mg ER/g para flavonoides (GUPTA; RAO, 2014). Comparados com *C. rubra*, os valores foram significativamente superiores, o que pode ser explicado pela maior eficiência do ultrassom, que, conforme Shen *et al.* (2023), é especialmente eficaz por romper as paredes celulares, facilitando a liberação de compostos bioativos.

Além disso, a extração por ultrassom das folhas de *C. rubra* com etanol a 50% também mostrou um teor de taninos de $457,44 \pm 3,9$ mg EAG/g, muito superior ao encontrado em outra espécie também da mesma família, *Couroupita guianensis* ($20,96 \pm 0,62$ mg EAG/g), que foi extraída com etanol a 70% pelo mesmo método (AUTOR *et al.*, 2023).

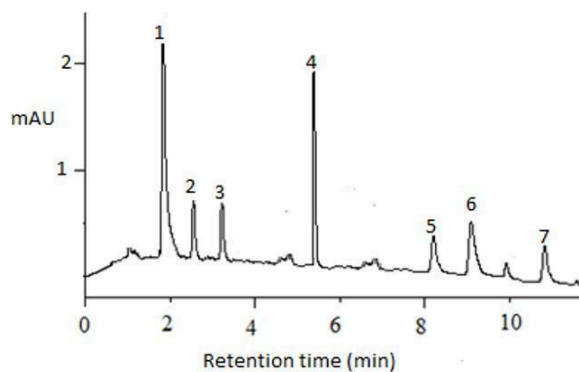
A presença significativa desses metabólitos é especialmente relevante devido às suas diversas propriedades benéficas, que incluem a prevenção e tratamento de várias condições de saúde. Segundo Dias (2021), os flavonoides possuem ações anti-inflamatórias, anticancerígenas, antibacterianas, antifúngicas, antivirais e benefícios cardiovasculares.

Caracterização Química via Cromatografia Líquida- LC-DAD

Os resultados da análise cromatográfica líquida (LC-DAD) das folhas de (*C. rubra*) são apresentados na Figura 1 a seguir.

Figura 1: Cromatograma representativo (LC-DAD) de extratos da folha de *C. rubra*. Picos 1: Ácido gálico; 2: Ácido protocatecúico; 3: ácido

clorogênico; 4: epicatequina; 5: rutina; 6: miricetina; 7: kaempferol



Na caracterização química realizada via cromatografia líquida (LC-DAD) a folha de (*C. rubra*) demonstrou a presença de compostos fenólicos de grande relevância, como a epicatequina, encontrada em concentração de 46,50 mg/g , e o ácido gálico, com 54,57 mg/g . Além desses, também foram identificados a rutina, com 8,50 mg/g , e o kaempferol, com concentração de 7,63 mg/g . AUTOR *et al.* (2023) ao analisar os extratos hidroalcoólicos das folhas da *Couroupita guianensis* detectaram rutina e o kaempferol em concentrações significativamente maiores, alcançando 124,1 mg/g para a rutina e 94,8 mg/g para o kaempferol (AUTOR *et al.*, 2023).

Em *Cariniana estrellensis*, foram identificados o ácido gálico e a rutina (TIEPO *et al.*, 2023). Esses resultados indicam que *C. rubra* possui um perfil único de compostos bioativos, que pode variar consideravelmente de acordo com a espécie da planta e o método de extração utilizados, sugerindo, assim, aplicações potenciais distintas em contextos terapêuticos e industriais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A *C. rubra* mostrou-se uma fonte promissora de compostos bioativos, destacando-se pelos altos níveis de fenólicos (440,56 mg EAG/g), flavonoides (169,22 mg ER/g) que foram extraídos de forma

eficiente usando ultrassom. Sua significativa atividade antioxidante, com um IC₅₀ de 9,84 µg/mL, junto com a presença de compostos como ácido gálico e epicatequina, reforça o potencial terapêutico e industrial dessa espécie. Continuar a explorar e otimizar o processo de extração desses compostos e da espécie estudada pode abrir ainda mais possibilidades para suas aplicações. Além disso, preservar a *C. rubra* é essencial para garantir que essa valiosa fonte de compostos continue disponível e possa contribuir para futuras descobertas farmacológicas.

REFERÊNCIAS

AMARAL, L. F. G.; FIERRO, I. M. Profile of medicinal plants utilization through patent documents: the andiroba example. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 23, n. 4, p. 716-722, 2013.

AMORIM, E. L. C. *et al.* A simple and accurate procedure for the determination of tannin and flavonoid levels and some applications in ethnobotany and ethnopharmacology. *Functional Ecosystems and Communities*, v. 2, p. 88-94, 2008.

AUTOR, A. N. *et al.* Extracts from the leaf of *Couroupita guianensis* (Aubl.): phytochemical, toxicological analysis and evaluation. *Journal of Medicinal Plant Research*, 2023.

BONINI, I. Transição Amazônica-Cerrado: Desmatamento e colapso do ciclo hidrológico. 2019. 160p. Tese (Doutorado em Ecologia e Conservação) – Universidade do Estado de Mato Grosso, Nova Xavantina, 2019.

CARVALHO, F. A.; FELFILI, J. M. Aplicação da diversidade alfa e beta para definição de áreas prioritárias para conservação: uma análise das florestas decíduais sobre afloramentos calcários no Vale do Paranã. *Bioscience Journal*, v. 27, n. 5, p. 830-838, 2011.

CHIVIAN, E.; BERNSTEIN, A. (Ed.) *How human health depends on biodiversity*. New Yoirk: Oxford University Press, 2008.

DE LA CRUZ, M. G. *Plantas Medicinais de Mato Grosso: a Farmacopéia Popular dos Raizeiros*. Cuiabá: Carlini & Caniato Eds, 2008. 224 p.

DE MENEZES FILHO, Antonio Carlos Pereira; DE SOUSA, Wendel Cruvinel; DE SOUZA CASTRO, Carlos Frederico. Atividades antioxidante e antifúngica dos óleos essenciais de *Cochlospermum regium* frente à *Sclerotinia sclerotiorum* e *Colletotrichum gloeosporioides*. *Colloquium Agrariae*, v. 16, n. 1, p. 109-116, 2020. ISSN: 1809-8215.

DELBONE, C. A. C.; LANDO, R. L. Importância ecológica e evolutiva dos principais grupos de metabólitos secundários nas espécies vegetais. In:

CONGRESSO DE EDUCAÇÃO DO NORTE PIONEIRO, 10., 2010, Jacarezinho. Anais [...]. Jacarezinho: UENP-CCNE-CLA, 2010.

DIAS, M. C.; PINTO, D. C. G. A.; SILVA, A. M. S. Flavonoides vegetais: características químicas e atividade biológica. *Molecules*, v. 26, n. 17, p. 5377, 2021.

DORNAS, T. Aves da Amazônia tocantinense e regiões ecotonais: composição e riqueza, endemismos, biogeografia e conservação. 2016. 310 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) – Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, 2016.

EZ ZOUBI, Y.; FAJARDO, J. E. L.; JIMÉNEZ, P. A. V. The application of green solvents in the extraction of bioactive compounds from natural sources: a review. *Journal of Food Science and Technology*, v. 58, n. 4, p. 439–449, 2021.

FERNANDES, G. W. *et al.* Cerrado: em busca de soluções sustentáveis. Rio de Janeiro: Vozes, 2016.

FONSECA, A. M. *et al.* Constituents and antioxidant activity of two varieties of coconut water (*Cocos nucifera* L.). *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 19, p. 193-198, 2009.

GUPTA, P. C.; RAO, C. V. Gastroprotective effect of standardized leaf extract from *Careya arborea* on experimental gastric ulcers in rats. *Pharmaceutical Biology*, v. 52, n. 8, p. 1003-1008, 2014.

HAIDAR, R. F. *et al.* Florestas estacionais e áreas de ecótono no estado do Tocantins, Brasil: parâmetros estruturais, classificação das fitofisionomias florestais e subsídios para conservação. *Acta Amazônica*, v. 43, n. 3, p. 261-290, 2013.

KURZATKOWSKI, D.; LEUSCHNER, C.; HOMEIER, J. Effects of flooding on trees in the semideciduous transition forests of the Araguaia floodplain, Brazil. *Acta Oecologica*, v. 69, p. 21- 30, 2015.

LEWINSOHN, T. M.; PRADO, P. I. Biodiversidade brasileira: síntese do estado atual do conhecimento. São Paulo: Editora Contexto, 2002.

LI, Y. *et al.* Ingestão dietética de taninos hidrolisáveis e taninos condensados para regular o metabolismo lipídico. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, v. 22, n. 13, p. 1789-1802, 2022.

LIMA NETO, G. A. *et al.* Quantificação de metabólitos secundários e avaliação da atividade antimicrobiana e antioxidante de algumas plantas selecionadas do Cerrado de Mato Grosso. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, v. 17, p. 1069-1077, 2015.

LORENZI, H. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 4. ed. Nova Odessa: Plantarum, 2013. v. 2, 384 p.

LU, C. L. *et al.* Optimization of astilbin extraction from the rhizome of

smilax glabra, and evaluation of its anti-inflammatory effect and probable underlying mechanism in lipopolysaccharide-induced raw264.7 macrophages. *Molecules*, v. 20, n. 1, p. 625-644, 2015.

MICCOLIS, A.; ANDRADE, R. M. T. Land-use trends and environmental governance policies in Brazil: Paths forward for sustainability. Bogor, Indonesia: CIFOR, 2014.

MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P. R.; VAN BEEK, T. A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food Chemistry*, v. 85, p. 231-237, 2004.

MOURA, D. Amazônia tocantinense: quanto ainda resta e como estão distribuídos os remanescentes florestais? 2014. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Ecótonos) – Universidade Federal do Tocantins, Campus Porto Nacional, 2014.

NOUR, V.; TRANDAFIR, I.; COSMULESCU, S. Optimization of ultrasound-assisted hydroalcoholic extraction of phenolic compounds from walnut leaves using response surface methodology. *Pharmaceutical Biology*, v. 54, n. 10, p. 2176-2187, 2016.

OLIVEIRA, D. M. S.; LUCENA, E. M. P. O uso de plantas medicinais por moradores de Quixadá– Ceará. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, v. 17, n. 3, p. 407-412, 2015.

PASA, Maria Corette; SOARES, João Juares; GUARIM NETO, Germano. Estudo etnobotânico na comunidade de Conceição-Açu (alto da bacia do rio Aricá Açu, MT, Brasil). *Acta Botânica Brasílica*, v. 19, p. 195-207, 2005.

PEIXOTO SOBRINHO, Tadeu José da Silva et al. Validação de metodologia espectrofotométrica para quantificação dos flavonóides de *Bauhinia cheilantha* (Bongard) Steudel. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 44, p. 683-689, 2008.

PEIXOTO SOBRINHO, Tadeu J. S. et al. Phenolic content and antioxidant capacity of four *Cnidioscolus* species (Euphorbiaceae) used as ethnopharmacologicals in Caatinga, Brazil. *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1607-1610, 2011.

PINHEIRO, R. T.; DORNAS, T. Distribuição e conservação das aves na região do Cantão, Tocantins: ecótono Amazônia/Cerrado. *Biota Neotropical*, v. 9, n. 1, p. 187-205, 2009.

RIBEIRO, M. et al. *Lecythidaceae* in Flora do Brasil 2020 em construção. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2015.

SANTOS, E. N. et al. Anti-inflammatory, antinociceptive, and antipyretic effects of methanol extract of *Cariniana rubra* stem bark in animal models. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 83, n. 2, p. 557-566, 2011.

SHEN, L. et al. A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: principles, advantages, equipment, and

- combined technologies. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 101, p. 106646, 2023.
- SILVA, A. C. O.; LIMA, R. A. Identificação das classes de metabólitos secundários no extrato etanólico dos frutos e folhas de *Eugenia uniflora* L. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (REGET)*, v. 20, n. 1, p. 381-388, 2016
- SIMÕES, C. M. O. *et al.* Farmacognosia: da planta ao medicamento. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFSC, 2004.
- SIMÕES, C. M. O. *et al.* Farmacognosia: do produto natural ao medicamento. Porto Alegre: Artmed, 2017.
- SOARES, I. M. *et al.* Conteúdo fenólico e atividade antioxidante de diferentes cultivares de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. obtidas por melhoramento genético para produção industrial de etanol. *Revista de Ciência Farmacêutica Básica e Aplicada*, v. 35, p. 479-488, 2014.
- SOUSA, C. M. M. *et al.* Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. *Química Nova*, v. 30, p. 351-355, 2007.
- TELES, A. R. S.; CABRAL, A. V.; MOREIRA, J. J. S.; SILVA, E. A.; SILVA, G. F.; PAGANI, A. A. C.; SANTOS, J. A. B. Otimização da extração assistida por ultrassom dos compostos antioxidantes da folha de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) usando metodologia de superfície de resposta. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 12, p. 103983-103994, 2020.
- TIEPO, A. N.; COUTINHO, I. D.; MACHADO, G. O. *et al.* Phenolic compounds from leaves of *Cariniana estrellensis* (Raddi) Kuntze (Lecythidaceae): a Brazilian Atlantic Forest tree. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 34, n. 1, p. 146-152, 2023.
- VIEGAS JR., C.; BOLZANI, V. da S.; BARREIRO, E. J. Os produtos naturais e a química medicinal moderna. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 326-337, 2006.

FINANCIAMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Universidade Federal do Tocantins e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Tocantins (FAPT) por meio da Bolsa concedida.

Capítulo 18

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA EXPOSIÇÃO ORAL DO ÁCARO *Hypoaspis aculeifer* AO INSETICIDA CLOTIANIDINA

Juliane Gomes de Oliveira¹

Hanny Eduarda Pires dos Santos²

RESUMO

Com o grande aumento da demanda de agrotóxicos no mundo, o Brasil vem sendo um dos maiores consumidores desse produto, com isso, o presente estudo tem o intuito de avaliar os efeitos nocivos do inseticida neonicotinóide tiametoxam ao expor durante sete dias juvenis da espécie de colêmbolos *Folsomia candida* (entre 0 a 4 dias) a concentrações de 0; 0,7; 1,59 mg/kg (i.a) tiametoxam. A quantidade de dias de exposição diverge com as estabelecidas segundo protocolo ISO 11267 (2014), sendo feito de forma proposital para avaliar o efeito que causam quando são servido de alimento a espécie de ácaro *Hypoaspis aculeifer*, ao qual são inseridos a solo contaminado por tiametoxam nas concentrações de 0; 0,8; 1,6; 3,2 mg/kg (i.a), ficando expostos durante 14 dias segundo a adaptação feita pelo protocolo OECD 226 (2016). Os ensaios foram realizados em dois tipos de solo: SAT e SN, a fim de avaliar as alterações que o ambiente em que são expostos causa. Por fim, são levados ao extrator por três dias para ser feita a contagem dos organismos quando submetidos a dois fatores de stress.

Palavras-chave: neonicotinóide, colêmbolo, ácaro.

¹ Graduanda em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins,

² Graduanda em Engenharia Ambiental, Pibic/CNPq, Universidade Federal do Tocantins

INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda mundial por alimentos, houve um acréscimo correspondente no uso de agrotóxicos, como destacado pela FAO (2017). Um dos inseticidas mais utilizados para tratamento químico de sementes e controle de pragas é o tiametoxam, um neonicotinóide. Essa substância age no sistema nervoso central dos insetos, atuando como agonista nos receptores da acetilcolina e inibindo a enzima acetilcolinesterase. Isso resulta em hiperexcitabilidade neural, levando à paralisia e morte dos insetos-praga (RITCHIE et al., 2019).

O tiametoxam (3-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-[1,3,5]oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina) é um neonicotinóide de segunda geração, com um grande potencial tóxico para o meio ambiente (classe ambiental III), por ser sistêmico, age receptores nicotínicos da acetilcolina (MAIENFISCH, 2001). A forma de aplicação do agrotóxico determina o destino final do produto, portanto, a passagem deles no solo varia segundo a sorção, degradação, escoamento superficial e lixiviação (SCORZA JÚNIOR, 2006).

A biota do solo desempenha um papel essencial na manutenção do ecossistema, contribuindo significativamente para processos como decomposição e ciclagem de nutrientes. Nos solos agrícolas, onde a biodiversidade é geralmente baixa, a preservação dos organismos do solo e de suas funções é ainda mais vital, de acordo com Tsiafouli et al. (2015). Assim, se destaca o grupo Collembola, que são caracterizados por microartrópodes pertencentes a mesofauna e são representantes na fauna do solo por possuir uma riqueza diversificada em sua distribuição (GANGE; BOWER, 1997) (CASSAGNE et al., 2003). Possuem uma grande variedade em fatores ambientais e ecológicos, o que consideram em bons indicadores na qualidade do solo (BARETTA et al., 2008; BARTZ et al., 2014; PARISI et al., 2005, PONGE et al., 2003, 2006; SOUSA et al., 2006).

Na avaliação do risco de produtos químicos, os efeitos dessas

substâncias nos organismos individuais são examinados em condições laboratoriais controladas, visando isolar seus efeitos específicos. Para isso, são utilizadas espécies modelo padronizadas, que são bem adaptadas para culturas laboratoriais. Geralmente, essas espécies são expostas, por contato com o solo contaminado, individualmente a substâncias tóxicas, de acordo com protocolos pré-estabelecidos, tais como o da OCDE (2016). No entanto, nem sempre a exposição por contato é a mais realística, a depender da espécie a ser avaliada. Desta forma, o presente estudo irá abordar os efeitos da exposição por via oral do ácaro predador *Hypoaspis aculeifer*, por considerar que esta seja a forma de exposição mais apropriada para esta espécie, por meio de sua alimentação. Para tal, a espécie de colêmbolo *Folsomia candida* foi exposta ao agrotóxico CRUISER® 350 FS (35 % ingrediente ativo tiametoxam), e posteriormente oferecidas ao ácaro predador *H. aculeifer* para avaliação dos efeitos do agrotóxico sobre a reprodução dos ácaros.

Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo geral compreender os efeitos causados pelo inseticida neonicotinóide tiametoxam sobre a espécie de ácaro *Hypoaspis aculeifer* exposta ao contaminante por via oral (presas contaminadas) ou por contato (solo contaminado).

Objetivos específicos

Expor juvenis da espécie de colêmbolo *Folsomia candida* ao tiametoxam, em dois tipos de solo (SAT e SN) para servir de alimento ao ácaro predador *Hypoaspis aculeifer*,

Avaliar a sobrevivência e reprodução da espécie de ácaro *Hypoaspis aculeifer*, quando alimentado com organismos da espécie de colêmbolo *Folsomia candida* previamente exposta ao tiametoxam em dois tipos de solo; solo artificial tropical (SAT) e solo natural (SN) também contaminados.

MÉTODO E MATERIAIS

Os ensaios do presente estudo foram desenvolvidos no Laboratório de Ecotoxicologia e Avaliação de Risco Ambiental - LEARA, situado na Universidade Federal do Tocantins, campus de Palmas. O projeto foi desenvolvido por etapas, sendo: 1. Exposição do Collembola *Folsomia candida* ao ácido bórico; 2. Exposição do Collembola *Folsomia candida*, em solo contaminado por tiametoxam; 3. Exposição do ácaro *Hypoaspis aculeifer* à *Folsomia candida* contaminada.

Solos utilizados nos ensaios

Os solos utilizados para o desenvolvimento do estudo foram SAT e SN. O Solo Artificial Tropical (SAT), preparado em conforme descrito por Garcia (2004). O SAT possui uma composição de areia fina (75%), caulim (20%) e fibra de coco (5%). Para a estabilização do pH na faixa de $6,0 \pm 0,5$, foi adicionado (0,08%) de carbonato de cálcio (CaCO_3).

O Solo Natural (SN) foi coletado no Sítio Seis Pétalas, situado na APA (Área de Proteção Ambiental) Serra do Lajeado, Distrito de Taquaruçu, localizado no município de Palmas, Tocantins - TO. Como forma de eliminar possíveis organismos vivos presentes no solo natural, foi preciso três ciclos de congelamento (-20°C) e descongelamento (temperatura ambiente), após isso o solo é seco em estufa a, no máximo 60°C e peneirado em crivo de 2 mm. A medição do pH de ambos os solos é realizada no início e final do ensaio utilizando solução de cloreto de potássio.

Organismos utilizados nos ensaios

Os organismos utilizados para o ensaio são os colêmbolos da espécie *Folsomia candida* (Figura 1) e o ácaro predador *Hypoaspis aculeifer* (Figura 2), ambos cultivados no Laboratório de Ecotoxicologia e Avaliação de Risco Ambiental (LEARA), situado na Universidade

Federal do Tocantins. O cultivo dos organismos acontece em potes plásticos circulares contendo substrato de gesso e carvão ativado em pó na proporção 10:1. Ambos os organismos são cultivados a uma temperatura controlada de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e fotoperíodo de 12h: 12h (claro:escuro).

Figura 1. Espécie de Collembola *Folsomia candida*;

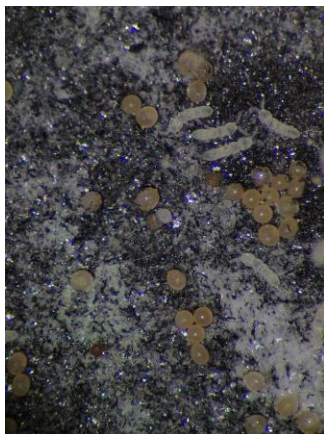
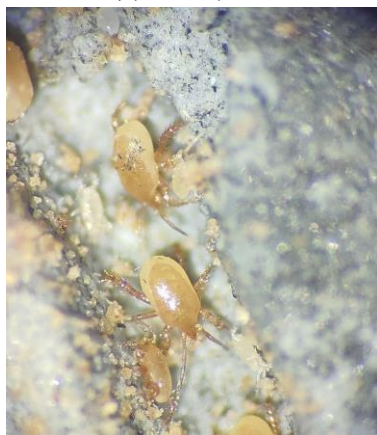


Figura 2. Espécie de ácaro *Hypoaspis aculeifer*



Fonte: Autor, 2024.

Para a alimentação dos colêmbolos utilizou-se levedura granular (*Saccharomyces cerevisiae*), três vezes por semana, seguindo os protocolos da norma ABNT ISO NBR 11267/2019. Da mesma forma ocorre com a espécie de ácaro predador *Hypoaspis aculeifer*, a alimentação se dá por meio do ácaro comida *Tyrophagus putrescentiae*, que é cultivado em laboratório em um meio contendo levedura de cerveja,

sendo mantido nas mesmas condições estabelecidas aos demais organismos.

Substâncias – teste

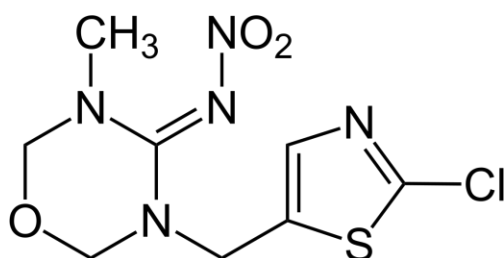
Ácido bórico

O ácido bórico é utilizado como substância de referência em ensaios ecotoxicológicos, com intuito de apurar a sensibilidade dos organismos expostos.

Inseticida tiametoxam

O inseticida neonicotinóide foi testado por meio da formulação CRUISER® 350 FS, que possui 35% do ingrediente ativo (i.a) tiametoxam em sua formulação (Figura 1). Sendo um inseticida sistêmico do grupo dos neonicotinóides, ele age como modulador competitivo dos receptores nicotínicos da acetilcolina, causando super estimulação dos nervos dos insetos, o que desordena seus movimentos e pode levar à morte. A substância é usada para controle de pragas como mosca branca, pulgões, besouros e brocas, agindo nas culturas de abacaxi, alface, algodão, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, crisântemo, eucalipto, ervilha, feijão, fumo, melancia, melão, milho, morango, repolho, soja e trigo.

Figura 1. Estrutura molecular do tiametoxam



Fonte: Ibama, 2019

Desenho experimental

Parte 1 – Exposição à substância de referência ácido bórico

O ensaio para avaliação da sensibilidade da espécie de Collembola *Folsomia candida* exposto ao ácido bórico foi realizado anteriormente ao de avaliação dos efeitos da exposição ao inseticida tiametoxam por via oral do ácaro *Hypoaspis aculeifer*. A contaminação do solo teste foi realizada por meio do preparo de uma solução stock de 200 mg de ácido bórico em 50 ml de água destilada, contendo seis tratamentos, sendo um controle (não possui adição de contaminante, somente água destilada) e cinco concentrações de ácido bórico (60; 90; 135; 202; 304 mg/kg), e em cada tratamento possuindo cinco réplicas. Em cada réplica foram adicionadas 30 g de solo contaminado, de acordo com a concentração determinada, e 10 organismos de *Folsomia candida*, com idade sincronizada entre 10 e 12 dias. O ensaio teve duração de 28 dias. Finalizado o período de exposição, o solo de cada réplica foi transferido com o auxílio de água da torneira para um recipiente de diâmetro maior (cerca de 10 cm) fazendo com que os organismos subam à superfície. Logo após, foram adicionadas algumas gotas de tinta de carimbo escuro, favorecendo o contraste entre a água e os organismos para facilitar a observação deles em fotografia e possibilitando assim a contagem dos organismos, que foi realizada com o auxílio do software ImageJ.

Parte 2 – Exposição da presa *F. candida* ao tiametoxam

Para a exposição de *F. candida* ao tiametoxam, as concentrações foram determinadas a partir de dados obtidos em projetos anteriores realizados pelo mesmo grupo de pesquisa. A contaminação do solo foi realizada a partir do preparo de uma solução stock com CRUISER® 350 FS (35% do ingrediente ativo tiametoxam), e sucessivas diluições até a concentração de tiametoxam desejada. Os colêmbolos foram expostos a três concentrações, sendo elas: um controle (sem contaminante,

apenas água destilada), 0,7 e 1,59 mg tiametoxam /kg solo seco. Tais contaminações ocorreram nos dois tipos de solo, em SAT e SN. Após a contaminação, foram adicionados 45 g de solo tratado em potes de vidro (cerca de 5 cm de diâmetro) e posteriormente, juvenis de *Collembola F. candida* (nascidos entre 0 a 4 dias) foram adicionados. Os organismos ficaram expostos ao contaminante durante sete dias. Ao fim da exposição, os organismos foram extraídos do solo por meio de flotação (conforme descrito no anteriormente). Ao serem extraídos, os colêmbolos foram colocados em substrato de gesso e carvão ativado (10:1) para posterior contagem e adição aos ensaios com o ácaro predador.

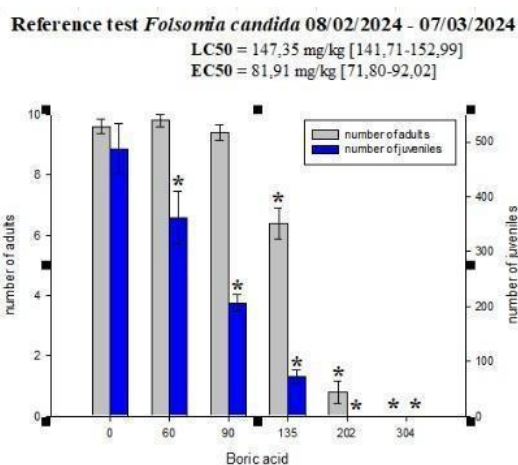
Parte 3 – Exposição oral e por contato de *H. aculeifer* ao tiametoxam

O ensaio envolvendo a espécie de ácaro *Hypoaspis aculeifer* foi realizado de acordo com as diretrizes da norma OECD 226 (2016). O solo foi contaminado a partir da solução stock, onde há quatro tratamentos, sendo: um controle (sem contaminante, apenas água destilada), contendo oito réplicas e três concentrações de tiametoxam (0,8; 1,6; 3,2 mg/kg), contendo dez réplicas cada. Em seguida, foram adicionados 30 g de solo contaminado em potes de vidro (cerca de 5 cm de diâmetro). Em cada recipiente foram adicionados 30 indivíduos de *Collembola F. candida* previamente expostos ao tiametoxam. Em seguida foram adicionadas dez fêmeas adultas de *H. aculeifer* com idade entre 28 a 35 dias. O ensaio teve duração de 14 dias, sendo alimentado uma vez a cada semana por *F. candida* contaminada. Dado o tempo de exposição, os organismos foram levados ao extrator (equipamento utilizado para extrair ácaros do solo por meio do gradiente de calor), durante 48 h e assim, sucedendo na contagem dos organismos. Todos os ensaios foram realizados em dois tipos de solo: SAT e SN.

DADOS E DISCUSSÃO

Para a exposição de *F. candida* ao ácido bórico, os resultados mostraram uma concentração letal a 50 % (CL50) dos indivíduos adultos de 147,35 mg/Kg, em um intervalo de confiança [141,71 - 152,99] e uma concentração de efeito a 50% (CE50) da reprodução na concentração de 81,91 mg/kg, com intervalo de confiança de [71,80 - 92,02] (Figura 1).

Figura 1. Número de adultos e juvenis de *Folsomia candida* ao fim do período de 28 dias de exposição ao ácido bórico em solo tropical artificial (SAT). O asterisco (*) representa a diferença estatística entre os resultados dos grupos expostos ao ácido bórico, em comparação com o grupo controle (sem contaminante, apenas água destilada)



O ensaio de referência pôde ainda demonstrar que os cultivos de *F. candida* começaram a retomar a sensibilidade normal deles estando novamente aptos para ensaios ecotoxicológicos.

No que diz respeito às presas em exposição ao tiametoxam, ainda não temos esses resultados, pelos motivos já reportados no tópico de justificativa, mas o ensaio encontra-se em decorrência no presente momento e será finalizado em 17/09/2024. A partir da finalização desta etapa será possível expor os predadores e compreender a sensibilidade deste grupo quando expostos a condições diferentes daquelas

comumente utilizadas em ecotoxicologia de solos.

Como mencionado na justificativa, nossa expectativa é de conseguir apresentar este trabalho completo no XX seminário de Iniciação Científica da UFT.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos com *F. candida* levantam a importância de se fazer ensaios de referência com as espécies que estão em estudo devido a flutuações que podem ocorrer nas culturas e assim sub ou superestimar os valores de toxicidade dos organismos expostos a contaminantes quaisquer.

Relativamente à segunda e terceira partes da pesquisa, os resultados serão de suma importância para o cenário de regulação de agrotóxicos no país, uma vez que irá clarificar se as formas de exposição que decorrem hoje para ácaros apenas por via de contato, são suficientes para proteger espécies nativas de *Collembola*.

REFERÊNCIAS

- BARETTA, D.; FERREIRA, C. S.; SOUSA, J.P.; CARDOSO, E. J. B. N. Colêmbolos (Hexapoda: Collembola) como bioindicadores de qualidade do solo em áreas com *Araucaria angustifolia* Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 32, n. spe, p. 2693-2699, 2008.
- BARTZ, M. L. C.; BROWN, G. G.; ORSO, R.; MAFRA, Á. L.; BARETTA, D. The influence of land use systems on soil and surface litter fauna in the western region of Santa Catarina. Revista Ciência Agronômica, v. 45, n. 5 (Especial), p. 880-887, 2014
- CASSAGNE, N.; GERS, C.; GAUQUELIN, T. Relationships between Collembola, soil chemistry and humus types in forest stands (France). Biology and Fertility of Soils, v. 37, n. 6, p. 355-361, 2003.
- FAO. Food and agriculture organization of the united nations: Global assessment of the impact of plant protection products on soil functions and soil ecosystems, Rome. 2017.40p.
- GANGE, A. C.; BOWER, E. Interactions between insects and mycorrhizal fungi. In: GANGE, A. C.; BROWN, V. K. (Orgs.) Multitrophic Interactions in Terrestrial Systems. Oxford: Blackwell Science, 1997, p. 115 - 132

- GARCIA, M. Effects of pesticides on soil fauna: Development of ecotoxicological test methods for tropical regions. [s.l.] Cuvillier Verlag, 2004.
- ISO. ISO: International Organization for standardization. Soil quality - Inhibition of reproduction of *Collembola* (*Folsomia candida*) by soil contaminants. International Organization for standardization, Geneva. Switzerland. ISO 11267, 2014.
- Maienfisch P., Angst M., Brandl F., Fischer W., Hofer D., Kayser H., Kobel W., Rindlisbacher A., Senn R.A. & Widmer H. 2001. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. *Pest Manag. Sci.* 57(10):906-913.
- OECD (2016) *Test No. 232: Collembolan reproduction test in soil*. <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/9789264264601-en>
- OECD 226. OECD Guidelines for the testing of chemicals: Predatory mite (*Hypoaspis* (*Geolaelaps*) *aculeifer*) reproduction test in soil Paris, 2016.
- PARISI, V.; MENTA, C.; GARDI, C.; JACOMINI, C.; MOZZANICA, E. Microarthropod communities as a tool to assess soil quality and biodiversity: a new approach in Italy. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 105, n. 1-2, p. 323-333, 2005.
- PONGE, J. F.; GILLET, S.; DUBS, F.; FEDOROFF, E.; HAESE, L.; SOUSA, J. P.; LAVELLE, P. Collembolan communities as bioindicators of land use intensification. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 35, n. 6, p. 813-826, 2003
- RITCHIE, E.E. et al. Lethal and Sublethal toxicity of thiamethoxam and clothianidin commercial formulations to soil invertebrates in a natural soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. [s. l.], v.38, p. 2111-2120, 2019.
- Scorza Júnior, R. P. Pesticidas, agricultura e recursos hídricos. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. 9p. Circular Técnica, 12.
- SOUZA, J. P.; BOLGER, T.; GAMA, M. M.; LUKKARI, T.; PONGE, J.-F.; SIMÓN, C.; TRASER, G.; VANBERGEN, A. J.; BRENNAN, A.; DUBS, F.; IVITIS, E.; KEATING, A.; STOFER, S.; WATT, A. D. Changes in *Collembola* richness and diversity along a gradient of land - use intensity: A pan European study. *Pedobiologia*, v. 50, p. 147-156, 2006.
- Tsiafouli MA, Thébault E, Sgardelis SP, de Ruiter PC, van der Putten WH, Birkhofer K, Hemerik L, de Vries FT, Bardgett RD, Brady MV, Bjornlund L, Jørgensen HB, Christensen S, Hertefeldt TD, Hotes S, Gera Hol WH, Frouz J, Liiri M, Mortimer SR, Hedlund K. Intensive agriculture reduces soil biodiversity across Europe. *Glob Change Biol.* 2015;21(2):973-985. doi: 10.1111/gcb.12752. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

FINANCIAMENTO

“O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil”.

